



Title	Studies on Reductive Transformations of Alkyl Halides by Organosilicon Reductants and Paddlewheel Dimolybdenum Catalysts
Author(s)	Supriya, Rej
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69237
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Supriya Rej)	
Title	<p>Studies on Reductive Transformations of Alkyl Halides by Organosilicon Reductants and Paddlewheel Dimolybdenum Catalysts</p> <p>有機ケイ素還元剤とパドルホイール型二核モリブデン錯体を用いたアルキルハライドの還元的な分子変換反応に関する研究</p>
<p>Reductive cleavage of highly polarized carbon—halogen bond of organic halides is one of the most important reactions to generate reactive carbon species that are involved in a wide variety of reactions in synthetic chemistry. Various reductants have been used for such the reductive cleavage of organic halides <i>via</i> single-electron transfer (abbr. SET), double-electron transfer (abbr. DET), and two-electron oxidative addition with low-valent transition metal complexes. The author has paid his interest in such the reductive cleavage of carbon—halogen bond of organic halides using organosilicon compounds as unique salt-free reducing reagents for the dehalogenation reaction of vicinal dihalo compounds to give the corresponding alkenes (Chapter 2) and a stereoselective silyl enolate formation from α-halo carbonyl compounds (Chapter 3). In addition, he demonstrates the radical addition of organic halides into alkenes using quadruply-bonded paddlewheel dinuclear molybdenum complexes, whose redox potentials were precisely controlled by tuning four ligands architecture on the Mo₂ entity (Chapter 4).</p> <p>In Chapter 1, the author briefly reviews the reductive cleavage of carbon—halogen bond in organic halides <i>via</i> SET process to form organic radicals and DET process to give carbanions. Accordingly, he highlights a brief discussion about the role of organic reducing reagents and metal—metal bonded dinuclear complexes for reductive cleavage of organic halides <i>via</i> SET and DET processes. In the last section of Chapter 1, he summarizes the outline of his thesis.</p> <p>In Chapter 2, he reports the salt-free debromination reaction of vicinal dibromo compounds in the presence of organosilicon reductant 1,1'-bis(trimethylsilyl)-1H,1'H-4,4'-bipyridinylidene to give the corresponding alkenes under mild reaction conditions. Moreover, he applied salt-free approach to dehalogenation reaction of a variety of dibromo compounds including steroid as well as aliphatic substrates. In addition, he found that vicinal dichloro alkanes and vicinal dibromo alkenes were reduced to afford alkenes and alkynes, respectively.</p> <p>In Chapter 3, the author presents the salt-free regio- and stereoselective formation of silyl enolates by treating enolizable α-halocarbonyl compounds with 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)dihydropyrazine. The reaction of <i>in situ</i> generated silyl enolates with electrophilic Togni-II reagent afforded α-trifluoromethylated carbonyl compounds, while the reactions of <i>in situ</i> generated silyl enolates with aromatic and heteroaromatic aldehydes in the presence of Me₃SiOTf as the Lewis acid catalyst produced β-silyloxycarbonyl compounds in one-pot manner.</p> <p>In Chapter 4, the author reports the synthesis and characterization of a series of quadruply-bonded mixed-ligated Mo₂ complexes with a formula of Mo₂(ArNCHNAr)₃(L) (Ar = 4-MeOC₆H₄, L = carboxylate or sulfonate), which served as active catalysts for radical addition reaction. He found that the catalytic activity for the radical addition reaction significantly depended on the lability of the bridging ligand L on the Mo₂ complexes. The triflate-ligated Mo₂ complex, Mo₂(ArNCHNAr)₃(O₂SOCF₃), showed high catalytic activity without any induction period due to the lability of the bridging ligands, while an acetate-ligated complex, Mo₂(ArNCHNAr)₃(O₂CCH₃), had an induction period. He further prepared Mo₂(ArNCHNAr)₃Cl(py) by treating acetate- and sulfonate-ligated complexes with CCl₄ in pyridine, in which the chloride-ligated complex had no induction period. A plausible mechanism was proposed to involve a key step as the initial displacement of the labile bridging ligand by CCl₄ to form an open coordination site.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Supriya Rej)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教 授	真島 和志
	副 査	教 授	直 田 健
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	准教授	劔 隼人

