

氏 名 伊 藤 博 一

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第509号

学位授与の日付 平成13年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

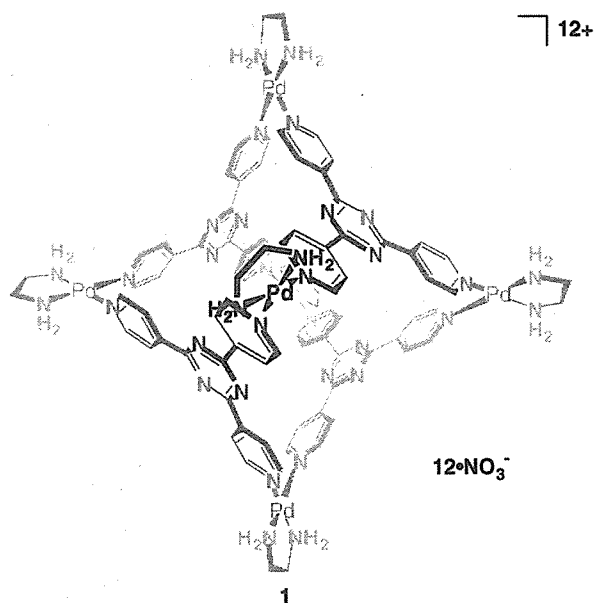
学 位 論 文 題 目 Reverse Phase-Transfer Catalysis of a Self-Assembled
Coordination Nanocage

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 魚住 泰広
教授 田中 晃二
助教授 藤井 浩
助教授 井上 克也
教授 藤田 誠（名古屋大学）
助教授 石黒 勝也（名古屋大学）

論文内容の要旨

Although most organic reactions are carried out in organic solvents, the use of water in place of organic solvents is becoming an urgent and important theme in current chemistry because of demands for the rapid development of clean chemical technologies. To promote organic reactions in water, one should solve the solubility problem: i.e., how can water-insoluble organic substrates be treated in water? The author's basic idea for solving this problem is to use a water-soluble *molecular container* which can bind an organic substrate in an organic phase, bring it into the aqueous phase, and then let it react with an aqueous reagent. If the product formed in the container is subsequently brought back to the organic phase and replaced by an unreacted substrate, the molecular container may act as a *reverse phase-transfer catalyst*, whose function is opposite to that of common phase-transfer catalysts which bring an ionic aqueous reagent into an organic phase. When the organic substrate itself makes an organic phase, an organic solvent-free transformation can be achieved. Only a few examples are known for the reverse phase-transfer catalysts where cyclodextrins are employed as the catalyst.

Coordination nanocage **1**, which was quantitatively self-assembled from ten small components (six Pd(II) metal blocks and four triangular ligands) has been recently found to bind large organic molecules in its spherical cavity. In addition to the strong binding ability for neutral molecules, the high water solubility of the cage due to a highly charged (12+) framework prompts the author to examine the use of this cage compound as the reverse phase-transfer catalyst. Accordingly, the author has developed some chemical transformations in aqueous media including olefin oxidation, isomerization, cyclization, cleavage, and disproportionation by exploiting nanocage **1** as a reverse phase-transfer catalyst.



The present thesis is composed of six chapters. Chapter I includes the introduction and the general summary of the thesis. Following this chapter, large-scale production of cage **1** is discussed in Chapter II. Previous works on molecular containers or three-dimensional organic hosts required tedious and multi-step syntheses which were impractical for large-scale production. In contrast, the author established a facile, ten-gram scale synthesis of Pd(II)-linked cage **1** as well as a related macrocycle. The procedure developed here has been recently employed in the commercial production of this compound (Pd-NanoCage[®]).

In Chapter III, nanocage **1** was found to act as a phase-transfer catalyst for Wacker-type oxidation. Thus, nanocage **1** promoted the aerobic, aqueous oxidation of styrene and its derivatives with the aid of (en)Pd(NO₃)₂. Spectroscopic study showed that styrenes were first bound by the cage and gradually transformed into acetophenones in the aqueous phase. Interestingly, the reaction was promoted by a double catalysis system: i.e., nanocage **1** acted as a reverse phase-transfer catalyst while (en)Pd(NO₃)₂ acted as an oxidation catalyst.

Chapter IV describes that nanocage **1** also promotes the isomerization of allylbenzene and the intermolecular oxidative cyclization of α -vinylphenols with the aid of (en)Pd(NO₃)₂ catalyst. For example, allylbenzene was

論文の審査結果の要旨

合理設計された金属イオンと有機配位子から三次元的に閉じたかご構造を自発的分子集合により構築することができる。本研究ではこのようにして得られる三次元かご型錯体の水中での高度な分子認識能に着目し、この錯体を活用した水系有機反応を探索した。その結果、この錯体が水に不溶な有機分子を包接により水相に移動させ、水溶性無機試薬との反応を促進することが明らかとなった。通常の間移動触媒が水溶性無機試薬を有機相に運搬するのに対し、本反応系ではかご型錯体が有機化合物を水相に運び反応を促進することから、この錯体を逆相間移動触媒と呼ぶことができる。

本研究で用いる三次元かご型錯体は、Pd(II)イオン(M)と平面的な三座配位子(L)から M₆L₄ 組成で自己集合する。申請者は、はじめにこの三次元かご型錯体の簡便な大量合成法(50-100g スケール)を確立した。これは三次元ホスト化合物が大量供給可能となった初めての例である。次に、この錯体の特徴を生かし、先の「逆相間移動触媒」の概念に基づいて水中での触媒的な有機反応を研究した。その結果、パラジウム試薬存在下でのワッカー型酸化や酸化的分子内環化反応が効率よく進行することを示した。かご型錯体が存在しない場合やかご型錯体に強く結合する基質を阻害剤として添加すると反応がほとんど進行しないことから、これらの反応ではかご型錯体が確かに逆相間移動触媒として機能していることを明らかにした。また、このワッカー酸化では、触媒的に反応を進行させるために必要なパラジウム再酸化剤である銅塩の添加が必要がないことも見い出している。同様にオレフィン異性化も触媒的に進行する。さらには、鉄塩と過酸化水素を組み合わせた系でオレフィンの酸化的炭素炭素開裂反応が水中で効率よく進行することを明らかにした。

以上、本研究では、高度な分子認識能を有する三次元かご型錯体の大量合成法の確立と、この錯体の逆相間移動触媒能を明らかにし、ワッカー酸化やオレフィン切断等の有用反応が水系で行えることを示した。反応溶媒として使用している水は無害であり環境にやさしい媒体であることから、環境調和型反応を設計する上でも逆相間移動触媒反応は重要である。

以上の研究成果は 1 報の論文としてまとめられており、提出論文は学位を与えるに相応しいものとなっていると判断した。

面接による試験は、出願者に学位に論文の内容を約1時間で発表してもらい、その後、論文内容全体について1時間半にわたって質疑応答を行った。本学位論文では三次元かご型錯体の逆相間移動触媒が主題となっており、その触媒機構や有用性、応用などについて活発な論議が展開された。いずれの質議に対しても的確な応答があり、研究の展開や考察力、さらには討論に関して十分な能力を持ち合わせていると判定された。

本論文は英語で書かれており、既に発表されている論文(英文)を中心に英語力を審査し、語学力には何ら問題はないと判定された。

公開発表会における発表も良く整理されており、専門分野はもちろんのこと、異なる分野からの質問にも的確な応答があった。よって、選考委員会で審議の結果合格と認定した。