

アミニウムラジカルと二酸化炭素を用いたオレフィンのアミノカルボキシル化：量子化学計算を活用したβ-アミノ酸の新規合成法の開発

(北大院総化¹・北大 WPI-ICReDD²・JST-ERATO³・北大院理⁴) ○神名 航¹・原渕 祐^{2,3,4}・勝山 瞳^{2,3}・高野 秀明^{2,3}・林 裕樹^{2,3}・美多 剛^{2,3}・前田 理^{2,3,4}

Catalytic Olefin Aminocarboxylation with Aminium Radical Cation and CO₂: Synthesis of β-Amino Acids Based on Quantum Chemical Calculations (¹ Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ., ²WPI-ICReDD, Hokkaido Univ., ³JST-ERATO, ⁴Fac. of Sci., Hokkaido Univ.) ○Wataru Kanna,¹ Yu Harabuchi,^{2,3,4} Hitomi Katsuyama,^{2,3} Hideaki Takano,^{2,3} Hiroki Hayashi,^{2,3} Tsuyoshi Mita,^{2,3} Satoshi Maeda^{2,3,4}

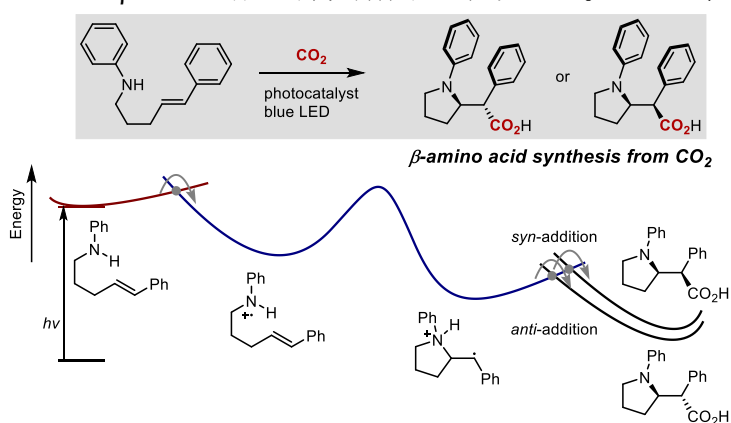
β-Amino acids are frequently found as important component in biologically active molecules such as drugs. On the other hand, CO₂ is an ideal C1 source in organic synthesis due to its abundant, inexpensive, non-toxic, and renewable properties.

In this study, we have developed a synthetic method of β-amino acids via aminocarboxylation of alkenes with aminium radical cation and CO₂ in the presence of a photoredox catalyst, based on the artificial force induced reaction (AFIR) method.¹ We have also explained the diastereoselectivity of the target β-amino acid using a new computational method developed in our group.² We further modified reaction conditions based on the computational results so that the yield of the targeted β-amino acid was greatly improved.

Keywords : β-amino acid; carboxylation; carbon dioxide; quantum chemical calculations; AFIR method

β-アミノ酸は医薬品などの生物活性物質に数多くみられる骨格である。一方で、CO₂は、有機合成化学の視点では安価かつ再生可能な理想的 C1 資源であり、CO₂を付加価値の高い化合物へ変換する反応の開発は重要な課題である。

我々は AFIR 法¹を活用し、オレフィンを光電子移動触媒存在下で分子内のアミニウムラジカル及び CO₂ と反応させる β-アミノ酸の新規合成法を開発した。加えて、当研究室で開発された新規計算手法²により、通常では計算の難しい電子移動過程まで詳細に解析することで、生成物のジアステレオ選択性を説明した。また、計算結果に基づいて反応条件を改善し副反応を抑制した結果、目的の β-アミノ酸の収率向上に成功した。



1) Maeda, S.; Harabuchi, Y. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1538.

2) Harabuchi, Y.; Hayashi, H.; Takano, H.; Mita, T.; Maeda, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202211936.