

溶液 XAFS による鉄触媒種の構造解析と作用機序の解明 Solution-Phase in situ XAFS Analysis of Iron Complex Catalysts

高谷 光^a, 社納 貴文^a, 縣 亮介^a, 本間 徹生^b, 原 賢二^c, 山田 陽一^d, 佐藤 太久真^d,
中谷 直輝^e, 畑田 圭介^f, 中村 正治^a

Hikaru Takaya^a, Takafumi Shano^a, Ryosuke Agata^a, Tetsuo Honma^b, Kenji Hara^c, Yoichi Yamada^d,
Takuma Satoh^d, Naoki Nakatani^e, Keisuke Hatada^f, Masaharu Nakamura^a

^a京都大学, ^bJASRI, ^c東京工科大学, ^d理化学研究所, ^e首都大学東京, ^f富山大学
^aKyoto University, ^bJASRI, ^cTokyo University of Technology, ^dRIKEN, ^eTokyo Metropolitan University,
^fToyama University

NMR を用いた構造解析が困難な、常磁性鉄錯体触媒を用いる酸化反応およびカップリング反応の反応機構解明を目的として、BL14B2 において鉄触媒反応の in situ XAFS 測定を行った。空気中の酸素および水分に不安定な鉄触媒中間体分析のために、気密性が高く不活性ガス存在下 (Ar) で測定を行える溶液 XAFS セルを開発し、これを用いて Fe K 吸収端の XAFS 測定に基づく酸化反応のその場観察に成功した。

キーワード： 鉄触媒, 酸化反応, その場観察, in situ XAFS

背景と研究目的：

地殻含有量が高い生元素金属の利用は、元素戦略における重要命題の一つである。特に資源性、環境調和性に優れた鉄を用いる高活性触媒の開発や、従来型の貴金属触媒の置換・代替が喫緊の課題となっている[1]。しかしながら、一般的に鉄錯体は常磁性を示し、従来までの NMR を用いた構造解析や機構研究が難しい。申請者らは鉄触媒研究における分析手法としての溶液 XAFS の優位性に着目し、XAFS を基盤とする Fe 触媒、Fe ナノ粒子、Fe 固定化触媒研究を SPring-8, 九大先導研, 北大触媒研と共同で進めてきた[2-5]。申請者らは、本間・高垣らとの共同研究で開発した有機溶剤耐性の高く、送液速度・温度の外部制御が可能な溶液セルシステムは汎用性が高く、これを活用することによって鉄クロスカップリング反応溶液中の各種触媒種の溶液構造解析に成功した[2]。また、申請者らは、DFT 等の量子化学計算と XAFS を融合的に用いることによって、任意性を極力排除して溶液中触媒種の構造決定を行えることを明らかにしている[2,3]。

本研究では、申請者らが開発した溶液 XAFS セルを用い、DFT-XAFS 融合的利用による高活性な鉄触媒種の反応溶液中での同定と構造解析を目的とした研究を行った。最近、我々は新奇な鉄アミド錯体が高活性な触媒として作用し、安価で環境に優しい過酸化水素存在下に、様々な有機基質やバイオマス資源の酸化変換が高效率に進行することを見出した(図1)[6]。高い NMR 等で

特願2018-039105「金属イミド錯体及びこれを用いた基質変換方法」



図1. 鉄アミド錯体を触媒として用いる有機分子の酸化変換反応

同定の難しい金属オキソ種や金属-酸素結合種の同定と構造解析を行う。本反応では、鉄触媒前駆体と過酸化水素との反応によって、酸化活性種が生成していると考えられるが、想定される活性種は Fe=O をはじめとして、Fe-OOH, Fe=OH, Fe-OO-Fe, Fe-O-Fe など多岐にわたり、酸化数も II-V まで幅広い価数を取り得る。そこで、提案課題では、まず酸化活性種の酸化数を明らかにすることを第一目的として XAFS 測定を行った。尚、本研究では、量子化学計算を専門とする中谷、

畑田らの協力を得て、配置間相互作用を考慮した CI 計算やフルポテンシャルの多重散乱計算などを利用した精密な XAFS スペクトルシミュレーションについても検討を進めた。

