

ニオブ錯体触媒を用いたニトリル類の位置選択的環化反応

Regioselective Cyclotrimerization of Nitriles with Niobium Complexes as Catalyst

プロジェクト代表者：藤原 隆司（理工学研究科・准教授）

（現在：科学分析支援センター・准教授）

Takashi FUJIHARA (Graduate School for Science
and Engineering・Associate Professor)

緒言 近年、前周期遷移金属錯体を均一系錯体触媒として用いた有機化合物の合成研究が盛んに行われている。その中でも重合触媒としての機能を果たす貢献度は非常に高いが、副生成物を与えないでの単一化合物の合成および異性体を含まない合成方法（立体、もしくは位置選択的の合成法）を報告している例はあまり多くない。この点に着目して、申請者らはニオブ二核錯体 **1**（図1）を触媒とするアルキンの環化三量化によって、ベンゼン誘導体のうち1,3,5-異性体のみを位置選択的に合成する

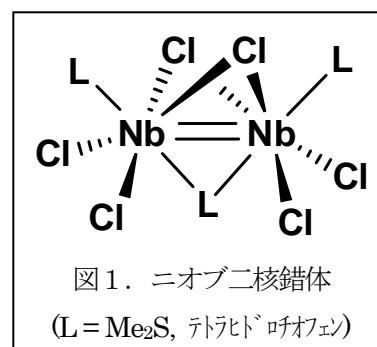


図1. ニオブ二核錯体

(L = Me₂S, テトラフェニルボロエート)

ことを可能とした（特許出願済）。これらの成果をもとに、ニオブ錯体のさらなる触媒機能を探るために、ニトリル類 (R-C≡N) およびイソニトリル類 (R-N≡C) の位置選択的環化反応への応用を目的とした本研究を計画した

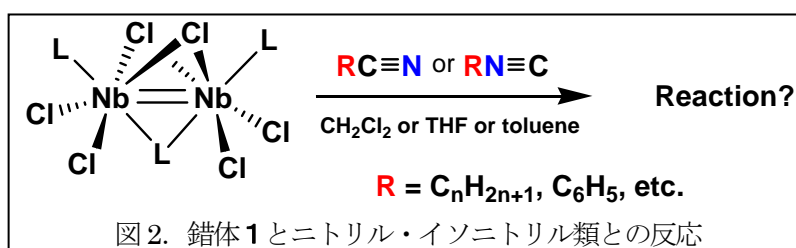


図2. 錯体 **1** とニトリル・イソニトリル類との反応

（図2）。特に、ニトリルを環化三量化することで得られる化合物にトリアジン類があり、この中でも1,3,5-トリアジン類（図3）の選択的な合成を可能にすることも目的の一つとする。すなわち、1,3,5-トリアジン類は主に農薬、医薬品や工業的な用途に幅広く利用されているため、選択的に合成が可能となれば工業的観点からも非常に有益な合成法となるからである。

結果と考察 ニオブ二核錯体とニトリル・イソニトリル類との反応性触媒能を検討する前段階として、ニトリルが配位したニオブ錯体の合成を見当した。アセトニトリルが配位したニオブ錯体の単離には成功した（図4）が、環化反応は進行しないことがわかった。さらに、ニオブ二核錯体 **1** と過剰量のニトリル・イソニトリル類を反応させることにより、C≡N三重結合がニオブ二核錯体と反応するかを調べた（図5）。そこで、反応の追跡を中間体のトラップも視野に入れ、錯体の構造と反応性についての関連について、主として¹H, ¹³C, ⁹³Nb NMRによって行った。単結晶が得られたものについては単結晶X線構造解析を行うことができた（図6）。これはイソニトリルの二分子が二量体を形成してニオブ二核錯体の架橋配位子として働いていることがわかる。このことは、イソニトリルが二量化しさら

