

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：
鉄およびニッケル錯体触媒反応における反応中間体の溶液 XAFS 解析
Development of Practical Organoiron and Organonickel Complex Catalysts
for Cross-Coupling Reactions: In Situ XAFS Analysis of Organoiron and
Organonickel Reaction Intermediates in Organic Solutions

高谷 光^a, 畠山 琢次^a, 中川 尚久^{a,b}, 仲嶋 翔^{a,b}, 今吉 隆治^{a,b}, Nick Gower^{a,b}, Laksmikanta Adak^{a,b},
川端 辰弥^{a,b}, 磯崎 勝弘^{a,c}, 江口 久雄^d, 中村 正治^a

^aHikaru Takaya, ^aTakuji Hatakeyama, ^{a,b}Naohisa Nakagawa, ^{a,b}Sho Nakajima, ^{a,b}Ryuji Imayoshi,
^{a,b}Nick Gower, ^{a,b}Laksmikanta Adak, ^{a,b}Tatsuya Kawabata, ^{a,c}Katsuhiko Isozaki, ^dHisao Eguchi,
^aMasaharu Nakamura

^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, ^cJST CREST, ^d東ソー・ファインケム(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,
^cJST, CREST, ^dTosoh Finechem Co. Ltd.

複数の *t*-Bu 基を有する嵩高いホスフィン配位子 SciOPP (Spin-control-intended *o*-phenylenediphosphine)から誘導された鉄錯体 FeX₂(SciOPP) (1: X = Cl, 2: X = Br)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おいて高い触媒活性を示す。提案課題では、鉄および同種のニッケル錯体触媒を用いるクロスカップリング反応の反応溶液の XAFS 測定を行い、触媒活性種の同定と溶液中における分子構造の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, ニッケル触媒, XANES, EXAFS

背景と研究目的：

クロスカップリング反応は医薬・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であり、有機分子の炭素骨格構築に不可欠な反応である。特にパラジウム(Pd)触媒を用いるクロスカップリング反応については 2010 年に鈴木, 根岸, Heck らがノーベル賞を受賞したことでその重要性が広く社会一般にも認知されるようになった。しかしながら、これらのクロスカップリング反応で利用される Pd 触媒はいわゆる希少金属元素であり、地殻存在量が金, 白金に次いで少なく産出量の極めて限られた地下資源である。また、このような希少金属元素は地域偏在性が高く、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」に則った基盤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 FeCl₂ 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 FeX₂(SciOPP)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 および 2 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パイロットプラント試験を行っている。また、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 および 2 は、Mössbauer, SQUIDO(超伝導量子干渉素子)磁気測定などから *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

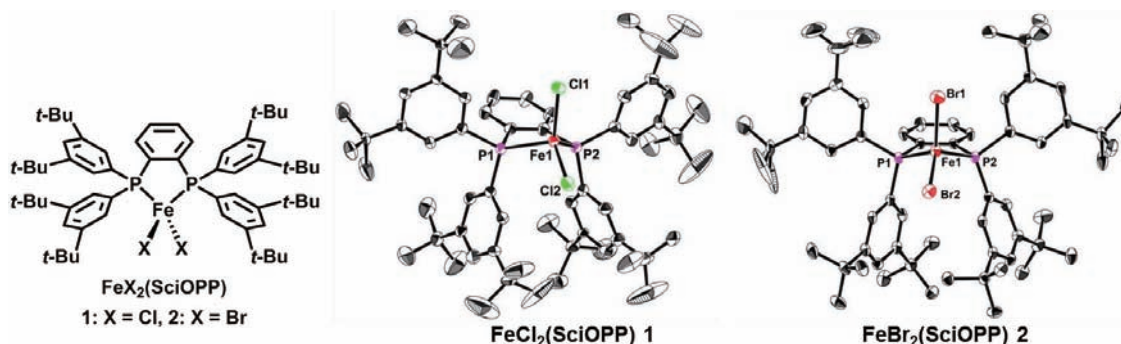
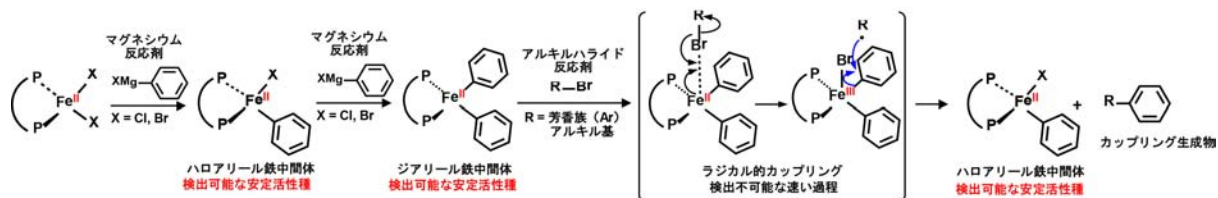


