

均一系クロスカップリング反応における溶液中触媒活性種の同定と構造解析：
低温 *in situ* XAFS 実験のための流体セルおよびクライオ装置の開発

**In situ XAFS Analysis of Organoiron Intermediate under Homogeneous
Condition: Development of Solution Phase Cryo-XAFS System Equipped
with Gastight and Organosolvent-Resistant-Flow Cell**

高谷 光^a, 磯崎 勝弘^{a,b}, 中川 尚久^a, 仲嶋 翔^{a,c}, 青木 雄真^{a,c}, Nick Gower^a, Laksmikanta Adak^a,
中村 正治^a, 本間 徹生^d, 高垣 昌史^d, 平山 明香^d, 岡本 基士^e

Hikaru Takaya^a, Katsuhiko Isozaki^{a,b}, Naohisa Nakagawa^a, Sho Nakajima^{a,c}, Yuma Aoki^{a,c},
Nick Gower^a, Laksmikanta Adak^a, Masaharu Nakamura^a, Tetsuo Honma^d, Masafumi Takagaki^d,
Sayaka Hirayama^d, Kido Okamoto^e

^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 JST CREST,

^c 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻, ^d JASRI, ^e (株) ユニソク

^a International Research Center for Elements Science, Institute for Chemical Research, Kyoto University,
^b JST, CREST, ^c Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto
University, ^d JASRI, ^e UNISOK Co. Ltd.

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
反応に対して高い触媒活性を示す鉄錯体 $\text{FeX}_2(\text{SciOPP})$ (**1**: X = Cl, **2**: X = Br)について, その反応機
構の解明を目的として, 低温で溶液系の X 線吸収分光が行える新しいタイプの XAFS 測定用流体
セルを開発し, これらを用いて上記触媒の THF 溶液の *in situ* XAFS 測定を行った.

キーワード: クロスカップリング, 鉄触媒, 流体セル, 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, 白金に次いで小さく極めて限られた地下資源である.
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では「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 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 $\text{FeX}_2(\text{SciOPP})$ 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].

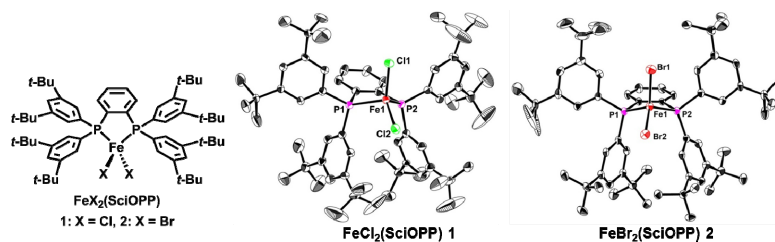
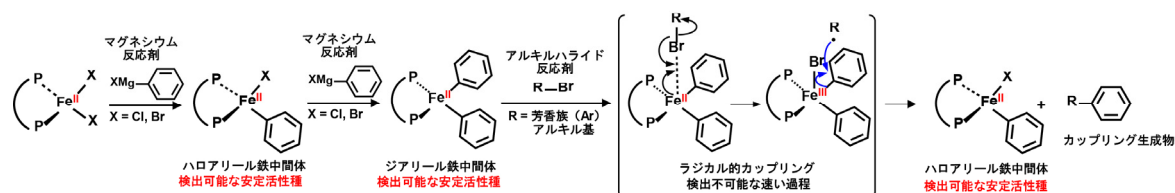


