

水中反応に適用可能な亜硝酸エステルの開発

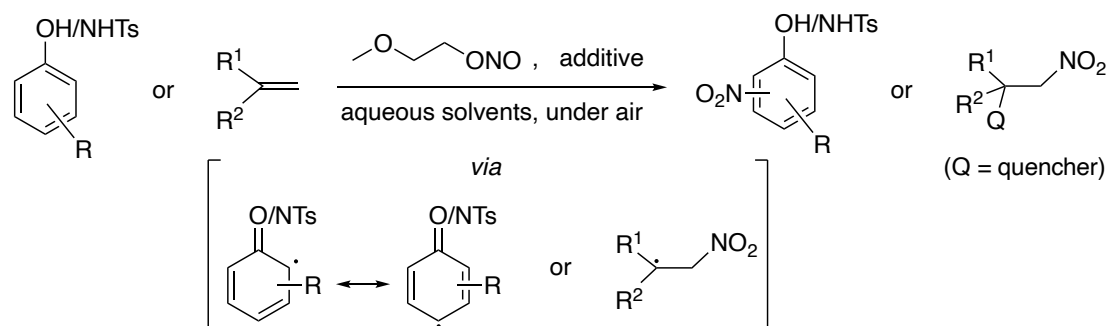
(東大院理)・〇橋床亜伊瑠・北之園拓*・山下恭弘・小林 修*

Development of Alkyl Nitrites Applicable to Reactions in Water (School of Science, The Univ. of Tokyo) 〇 Airu HASHIDOKO, Taku KITANOSONO*, Yasuhiro YAMASHITA, Shū KOBAYASHI*

Our group has reported alkyl nitrites that have high reactivity in water.¹ We reported their utility as NO radical precursors in a model reaction as well as unique chemoselectivities that cannot be observed in organic solvents. Based on these findings, reactions of various substrates with alkyl nitrites were carried out in aqueous media. For example, more than 20 phenols were reacted with 2-methoxyethyl nitrite efficiently at 0 °C or room temperature. Some substrates such as olefins, however, gave lower yields even at high temperature. Therefore, we envisioned that reactivity of alkyl nitrites or NO radicals was controlled by metal catalysts. As the result, nitration of many substrates proceeded in aqueous media. In this presentation, we will report the details of these investigations.

Keywords: Radical Reaction; Alkyl Nitrite; Reaction in water; Nitration; Nitric Oxide

昨年度の年会において、水中で高い反応性をもつ亜硝酸エステル類の開発を報告した¹。モデル基質の水中ニトロ化反応において、NO ラジカル前駆体として有用であること、有機溶媒中での反応とは異なった化学選択性が見られることを見いだした。そこで、水中反応における亜硝酸エステル類の用途拡大を目指し、多様な基質への応用を展開した。フェノール類においては、亜硝酸 2-メトキシエチルを用いることで、20 以上の基質において、0 °Cから室温の下、良好な収率で反応が進行することが明らかになった。一方で、オレフィン類など他の基質のニトロ化は、高温条件においても低収率であったため、亜硝酸エステルまたは NO ラジカル反応性を金属触媒により制御することを試みた。その結果、水系溶媒において、亜硝酸エステルを用いる多様なニトロ化反応が効率的に進行した。本講演では、これら検討の詳細について報告する。



1) Kobayashi, S. *et al.* CSJ 101st Annual Meeting, **2021**, A19-4am-13.