

クロスカップリング反応のための実用鉄錯体触媒の開発と反応活性種の in situ XAFS 解析

Development of Practical Iron-Phosphine Complex Catalysts for Cross-Coupling Reactions: in situ XAFS Analysis of Iron-Aryl Reaction Intermediate

高谷 光^a, 畠山 啄次^a, 中川 尚久^{a,b}, 橋本 徹^{a,b}, 今吉 隆治^{a,b}, 尾形 和樹^{a,b},
河村 伸太郎^{a,b}, 川端 辰弥^{a,b}, 仲嶋 翔^{a,b}, 横井 友哉^{a,b}, 江口 久雄^c, 中村 正治^a
Hikaru Takaya^a, Takuji Hatakeyama^a, Naohisa Nakagawa^{a,b}, Toru Hashimoto^{a,b}, Ryuji Imayoshi^{a,b},
Kazuki Ogata^{a,b}, Shintaro Kawamura^{a,b}, Tatsuya Kawabata^{a,b}, Sho Nakajima^{a,b}, Tomoya Yokoi^{a,b},
Hisao Eguchi^c, Masaharu Nakamura^a

^a 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター,

^b 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻, ^c 東ソー(株)

^aInternational Research Center for Elements Science, Institute for Chemical Research, Kyoto University,

^bDepartment of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
^cTOHSO Co. Ltd.

嵩高い置換基を有するホスフィン配位子を有する鉄錯体触媒 $\text{FeCl}_2(3,5\text{-di-}t\text{-Bu-SciOPP})$ **1** は、ハロゲン化芳香族化合物と有機マグネシウム反応剤(グリニャール試薬)のクロスカップリング反応に高い活性を示す。提案課題では、鉄クロスカップリングの反応溶液の XAFS 測定を行い、反応活性種の同定および溶液構造決定を目的とした実験を行った。

キーワード： クロスカップリング, 鉄触媒, XANES, EXAFS

背景と研究目的：

クロスカップリング反応は液晶, 有機 EL および医薬・農薬合成等に広く用いられ, 物質合成の要となる基盤化学技術である。現在, 工業的に利用されるクロスカップリング反応では希少金属元素であるパラジウム(Pd)やニッケル(Ni)が用いられているが, これらのレアメタルは生産量の極めて少ない限られた資源であるだけでなく, 地域偏在性が高く, 事故・天災, 国家・企業戦略等によって容易に供給障害が発生する。そのため, 日本国民の社会生活や経済活動の安定, 持続可能な社会の実現といった観点から, これらの希少金属元素に依存した従来の技術体系を, 地殻存在量の大きい鉄(Fe: 5.0%), マグネシウム(Mg: 2.1%), アルミニウム(Al: 7.6%)等の「普遍金属元素」で置き換える「元素戦略」に則った新しい化学技術の開発が急務となっている。

京大化研中村研究室と東ソー社は「普遍金属元素」である Fe 触媒と Mg 化合物を用いるクロスカップリング反応の開発に取り組んでいる。その結果, 安価な鉄塩である FeCl_2 と嵩高い置換基を有する新規なリン化合物(配位子) $3,5\text{-di-}t\text{-Bu-SciOPP}$ から調整される鉄錯体 $\text{FeCl}_2(3,5\text{-di-}t\text{-Bu-SciOPP})$ **1** が, 高効率なクロスカップリング触媒(図 1)となることを見出した[1]。触媒 **1** は, 従来から同反応に用いられている Pd 触媒では困難な分岐型のハロゲン化炭化水素から

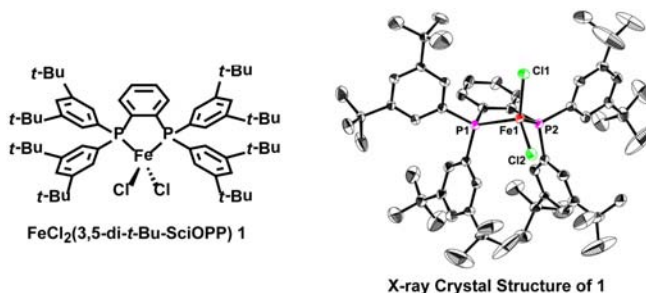
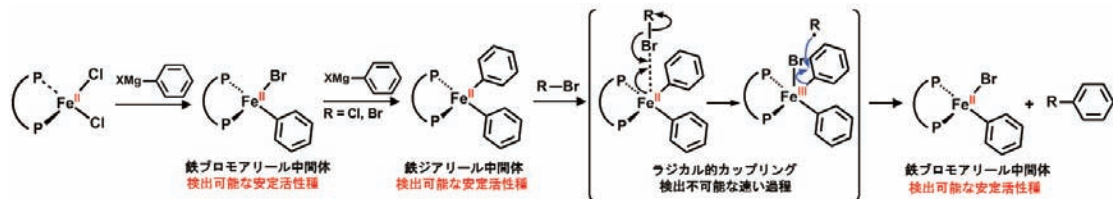


