

鉄触媒クロスカップリング反応における触媒活性種の解析 Analysis on Catalytic Active Species for Iron-Catalyzed Cross-Coupling

畠山 琢次^a, 吉本 祐也^a, 高谷 光^a, 江口 久雄^b, 中村 正治^a
Takuji Hatakeyama^a, Yuya Yoshimoto^a, Hikaru Takaya^a, Hisao Eguchi^b, Masaharu Nakamura^a

^a京都大学化学研究所, ^b東ソー・ファインケム株式会社
^aInstitute for Chemical Research, Kyoto University ^bTOSOH FINECHEM. CO.

塩化鉄(II/III)-塩化リチウムを触媒としたエンインクロスカップリング反応に対し, 反応溶液のXAFS測定を行った。Fe k-edge XANESスペクトルのピークエッジ(1d-4p遷移)より, 触媒活性種は, “0価”あるいは“+1価”であることが示唆された。1s-3dブリエッジには明確な吸収がないことから, 鉄中心の配位環境に関してはテトラヘドラル(T_d)構造ではないことも示唆された。これまでのXAFS測定により同定されたビアリールカップリング, アルキル-アリールカップリングでは“+2価”的活性種が示唆されており, 大きく異なる結果が得られたといえる。今後, 鉄触媒の特異な反応性を精密制御する方法を開発する上で重要な指針となる。

キーワード: 鉄族金属触媒、クロスカップリング反応、XANES

背景と研究目的:

クロスカップリング反応は液晶, 有機EL, 医薬・農薬合成等の有用化学物質生産のための基盤技術である。現在, 工業触媒としてパラジウム(Pd)やニッケル(Ni)などの希少金属元素(レアメタル)が用いられているが, これらは限られた資源であるだけでなく, 地域偏在性が高いいため, 将来的な安定供給の維持が懸念されている。このような背景の下, 我々は地殻存在量の大きな鉄触媒を用い, これらの希少金属触媒を代替し, さらにはこれらを凌駕する触媒の開発を行い, 塩化鉄-ジアミン配位子(TMEDA)^[1], 塩化鉄-ジホスфин配位子(TMS-SciOPP)^[2], フッ化鉄-カルベン配位子(SIPr)^[3], 鉄アセチルアセトナート-ジホスфин配位子(Xantphos)などの新規鉄触媒系を見出してきた。本触媒系は, 従来のPd, Ni触媒よりも高活性であり, これまで利用が遅れて来た不活性な塩化アルキルや塩化アリールを反応基質とすることから, チッソおよび東ソーから特許出願され, 後者ではパイロットプラントが稼働している。今回の測定では, 新たに見出した塩化鉄(II/III)-塩化リチウムによるエンインクロスカップリング反応^[4]の, in situ XAFS測定によるFe触媒活性種の同定を行った(図1)。

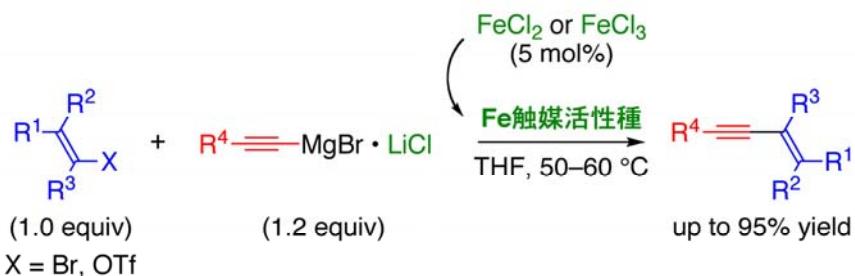


図1. 塩化鉄(II/III)-塩化リチウム触媒によるエンインクロスカップリング反応

実験:

テフロン窓付セルを用い, 塩化鉄(II)あるいは塩化鉄(III)を触媒として用いた反応溶液のin situ XAFS測定を行った。

結果および考察:

各々の触媒を含む反応溶液のFe k-edge XANESスペクトルを標準試料データと共に図2に示し

た. 何れの反応溶液の XANES スペクトルにおいても, ピークエッジ (1d-4p 遷移) が 7105eV にあり 7110eV から急激なピークの立ち上がりがある. このことは, 活性種として “0 値” と “+2 値” が混在していることを示唆し, 0-2 値の触媒サイクルが示唆される. また, 1s-3d プリエッジには明確な吸収がないことから, 鉄中心の配位環境に関してはテトラヘドラル (T_d) 構造ではないことも示唆された. これまで XAFS 測定を行ったビアリールカップリング, アルキル-アリールカップリングでは “+2 値” を活性種とする 2-4 値ないしは 2-3 値の触媒サイクルで反応が進行することが示唆されていることから, 求核剤および求電子剤によって異なる触媒サイクルを経由するという有用な知見が得られた.

