

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)	
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, 学位の種類: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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	上地	達矢
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	稲木 信介	教授	伊藤 繁和	准教授
	審査員	富田 育義	教授	井上 宗宣	相模中央化学 研究所・所長
		田中 健	教授		
		田中 克典	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、モノフルオロオレフィン、ジ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に関して、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閉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嵩高さを有する 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。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。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東京科学大学リサーチポジトリ(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。