

ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-3. 生物無機化学
小項目	1-3-7. 糖質の配位化学の現状と将来性

概要（200字以内）

生体の基幹物質である糖質の配位化学の解明は糖質の変換、分子認識能を持つインテリジェント錯体、水溶性の向上によるグリーンケミストリー対応型高機能性不斉触媒（図）や医療用金属錯体の開発等に繋がることが期待される。糖一ペプチド一脂質を含むハイブリッド錯体は、その触媒能と選択性および薬理活性が向上すると考えられる。また、光機能性の賦与は光駆動型触媒および光医療用配糖錯体の開発等に発展することが期待される。

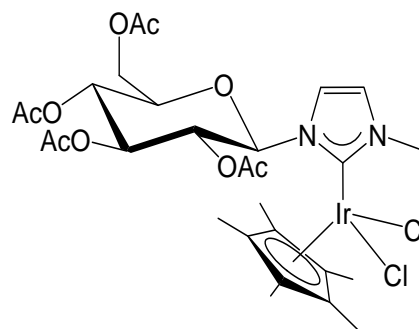


図 糖連結N-ヘテロ環カルベン錯体

現状と最前線

自然界に豊富に存在する糖質は、生体の基幹物質の一つであり、生体の構造構築、エネルギー貯蔵及び代謝を担う物質として重要な化合物群である。さらには抗生作用、抗菌作用、制癌作用のような薬理活性を持つ天然多糖、あるいは糖単位を含む複合物質が多数知られている。また、生物学的に重要な化合物の中には金属イオンと相互作用が可能な糖質が含まれているものがある。糖類と金属イオンとの相互作用の観点からみると、複数の水酸基および環内エーテル酸素を有する糖質は金属イオンに配位可能な不対電子を有する酸素原子あるいは水酸基が金属に結合する配位子として位置付けられる。糖質を含む多価アルコール類はアルカリ金属、アルカリ土類金属と錯体を形成することは良く知られている。一般に糖質のアルカリ金属イオンとの錯体は極めて弱い。これらの錯体の構造と安定性について、詳細な情報が得られている。生体におけるカルシウムイオンと糖質との相互作用の中で重要なものはカルシウムイオン輸送、生体膜構造の安定化、細胞間接合、細胞表面における糖一脂質相互作用、カルシウムイオンが仲立ちする糖タンパク質の結合等があげられる。糖質を含む金属錯体は、1) 第一配位圏で糖質が直接金属イオンとの配位に関与する場合と、2) 金属イオンとの配位に関与しない第二配位圏で糖質が連結している場合の2種類に大別される。前者の1) の場合には、多くの場合に遷移金属錯体に対し糖の炭素原子上の隣接した2つのドナー原子が金属に対し安定な5員間キレートを形成し、配位子として機能することが知られている。このような錯体においては、糖質が多数の不斉炭素を有することから、キラルな反応場を提供することが容易であり、

不斉合成の触媒として効果的に機能することが期待される。また、また糖分子とモリブデンとの相互作用は極めて特徴あるものである。モリブデン酸(VI)水溶液中でアルドースの C2 位のエピメリ化が起こり、触媒的にエピマー間の熱力学的平衡が達成される。この反応は C1, C2 間で炭素骨格の組み換えが起こっており Mo-Mo 複核構造部分に水酸基によって配位した糖がその架橋部分で炭素骨格転位を行うという反応機構が提案されている。ここで、糖質の配位化学に対し近代化学のメスが最初に入れられたポリアミンを糖質を遷移金属イオンに配位させるためのアンカーとする配糖錯体について述べる。還元糖（アミノ糖を含むアルドース、ケトース類）の有するアルデヒドまたはカルボニル基を反応点とし、ポリアミンをアンカーとして糖質を N-グリコシドとして含む配糖錯体が系統的に合成、単離され、詳細な配位化学的挙動が明らかにされている。この一連の研究の中で、前述のモリブデン酸に見られるような金属イオン {Ni(II), Co(II), Ca(II)} と N-アルキル置換アミンとの協同効果による立体特異的炭素骨格の転移を伴うアルドースの C2 エピメリ化という糖質の有効な相互変換反応の発見、イオンの種類に応じて構造変換する分子識別能を有する酵素系の Induced Fit のモデルともみなしうる分子識別能を有するインテリジェント Co(II) 配糖錯体の構築がなされた。さらに O-グリコシド、S-グリコシド、C-グリコシドの配糖錯体の化学として大きく展開されている。一方、後者の 2) 糖質が金属イオンとの配位に直接的に関与しない場合には、糖質自身および金属が生理機能素子と働く、高い抗癌活性のような薬理活性を示す Pt(II) 配糖錯体の開発がなされている。また、最近、糖質が連結した N-ヘテロ環カルベン配位子 (NHC) が Ir に配位した、今後の大きな展開が予感される錯体が報告された(図)。これまで、NHC は安定な金属錯体を与え、ホスフィン錯体を超える触媒能が見られるものも報告されている。図のように NHC 錯体に糖質を導入することは、触媒の水への溶解性を向上させ、グリーンケミストリー対応型高性能な触媒の開発に繋がることが期待される。今後、糖-ペプチド-脂質を含むハイブリッド錯体は、その触媒能と選択性が飛躍的に向上するものと考えられる。また、光機能性の賦与は光駆動型触媒のみならず、光治療、光科学的診断など医療用金属錯体の新展開に繋がり、生物無機化学、薬学、有機工業化学ならびに資源エネルギー的見地から、今後も益々その重要性を増すであろう。(参考) 生命元素事典 (オーム社) 2006 年、*Chem. & Eng. News*, 2007 年。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

グリーンケミストリー対応型触媒の開発、光機能性配糖錯体の開発、糖-ペプチド-脂質を含むハイブリッド錯体の開発

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

医療用 (光治療、抗菌性、抗癌性等、診断用) 金属錯体の開発

キーワード

糖質、配糖錯体、医療用金属錯体、グリーンケミストリー、光機能性

(執筆: 矢野重信)