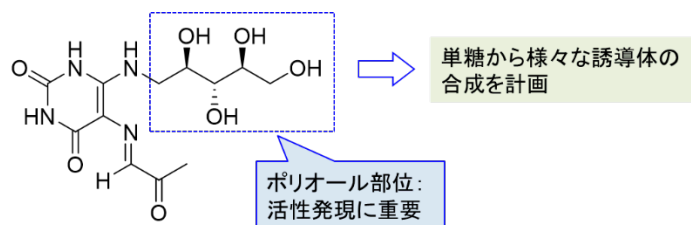


【目的】 自然リンパ球は、自然免疫と獲得免疫の橋渡しを行い、免疫の初期応答において重要な役割を担う免疫細胞である。抗原認識受容体の有無で二つのグループに分類され、抗原認識受容体を有するグループとしては、mucosal-associated invariant T (MAIT) 細胞などが知られている。MAIT 細胞は、T 細胞受容体を介して、抗原提示細胞上の MR1 タンパク質とリガンドの複合体を認識して活性化され、サイトカイン誘導を介して、細菌感染からの生体防御など様々な免疫応答を示すとされている。しかしながら、リガンドとなる化合物が不明であったため、その機能解析や分子レベルでの理解が遅れていた。最近、微生物によるビタミン B2 合成の代謝産物である 5-(2-oxopropylideneamino)-6-D-ribitylaminouracil (5-OP-RU) などが MR1 タンパク質と結合し、MAIT 細胞を活性化することが報告された。我々は、MAIT 細胞活性化に関わる MR1 や MAIT-TCR のリガンド認識機構の詳細を解明するために、MAIT 細胞の活性化に大きく寄与するとされる 5-OP-RU のポリオール部位の構造展開を計画した。特に本研究では、穏和な条件下、可視光エネルギーを電子移動に基づいた分子変換反応に利用可能である光酸化還元触媒反応を鍵としたポリオール構造の合成法の開発を検討した。

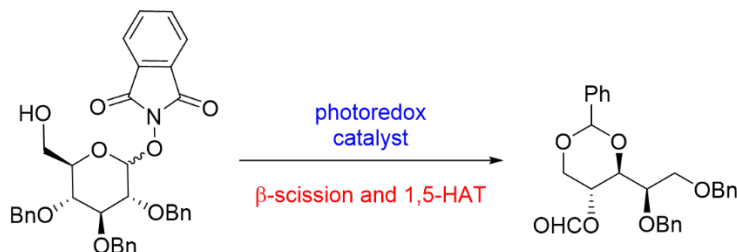
【方法】 本研究では、光酸化還元触媒反応を用いて *N*-ヒドロキシフタルイミドを有する単糖誘導体からアルコキラジカルの発生に続く β 位の C-C 結合開裂によってポリオール構造を合成することを計画した。

【結果】 様々な反応条件、基質を用いた検討を行った結果、1 位に *N*-ヒドロキシフタルイミド、6 位に無保護のヒドロキシ基を有するグルコース誘導体を用いて反応を行うと、望みの β 開裂反応に続いて 1,5-hydrogen atom transfer (1,5-HAT) が進行して、ベンジリデンアセタールを有するポリオール誘導体を得ることができた。本手法を様々な単糖誘導体に適応すれば、多種多様なポリオール構造の合成が可能となる。現在、本反応を活用して、5-OP-RU のポリオール部位の構造展開を検討している。

5-OP-RU の構造と光酸化還元触媒を用いたポリオール誘導体の合成



5-OP-RU: MAIT細胞活性化リガンド



光酸化還元触媒を用いた β 開裂と1,5-HAT反応によるポリオール誘導体の合成