

電解グリコシル化反応を用いた環状(1,3;1,6)- β -グルカン 12 糖の全合成

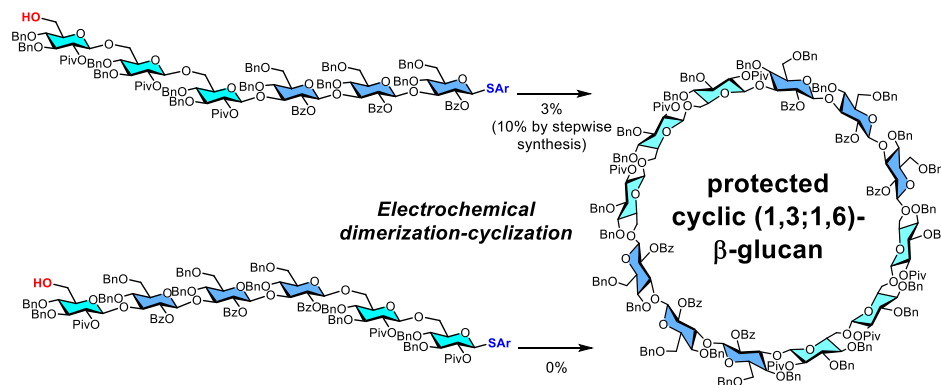
(鳥取大学) ○孫 宇聡・佐々木 紀彦・野上 敏材

Total synthesis of cyclic (1,3;1,6)- β -glucan dodecasaccharides via electrochemical glycosylations (Tottori University) ○Yu-Cong Sun, Norihiko Sasaki, Toshiki Nokami

Electrochemical glycosylation¹ pioneered by Noyori is a method to synthesize oligosaccharides including unnatural cyclic oligosaccharides.^{2,3} We synthesized a hexasaccharide, allowing one-pot synthesis of the corresponding cyclic disaccharide under electrochemical dimerization-cyclization conditions.⁴ The yield was only 3% (10% for sequential synthesis). To our surprise, another hexasaccharide with a similar structure did not afford cyclic oligosaccharides. Therefore, we prepared model disaccharides of two hexasaccharides and compared their oxidation potentials⁵ and relative reactivity values (RRVs)⁶ to elucidate the origin of their reactivity difference. We also performed global deprotection to obtain the desired cyclic dodecasaccharide.

Keywords : Electrochemical glycosylation, Cyclic oligosaccharide, Total synthesis

野依らが開拓した電解グリコシル化法¹は、環状オリゴ糖を含むオリゴ糖の合成が可能である^{2,3}。我々は六糖を用いて電気化学的二量化-環化条件で環状十二糖のワンポット合成を行った⁴。収率は3%（逐次合成では10%）であった。驚くことに、類似した他の六糖では環状糖は得られなかった。そこで、2つの六糖のモデル二糖を調製し、酸化電位⁵と相対反応性値(RRV)⁶の比較を行った。そして、合成した環状十二糖の脱保護にも成功した。



- 1) R. Noyori, I. Kurimoto, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4322.
- 2) S. Manmode, S. Tanabe, T. Yamamoto, N. Sasaki, T. Nokami, T. Itoh, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 869.
- 3) H. Endo, M. Ochi, M. A. Rahman, T. Hamada, T. Kawano, T. Nokami, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 7948
- 4) A. Shibuya, Y. Ishisaka, A. Saito, M. Kato, S. Manmode, H. Komatsu, M. A. Rahman, N. Sasaki, T. Itoh, T. Nokami, *Faraday Discuss.* **2023**, *247*, 59.
- 5) S. Manmode, K. Matsumoto, T. Nokami, T. Itoh, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1719.
- 6) Z. Zhang, I. R. Ollmann, X.-S. Ye, R. Wischnat, T. Baasov, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 734.