

光触媒を用いるポリアミンのアルキル化

(関学理工¹) ○牧原勇太¹・前田文平¹・村上慧¹

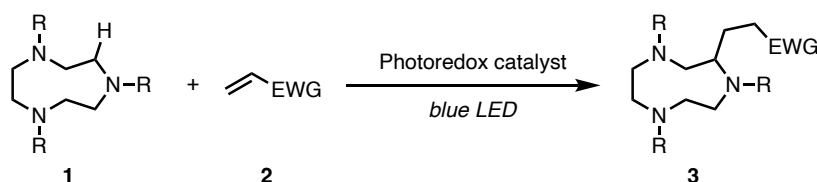
Photocatalytic direct alkylation of polyamines (¹*Graduate Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*)

○Yuta Makihara¹, Bumpei Maeda¹, Kei Murakami¹

Polyamines are polycationic alkylamines that are present in mammalian or plant cells. They are involved in important biological processes such as cell growth and apoptosis. To pursue polyamine-based chemical biology study, the development of a new derivatization methodology of polyamines has been highly required. Herein, we report a photocatalytic direct C–H alkylation of polyamines. Mechanistically, a nucleophilic α -amino radical is formed through one-electron oxidation of polyamine. Then, the α -amino radical reacts with the radical acceptor. This reaction enabled the rapid derivatization of polyamines that provided a wide variety of polyamine derivatives.

Keywords: Photoredox catalyst; radical; polyamine; visible light irradiation; C–H activation

ポリアミンは複数の窒素部位を有する脂肪族アミンの総称であり、生体内において、細胞の成長やアポトーシスなど多くの機構に関わっていることが知られている^[1]。多彩な生物活性が期待されるポリアミンであるが、誘導化手法の開発は未開拓であり、その詳細な機構解明や新規生物活性の探索は容易ではない。今回我々は光触媒を用いたポリアミンの C–H 結合直接アルキル化を報告する^[2]。環状ポリアミン **1** に対して、光触媒存在下、アルケン **2** を作用することにより、対応するアルキル化体 **3** を良い収率で与えた。本反応では、励起した光触媒によって、**1** が一電子酸化されて生じる求核的な α -アミノラジカルが、アクセプターであるアルケン **2** に対してラジカル付加し、反応が進行すると考えている。この手法によりポリアミンの簡便な誘導化が可能になり、多種多様なポリアミン誘導体の合成に成功した。



1) Casero, R. A. Jr; Stewart, T. M.; Pegg, A. E. *Nat. Rev. Cancer* **2018**, *18*, 681–695.

2) 二級アミン官能基化の例: a) McManus, J. B.; Onuska, N. P. R.; Nicewicz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9056–9060. b) McManus, J. B.; Onuska, N. P. R.; Jefferys, M. S.; Goodwin, N. C.; Nicewicz, D. A. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 679–683.