

## 溶液 XAFS による鉄触媒種の同定・構造解析作に基づく反応機構研究 Solution-Phase XAS-based Mechanistic Study on Homogeneous Iron Catalysis

高谷 光<sup>a</sup>, 山田 泰之<sup>b</sup>, 北河 康隆<sup>c</sup>, 本間 徹生<sup>d</sup>, 社納 貴文<sup>a</sup>, 中谷 直輝<sup>e</sup>,  
田中 健太郎<sup>b</sup>, 中村 正治<sup>a</sup>

Hikaru Takaya<sup>a</sup>, Yasuyuki Yamada<sup>b</sup>, Yasutaka Kitagawa<sup>c</sup>, Tetsuo Honma<sup>d</sup>, Takafumi Shano<sup>a</sup>,  
Naoki Nakatani<sup>e</sup>, Kentaro Tanaka<sup>b</sup>, Masaharu Nakamura<sup>a</sup>

<sup>a</sup>京都大学, <sup>b</sup>名古屋大学, <sup>c</sup>大阪大学, <sup>d</sup>JASRI, <sup>e</sup>首都大学東京

<sup>a</sup>Kyoto University, <sup>b</sup>Nagoya University, <sup>c</sup>Osaka University, <sup>d</sup>JASRI, <sup>e</sup>Tokyo Metropolitan 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 において鉄触媒活性種の XAFS による構造解析を行った。反応溶液中に溶解した鉄触媒種、単結晶 X 線構造解析が困難な柔軟構造を有する鉄錯体触媒、固体担体に吸着安定化させた鉄オキソ種活性種等の XAFS 測定を行い、DFT-EXAFS によって構造解析を行った。

**キーワード：** 鉄触媒, 酸化反応, クロスカップリング, DFT-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・高選択的な触媒の開発や、従来型の貴金属触媒の鉄触媒による置換・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。著者らは鉄触媒研究における分析手法としての 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[2-6]。これまでに著者らは、本間・高垣らとの共同研究を行い、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 XAFS 用セルを開発し、これを用い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、本研究の過程において、著者らは量子化学計算 (DFT) と XAFS を融合的に用いることによって、任意性を最小限と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た[2,3]。本課題では、名古屋大学の山田、田中らによって開発され、エタンの酸化反応に高い活性を示す、N (ニトリド) 架橋型鉄ポルフィリン二量体  $1^{5+} \cdot 5Cl^{-}$  の構造解析を行った。本錯体は過酸化水素と反応して、高活性な鉄オキソ種を生成すると考えられているが、二つのポルフィリンノイドを連結した柔軟なリンカー構造のために分子構造が一定せず、単結晶 X 線構造解析に必要な良好な結晶を得ることが困難であるため、機構研究に必須の精密分子構造の決定が急務となっていた[7]。そこで、本課題では DFT-XAFS による  $1^{5+} \cdot 5Cl^{-}$  の分子構造決定を目的とした研究を行った。

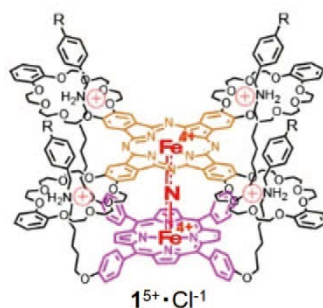


図 1. ニトリド架橋型鉄ポルフィリン二量体  $1^{5+} \cdot 5Cl^{-}$

**実験：**XAFS 測定は BL14B2 のクライオユニットを用いて 8 K の低温・真空下で行った。測定対象元素は Fe (K 吸収端 (7.1 KeV, Si(111)使用) であり、透過法によって測定を行った。測定サンプルはニトリド架橋鉄ポルフィリノイド二量体  $1^{5+} \cdot 5Cl^-$  については、適当な濃度で BN に希釈した後ペレットを作成して測定に用いた。反応溶液サンプルについては、適当な反応溶媒に触媒 ( $1^{5+} \cdot 5Cl^-$ )、酸化剤、基質を含む溶液を調製し、これをシリカゲルマトリックスに吸着させた後に錠剤成型機でペレットを作成して測定に用いた。DFT-XAFS 解析のためのモデル構造の算出は北河 (阪大) が行った。Gaussian プログラムを用いて、単結晶が得られている N 架橋ポルフィリン二量体構造を参考に構築した初期構造から、ONIOM 条件下 (RwB97XD/6-31Gd:RPM6) で最適化を行い、得られた安定構造の原子座標を抽出して FEFF 計算を行った。