図 1. 中村鉄クロスカップリング触媒 $\text{FeX}_2(\text{SciOPP})$ とその単結晶 X 線構造

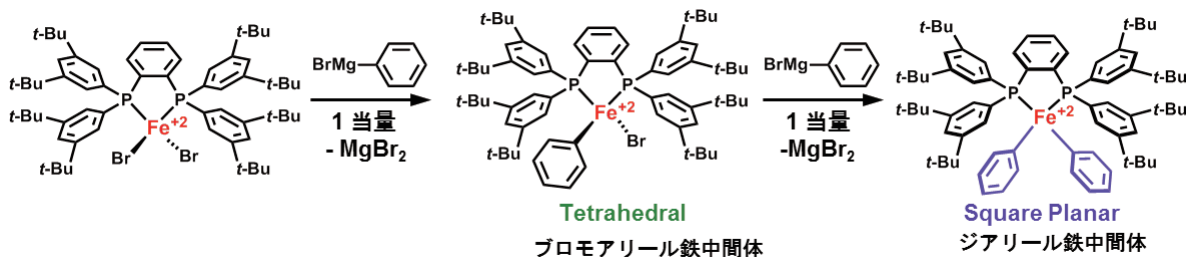
ング反応がスキーム 1 に示す様な高スピン状態の鉄中間体を活性種とするラジカル的な機構で進行しているものと考え、溶液 NMR や UV-vis スペクトルによる反応溶液の分析を試みた。しかし、**1** および **2** に由来する中間種はいずれも常磁性錯体であること、反応溶液の吸光度が極端に高いことから NMR および UV-vis を用いた中間体の検出は困難であった。そのため、我々はこの様な問題を解決できる分析手法として X 線分光法に着目し、SPring-8 (BL14B2) を用いた X 線吸収微細構造解析 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 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 2012A1595 にて検証を行い、THF 溶液測定において FEFF フィッティングに十分な強度および SN 比の XAFS スペクトルが得られることを確認している。前々回課題 2011B1945 において触媒 **1** を用いると鉄錯体由来の塩素、カップリング反応剤およびグリニャール反応剤由来の臭素が不均化反応によるスクランブルを起こしてしまい、含有ハロゲン元素の異なる複数の異性体生成物の混合物を与えることが明らかとなった。そのため、 $\text{FeBr}_2(\text{SciOPP})$ **2** をおよび臭化フェニルマグネシウム反応剤 (BrMgPh) を用いて、塩素由来の活性種が系中に混在しない反応系で実験を行った。具体的には触媒 **2** の THF 溶液に対してマグネシウム反応剤 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 EXAFS による同定および構造決定を試みた(スキーム 2)。尚、申請課題では窒化ケイ素製窓材を有する新型のセルを用いより高感度で分解能の高い XAFS 測定を行った。また EXAFS スペクトルのカーブフィッティングにはスピン状態を考慮した DFT 計算構造の座標データを用いた。



スキーム 2. 鉄触媒 **2** 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：

前期課題 2012A1595 においてスキーム 2 に示した反応の XANES 測定を行ったところ、pre-edge ピークのエネルギー値および形状からプロモアリアル鉄中間体の溶液中構造が正四面体構造 (Tetrahedral, T_d)、ジアリアル鉄中間体が平面四配位型錯体 (Square planar, D_{4h}) であることを示唆する結果を得た。密度関数計算 (B3LYP*/6-31G**) を行ったところ、それぞれの構造がスピン状態と共に高い精度で再現されたため、これらの計算モデルを用いて、EXAFS スペクトルの FEFF フィッティングを行った結果、図 2 に示す様な結果を得た。

