

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ルテニウム触媒を用いた閉環メタセシス反応によるフルオロオレフィン合成法の開発
Title(English)	Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis Reaction for the Synthesis of Fluoroolefins
著者(和文)	上地達矢
Author(English)	Tatsuya Ueji
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第225号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:稲木 信介,富田 育義,田中 健,田中 克典,伊藤 繁和,井上 宗宣
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第225号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of Science	(理学)
学生氏名： Student's Name	上地 達矢		審査員主査： Chief Examiner	稲木 信介	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx. 2000 Japanese Characters)

本論文は「ルテニウム触媒を用いた閉環メタセシス反応によるフルオロオレフィン合成法の開発(Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis Reaction for the Synthesis of Fluoroolefins)」と題し、日本語で書かれ、五章より構成されている。各章の概略は以下の通りである。

第一章「序論」では、オレフィン、フルオロオレフィンの合成例に関して概説し、それらの合成法の一つであるオレフィンメタセシス反応による手法を紹介している。オレフィンメタセシス反応の意義と本研究の目的についても論じ、特に vic-ジフルオロオレフィンの合成の重要性について述べている。

第二章「閉環メタセシス(RCM)反応によるモノフルオロオレフィンの合成法の開発」では、オレフィンメタセシス反応を利用して、合成が困難な 5 員環フルオロオレフィンの合成に適したルテニウム触媒の探索について述べている。初めにオレフィンメタセシス反応によるフルオロオレフィン合成のための触媒設計を行い、さまざまなカルベン配位子を持つルテニウム触媒を合成している。モデル基質を用いて 5 員環モノフルオロオレフィンの合成を検討した結果、6 員環カルベン配位子を持つルテニウム触媒を使用することで、市販の触媒では合成できなかったモノフルオロオレフィンの合成が可能となっている。また、基質一般性についても調査を行い、5 または 6 員環の基質の合成を検討した結果、ヘテロ原子を有する基質の合成にはメシチル基を有するカルベン配位子、ヘテロ元素を有さない基質においては 2,3-キシリル基を有するカルベン配位子を持つルテニウム触媒が適していると述べている。

第三章「モノフルオロオレフィン同士での RCM 反応の開発」では、フルオロオレフィン同士でのオレフィンメタセシス反応のための方法論を提案し、基質の設計によって、これまで困難であったモノフルオロオレフィン同士のメタセシス反応が進行することを示している。フルオロオレフィン同士のメタセシス反応における、Fischer 型カルベン錯体から Schrock 型カルベン錯体への高いエネルギー障壁を解消する方法として、芳香環を形成するような基質を用いることで生成系全体の安定化を図る方法論を考案している。この方法論をもとに、市販の HGII 触媒を用いて検討を行った結果、オレフィンメタセシス反応によって 1,2-ジフルオロベンゼン骨格を有する 9,10-ジフルオロフェナントレンが合成できることを明らかにしている。

第四章「DFT 計算を併用したフルオロオレフィンのメタセシス反応の解析」では、第二章および第三章で開発した反応に関して、DFT 計算を併用して反応メカニズムを解析している。第二章のモノフルオロオレフィンの合成では、カルベン配位子の環サイズ (5~7 員環) が反応性に影響を与えることが明らかとなったが、その要因は不明であった。計算化学を用いて各ルテニウム触媒と基質の反応を解析した結果、カルベン配位子の電子供与性が強いほどメタラシクロブタンの形成が促進され、カルベン配位子が大きすぎるとメタラシクロブタンの開環反応が進みにくくなることが明らかとなった。結果として適度な電子供与性と高さを有する 6 員環カルベン配位子を持つルテニウム触媒が最適であることが計算科学的にも示されている。また、ヘテロ原子を含むオレフィンの合成においても 6 員環カルベン配位子を持つルテニウム触媒が優れた反応性を示し、これは基質中のヘテロ原子がビニル基よりも強くルテニウム金属に配位することが影響していると考えられている。第三章のモノフルオロオレフィン同士のメタセシス反応に関しても、DFT 計算を用いた分析の結果、芳香環形成による安定化が反応に大きく寄与していることが確認され、芳香環形成がフルオロオレフィン同士でのオレフィンメタセシス反応に重要な役割を果たしていることが示されている。

第五章「総括」では、本研究を総括し、今後の展望について述べている。

これを要するに、本成果は、オレフィンメタセシス反応によるフルオロオレフィン類の合成に適したルテニウム触媒及び基質設計について、実験的または理論的に検証したものである。本成果は、医薬品や樹脂原料として用いられるフルオロオレフィン類の合成の指針を立案し、オレフィンメタセシス反応の更なる活用法を提示するものであるため、理学上貢献するところが大きい。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：
Department of, Graduate major in

応用化学
応用化学

系
コース

申請学位 (専攻分野)： 博士

Academic Degree Requested Doctor of (理学)
Science

学生氏名：

Student's Name

上地 達矢

審査員主査：

Chief Examiner

稲木 信介

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The aim of this thesis (Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis (RCM) Reaction for the Synthesis of Fluoroolefins) is to develop a synthetic method for various fluoroolefins using RCM. To achieve this object, the author investigated ruthenium catalysts with various carbene ligands and applied them to the synthesis of fluoroolefins that could not be obtained by the RCM reaction. Additionally, the experimental results from chemical synthesis and the preferred ruthenium catalysts are explained by density functional theory (DFT) calculations. The thesis consists of five chapters as follows:

In Chapter 1, the author outlined the synthetic methods for fluorinated olefins as well as the olefin metathesis to fluorinated olefins.

In Chapter 2, the author discussed the ruthenium catalysts suitable for the synthesis of cyclic monofluoroolefins via RCM. Investigation of carbene ligands on ruthenium catalysts revealed that catalysts with six-membered ring N-heterocyclic carbene (NHC) ligands were effective for the synthesis of fluoroolefins. Furthermore, substrate studies showed that the catalysts were applicable to the formation of five-membered ring ethers, lactones, lactams, and cycloalkenes, which were previously difficult to be synthesized.

In Chapter 3, the author conducted RCM reactions between monofluoroolefins, which had not been reported before, and successfully synthesized 9,10-difluorophenanthrenes. By taking advantage of the formation of aromatic rings during RCM, it was found that the RCM reaction between monofluoroolefins proceeded effectively.

In Chapter 4, the author employed DFT calculations to analyze the reaction mechanisms involved in the synthesis of cyclic monofluoroolefins (Chapter 2) and the metathesis reactions between monofluoroolefins (Chapter 3). In the former case, it was found that the carbene ligands on the ruthenium catalyst possessing strong electron-donating ability and moderate bulkiness enhanced the reactivity. In the latter case, it was suggested that the formation of aromatic rings played a crucial role in promoting the reaction.

In Chapter 5, the general conclusion of this thesis was described.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).