

## フッ素置換オレフィンのメタセシス反応

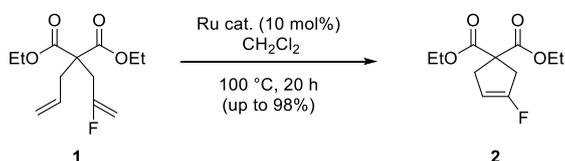
(相模中研<sup>1</sup>・電機大工<sup>2</sup>・東ソー ファインケム<sup>3</sup>) ○但野龍<sup>1,2</sup>・三村英之<sup>3</sup>・井上宗宣<sup>1</sup>  
 Metathesis of Fluorine-Substituted Compounds (<sup>1</sup>Sagami Chemical Research Institute, <sup>2</sup>Sch. Eng., Tokyo Denki Univ., <sup>3</sup>Tosoh Finechem) ○Ryu Tadano,<sup>1,2</sup> Hideyuki Mimura,<sup>3</sup> Munenori Inoue<sup>1</sup>

Olefin metathesis has proven to be a powerful technique for the formation of C=C bonds and has the potential to easily synthesize the desired fluorine-substituted olefins using readily available fluorine-containing building blocks. However, alkenyl halides are known to have very low reactivity to metathesis reactions. Among them, alkenyl fluorides show the poorest reactivity, and there are only a limited number of reported cases. In this study, we have found that the ring-closing metathesis (RCM) of fluorinated  $\alpha,\omega$ -dienes can be performed in high yield using ruthenium catalysts with cAAC[cyclic (Alkyl)(Amino)carbenes] ligand.

**Keywords :** Olefin metathesis; Ring-Closing Metathesis; Ruthenium; Grubbs catalyst; Organofluorine Compound

フッ素化合物は特異な化学的・物理的・生物学的特性を示すことから生物活性物質として重要性が高い。特にフッ素置換オレフィンがアミドの生物学的等価体として知られている。しかしその合成は難しく、簡便な合成法の開発が望まれている<sup>1)</sup>。メタセシス反応は、2種のオレフィン間で組み換えが生じ新たな2種のオレフィンを生成する反応であり、入手性の良い含フッ素ビルディングブロックを用いて目的のフッ素置換オレフィンを輕易に合成できる可能性を秘めている。しかしアルケニルハライドはメタセシス反応に対する反応性が非常に低いことが知られており、その中でもフッ化物は最も反応性が悪く、限られた報告例しかない<sup>2)</sup>。

本研究ではアルケニルフルオリドを用いた閉環メタセシス (RCM: Ring Closing Metathesis) の検討を行った。マロン酸ジエステルから合成したアルケニルフルオリド **1** の RCM 反応を種々のルテニウム触媒を用いて行ったところ、cAAC[cyclic (Alkyl)(Amino)carbenes]リガンドを有したルテニウム触媒によって高収率で進行することを見出した。現在、基質適用範囲の拡張と DFT 計算による解析を行っており、併せて報告する。



- 1) R. Guo *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16651–16660.
- 2) S. Fustero *et al.* *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 871–930.