実験：

XAFS 測定は BL14B2 の標準的なセッティングを用い、測定対象元素は Fe で K 吸収端 (7.1 KeV, Si(111)使用) で透過法によって測定を行った。測定サンプルの調整と封入はグローブボックスを用いてアルゴン雰囲気化において行った。サンプル溶液として、まず鉄触媒および反応基質を酢酸エチルに溶解し、得られた溶液をグローブボックス内で DFC 社製造の溶液 XAFS セルに封入した。触媒濃度は、実際の触媒反応と同程度の濃度 (50 mM) とした。測定に際しては、サンプルの封入された XAFS セルを、特注の架台を取付けた XZ ステージに固定した後に、PEEK 配管を用いてシリジポンプと接続した。最後に、酸化剤である過酸化水素を触媒・基質溶液に 2-5 時間かけてゆっくりと滴下しつつ、Quick XAFS によって 5 min 毎に XAFS スペクトルを測定し、得られた時系列スペクトルから鉄触媒の酸化数や構造の分析を行った。尚、過酸化水素の送液制御は高垣博士の開発したプログラムを用いてハッチ外の制御 PC より設定と制御を行った。また、グローブボックスは BL14B2 側室に設置されたものを利用した。

結果および考察：

鉄触媒として $\text{Fe}(\text{TFSA})_2$ と反応基質となる 2-phenylethanol を酢酸エチルに溶解し、過酸化水素 10 等量を 4 時間かけて触媒・基質溶液に滴下した時の XANES の変化を図 2 に示した。この XANES 変化から明らかなように、反応初期で溶液中の過酸化水素濃度が上昇すると共に、7.12 keV のホワイトエッジのピーク強度が減少し、触媒量と同量の過酸化水素が加えられた時点 (35 min 後, FeTFSA2_PheOH_ox_H2O2_4h_add_rot_300s_007_Fe-K) で XNAES 吸収端が大きく高エネルギー側にシフトして、以降は過酸化水素滴下を終了するまで吸収端はほとんどシフトしない。このことから、過酸化水素の滴下によって前駆体 Fe^{II} から酸化数増加した Fe^{III} あるいは Fe^{IV} 種が生成した結論した

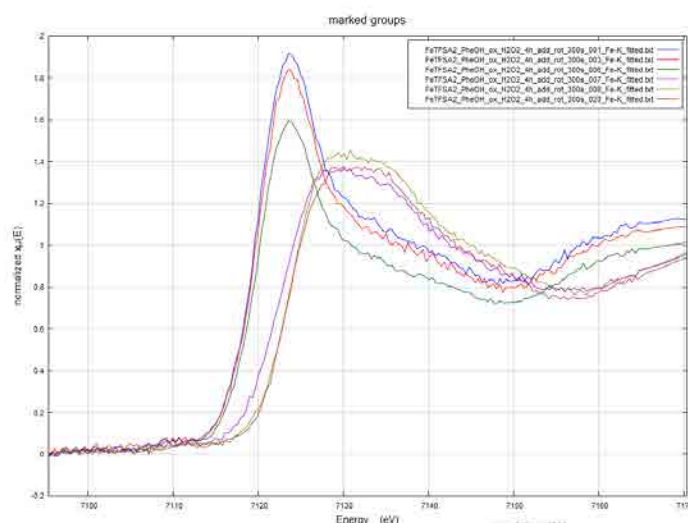


図 2. 鉄アミド錯体触媒を用いる酸化反応における XANES スペクトルの経時変化

今後の課題：

今回の測定では EXAFS スペクトル測定を行うことができなかった。今後の課題として、本実験から得られた過酸化水素の当量数を元に特定の活性種の生成ポイントで EXAFS 測定を行い、量子化学計算から得られた結果を用いてフィッティング計算を行いたい。

参考文献：

- [1] M. Nakamura, E. Nakamura, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3686 (2004)
- [2] H. Takaya, M. Nakamura, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **88**, 410 (2015)
- [3] R. Agata, T. Iwamoto, H. Takaya, M. Nakamura, et al., *Synthesis*, **47**, 1733 (2015),
- [4] A. K. Sharma, T. Iwamoto, M. Nakamura, K. Morokuma, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 16117 (2017).

- [5] Y. Aoki, H. Takaya, M. Nakamura, et al., *Heterocycles*, **90**, 893 (2015).
- [6] 高谷光, 中村正治, 社納貴文, 伊藤正人, “金属イミド錯体及びこれを用いた基質変換方法”, 特願2018-039105