

芳香族アミノ酸への可視光ペルフルオロアルキル化反応の開発

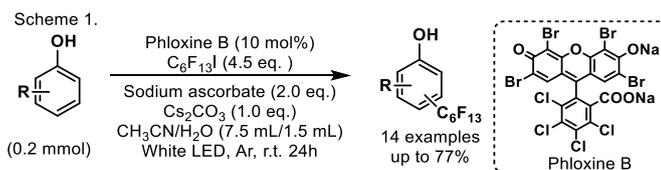
(お茶女大理) ○齋元 葵・佐藤 千花子・矢島 知子

Direct visible-light induced perfluoroalkylation of Aromatic amino acids (*Department of Chemistry, Ochanomizu University*) ○Aoi Saimoto, Chikako Sato, Tomoko Yajima

Introduction of perfluoroalkyl moieties into peptides controls its conformation and enhances its metabolic stability and lipophilicity. Our laboratory has reported a method to directly introduce perfluoroalkyl groups into aromatic rings by a visible light radical reaction, using organic photocatalysts. Here, we applied this reaction to selective perfluoroalkylation of amino acids and peptides. In addition, we also examined the effect of protecting groups and competitive reactions of various amino acids.

Keywords : *Perfluoroalkylation; Radical reaction; Aromatic amino acid; Organocatalyst; Fluorinated peptides*

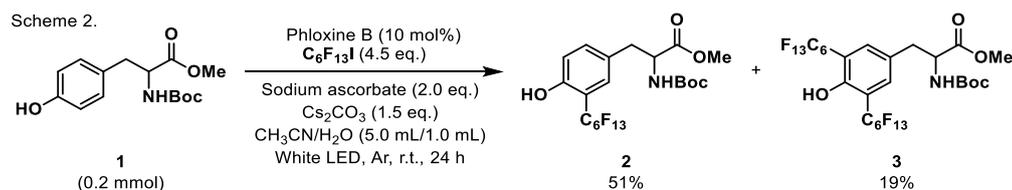
フッ素を有する含フッ素有機化合物は医薬品として多く用いられており、中でも含フッ素ペプチドは、高次構造が制御され、生物学的安定性が向上することが報告されている。そのような中、当研究室では、安価で多様な構造の導入が可能なハロゲン化ペルフルオロアルキルをフッ素源とし、フロキシシン B を光触媒とする可視光ラジカル反応による、フェノール類への直接ペルフルオロアルキル化反応を報告している (Scheme 1.)¹⁾。



今回、この反応を種々の芳香族アミノ酸に適用し、含フッ素アミノ酸・ペプチドへの選択的なペルフルオロアルキル化に向けて、その反応性の調査を行った。

はじめに、チロシン (1) のアセトニトリル/水の混合溶液中、フッ素源としてヨウ化ペルフルオロヘキシルを 4.5 当量、フロキシシン B を 10 mol%、アスコルビン酸ナトリウムを 2.0 当量、炭酸セシウムを 1.5 当量添加し、白色 LED による光照射及び攪拌を 24 時間行った (Scheme 2.)。その結果、チロシンの芳香環に C₆F₁₃ 基が 1 つ導入された生成物 (2) が 51% と、2 つ導入された生成物 (3) が 19% の収率で得られた。

発表時には、その他の芳香族アミノ酸であるフェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンをを用いた結果、それらの競争反応の結果、保護基の影響を調査した結果についても述べる。



1) 佐藤千花子, 柴田桜子, 矢島知子, 第 123 回有機合成シンポジウム, 2023, O-24.