

ペプチド主鎖の末端アンモニウム基とデカタングステン酸塩光触媒との相互作用を利用した選択的なバリン残基の C(sp³)-H 官能基化

(九大先導研¹・九大院総理工²) ○宋 濟舟²・鳥越 尊^{1,2}・國信 洋一郎^{1,2}

Selective C(sp³)-H Functionalization of Valine Residues via Interactions between Ammonium Group at the N-terminus and the Decatungstate Photocatalyst (¹*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○ Jizhou Song,¹ Takeru Torigoe,^{1,2} Yoichiro Kuninobu^{1,2}

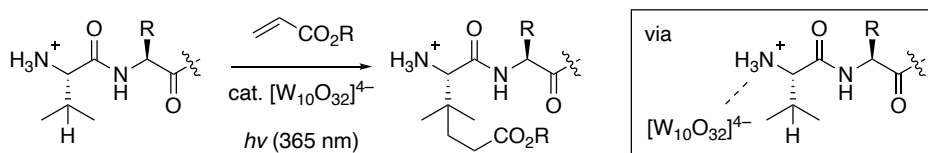
Functionalization of aliphatic residues in peptides is one of the most challenging issues in synthetic organic chemistry. We have developed a new method for regioselective C(sp³)-H functionalization using a decatungstate photocatalyst controlled by noncovalent interactions.¹ Based on this method, we envisioned that selective C(sp³)-H functionalization of aliphatic amino acid residues in peptides would be realized.

The TFA salt of valine methyl ester reacted with ethyl acrylate in the presence of the decatungstate photocatalyst under UV irradiation. On the other hand, the reaction of *N*-acetylvaline methyl ester did not give the C(sp³)-H alkylated product, indicating the ammonium group of the substrate is important for the reaction. Selective functionalization of a valine residue in a peptide containing two valine residues was also successful.

Keywords : C(sp³)-H Functionalization, Site-selectivity, Noncovalent Interaction, Aliphatic Residue, Peptide

ペプチドの脂肪族残基への官能基導入は従来の官能基変換に基づく手法では困難な位置への官能基導入を達成するものであり、その実現が切望されている。我々は最近、アニオン性を有するデカタングステン酸塩光触媒と基質のアンモニウム基との相互作用を利用する位置選択的な C(sp³)-H 結合の官能基化反応を報告した¹。本手法に基づき、ペプチド中のバリン残基選択的な C(sp³)-H 結合の変換に取り組んだ。

デカタングステン酸塩光触媒を用い、紫外光照射下バリンメチルエステルのトリフルオロ酢酸塩のアルキル化反応を検討したところ、目的生成物が得られた。一方で、*N*-アセチルバリンメチルエステルでは目的の反応は進行しなかったことから、基質中のアンモニウム基が重要であることが示唆された。また、二つのバリン残基を含むペプチドのアルキル化反応を検討したところ、選択的な変換に成功した。



1) 曾 嘉林, 鳥越 尊, 國信 洋一郎 日本化学会第 100 春季年会 3H8-04