

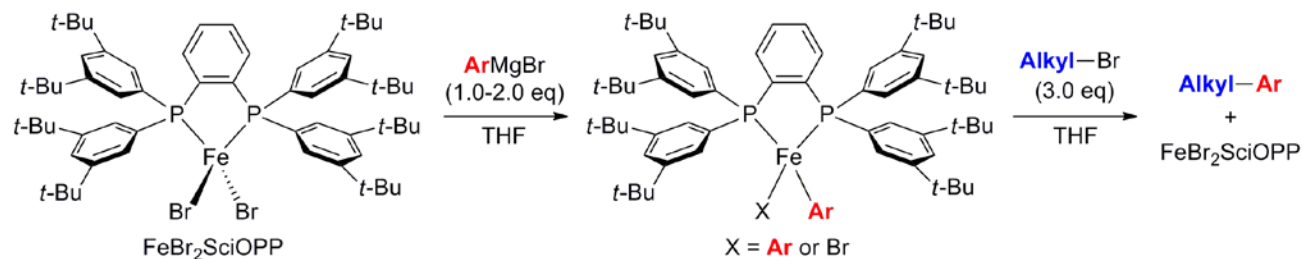
# 放射光 X 線吸収分光による 鉄クロスカップリング触媒活性種の溶液構造解析

高谷 光\*, 磯崎 勝弘, 仲嶋 翔, 中川 尚久, 畠山 琢次, 橋爪 大輔, 本間 徹生,  
高垣 昌史, 為則 雄祐, 安田 伸広, 砂田 裕輔, 永島 英夫, 中村 正治\*

京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター, 高輝度光科学研究センター,  
理化学研究所, 九州大学先導物質化学研究所

クロスカップリング反応は液晶や有機 EL 材料, 農薬医薬品の合成に幅広く利用され, 工業化学において要となっている有機合成反応の一つである。現在, 工業的に利用されるクロスカップリング反応ではパラジウム (Pd) やニッケル (Ni) が触媒として用いられているが, これらの金属種は地殻埋蔵量が極めて少ないレアメタルであり, かつ地域偏在性が高く, 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, 持続可能な社会の構築といった観点からは, 希少金属元素を地殻埋蔵量の大きな鉄 (Fe: 5.0%), マグネシウム (Mg: 2.1%), アルミニウム (Al: 8.1%) 等の普遍金属元素で置き換える「元素戦略」に則った新しいクロスカップリング技術の開発が急務となっている。

中村研究室では, 金属の中でも特に地殻埋蔵量の大きい普遍金属元素である鉄 (Fe) とマグネシウム (Mg) に着目した希少元素代替型有機合成化学反応の開拓に取り組み, Fe 触媒と有機 Mg 反応剤を用いるクロスカップリング反応の開発に成功している。<sup>1</sup> 本反応は従来の Ni や Pd 触媒では達成困難な選択性・反応性を示し, Fe 触媒の作用機序に対する学術的な視点に加えて, 工業的な観点からも実用化を目指した活発な研究が行われている。我々は Fe 触媒効率のさらなる向上を念頭に, 本反応における Fe 触媒活性種の同定と構造解析に注力した研究を進めてきた。その過程において, 放射光 X 線吸収分光測定によって溶液中の Fe 触媒の価数, 配位数, 構造, Mg 反応剤との相互作用等, 反応機構の詳細を明らかにすることに成功した。本講演では Fe 触媒を用いるクロスカップリング反応の詳細と, 放射光 X 線吸収分光によって明らかになりつつある触媒の作用機序について発表する。



- (a) Nakamura, M.; Matsuo, K.; Ito, S.; Nakamura E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686–3687. (b) Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y.; Okada, Y.; Itoh, T.; Hashimoto, T.; Kawamura, S.; Ogata, K.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1030–1032.