

レアメタルを用いない次世代クロスカップリング反応の開発：  
鉄ホスフィン錯体触媒反応における触媒活性種の溶液 XAFS 解析  
Development of Practical Iron-Phosphine Complex Catalysts for  
Cross-Coupling Reactions: In Situ XAFS Analysis of Organoiron Reaction  
Intermediates in Organic Solutions

高谷 光<sup>a</sup>, 畠山 琢次<sup>a</sup>, 中川 尚久<sup>a,b</sup>, 橋本 徹<sup>a,b</sup>, 今吉 隆治<sup>a,b</sup>, 尾形 和樹<sup>a,b</sup>,  
河村 伸太郎<sup>a,b</sup>, 川端 辰弥<sup>a,b</sup>, 仲嶋 翔<sup>a,b</sup>, 横井 友哉<sup>a,b</sup>, 磯崎 勝弘<sup>a,c</sup>, 江口 久雄<sup>d</sup>, 中村 正治<sup>a</sup>  
Hikaru Takaya<sup>a</sup>, Takuji Hatakeyama<sup>a</sup>, Naohisa Nakagawa<sup>a,b</sup>, Toru Hashimoto<sup>a,b</sup>, Ryuji Imayoshi<sup>a,b</sup>,  
Kazuki Ogata<sup>a,b</sup>, Shintaro Kawamura<sup>a,b</sup>, Tatsuya Kawabata<sup>a,b</sup>, Sho Nakajima<sup>a,b</sup>, Tomoya Yokoi<sup>a,b</sup>,  
Katsuhiko Isozaki<sup>a,c</sup>, Hisao Eguchi<sup>d</sup>, Masaharu Nakamura<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター,

<sup>b</sup> 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻, <sup>c</sup> JST CREST, <sup>d</sup> 東ソー・ファインケム(株)

<sup>a</sup> International Research Center for Elements Science, Institute for Chemical Research, Kyoto University,

<sup>b</sup> Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,  
<sup>c</sup> JST, CREST, <sup>d</sup> Tosoh Finechem Co. Ltd.

新規に合成した嵩高い置換基を持つホスフィン配位子を有する鉄錯体触媒  $\text{FeCl}_2(\text{SciOPP})\mathbf{1}$  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 2010 年に鈴木, 根岸, Heck らがノーベル賞を受賞したことで知られる重要な有機合成反応であり, 有機分子の炭素骨格構築に不可欠な反応となっている。本反応は現在では医薬・農薬合成に限らず, 液晶, 有機 EL 等の電子材料の製造における鍵反応として広く利用され, 物質合成の要となる基盤化学技術の一つとなっている。しかしながら, 従来までのクロスカップリング反応では希少金属であるパラジウム(Pd)やニッケル(Ni)が主に用いられてきた。レアメタルは生産量の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%)の様な「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 触媒とマグネシウム反応剤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, 安価な鉄塩である塩化鉄  $\text{FeCl}_2$  と嵩高い置換基を有する新規なリン化合物(配位子)SciOPP から調製される鉄錯体  $\text{FeCl}_2(\text{SciOPP})\mathbf{1}$  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]。

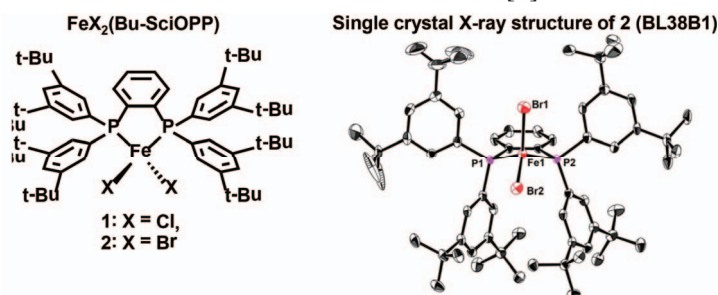
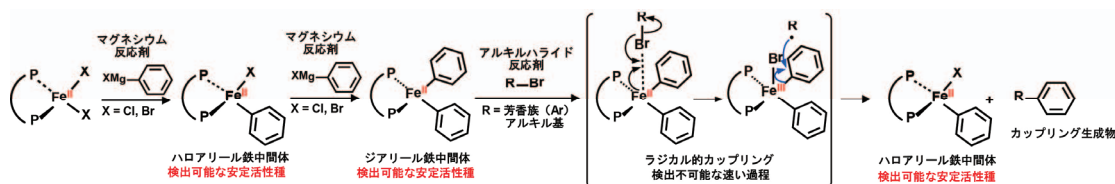