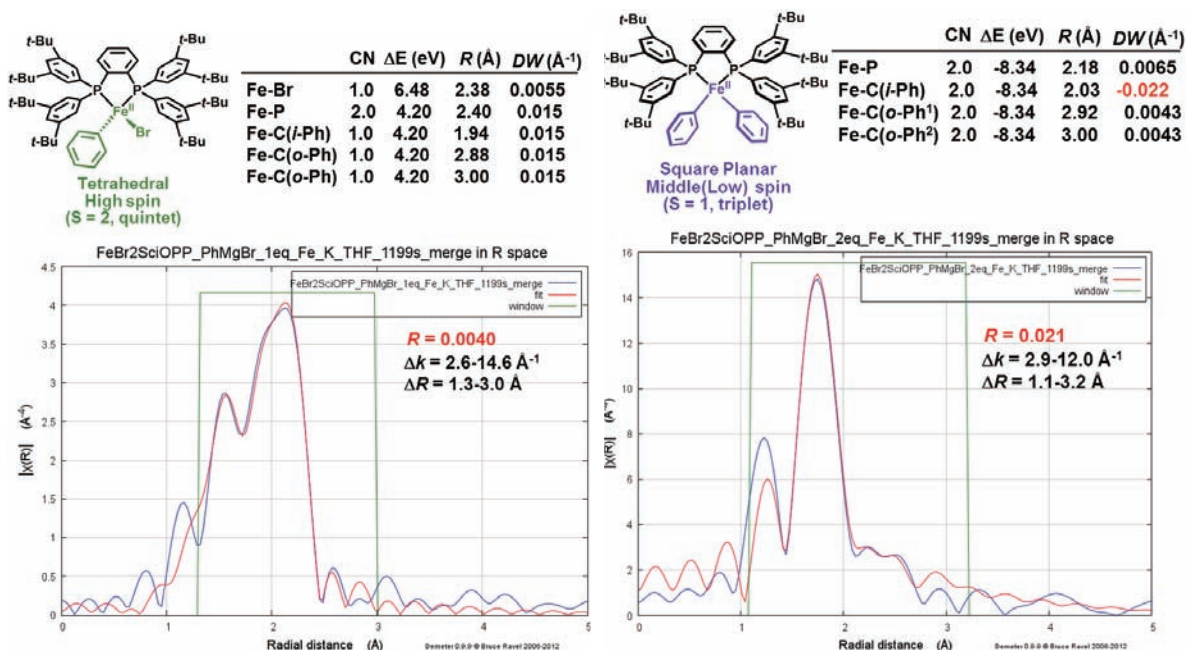


図 2. FeBrPh(SciOPP)および FePh₂(SciOPP)の EXAFS スペクトルと FEFF フィッティング

プロモアリアル鉄中間体ではフィッティング精度を表す R 値が 0.004 と非常に良い一致を示し、Fe-Br, Fe-P および Fe-C 結合距離の誤差は量子計算モデルと比べて約 3%程度である。しかしながら、この EXAFS フィッティングでは Fe-P および Fe-C_{ipso} 結合のデバワイワー因子が 0.015Å⁻¹ と大きく、スペクトル強度 ($\chi(R)$) の最大値が 4 程度と小さい値となっていることから、溶液中で分子構造がゆらぐ fractionality あるいは不均化平衡の様な過程の存在が示唆される。この点については今後、分子運動の影響を排除するために低温化での測定を行う予定であり、そのためのセルとクライオユニットの開発を行っている。また、ジアリアル鉄中間体については R 値が 0.02 とプロモアリアル中間体のフィッティングに比べると精度は下がるものの良好なフィッティング結果を与えている。Fe-P および Fe-C_{ipso} 結合距離はそれぞれ量子計算モデルと比べて約 5%短縮および 3%伸長しているが、十分に小さなデバワイワー因子の値と最大値で 16Å⁻⁴ となる高いスペクトル強度 ($\chi(R)$) から安定で剛直な平面正方形構造の中間体を与えているものと思われる。1.2 Å⁻¹ 付近の Fe-C に対応すると考えられるピークのフィッティングのずれについては、溶液中の THF 等の酸素原子の配位が原因であると考えている。今後、溶媒配位型の量子計算モデルとのフィッティングを行う予定である。

参考文献：

- [1] (a) Hatakeyama, T., et al, *M. J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10674-10676 (2010). (b) Kawamura, S., et al., *Chem. Commun.*, **46**, 6054-6056 (2010). (c) Hatakeyama, T., et al., *Chem. Lett.* **40**, 1030-1032 (2011).