

放射光 X 線吸収分光法を用いた
鉄触媒鈴木-宮浦カップリングにおける触媒活性種の溶液構造解析
Solution Structure Analysis of Catalytic Intermediate of
Iron-catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Reaction
with Synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy

磯崎 勝弘^a, 仲嶋 翔^{a,b}, 中川 尚久^a, 吉田 亮太^{a,b}, 青木 雄真^{a,b},
石橋 幸典^{a,b}, 本間 徹生^c, 高垣 昌史^c, 平山 明香^c, 砂田 雄祐^d,
永島 英夫^d, 畠山 琢次^a, 高谷 光^a, 中村 正治^a

Katsuhiro Isozaki^a, Sho Nakajima^{a,b}, Naohisa Nakagawa^a, Ryota Yoshida^{a,b}, Yuma Aoki^{a,b},
Kosuke Ishibashi^{a,b}, Tetsuo Honma^c, Masafumi Takagaki^c, Sayaka Hirayama^c, Yusuke Sunada^d,
Hideo Nagashima^d, Takuji Hatakeyama^a, Hikaru Takaya^a, 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 京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻, ^c JASRI, ^d 九州大学先端物質化学研究所

^a International Center for Elements Science, Institute for Chemical Research, Kyoto University,

^b Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,

^c JASRI, ^d Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

高い置換基を有するビスホスフィン SciOPP (Spin-control-intended *o*-Phenylenediphosphine) を配位子とした鉄錯体 FeX₂(SciOPP) (**1**: X=Cl, **2**: X=Br) は、鈴木-宮浦カップリングを始めとする種々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ことが明らかとなっている。本課題では、SciOPP 鉄錯体を触媒前駆体としたクロスカップリング反応における触媒活性種の溶液構造解析を目的として各種反応溶液の XAFS 測定を行った。

キーワード： 鉄錯体, クロスカップリング反応, 均一系触媒, XAFS, 放射光

背景と研究目的：

クロスカップリング反応は液晶や有機 EL 材料, 医薬品の合成に幅広く利用されている工業化学プロセスにおける要となる基盤化学技術の一つである。従来法では、パラジウムやニッケルが触媒として用いられてきたが、これらの金属種は地殻埋蔵量が少ないレアメタルであり、かつ地域遍在性が高いため、安定的な供給が担保できない。また、環境負荷および生体毒性の高さから、製品段階における高い金属残渣基準をクリアしなければならない。これらの問題点を解決することを目的として、我々の研究グループでは地殻埋蔵量が遷移金属の中でも高く、生体毒性の低い普遍金属元素である鉄を触媒として用いるクロスカップリング反応の開発に取り組んできた。その結果、我々と東ソー・ファインケムは鉄触媒と有機マグネシウム試薬を用いるクロスカップリング反応の開発に成功した。さらに、京大グループでは実用鉄触媒の原料となる新規なフェニレン架橋ビスホスフィン配位子 SciOPP を開発し、製品化に成功している[1]。図 1 に示すような SciOPP 配位子を有するクロスカップリング触媒 FeCl₂(SciOPP) **1** が、従来のパラジウム触媒では困難なハロゲン化アルキルを用いた種々のクロスカップリング反応に対して効率の良い触媒とし

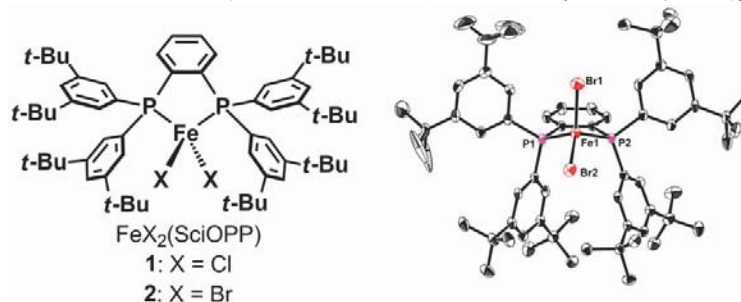


図 1. 鉄クロスカップリング触媒の分子構造と FeBr₂(SciOPP) **2** の結晶構造

て機能することをこれまでに報告してきたが[2-4], その反応機構は未だ明らかにはなっていない。有機金属触媒分野における反応機構解析には NMR 分析による反応中間体の構造解析が一般的だが, 第一遷移金属錯体全般は常磁性を示すことが多いため, NMR スペクトルから構造解析に必要な情報を十分に得られないことが研究分野全体の発展を妨げている。我々は計算科学に立脚した反応機構解析に基づいてクロスカップリング反応に適した鉄触媒の開発に成功しているが, より高活性な鉄触媒の開発のためには反応機構の実験的な解明が必要不可欠である。そこで, 本研究では, 鉄触媒クロスカップリングの反応機構の解明を目的として, 放射光 X 線吸収分光法 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) を用いた反応溶液中の鉄触媒中間体の構造解析に取り組んだ。