図 1. 中村鉄クロスカップリング触媒  $\text{FeCl}_2(\text{SciOPP})\mathbf{1}$  の分子構造

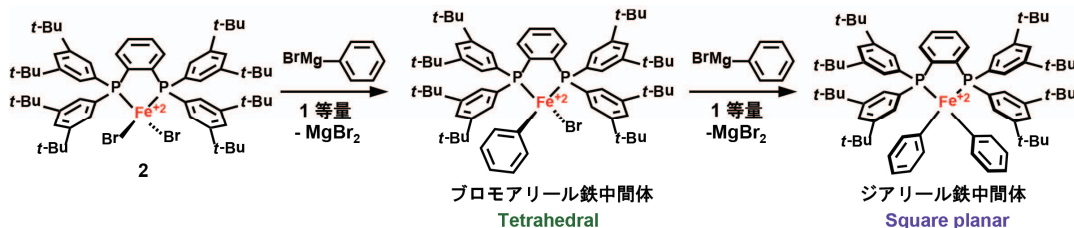
触媒 **1** は、従来から同反応に用いられている Pd 触媒では困難な分岐型のハロゲン化炭化水素からのカップリング反応が可能である等の優れた特徴を示し、医薬・電子材料分野で実用化のための応用研究が行われている。また、上記 SciOPP 配位子はクロスカップリング触媒への高い汎用性と活性を示すことから、2011 年に和光純薬(株)より市販試薬として販売される等注目を集めている。粉末結晶状態の錯体 **1** は、Mössbauer, SQUIDO(超伝導量子干渉素子)磁気測定等などから  $S = 2$  に相当する高スピン型錯体であることが明らかとなった。そのため、我々は、本クロスカップリ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 や UV-vis スペクトルによる反応溶液の分析を試みた。しかし、**1** に由来する中間種はいずれも常磁性錯体であること、反応溶液の吸光度が極端に高いことから NMR および UV-vis を用いた中間体の検出は困難であった。そのため、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(BL14B2)を用いた X 線吸収微細構造解析(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)による反応中間体検出および反応機構解析に取り組んだ。



スキーム 1. 鉄クロスカップリング反応の推定反応機構

#### 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。尚、均一系触媒反応溶液の測定系については前回課題 2011B1945 にて検証を行い、錯体 **1** の THF 溶液測定において良好な XAFS データが得られることを確認している。前回課題において触媒 **1** を用いると鉄中心に塩素(Cl)の結合したクロロアリアル中間体が副生することが明らかとなった。そのため、臭素の結合した  $\text{FeBr}_2(\text{SciOPP})$  **2** を用い臭化フェニル由来のマグネシウム反応剤( $\text{BrMgPh}$ )を用いて、塩素の結合した活性種が系中に混在しない反応系で実験を行った。具体的にはスキーム 2 に示す様に、触媒 **2** の THF 溶液に対してマグネシウム反応剤  $\text{BrMgPh}$  を 1 モル当量および 2 モル当量を加えて、その際に生成するブロモアリアル鉄中間体およびジアリアル鉄中間体の XANES および EXAFS による検出と同定を試みた。



スキーム 2. 鉄触媒と臭化マグネシウム反応剤との反応によるアリアル中間体の生成

#### 結果および考察：

スキーム 2 に示した反応において図 2 に示す様な XANES スペクトルを得た。それぞれ、0 価鉄(鉄フォイル)、2 価鉄(触媒 **2**)および 3 価鉄( $\text{FeCl}_3$ )のリファレンススペクトルとの比較から、マグネシウム反応剤 1 モル当量および 2 モル当量を加えた場合にも鉄中心の価数は触媒 **2** と同じ 2 価状態を保っている事が強く示唆される結果となった。また、触媒 **2** および 1 モル当量添加時の XANES スペクトルでは 7109 eV に pre-edge ピークが観察された。これらは正四面体構造(Tetrahedral,  $T_d$ )に特徴的なピークであり、ブロモアリアル鉄中間体  $\text{FeBrPh}(\text{SciOPP})$  は正四面体構造を取ることに起因すると考えられるが、これは密度半関数計算(B3LYP\*/6-31G\*\*)によって求めた高スピン正四面体構造の高スピン型ブロモアリアル鉄錯体の安定構造とも一致する結果である。また、この実験事実は従来の鉄触媒によるクロスカップリング反応においてしばしば提案される

