

鉄触媒クロスカップリング反応における触媒活性種の解析 Analysis on Catalytic Active Species for Iron-Catalyzed Cross-Coupling

畠山 琢次^a, 高谷 光^a, 江口 久雄^b, 中村 正治^a
Takuji Hatakeyama^a, Hikaru Takaya^a, Hisao Eguchi^b, Masaharu Nakamura^a

^a京都大学化学研究所, ^b東ソー・ファインケム株式会社
^aInstitute for Chemical Research, Kyoto University, ^bTOSOH FINECHEM. CO.

鉄アセチルアセトナート(II/III)–ジホスフィン配位子(Xantphos)および塩化鉄(II/III)–ジホスフィン配位子(TMS-SciOPP)のクロスカップリング反应用触媒に関し、反応系の溶液 XAFS 測定を行った。Fe k-edge XANES スペクトルのピークエッジ(1d-4p 遷移)より、触媒活性種(A)は、“-2 価”のアニオン性の Fe 活性種、触媒活性種(A)は、“+2 価”の Fe 活性種が生成することが明らかとなった。1s-3d プリエッジに一定強度の吸収があり、どちらも鉄中心の配位環境に関してテトラヘドラル (Td) 構造の触媒活性種が生成していることが分かった。これは低原子価状態(0 価)を活性種とするニッケルやパラジウム触媒とは大きく異なり、鉄触媒の特異な反応性を精密制御する方法を開発する上で、重要な指針となる発見である。

キーワード： 鉄族金属触媒、クロスカップリング反応、XANES

背景と研究目的：

クロスカップリング反応は液晶、有機 EL、医薬・農薬合成等の有用化学物質生産のための基盤技術である。現在、工業触媒としてパラジウム(Pd)やニッケル(Ni)などの希少金属元素(レアメタル)が用いられているが、これらは限られた資源であるだけでなく、地域偏在性が高いため、将来的な安定供給の維持が懸念されている。このような背景の下、我々地殻存在量の大きな鉄触媒を用い、これらの希少金属触媒を代替し、さらにはこれらを凌駕する触媒の開発を行い、塩化鉄–ジアミン配位子(TMEDA)[1]、塩化鉄–ジホスフィン配位子(TMS-SciOPP)[2]、フッ化鉄–カルベン配位子(SIPr)[3]、鉄アセチルアセトナート–ジホスフィン配位子(Xantphos)などの新規鉄触媒系を見出してきた。本触媒系は、従来の Pd, Ni 触媒よりも高活性であり、これまで利用が遅れて来た不活性な塩化アルキルや塩化アリールを反応基質とすることができることから、チッソおよび東ソーから特許出願され、後者ではパイロットプラントが稼働している。そこで今回の測定では、大規模な生産計画に向けた更なる反応効率の向上を目指し、in situ XAFS 測定による Fe 触媒活性種(A, B)の同定を行った(図 1)。

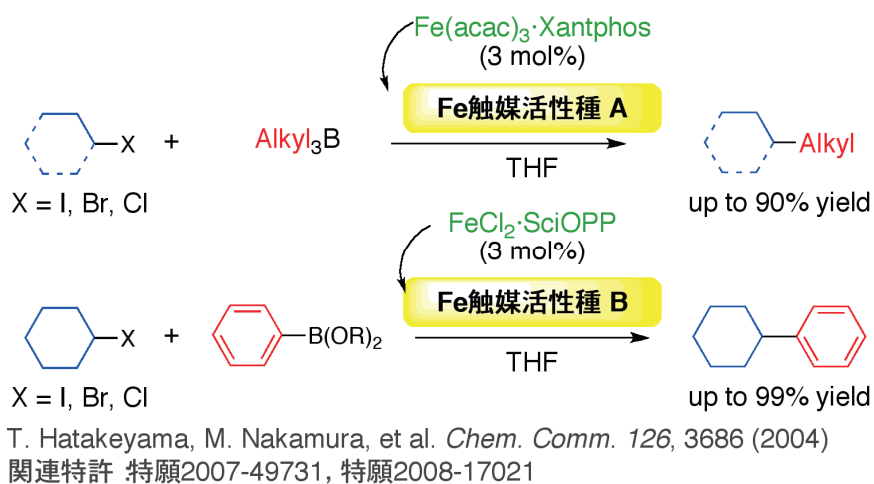


図 1. ハロゲン化アルキル/アリールを求電子剤とする鉄触媒クロスカップリング反応

結果および考察：

テフロン窓付セルを用い、各種反応溶液の XAFS 測定を行った。Fe 触媒活性種 A に関しては、触媒前駆体として $\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{A})$ と $\text{Fe}(\text{acac})_3(\text{A}')$ の異なる価数のものを用いて検討した。得られた XANES スペクトルを標準試料データと共に図 2 に示した。何れの反応溶液の XANES スペクトルにおいても、ピークエッジ(1d-4p 遷移)が 7080eV という低エネルギーにあり、前駆体の価数によらず“-2 価”のアニオン性の Fe 活性種が生成することが明らかとなった。これは Pd やニッケル Ni 触媒では見られない現象であり、鉄触媒の特異な触媒活性の原因であると考えられる。