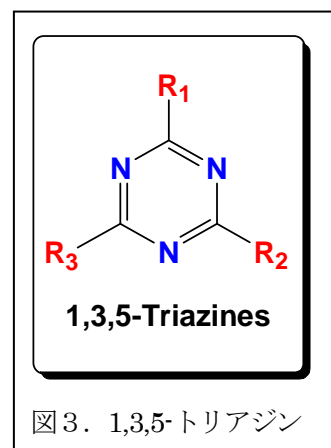


図3. 1,3,5-トリアジン

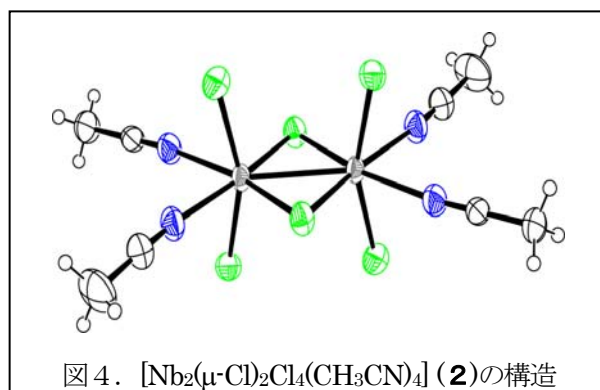
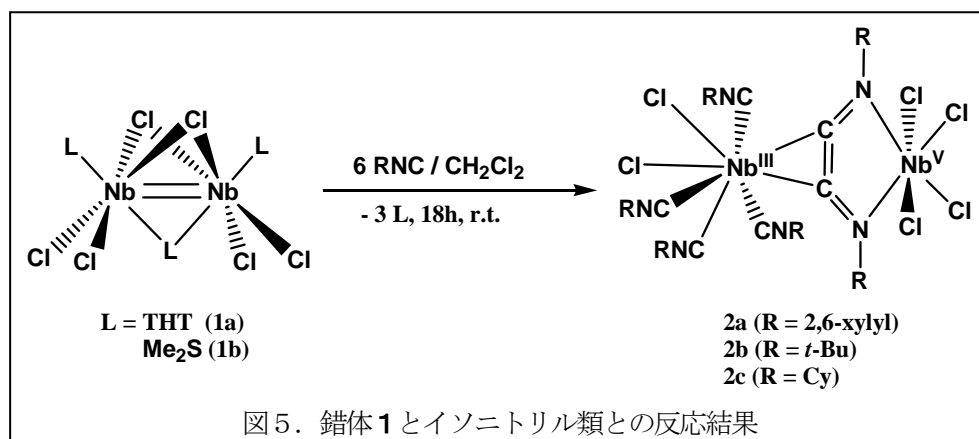


図4. [Nb₂(μ-Cl)₂Cl₄(CH₃CN)₄] (**2**)の構造

にもう一分子結合することで、環状化合物となるため、この二核錯体が環化反応の前駆体であることが期待される。さらに反応に一般性を持たせるため、ニオブ二核錯体と種々の置換基を有



するニトリル・イソニトリル類との反応を行い、置換基については電子吸引性、供与性を持つものなどを適宜用いて、反応性に及ぼす電子的、立体的影響について、現在検討中である。さらにこれらの実験で推定される反応機構や錯体の電子状態について、量子化学計算を用いて解析した。原料となるニオブ二核錯体の架橋配位子の種類によって、ニオブ原子上の電子状態がかなり変化することがわかった。

これらの得られた結果をもとに、ニオブ二核錯体1とニトリル・イソニトリル類の好適な混合比などを決定する。将来的にはより触媒としてターンオーバー数や位置選択性に優れた錯体をデザインし、さらには2, 4, 6位の置換基の異なる1, 3, 5-トリアジン類の合成につなげたい。

参考文献：

Di- μ -chloro-bis[diacetonitriledichloroniobium-(III)] Acetonitrile Disolvate

Acta Crystallographica, **E60**, m893-m894 (2004).

Masaki Kakeya, Takashi Fujihara, and Akira

Nagasawa

「アルキンの環化三量化によるベンゼン誘導体の位置選択的合成方法およびそれに用いる触媒」

永澤 明・掛谷政輝・藤原 隆司 (特願2005-261996)

発表論文：

Dinuclear Niobium(III) Complexes [$\{\text{NbCl}_2(\text{L})\}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-L})$] (L = tetrahydrothiophene, Dimethylsulfide): Preparation, Molecular Structures, and the Catalytic Activity for the Regioselective Cyclotrimerization of Alkynes

Organometallics, **25**, 4131-4137 (2006).

Masaki Kakeya, Takashi Fujihara, Takashi Kasaya and Akira Nagasawa

Di- μ -chloro-tetrachloro- μ -(dimethyl sulfide)bis(dimethylsulfide)diniobium(III)

Acta Crystallographica, **E62**, m553-m554 (2006).

Masaki Kakeya, Takashi Fujihara and Akira Nagasawa