実験:

本提案課題では, 鉄クロスカップリング反応溶液の XAFS 測定を行い, 鉄錯体と有機マグネシウム反応剤から生成する触媒中間体の同定と構造解析を目的として研究を行った。これまでの課題 (2013A1595, 2013B1737)[3]により, 塩素配位子を有する鉄錯体 **1** を用いた場合, 反応系中において有機マグネシウム反応剤および臭化アルキルに由来する臭素と塩素配位子が混在するためスペクトルが複雑化し, 解析が困難であることが明らかとなっているため, 本課題では臭素配位子を有する鉄錯体 **2** を用いて実験を行った。また, すでに立体的に嵩高いメシチル基を導入することで, 想定される鉄触媒中間体であるアリール鉄 **3** およびジアリール鉄錯体 **4** の単離および単結晶構造解析に成功しているため, 本課題においても反応機構解明のためにメシチルマグネシウム反応剤を用いて実験を行った。鉄錯体 **2** と有機マグネシウム反応剤の混合溶液, およびこれらの混合溶液とハロゲン化アルキルの混合溶液を Ar 雰囲気下で調製し, PTFE 窓材を有する専用のガラス製セルに封入することで測定サンプルは作製した。実験は BL14B2 ビームラインにおいて, 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。

結果および考察:

鉄錯体 **2** と 1 当量あるいは 2 当量の臭化メシチルマグネシウムとの反応により, 図 2 に示すような Fe K-edge の XANES スペクトルが得られた。基準試料である 0 価の鉄フォイル, +III 価の塩化鉄, および +II 価の鉄錯体 **2** と比較することで, いずれの反応中間体も鉄 +II 価を保持していることが確認された。鉄錯体 **2** と 1 当量の臭化メシチルマグネシウムとの反応で得られる反応溶液では, 7109 eV に 1s→3d 遷移に帰属される pre-edge ピークが観測されることから, 前駆体からの正四面体構造を保持した中間体が生成していると考えられる。また, 鉄錯体 **2** と 2 当量の臭化メシチルマグネシウムとの反応で得られる反応溶液では, 7109 eV に 1s→3d 遷移と思われる

