

# 担持 Ru 触媒上での天然型単糖類縁体の位置選択的エピ化とその反応機構の解明

(東北大<sup>\*1</sup>, 東京大<sup>\*2</sup>)

藪下瑞帆<sup>\*1</sup>, 佐藤圭<sup>\*1</sup>, 山本純平<sup>\*1</sup>, 竹井健真<sup>\*2</sup>, 池田龍志<sup>\*2</sup>, 中川善直<sup>\*1</sup>, 中山哲<sup>\*2</sup>, 富重圭一<sup>\*1</sup>

## 1. 研究背景

希少糖と呼ばれる天然賦在量の少ない単糖類は, 天然多糖類 (デンプンやセルロース) を加水分解して得ることができる D-グルコース等とは異なる薬理活性や生理活性を示す. 例えば, D-アロースは, 低カロリー甘味料として用いられる他, 癌細胞増殖抑制作用を示す<sup>1)</sup>. こ

のような背景から, D-グルコース (あるいはその類縁体) からの D-アロース (あるいはその類縁体) の合成法が様々検討されているものの (図 1), 複数の酵素を多段階的に作用させる<sup>2)</sup>, あるいは多数の有機試薬が必要<sup>3)</sup>という課題がある. 本研究では, 未達となっているワンポットかつ量論試薬が不要な新規合成手法の開発とその詳細の解明に取り組んだ.

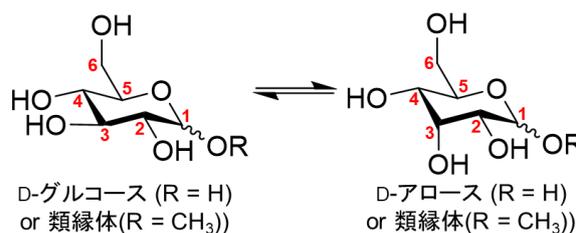


図 1. D-グルコースと D-アロース

## 2. 研究内容

担持金属触媒の水素活性化能に着目し, 担持金属触媒上で基質に対する脱水素化と水素化を連続的に起こすことによりエピ化を達成できると着想した. 実際に, 還元末端が水添されない D-グルコース類縁体 (図 1 左, R = CH<sub>3</sub>) に対して

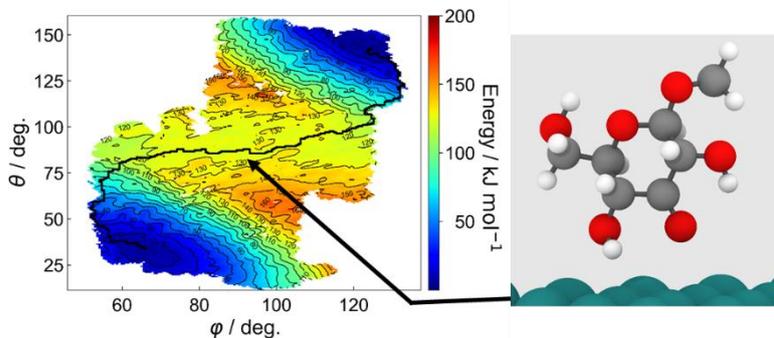


図 2. Ru 表面での C3 位脱水素化体の回転過程

Ru/graphite 触媒を作用させると, C3 位で位置選択的にエピ化が進行し, D-アロース類縁体 (図 1 右, R = CH<sub>3</sub>) が生成することを見出した. 本反応は, 反応溶媒として水, 反応雰囲気として水素 (0.1–1 MPa) が必要であり, どちらもエピ化の進行に密接に関与していることを特徴とする. 反応速度解析や同位体トレーサー法, 分子シミュレーションから, 脱水素+水素化機構で反応が進行する一方で, 律速段階は反応中間体が Ru 表面で 180 度回転する過程であり, 本回転過程の鍵は両隣の炭素原子に結合した官能基の嵩高さにあると結論した.

## 文献

- 1) M. Tokuda, *et al.*, *Int. J. Oncol.*, **32**, 377 (2008)
- 2) K. Izumori, *et al.*, *J. Ferment. Bioeng.*, **85**, 539 (1998)
- 3) A. E. Wendlandt, *et al.*, *Nature*, **578**, 403 (2020)