0 価あるいは-2 価等の低原子価の活性種の存在を否定する結果として重要である。一方、2 モル当量添加時には 7112.5 eV に比較的強度の強い pre-edge ピークが観察された。これは平面四配位型錯体 (Square planar,  $D_{4h}$ ) においてしばしば観察される  $1s \rightarrow 4p_z$  遷移に由来する吸収であると考えられ、このことからジアリール鉄中間体  $\text{FePh}_2(\text{SciOPP})$  はスキーム 2 に示す様な平面四配位型構造であると予想された。最近、九州大学の永島教授らと我々の共同研究において、2 個のメシチル基 (Mes:  $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ ) が鉄中心に結合したジアリール鉄錯体  $\text{FeMes}_2(\text{SciOPP})$  の合成に成功し、単結晶 X 線構造解析 (BL38B2) の結果、得られたジアリール鉄錯体が少し歪んだ平面四配位構造であることが確認された。ここで得られた  $\text{FeMes}_2(\text{SciOPP})$  の歪んだ平面四配位構造の座標を用いて、ジアリール鉄中間体  $\text{FePh}_2(\text{SciOPP})$  溶液の EXAFS スペクトルの FEFF フィッティングを行ったところ、図 3 左に示す様な結果を得た ( $R = 0.075$ )。一方、完全な平面四配位構造のモデルを用いて First-Quick-Shell でフィッティングを行ったところ、図 3 右に示す様に前者と比べてはるかに良い一致を示した ( $R = 0.0045$ )。このことは、Mes 基に比べて立体的に小さい Ph 基を有する  $\text{FePh}_2(\text{SciOPP})$  では、立体障害による歪みが解消されたことによって平面性が向上したものと考えている。

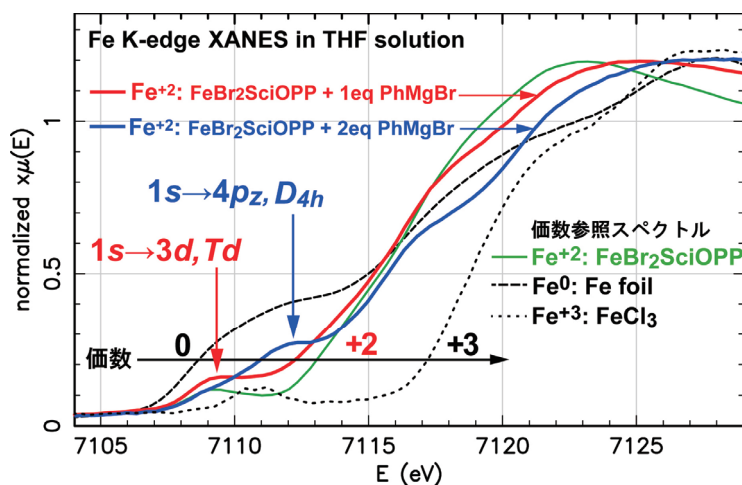


図 2.  $\text{FeBr}_2(\text{SciOPP})$  2 と  $\text{BrMgPh}$  の反応溶液の XANES スペクトル

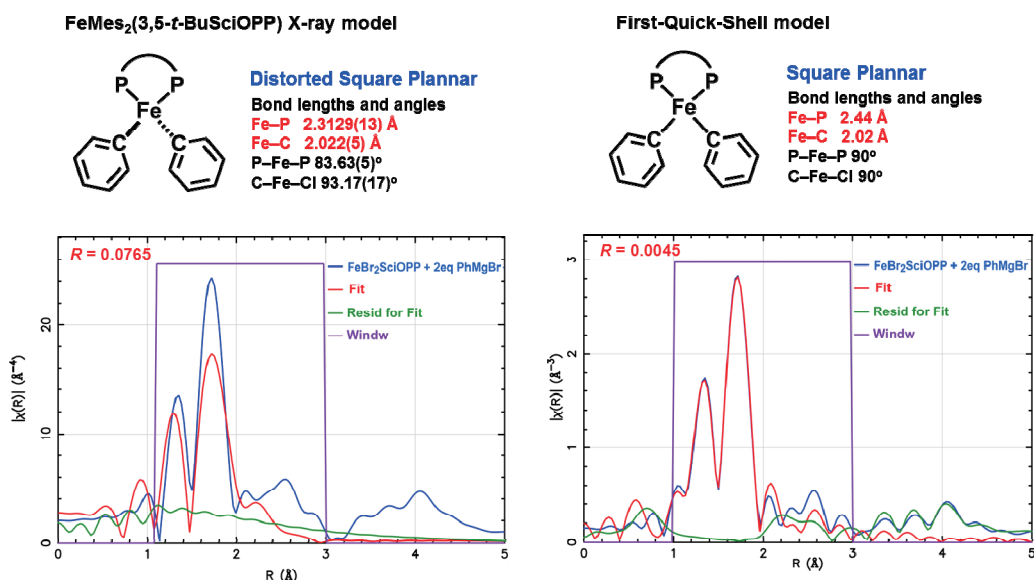


図 3.  $\text{FePh}_2(\text{SciOPP})$  の EXAFS スペクトルおよび FEFF フィッティング

#### 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.*