

## X線吸収分光で観る溶液中触媒種の分子構造

(京大化研<sup>1</sup>・九大先導研<sup>2</sup>・JASRI<sup>3</sup>・CREST<sup>4</sup>) 高谷光<sup>1</sup>・仲嶋翔<sup>1</sup>・岩本貴寛<sup>1,4</sup>・磯崎勝弘<sup>1</sup>・砂田祐輔<sup>2</sup>・高垣昌史<sup>3</sup>・本間徹生<sup>3</sup>・永島英夫<sup>2,4</sup>・中村正治<sup>1</sup>

元素戦略に適した鉄を触媒とする鉄クロスカップリング反応は、従来型のパラジウムやニッケル触媒では達成できない優れた反応特性を示す。これらの発見が、2000年前後に中村<sup>1</sup>, Cahiez, Fürstner, 林, Bedfordらによって報告されると、従来までの貴金属触媒を、鉄やコバルト、銅等の資源性に優れた普遍金属へ置換しようとする研究が活発に行われるようになった。ここで、改めて問題となったのが、3d金属錯体の多くが常磁性を示し、従来までの溶液NMRを主体とした機構研究が困難なことである。一方で、XAFSは磁性に影響されずに、常磁性錯体中心金属の酸化数や分子構造の決定が可能となる。そこで我々は、水や酸素に不安定な錯体触媒を含む反応溶液のXAFS測定を行うために独自のセルを開発し、これを用いて溶液XAFSによる鉄クロスカップリング反応の触媒中間体の同定、構造解析に基づく反応機構研究を行った<sup>2</sup>。

FeBr<sub>2</sub>(SciOPP)錯体は、マグネシウム反応剤とハロゲン化アルキルのクロスカップリング反応に高い触媒活性を示す<sup>2,3</sup>。触媒開始種となるFeBr<sub>2</sub>(SciOPP)錯体にマグネシウム反応剤MesMgBrを1.0, 2.0当量加えた反応溶液のXAFS測定を行った。本反応では、図1示す様にFeに結合したBrが段階的にMes基に置換したFeBrMes(SciOPP) **1** および FeMes<sub>2</sub>(SciOPP) **2** 種が生成していると想定された。得られた

XANES スペクトルからいずれの当量反応溶液においても鉄中心の酸化数がIIを保持していることが示され、また7109 eV および7112 eVに観察されたpre-edgeピークから、想定された触媒中間体種**1**および**2**が、それぞれ四面体および平面四角型構造であると同定された。そこで、想定中間体**1**

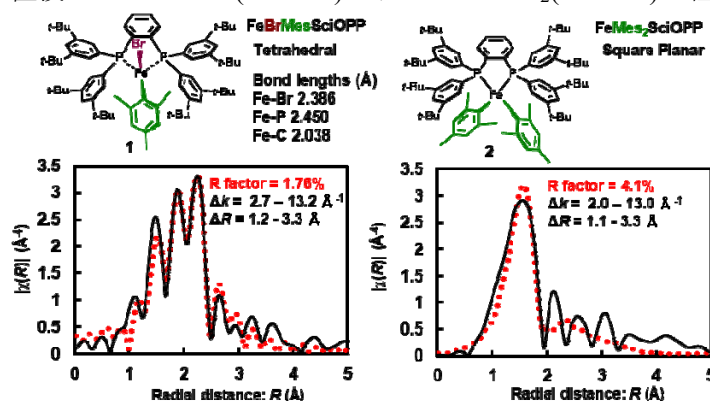


図1. 溶液 XAFS による鉄触媒中間体の構造解析

および**2**について、DFT計算(UB3LYP/6-31G\*\*)を行い、得られた安定構造の原子座標からFEFFプログラムを用いて算出した理論EXAFSスペクトルを用いて、実測スペクトルに対してフィッティング解析を行ったところ高い一致度を示した。尚、この結果は別途単離精製した中間体**1**および**2**の単結晶X線構造座標を用いるEXAFS解析によって裏付けられた。また、本研究では、XAFSを用いて中間体**2**と基質となる1-ブロモデカンとのクロスカップリング反応を直接観察し、反応進行に伴う中間体**1**および触媒開始種FeBr<sub>2</sub>(SciOPP)の再生を確認した。

最近になって、DFT計算とEXAFS解析の組合せが、均一系触媒反応の機構解明や単結晶X線構造解析が困難な不安定な酵素の活性点の構造解析に対して極めて有効な手法となる例が多く報告されるようになってきた。本発表では、これらの現状についても紹介したい。

### 参考文献

- 1) M. Nakamura, E. Nakamura, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686.
- 2) H. Takaya, M. Nakamura, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 410.
- 3) T. Hatakeyama, M. Nakamura, et al. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1030.