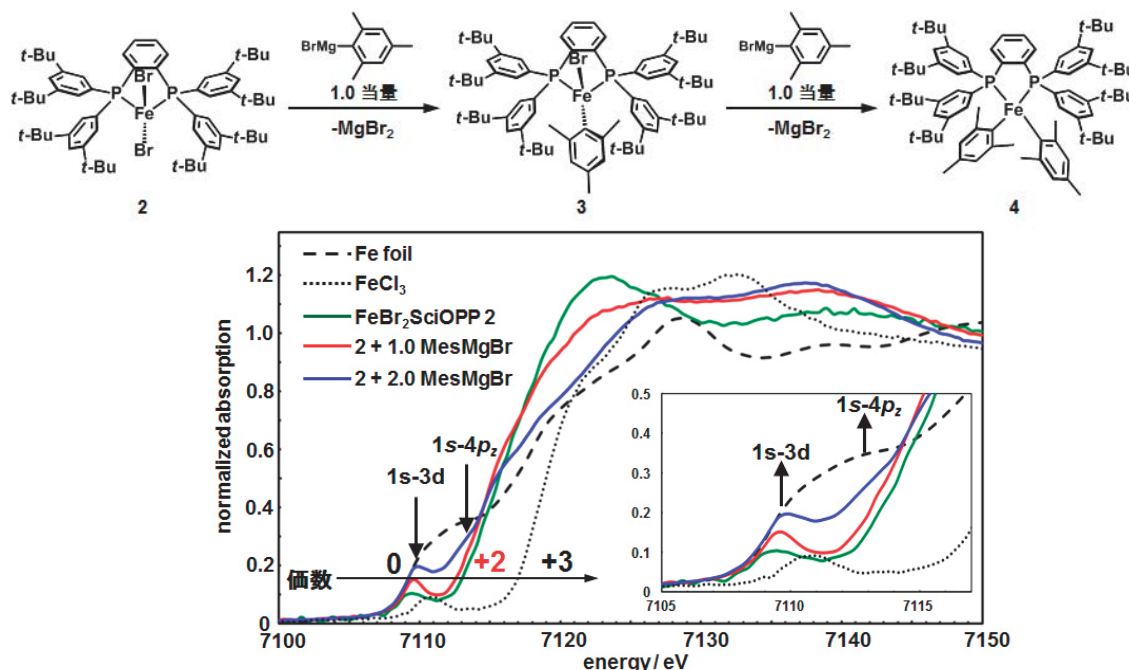


図 2. FeBr₂(SciOPP) **2** と MesMgBr との量論反応 THF 溶液の XANES スペクトル

pre-edge ピークが観測されるだけでなく、7113 eV 付近に pre-edge ピークと思われる肩ピークが観測された。このピークは、以前の課題 (2012A1595) において臭化フェニルマグネシウムとの反応において観測された pre-edge ピークとよく一致することから、平面四角形構造の Ni 錯体等においてしばしば観測される $1s \rightarrow 4p_z$ 遷移に由来するものと考えられる。別途合成・単離した FeBrMes(SciOPP) **3** および FeMes₂(SciOPP) **4** の BN ペレット、THF 溶液の Fe k-edge の XANES スペクトルがこれらの反応溶液の XANES スペクトルと一致したことから、反応系中において想定しているハロアリアル鉄中間体 **3** およびジアリアル鉄中間体 **4** が生成していることが強く示唆された。さらに、単結晶 X 線構造解析により得られた鉄中間体 **3** および **4** の座標を用いて、当量反応溶液の EXAFS スペクトルの FEFF フィッティングを行った結果、図 3 に示すように非常に高い精度で一致を示したことから、反応溶液中においても単結晶構造解析の結果と同様に、正四面体構造を有するハロアリアル鉄中間体 **3** および平面四角形構造を有するジアリアル鉄中間体 **4** が生成していることが明らかとなった。

ジアリアル鉄中間体 **4** と 3 当量の臭化デシルとのクロスカップリング反応溶液の XAFS 測定を行った結果、XANES スペクトルおよび EXAFS スペクトルから定量的にハロアリアル鉄中間体 **3** が生成することが明らかとなった。一方で、ハロアリアル鉄中間体 **3** と 3 当量の臭化デシルとの反応溶液では、全くスペクトルに変化は見られなかった。これらの結果から、鉄触媒クロスカップリング反応において、ジアリアル鉄中間体が活性な反応中間体であることが明らかとなった。

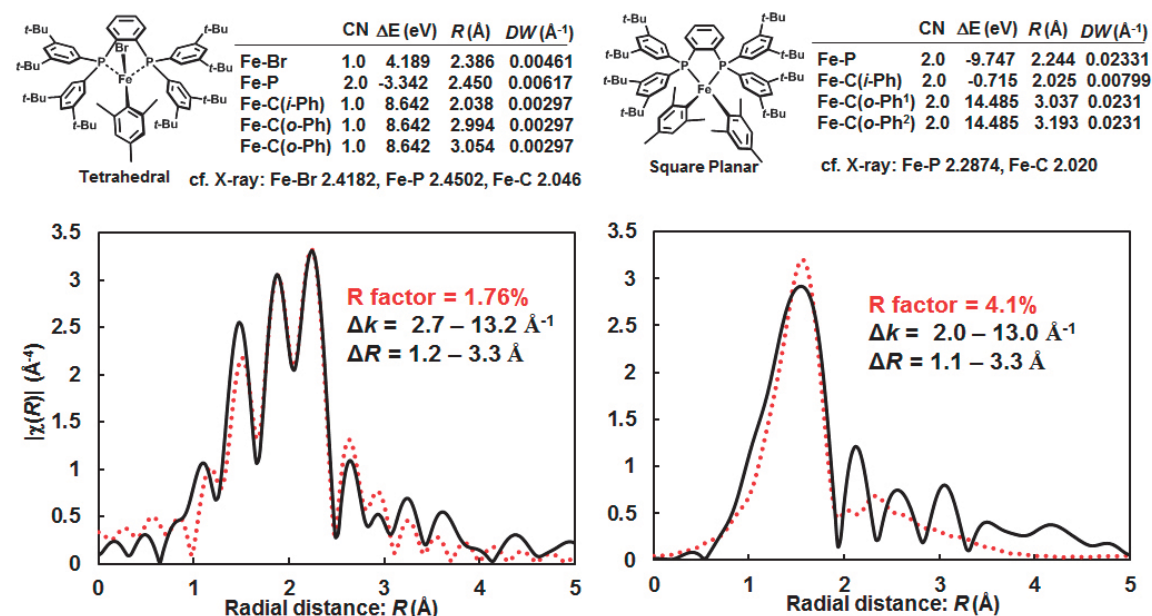


図 3. FeBrMes(SciOPP)および FeMes₂(SciOPP)中間体の EXAFS スペクトルと FEFF フィッティング

参考文献:

- [1] T. Hatakeyama et al., *Chem. Lett.*, **40**, 1030, (2011).
- [2] T. Hashimoto, T. Hatakeyama, M. Nakamura, *J. Org. Chem.*, **77**, 1168, (2012).
- [3] T. Hatakeyama et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10973, (2011).
- [4] T. Hatakeyama et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10674, (2010).