論文審査の結果の要旨

本学位論文は有機ハロゲン化物の還元的な分子返還反応、ならびに、ラジカル付加反応への応用、として、有機ケイ素化合物を還元剤として用いた α -ハロカルボニル化合物からシリルエノレートへの変換、ビシナルージハロ化合物の脱ハロゲン化によるアルケンやアルキンへの変換、ならびに、モリブデン二核錯体を触媒とした有機ハロゲン化物の炭素-ハロゲン結合の還元的切断を経るラジカル付加反応に関する研究成果をまとめたものである。有機ハロゲン化物は様々な有機合成反応における原料として用いられ、特に炭素-ハロゲン結合の還元的な切断は、その後の反応活性な有機試剤の形成において必要不可欠な鍵過程である。そのため、様々な還元剤を用いて、一電子移動による有機ラジカル形成や二電子移動によるカルボアニオン形成の制御が進められてきた。古くから金属粉末を還元剤として有機ハロゲン化物との反応が報告されてきたが、還元剤由来の金属塩が副生することから、有機化合物由来の還元剤の利用、もしくは、有機ハロゲン化物と触媒的に反応する金属錯体の利用が研究されてきた。本学位論文申請者は、電子豊富な有機ケイ素化合物が遷移金属錯体の還元剤として作用する点に着目し、有機ハロゲン化物との反応に関して詳細な研究を進めてきた。また、広範囲の電位幅で酸化還元電位を制御可能なモリブデン二核錯体に着目し、触媒的なラジカル付加反応への応用を行ってきた。

このような背景のもと、本学位申請者はビス（トリメチルシリル）ジヒドロピラジン誘導体が遷移金属錯体のみならず、様々な有機ハロゲン化物の還元剤として作用し、 α -ハロカルボニル化合物からはシリルエノレートが、また、ビシナルージハロ化合物からはアルケンやアルキンが得られることを明らかにした。これらの反応の特徴として、反応の副生成物に金属由来の塩を含んでおらず、副生成物を減圧除去するのみで目的物を容易に得ることができる、という有機合成上の利点を明らかにしている。その結果、シリルエノレートの生成後には、求電子的トリフルオロメチル化剤やアルデヒド類を加えることで、ワンポットで炭素-炭素結合形成反応に展開可能であることを見出した点は高く評価できる。

また、有機ハロゲン化物とモリブデン二核錯体との反応では、モリブデン二核錯体の還元力を利用した炭素-ハロゲン結合の還元的切断を経た有機ラジカル形成により、アルケン類へのラジカル付加反応が触媒的に進行することを明らかにした。特に、高い触媒活性の発現には、モリブデン二核錯体周りを覆う配位子として、性質の異なる二種類の配位子（電子供与性の高いアミジネート配位子と容易に解離するトリフレート配位子やカルボキシレート配位子）を導入することが効果的であることを見出した。モリブデン二核錯体を触媒としたラジカル付加反応では、その酸化還元電位を柔軟に制御することが重要であると考えられてきたが、本研究成果により、容易に解離する配位子の導入による二核コア周りの空配位座の形成が触媒活性の発現に最も重要である、という新たな知見を示している点は、学術的にも高い評価を与えられる。

本博士論文の研究背景である有機ハロゲン化物の還元的な活性化に関して総括的に第1章によくまとめられており、また、有機ケイ素化合物を用いた分子返還である第2章、3章の内容は新規性が非常に高く、第4章のモリブデン二核錯体を用いたラジカル付加反応とその活性種形成機構の解明は、触媒前駆体の構造設計の重要性を詳細に明らかにしており、博士（理学）の学位論文として非常に価値が高いと判断した。