

## 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<sup>a</sup>, 高谷 光<sup>a</sup>, 江口 久雄<sup>b</sup>, 中村 正治<sup>a</sup>  
Takuji Hatakeyama<sup>a</sup>, Hikaru Takaya<sup>a</sup>, Hisao Eguchi<sup>b</sup>, Masaharu Nakamura<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学化学研究所, <sup>b</sup>東ソー・ファインケム株式会社  
<sup>a</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University <sup>b</sup>TOSOH FINECHEM. CO.

塩化鉄(II)-キレートジホスフィン配位子<sup>[1]</sup>, フッ化鉄(III)-カルベン配位子<sup>[2]</sup>という二つ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 スペクトルにおいて, 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 ( $T_d$ ) 構造の触媒活性種が生成していることが分かった. また, 種々の標準試料との比較から, これらの活性種の鉄中心の酸化数は+II であることが判った. 低酸化状態(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る反応機構を示唆する結果であり, 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, 重要な指針を与える発見である.

キーワード: 鉄触媒, 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の代替し, さらにこれらを凌駕する触媒の開発を行い, 塩化鉄(II)-ジホスフィン(DTB-SciOPP)とフッ化鉄(III)-カルベン配位子(SIPr)という二つの新規鉄触媒系を見出した(図1). 本触媒系は, 従来のPd, Ni触媒よりも高活性であり, これまで利用できなかった不活性な塩化アルキ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, 後者は既に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).