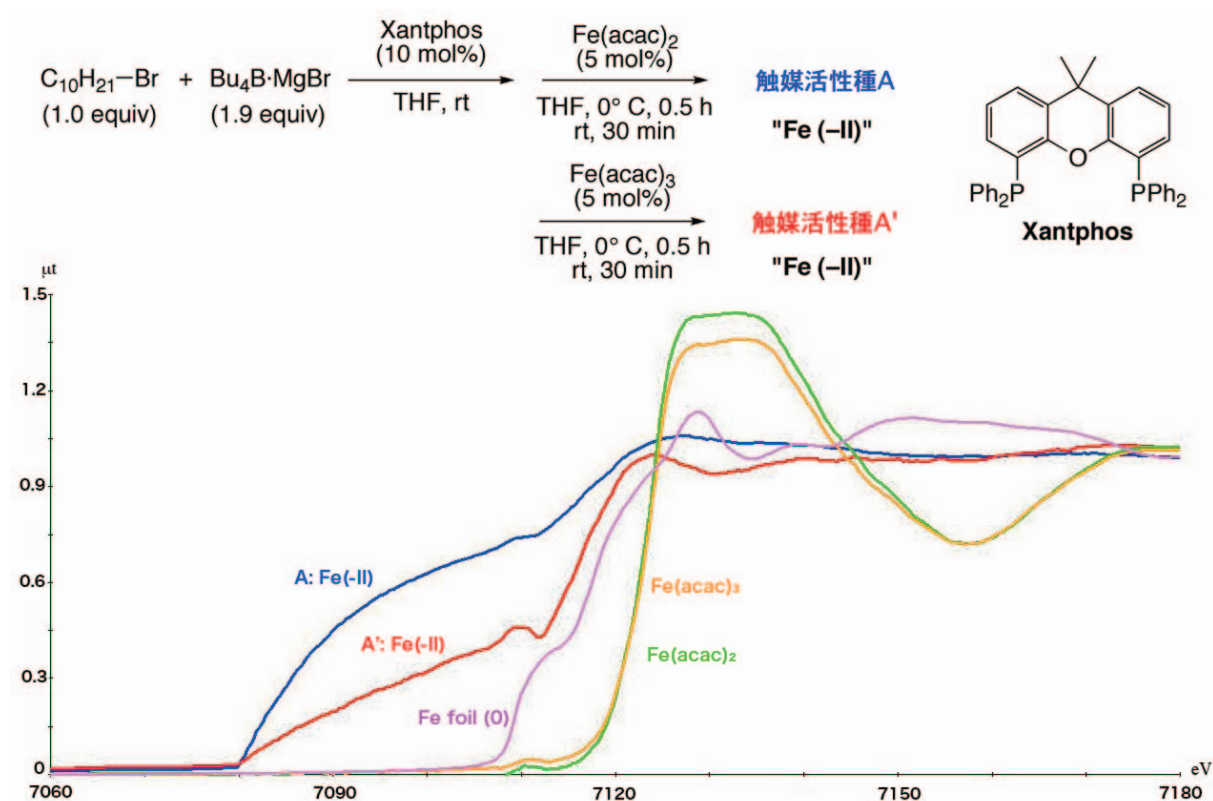


図 2. 触媒活性種 A および A' の XANES スペクトル

Fe 触媒活性種 B についても同様に、触媒前駆体として FeCl_2 と FeCl_3 の異なる価数のものを用いて検討した。得られた XANES スペクトルを標準試料データと共に図 3 に示した。何れの反応溶液の XANES スペクトルにおいても、ピークエッジ(1d-4p 遷移)が 7118eV にあり、前駆体の価数によらず“+2 価”の Fe 活性種が生成することが明らかとなった。また、7115eV にプリエッジピーク(1d-3d 遷移)を確認しており、活性種はテトラヘドラル構造をとっていると考えられる。EXAFS スペクトルからは、約 2.3 Å の位置に 4 つの原子(P or C or Br)を有していることが明らかとなり、活性種 B は $\text{A}_2\text{Fe}\cdot\text{TMSSciOPP}$ であると推定される。

