

光励起グリコシルホウ素アート錯体を用いた C-グリコシル化反応

(京大化研¹・医科歯科大生材研²・九大院薬³) ○宮本 祐輔¹・村上 翔¹・隅田 有人²・平井 剛³・大宮 寛久¹

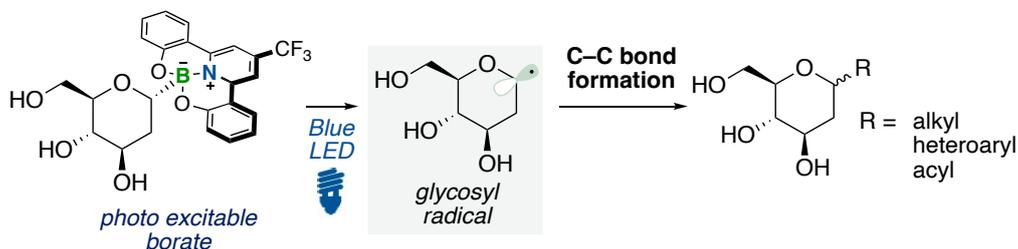
C-Glycosylation of Photo-Excitable Glycosyl Borate (¹ICR, Kyoto Univ., ²IBB, Tokyo Med. & Dent. Univ., ³Grad. Sch. Phar. Sci., Kyushu Univ.) ○Yusuke Miyamoto,¹ Sho Murakami,¹ Yuto Sumida,² Go Hirai,³ Hirohisa Ohmiya¹

We designed and synthesized 2,2'-(pyridine-2,6-diyl)diphenol-based glycosyl borate generating unprotected anomeric radical under visible light irradiation. The borate could be applied to carbon-carbon bond formation without photoredox catalysts enabling the introduction of sp² or sp³ carbon fragments at an anomeric position.

Keywords : glycosylation; boron-ate complex; radical; direct excitation; visible light

C-グリコシドは、天然に普遍的に存在する O-グリコシドと比較して高い代謝安定性を有するため、医薬品開発において重要な標的分子である。したがって、C-グリコシド合成に利用可能なグリコシル供与体が数多く報告されている。それらグリコシル供与体のうち、アノマー炭素-金属結合をもつグリコシル金属 (Li, Sn, B など) 化合物は、金属元素由来の特徴的な反応性をもつことから、C-グリコシド合成に汎用されている。一方で、糖水酸基の保護・脱保護プロセスの減少に繋がる C-グリコシド合成に活用できる“無保護グリコシル金属化合物”は、合成の煩雑さや反応制御の難しさから、ほとんど知られていない。具体的には、Walczak らが報告した、無保護グリコシルスズ化合物を用いた遷移金属触媒クロスカップリング反応による C-グリコシド合成の例に限られる¹。

今回、我々は、無保護グリコシルホウ素アート錯体²を活用した C-グリコシル化反応を見出した。可視光を照射することで、無保護グリコシルホウ素アート錯体の直接励起、続くアノマー炭素-ホウ素結合の均等開裂により、アノマー炭素ラジカル (グリコシルラジカル) を与える。得られたグリコシルラジカルを炭素-炭素結合形成反応に適用することで、さまざまな C-グリコシドを構築することができた。本反応は、触媒や添加剤を必要とせず、非熱的かつ温和な条件下にて実施可能である。



- 1) a) F. Zhu, M. J. Rourke, T. Yang, J. Rodriguez, M. A. Walczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12049.
- b) F. Zhu, J. Rodriguez, T. Yang, I. Kevlishvili, E. Miller, D. Yi, S. O'Neill, M. Rourke, P. Liu, M. A. Walczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17908.
- 2) a) Y. Sato, K. Nakamura, Y. Sumida, D. Hashizume, T. Hosoya, H. Ohmiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9938. b) Y. Miyamoto, Y. Sumida, H. Ohmiya, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 5865.