



Title	Study on Deoxygenative Reduction of Nitro Compounds and Sulfoxides by Organosilicon Reagents
Author(s)	Bhattacharjee, Argha
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/72189
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 (Argha Bhattacharjee)	
Title	Study on Deoxygenative Reduction of Nitro Compounds and Sulfoxides by Organosilicon Reagents (有機ケイ素化合物によるニトロ化合物ならびにスルホキシドの脱酸素還元反応に関する研究)
<p>Oxides are ubiquitous compounds containing a chemical bond between various elements and the oxygen atom. Among organic oxides, the author especially focuses on organic oxides of the nitrogen atom and the sulfur atom due to the importance of the functional groups in organic chemistry. Hence, it is one of the most fundamental subjects in organic chemistry to finely transform these functional groups by oxidation and reduction of the nitrogen atom and the sulfur atom, and the author establishes a straightforward synthetic method to convert them into the corresponding amines and thioethers by using organosilicon reagents under mild reaction condition.</p> <p>In Chapter 1, the author reviews the deoxygenation of nitro compounds and sulfoxides by organic reagents such as silicon, boron, and phosphine, whose oxides are thermodynamically stable compared with nitrogen-oxygen and sulfur-oxygen bonds, along with a brief survey of metal reagents/catalysts for the deoxygenation reaction.</p> <p>In Chapter 2, the author demonstrated a step-wise metal-free deoxygenation and reductive disilylation of nitroarenes using an organosilicon reducing reagent, 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-1<i>H</i>,1'<i>H</i>-4,4'-bipyridinylidene (1). Selective mono-deoxygenation and reductive disilylation of nitroarenes was achieved in the presence of 1 to afford <i>N,O</i>-bis(trimethylsilyl)arylhydroxylamines (2) under mild reaction conditions, and then further reaction with 1 underwent a doubly deoxygenation reaction to give <i>N,N</i>-bis(trimethylsilyl)anilines (3) in the presence of a catalytic amount of dibenzothiophene. Direct evidence for the formation of nitrene, was established by the isolation of an azepine derivative, 2-diethylamino-3<i>H</i>-azepine, in 80% yield upon heating 2 with an excess amount of diethylamine without dibenzothiophene.</p> <p>Because of the high synthetic utility of 2 as safe and effective arylnitrene sources in organic transformation, this synthetic protocol was further applied for the reduction of 2-arylnitrobenzenes, from which corresponding carbazole derivatives were obtained after thermolysis of 2. In addition, reduction of 2,2'-dinitro-biaryl compounds and thermolysis resulted in the formation of the corresponding benzo[<i>c</i>]cinnolines.</p> <p>In Chapter 3, the author developed reductive deoxygenation of sulfoxides to the corresponding sulfides in metal-free manner upon treatment with 1 under mild and neutral reaction condition. A wide variety of sulfoxides including diaryl, dialkyl, and dissymmetric alkyl-aryl sulfoxides were smoothly converted to the corresponding sulfides. The main advantage of this protocol is the high functional group tolerance to the substrates bearing acid- and base-sensitive <i>O</i>- or <i>N</i>-protecting groups.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Argha Bhattacharjee)		
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	剣 隼人

論文審査の結果の要旨

本学位論文は窒素、ならびに硫黄の酸化物であるニトロ化合物やスルホキシドの還元的な脱酸素化反応と、特にニトロ化合物に関しては脱酸素化後に生成するナイトレンを用いた分子変換に関する研究成果をまとめたものである。典型元素酸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、特に典型元素一酸素結合の還元的な切断（脱酸素化）は、その後の反応活性な有機試剤の形成に必須な鍵過程である。そのため、金属粉末や強酸、水素ガスなど、様々な還元剤を用いた反応の制御（官能基選択性や脱酸素化の度合いなど）が進められてきた。特に、古くから金属粉末を酸性条件下で用いる手法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や、官能基許容性が低いなど、多段階の有機合成反応において多くの問題が残してきた。本学位論文申請者は、電子豊富な有機ケイ素化合物が典型元素酸化物の還元剤として作用する点に着目し、ニトロ化合物やスルホキシドとの反応に関して詳細な研究を進め、さらに、脱酸素化により生じる反応活性な化学種を用いた分子変換反応を開発してきた。

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）ジヒドロビピリジン誘導体が遷移金属錯体や有機ハロゲン化物のみならず、典型元素酸化物の還元的脱酸素化剤として作用し、ニトロ化合物からは有機合成上有用なN,O-ビス（トリメチルシリル）アニリン誘導体を与えることを明らかにした。特に、この反応は室温、15分程度の反応時間で進行し、官能基許容性が非常に高く、また、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。さらに、N,O-ビス（トリメチルシリル）アニリン誘導体は加熱処理によって、窒素の反応性化学種であるナイトレンを与えることから、分子内の適切な位置にある炭素一水素結合の挿入によってカルバゾールやインドールなどの含窒素芳香族化合物を与える、もしくは、別のナイトレンとの反応による窒素間結合を有する環形成反応への誘導が可能となる。比較的入手容易なニトロ化合物を原料とした広範囲の含窒素化合物の合成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、スルホキシドの脱酸素化反応では、反応が中性、かつ、穏やかな条件で進行する利点を活用して、ジアリールスルホキシドやジアルキルスルホキシドに加え、水酸基やアミノ基の保護基として酸や塩基、水素ガス下で容易に脱保護が進行する基質を用いて、ビス（トリメチルシリル）ジヒドロビピリジン誘導体が官能基許容性に富む脱酸素化試薬であることを明らかにした。特に、酸や塩基を用いた場合に脱保護が容易に進行する基質での高選択性的なスルホキシド部位の脱酸素化反応は、複雑な有機分子骨格の合成における最終段階での官能基変換として非常に重要であり、本研究成果は実際の全合成反応への応用、という意味で高い評価を与えられる研究成果である。

本博士論文の研究背景であるニトロ化合物やスルホキシドの脱酸素化反応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変換である第2章、3章の内容は新規性が非常に高く、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。