

爆発性を有するヒドロキシルアミン誘導体代替となるアミノ化試薬を用いた炭素-窒素結合形成反応の開発

(近大理工¹) ○兵藤 憲吾¹・武 宇浩¹・富家 唯深¹・井上 雅智¹・阪倉 翔太¹
 Aminating Reagents as Greener Alternatives of Explosive Hydroxylamine Derivatives for C-N Bond Formation (¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Kengo Hyodo,¹
 Yuhao Wu,¹ Ishin Tomiya,¹ Masanori Inoue,¹ Shota Sakakura¹

The hydroxylamine is one of nitrogen oxide, and an important reagent to perform the valuable C-N bond formation reaction. On the other hand, the hydroxylamine and the derivatives have explosive property, therefore the treatment is needed carefully. In this work, we developed more stable aminating reagents as a greener alternative equivalent inspired by enzymatic reactions. Using this reagent with carbonyl compounds, we explored various C-N bond formation reactions to give nitrile and amide, amine, amino ester, etc (Figure 1).¹⁻⁵

Keywords : Greener Alternatives; Aminating Reagents; Transoximation; Hydroxylamines.

ヒドロキシルアミンは窒素酸化物の 1 つであり、炭素-窒素結合形成反応を行える重要な試薬である。その一方で、ヒドロキシルアミン及びその誘導体には、爆発性を有する性質があり、取り扱いに注意を要する。自然界に存在する酵素には、直接的にヒドロキシルアミンを使用せずに、カルボニル化合物からオキシムを形成できるオキシム転移反応が知られる。本研究では、この酵素反応から着想を得て、爆発性を有するヒドロキシルアミン誘導体の等価体として振る舞える、比較的安定で取り扱いやすい新規オキシム試薬を開発し、カルボニル化合物との反応から種々の炭素-窒素結合形成反応を開発した (Figure 1)¹⁻⁵。本発表ではその詳細について報告する。

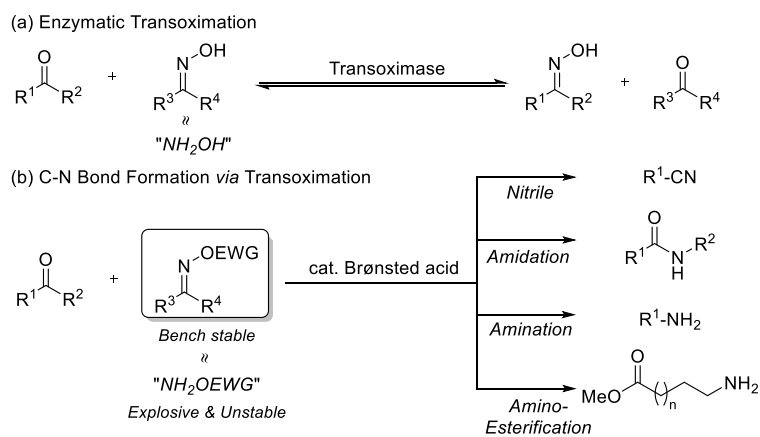


Figure 1. (a) 酵素によるオキシム転移反応, (b) アミノ化試薬による C-N 結合形成反応

- 1) K. Hyodo, K. Togashi, N. Oishi, G. Hasegawa, K. Uchida, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3005-3008.
- 2) K. Hyodo, G. Hasegawa, N. Oishi, K. Kuroda, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 13080-13087.
- 3) K. Hyodo, G. Hasegawa, H. Maki, K. Uchida, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2818-2822.
- 4) I. Tomiya, Y. Wu, K. Hyodo, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 1606-1614.
- 5) Y. Wu, M. Inoue, S. Sakakura, K. Hyodo, *Org. Biomol. Chem.* **2024**, *22*, 4364-4368.