図 1. 中村鉄クロスカップリング触媒 $\text{FeX}_2(\text{SciOPP})$ とその単結晶 X 線構造

触媒 **1**($\text{FeCl}_2(\text{SciOPP})$)および触媒 **2**($\text{FeBr}_2(\text{SciOPP})$)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アルキルを基質とした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を目的とした企業研究が行われている。我々は触媒 **1** および触媒 **2** の触媒効率の向上を目的として、DFT 計算による反応機構研究やラジカルクロック基質との反応性に関する検討を行った結果、Fe-SciOPP 触媒のクロスカップリング反応についてスキーム 1 に示す様な常磁性を示す鉄中間体を活性種とするラジカル的な機構を提案している。また、最近我々は触媒 **1** および **2** とマグネシウム反応剤 ArMgX との化学量論反応について、SPring-8 (BL14B2) で溶液中 X 線吸収微細構造解析 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) を行い、スキーム 1 中のハロアリアル中間体およびジアリアル中間体の同定と溶液構造の決定に成功した。



スキーム 1. 鉄クロスカップリング反応の推定反応機構

本申請課題では、実際の触媒反応条件における溶液 XAFS 測定を目的として Si_3N_4 窓材を有する流体セル(図 2 左、写真はステンレス製セル、本申請課題ではピーク製セルを利用)を用いて、実際の触媒反応条件において鉄クロスカップリングの反応溶液の XAFS 測定を行うための基礎研

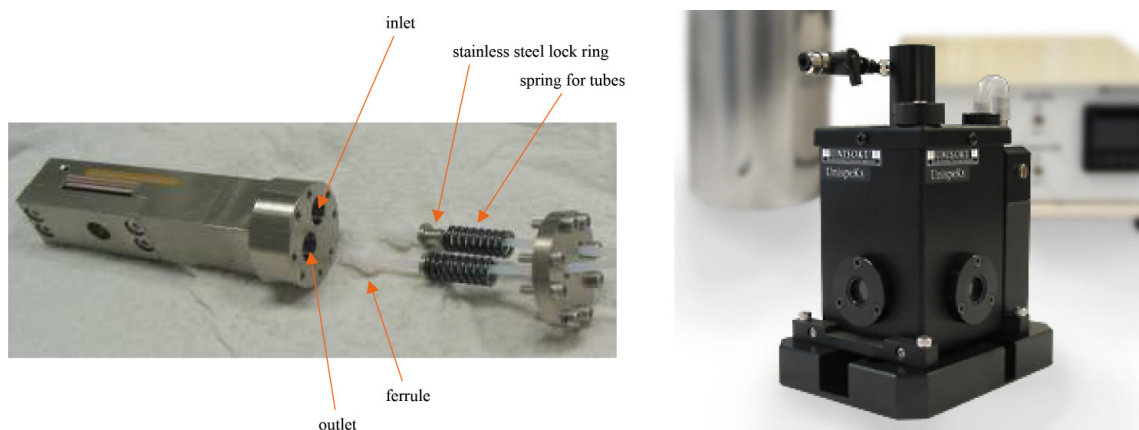


図 2. XAFS 測定用フローセルと温度制御可能な XAFS 分光測定システム

究を行った。また、本セルを用いて温度可変実験を行うために UNISOK 社が開発した温度制御 X 線分光システム(図 1 右側)を使用して低温下($-77\sim 0^\circ\text{C}$)での XAFS 測定を行い、不安定な反応中間体の検知・同定、および構造解析を行った。またフローセルは窓材として X 線透過率の高い NORCAD 社製の Si_3N_4 薄膜を有し、均一触媒系で精密な in situ XAFS 測定を行うのに非常に適しているだけでなく、シリンジポンプや高速液体クロマトグラフィーの送液ポンプを用いることで二つの反応液を任意の比率、量で添加速度(混合時間)を調節して混合・測定が可能なシステムとした。

実験と結果：

提案課題ではまずシステム検証のための予備実験として触媒 **2** $\text{FeBr}_2(\text{SciOPP})$ の THF 溶液 (50 mM) を用いて -30°C で流速を $100\sim 500 \mu\text{L/h}$ で変化させ、測定感度やスペクトルの形状、SN 比に影響があるかどうかを調べた。システムの概要は図 3 の写真に示すように、シリンジポンプで上記サンプル溶液を冷却された XAFS セルに連続的に注入しながら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。