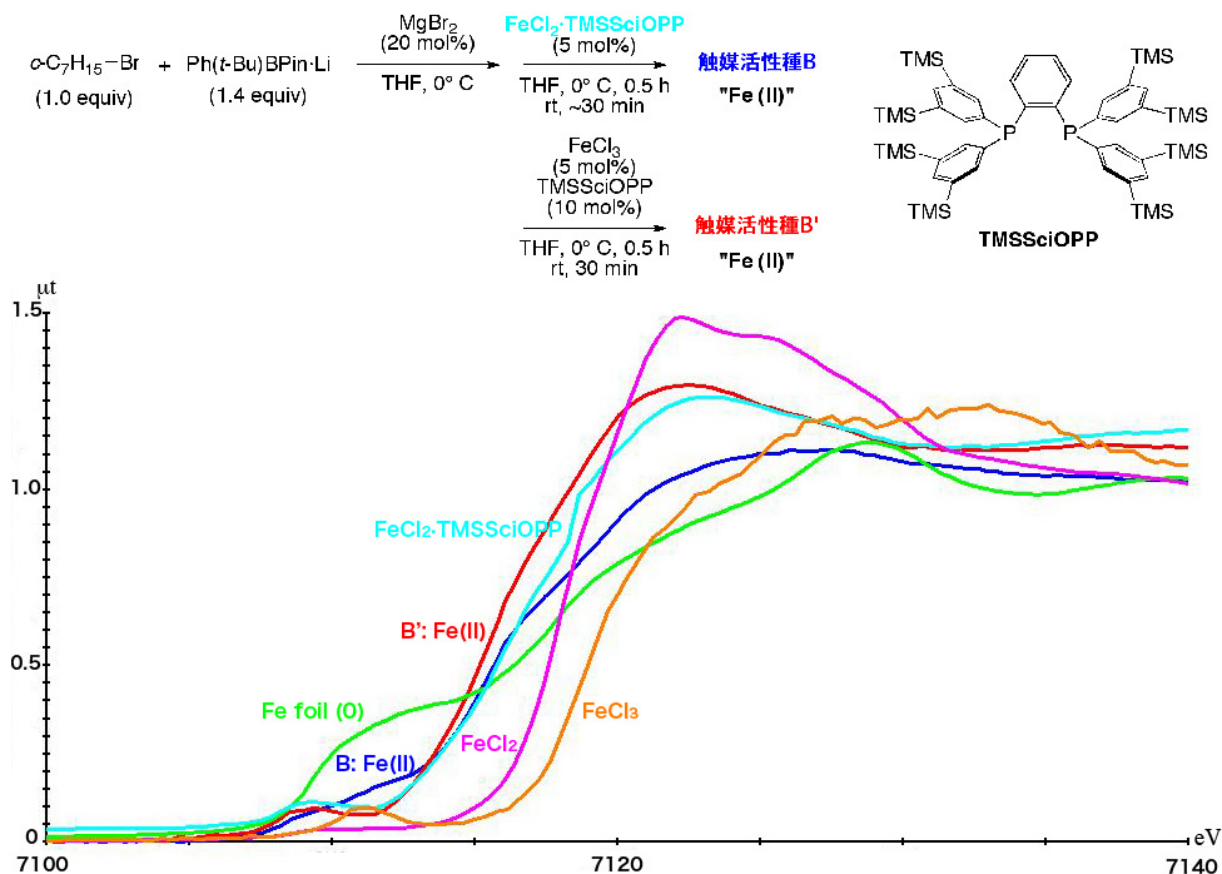


図3. 触媒活性種 B および B' の XANES スペクトル

今後の課題：

以上のように用いるホウ素化合物により鉄触媒活性種の価数が大きく異なることが示唆された。今後、ここで得られた知見を元に、高活性有機鉄錯体の合成とそれを用いた機能性有機材料の大規模な生産プラントの立ち上げに着手する。同時に、理論化学的解析と比較することでこれまで全く明らかとなっていない鉄触媒クロスカップリング反応の反応機構を明らかとしていく予定である。

参考文献：

- [1] (a) Nakamura, M.; Matsuo, K.; Ito, S.; Nakamura E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686-3687. (b) Nakamura, M.; Ito, S.; Matsuo, K.; Nakamura, E. *Synlett* **2005**, 1794-1798. (c) Ito, S.; Fujiwara, Y.; Nakamura E.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4306-4309. (d) Hatakeyama, T.; Nakagawa, N.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4496-4499.
- [2] (a) Hatakeyama, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Takaya, H.; Ito, S.; Nakamura, E.; Nakamura, M. *Chem. Comm.* **2009**, 1216-1218. (b) Nakamura, M.; Ito, S.; Fujita, A. 特願 2007-49731. (c) Nakamura, M.; Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y. *PCT Int. Appl.* JP 2009-54588.
- [3] (a) Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844-9845. (b) Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949-11963. (c) Nakamura, M.; Hatakeyama, T. *PCT Int. Appl.* WO 2008111414. (d) Nakamura, M.; Hatakeyama, T.; Eguchi, H.; Yano, H. *PCT Int. Appl.* WO 2009008447.