図 1. 中村鉄クロスカップリング触媒 $\text{FeCl}_2(3,5\text{-di-}t\text{-Bu-SciOPP})$ **1** の分子構造

のカップリング反応が可能である等の優れた特徴を示し、医薬・電子材料分野で実用化のための応用研究が行われている。粉末状態の錯体 **1** の Mössbauer, SQUIDO(超伝導量子干渉素子)磁気測定等を行った結果、触媒前駆体錯体 **1** は $S = 2$ に相当する高スピン型錯体であることが示唆された。そのため、我々は、本クロスカップリング反応がスキーム 1 に示す様な高スピン状態の鉄中間体を活性種とするラジカル的な機構で進行しているものと考え、溶液 NMR による反応溶液の詳細な分析を試みたが、**1** に由来する中間種はいずれも常磁性錯体であり、NMR による追跡が困難であった。また、UV-vis スペクトルを用いた反応追跡も行ったが、鉄クロスカップリングの反応溶液の吸光度が極端に高いことから様々な実験上の問題が生じ、定量性・再現性の良いデータを得る事ができなかった。そこで、我々はこの様な問題を解決できる分析手法として X 線分光法に着目し、SPring-8 の高強度放射光を用いた X 線吸収微細構造解析(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)による鉄クロスカップリング反応の反応機構解析に取り組んだ。



実験：

提案課題では鉄クロスカップリングの反応溶液の XAFS 測定を行い、スキーム 1 に示す鉄触媒とマグネシウム反応剤から生成する検出可能な活性種の同定と構造解析を目的とした研究を行った。実験は BL14B2 ビームラインで行い、イオンチェンバーを用いた透過法によって Fe K-edge (7.1 keV) の XAFS 測定を行った。また、我々は均一系有機金属触媒反応の XAFS 解析を行うために、有機溶液中の有機金属種の XAFS スペクトルを高感度、高 S/N 比で得るための流体セルの開発を行い、今回の課題において図 2 に示す様な Si_3N_4 窓材を有する PDMS(polydimethylsiloxane)製の流体セルを作成し、これを用いた有機溶液中での XAFS 測定を行った。

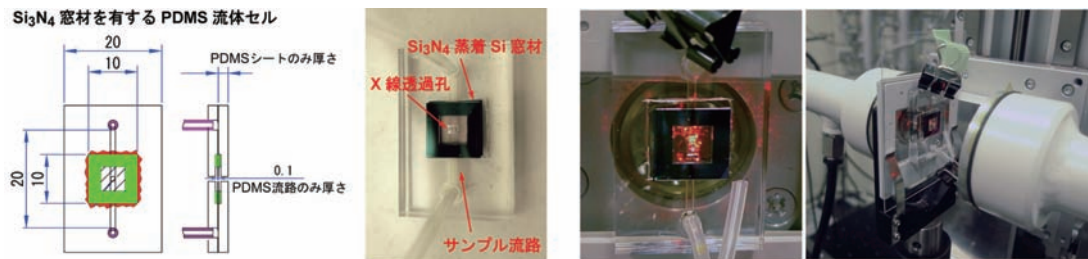


図 2. Si_3N_4 窓材を有する PDMS 製の流体セルとこれを用いた XAFS 測定の様子

結果および考察：

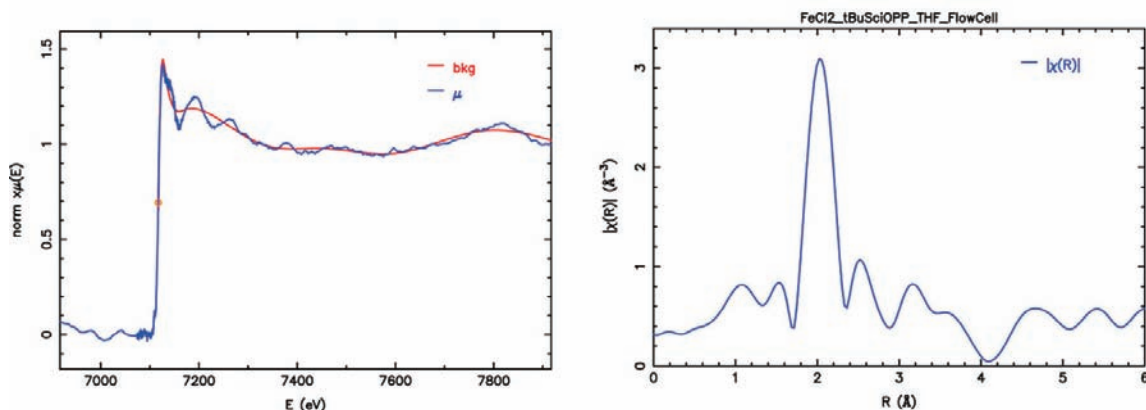


図 3. $\text{FeCl}_2(3,5\text{-di-}t\text{-Bu-SciOPP) 1$ の THF 溶液の XAFS および EXAFS スペクトル