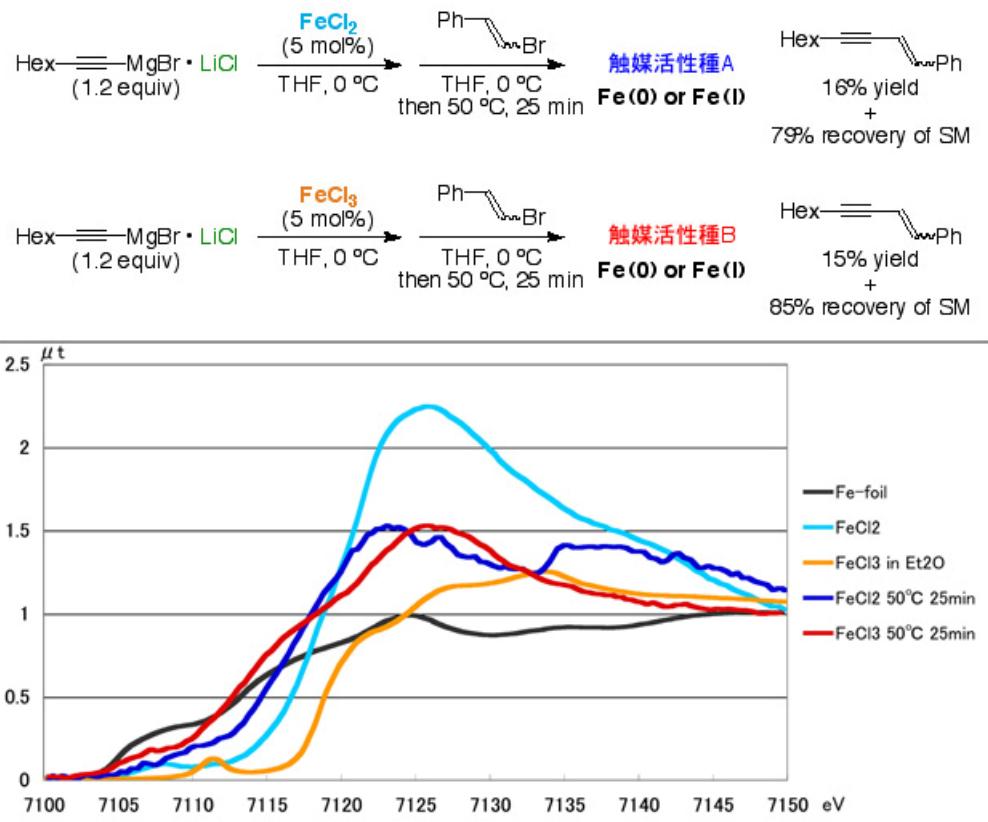


図 2. 触媒活性種 A および B の XANES スペクトル

今後の課題 :

今後は, 得られた知見を基に高活性有機鉄錯体の合成とそれを用いた機能性有機材料の大規模な生産プラントの立ち上げに着手する. 同時に, 理論化学的解析と比較することでこれまで全く明らかとなっていない鉄触媒クロスカップリング反応の反応機構を明らかしていく予定である.

参考文献 :

- [1] (a) Nakamura, M.; Matsuo, K.; Ito, S.; Nakamura E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686-3687. (b) Nakamura, M.; Ito, S.; Matsuo, K.; Nakamura, E. *Synlett* **2005**, 1794-1798. (c) Ito, S.; Fujiwara, Y.; Nakamura E.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4306-4309. (d) Hatakeyama, T.; Nakagawa, N.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4496-4499.
- [2] (a) Hatakeyama, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Takaya, H.; Ito, S.; Nakamura, E.; Nakamura, M. *Chem. Comm.* **2009**, 1216-1218. (b) Nakamura, M.; Ito, S.; Fujita, A. 特願 2007-49731. (c) Nakamura, M.; Hatakeyama, T.; Fujiwara, Y. *PCT Int. Appl.* WO2010001640.
- [3] (a) Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9844-9845. (b) Hatakeyama, T.; Nakamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11949-11963. (c) Nakamura, M.; Hatakeyama, T. *PCT Int. Appl.* WO 2008111414. (d) Nakamura, M.; Hatakeyama, T.; Eguchi, H.; Yano, H. *PCT Int. Appl.* WO 2009008447.
- [4] Hatakeyama, T.; Yoshimoto, Y.; Gabriel, T.; Nakamura, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5341-5344.