実験の結果、図 4 の EXAFS スペクトルに示すように流速 $500 \mu\text{L/h}$ ではスペクトルに若干の乱れや SN 比の低下がみられたが、静止状態のサンプル溶液との比較から EXAFS フィッティングや反応の追跡には問題の無い精度で実験が行えることが明らかとなった。現在、BL14B2 の高垣博

士，本間博士らとさらなる共同研究を進め，反応溶液フローをハッチ外に設置した PC を用いて制御混合しながら XAFS 測定を行うプログラムの開発を行っている．これによって，ストップフロー式の XAFS 測定による反応機構研究が可能になると考えている．

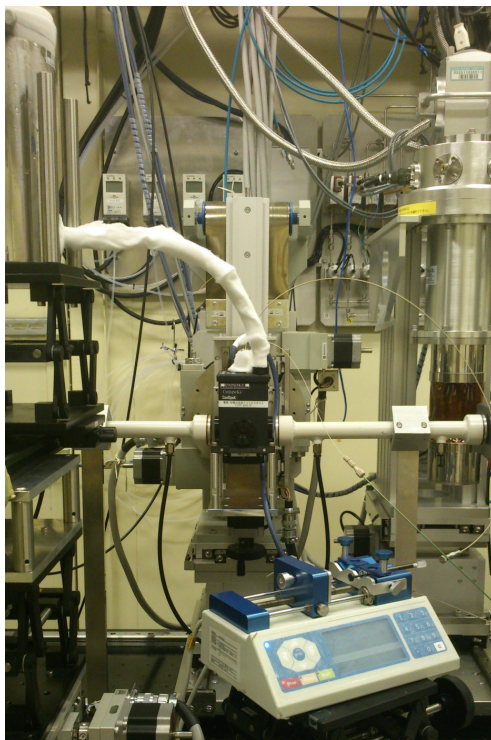


図 3. BL14B2 の光学系中に設置した低温溶液 XAFS 測定システム

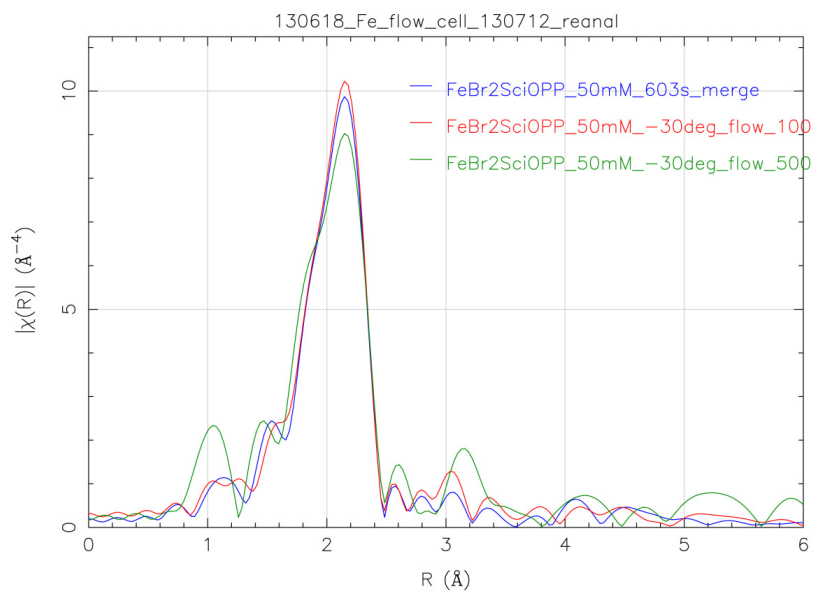


図 4. 静止状態，流速 100 および 500 $\mu\text{L/h}$ における $\text{FeBr}_2\text{SciOPP}$ THF 溶液の EXAFS スペクト

参考文献：

- [1] (a) Hatakeyama, T. et al., *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).