触媒 **1** の THF 溶液について図 3 に示す様な XAFS スペクトルを得る事に成功したが、XAFS スペクトル全体(左図)についてベースライン EXAFS 振動領域のベースラインが安定しないという問題が生じた。これは溶媒として用いた THF によって PDMS セル管体が著しく膨潤してしまうため、光路長が一定しないという事に起因している。膨潤の問題は深刻であり、30-40 分程度の長時間測定ではシリコンチューブが PDMS 管体から外れてしまい、反応溶液が漏れてしまう事があった。そのため、現在はセル管体を有機溶剤に強いテフロンあるいはピーク材へと置き換えた新型セルの作成に取り組んでいる。EXAFS 振動領域のベースラインが一定しないため、フーリエ変換による動径スペクトル(右図)についても S/N の悪化が見られた。また、EXAFS スペクトルでは結合距離の近い Fe-Cl(2.2182, 2.2172 Å)および Fe-P(2.4625, 2.4405 Å)結合に相当するピークの分離が難しく 1 ピークとして観察された。尚、固体粉末状態の錯体 **1**(窒化ホウ素希釈)について、単結晶 X 線構造をモデルとして FEFF フィッティングを行ったところ図 4 に示す様な良い一致を示す解析結果を得た。

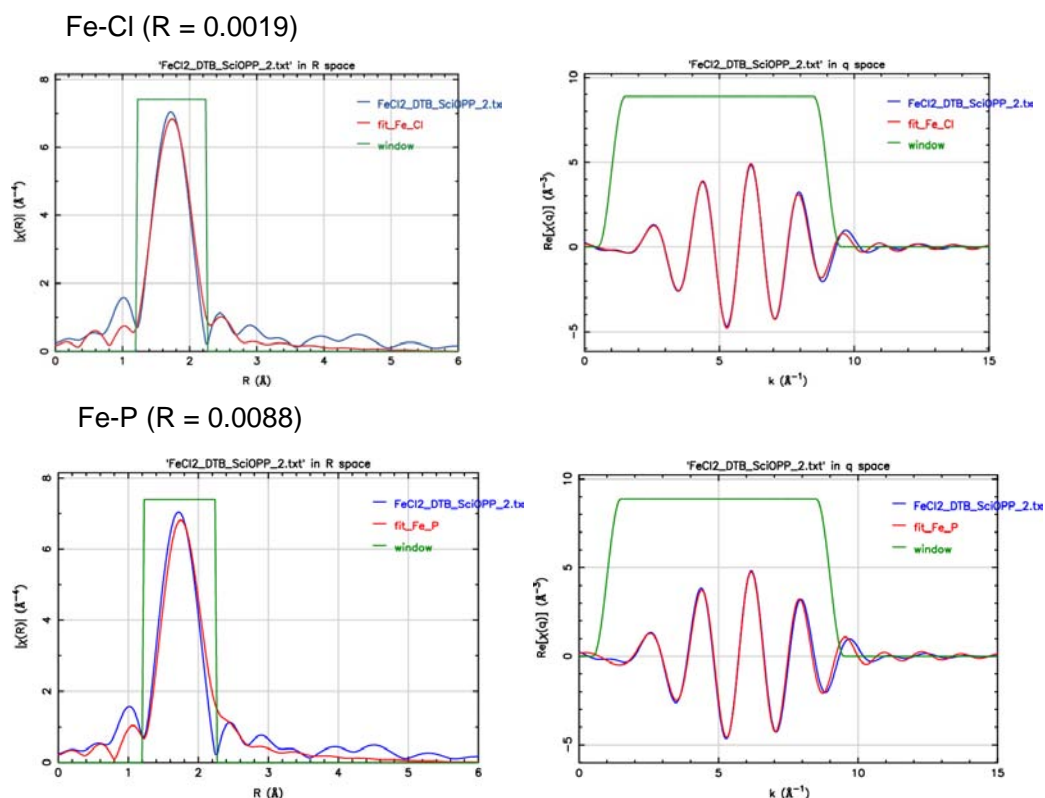


図 4. FeCl₂(3,5-di-*t*-Bu-SciOPP)**1** の固体粉末結晶の EXAFS スペクトルおよび FEFF フィッティング

参考文献：

- [1] (a) Hatakeyama, T.; Hashimoto, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Seike, H.; Takaya, H.; Tamada, Y.; Ono, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10674 – 10676. (b) Kawamura, S.; Ishizuka, K.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6054-6056. (c) Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y.; Okada, Y.; Itoh, T.; Hashimoto, T.; Kawamura, S.; Ogata, K.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1030-1032.