

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 価” と “+2 価” が混在していることを示唆し, 0-2 価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アルカップリング, アルキル-アリアルカップリングでは “+2 価” を活性種とする 2-4 価ないしは 2-3 価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.

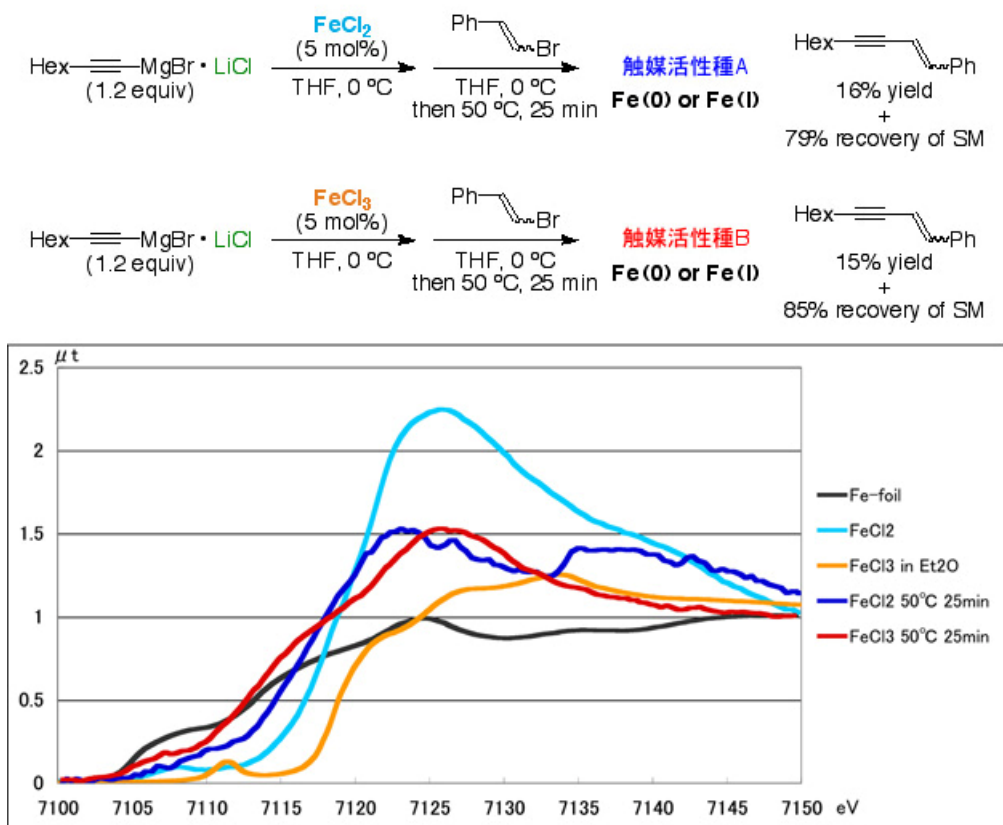


図 2. 触媒活性種 A および B の XANES スペクトル

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と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.