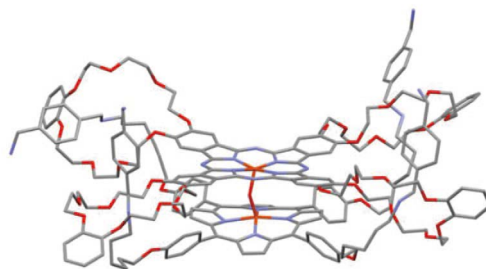
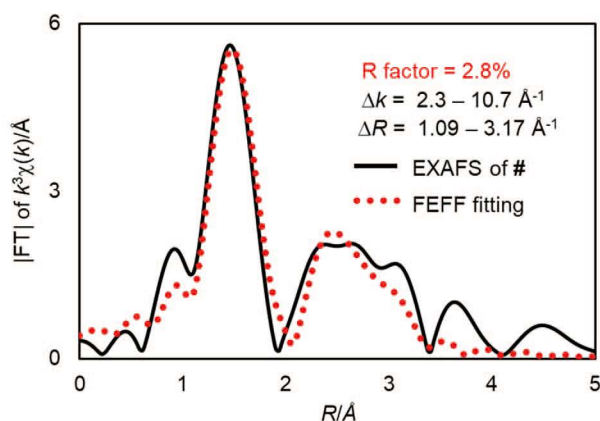


図 2.  $1^{5+} \cdot 5Cl^-$  の DFT 最適化構造

**結果および考察：**上記測定の結果えられた XANES スペクトルと  $Fe^{2+}$  および  $Fe^{3+}$  の標準サンプルの XANES スペクトルとの比較から、 $1^{5+} \cdot 5Cl^-$  のそれぞれの Fe 中心の酸化状態は  $Fe^{2+}$  および  $Fe^{3+}$  の混合状態の平均値である  $Fe^{2.5+}$  であり、全体として 5 価状態であることが確認された。また、DFT 計算から得られた原子座標を用いて、 $1^{5+} \cdot 5Cl^-$  錯体の EXAFS スペクトルの FEFF フィッティングを行ったところ、下図に示す様に良好なフィッティング結果を示し (R: 2.8%), Fe-N=Fe 近傍の局所分子構造が DFT 計算によって得られた構造とほぼ一致することが確認された。この結果は、DFT-EXAFS 方が、従来までの単結晶 X 線回折による構造解析が困難な、柔軟な分子構造を有する Fe を含む分子触媒の構造決定に適していることを示すものである。



Ab-Sc	CN	$S_0^2$	DW( $\text{\AA}^{-1}$ )	$\Delta E(\text{eV})$	R( $\text{\AA}$ )
Fe-N <sub>nitrido</sub>	1	1.0	0.01014	-1.873	1.72587
Fe-N <sub>por</sub>	2	1.0	0.00496	-1.873	1.91039
Fe-N <sub>por</sub>	2	1.0	0.00496	-1.873	1.95089
Fe-C <sub>por</sub>	2	1.0	0.00848	-1.873	2.90849
Fe-C <sub>por</sub>	3	1.0	0.00848	-1.873	2.95059
Fe-C <sub>por</sub>	2	1.0	0.00848	-1.873	2.98319
Fe-N <sub>por</sub> -C <sub>por</sub>	4	1.0	0.00848	-1.919	3.09649
Fe-Fe	1	1.0	0.01014	-1.919	3.27877
Fe-N <sub>nitrido</sub> -Fe	2	1.0	0.01014	-1.919	3.27917
Fe-N <sub>nitrido</sub> -Fe-N <sub>nitrido</sub>	1	1.0	0.01014	-1.919	3.27957
Fe-N <sub>por</sub> -C <sub>por</sub>	8	1.0	0.00848	-1.919	3.13149

図 3.  $1^{5+} \cdot 5Cl^-$  の EXAFS スペクトルの DFT-FEFF フィッティング構造解析

**今後の課題：**今回の測定では Fe-N=Fe=O 等のオキソ種の同定や構造決定を行うことができなかった。今後の課題として、調整したサンプルペレットに酸化剤である過酸化水素を滴下しつつ、QXAFS を行う等の測定上の工夫を行い、本触媒系における酸化反応機構の解明に取り組みたい。

#### 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
- [7] Mihara, N.; Yamada, Y.; Takaya, H.; Kitagawa, Y.; Igawa, K.; Tomooka, K.; Fujii, H.; Tanaka, K. *Chem. Eur. J. in press.*