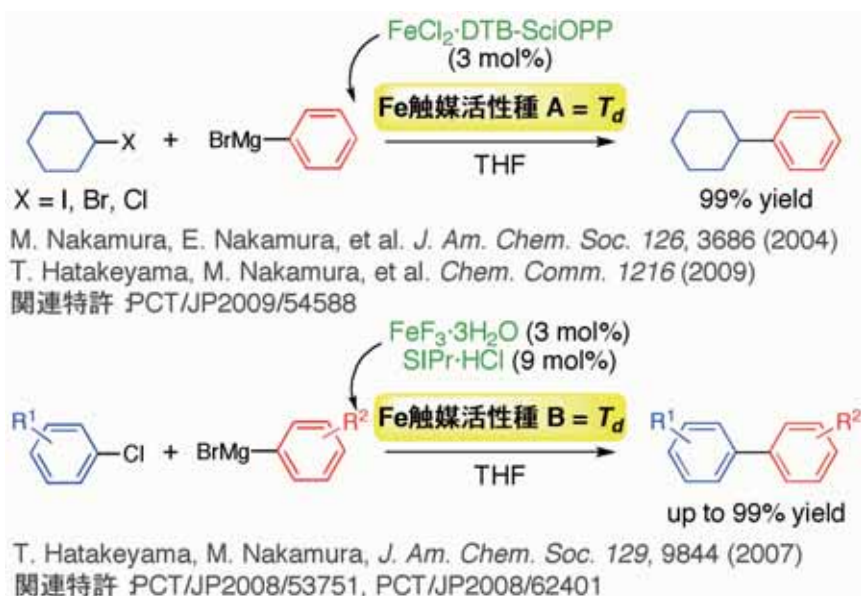


図1. ハロゲン化アルキル/アリアルを求電子剤とする鉄触媒クロスカップリング反応

## 実験結果および考察：

各種反応溶液をキャピラリー封管し、蛍光法による XAFS 測定を行った。反応開始から終了時まで反応溶液を1時間毎に抽出しながら数回測定し、得られるスペクトルに時間依存性がないことを確認した。これは、本均一系触媒において、反応が進行している間は、反応の律速段階直前の Fe 触媒活性種(A, B)が分解あるいは構造変化することなく、ほぼ単一の化学種として一定の濃度で存在していることを示唆している。得られた Fe k-edge XANES スペクトルを標準試料データと共に図2に示した。1s-3d プレエッジに一定強度の吸収があり、Fe 触媒活性種(A, B)がテトラヘドラル ( $T_d$ ) 構造であることが示唆された。このことは、触媒の鉄中心はハイスピ状態であることを示唆しており、そのスピ密度の高い鉄中心の攻撃により、ハロゲン化アルキルの不活性なハロゲン—炭素結合のラジカル的に切断することが高活性の要因と考えられる。さらに、1s-4p 遷移に対応するエッジの相対エネルギー位置を種々の標準試料と比較することで、鉄触媒活性種 A, B の酸化状態は、いずれも+II 価であることが示された。これは低酸化状態(0 価)を活性種とする Ni や Pd とは反応機構が大きく異なることを示唆する結果であり、今後 Fe 触媒の特異な反応性を制御する手法を開発する上で重要な発見である。EXAFS スペクトルからは、活性種(A)が約 2.3 Å の位置に4つの原子(P or C or Br)を有し、活性種(B)が約 2.0 Å の位置に4つの原子(F or C)有していると示唆された。これらの知見から、Fe 触媒活性種(A, B)は図2に示すような構造であると推定される。

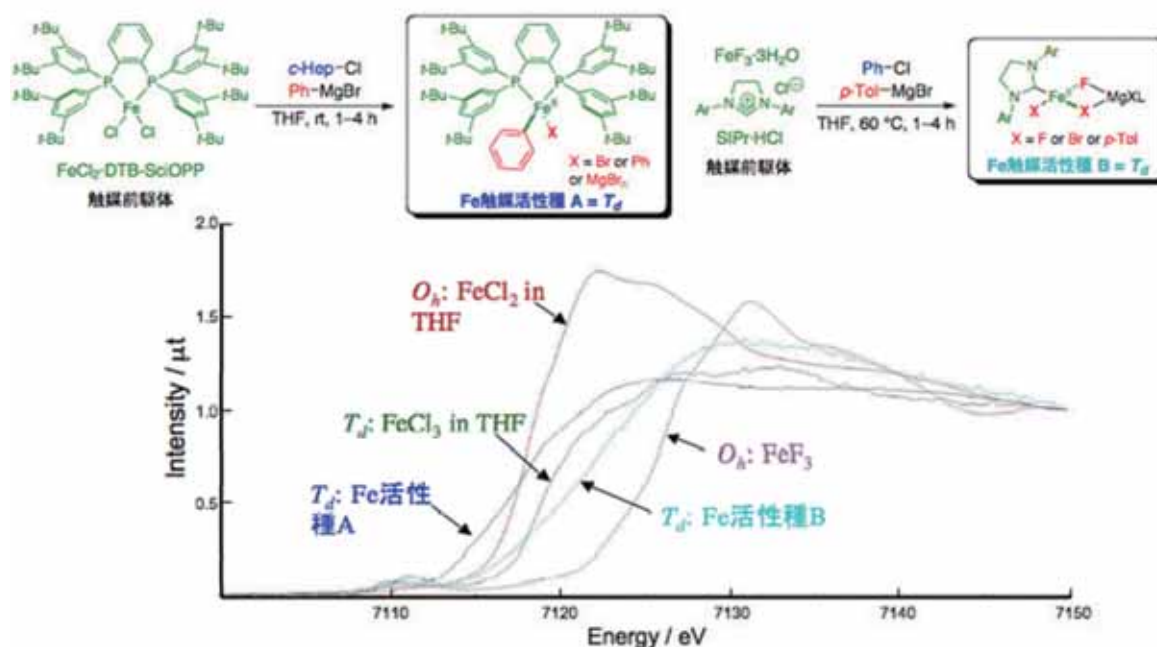


図2. 触媒活性種(A/B)と標準試料の Fe k-edge XANES スペクトル

## 今後の課題：

ここで得られた活性種構造に関する知見を元に、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) Hatakeyama, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Takaya, H.; Ito, S.; Nakamura, E.; Nakamura, M. *Chem. Comm.* **2009**, 1216-1218.  
 (c) Nakamura, M.; Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y. *PCT Int. Appl.* JP2009-54588.  
 [2] (a) Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844-9845.  
 (b) Nakamura, M.; Hatakeyama, T. *PCT Int. Appl.* WO 2008111414.  
 (c) Nakamura, M.; Hatakeyama, T.; Eguchi, H.; Yano, H. *PCT Int. Appl.* WO 2009008447.