

クロスカップリング反応のためのベースメタル触媒開発：巨大有機基を有する難結晶性鉄錯体の粉末 X 線構造解析

Powder X-Ray Structure Analysis of Base Metal Catalysts bearing Extremely Bulky Ligand

高谷 光^{a,b}, 伊藤 拓馬^a, 尾形 和樹^a, 橋本 士雄磨^a, 畠山 琢次^a, 江口 久雄^c, 中村 正治^a
 Hikaru Takaya^{a,b}, Takuma Itoh^a, Kazuki Ogata^a, Siguma Hashimoto^a, Takuji Hatakeyama^a, Hisao Eguchi^c,
 Masaharu Nakamura^a,

^a 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター, ^bJST さきがけ, ^cJST 東ソーファインケム
^aKyoto University, ^bJST PRESTO, ^cTOSOH Finechem

我々の研究グループで開発した巨大有機基を有する鉄錯体触媒はクロスカップリング反応において工業レベルの活性を示す。これらの触媒は配位子上の巨大有機基の影響によって有機溶媒への溶解度が極端に高いため単結晶 X 線構造解析に十分なサイズ・安定性の単結晶を得ることが極めて困難である。そこで、本課題では BL19B2 において粉末 X 線結晶解析を行い、これら巨大有機基を有する鉄錯体触媒の分子構造を明らかにすることに成功した。

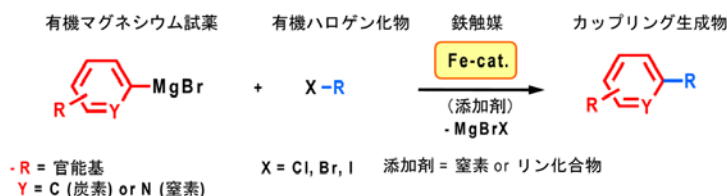
キーワード：粉末 X 線結晶解析, 鉄錯体, クロスカップリング, 巨大有機基

背景と研究目的：

クロスカップリング反応は液晶, 有機 EL および医薬・農薬合成等に広く用いられる合成反応であり, 有用化学物質生産のための基盤技術として位置付けられている。現在, 工業的に利用されるクロスカップリング反応では希少金属元素であるパラジウム (Pd) やニッケル (Ni) が用いられているが, これらのレアメタルは生産量の極めて少ない限られた資源であるだけでなく, 地域偏在性が高く, 事故・天災, 労働争議, 国家・企業戦略等によって容易に供給障害が発生する。従って, 日本国民の社会生活や経済活動の安定, 持続可能な社会の実現といった観点からは, 希少金属元素を地殻存在量 (クラーク数) 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%) 等のより普遍的な金属元素で置き換える「元素戦略」に乗っ取った新しい触媒技術の開発が急務となっている。

我々と東ソー (株) の研究グループは普遍金属元素である鉄 (Fe) とマグネシウム (Mg) を用

中村グループによって開発された Fe 触媒カップリング反応



Fe 触媒カップリング反応によって製造される有機材料分子

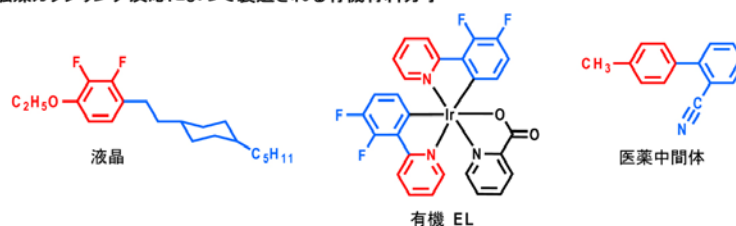


Fig. 1 鉄触媒によるクロスカップリング反応

いた希少元素代替手法の開拓に取り組み、Fe 触媒と有機 Mg 試薬を用いる新形式のカップリング反応の開発に成功している (Fig 1) [1]. 本研究の過程において最近、巨大有機基を有する鉄錯体触媒がクロスカップリング反応において工業レベルの活性を示すことを見出した (Fig.2). しかし、これらの触媒は配位子上の巨大有機基の影響によって有機溶媒への溶解度が極端に高いため単結晶 X 線構造解析に十分なサイズ・安定性の単結晶を得ることが困難である. そこで、巨大有機基を有する鉄錯体の分子構造を明らかにする目的で BL19B2 において粉末 X 線結晶構造解析を行った.

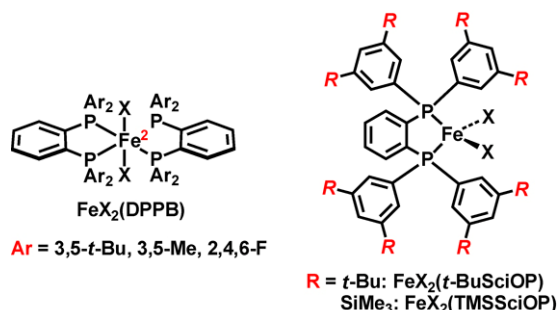


Fig. 2 巨大有機基を有する鉄触媒

実験：

巨大有機基を有する鉄錯体触媒の各種有機溶媒溶液を -35°C に冷却することによって得られた粉末状結晶 (10 mg) を Ar ガスを満たしたグローブボックス中にて直径 0.3 mm のガラスキャピラリー (リンデマンガラス) に詰め、その後ガラスを切断し、開口部をエポキシ樹脂で封管することによってサンプルを調製した。実験装置としては BL19B2 に付設の大型デバイセラーカメラ・IP を使用した汎用粉末回折データ測定システムを使用し、入射 X 線用コリメーターは、 $L=310\text{mm}$; $(X, Y)=(0.3\text{ mm} \times 3.0\text{ mm})$ を使用する。今回の実験では BL19B2 にて新しく開発された全自動試料交換・粉末回折測定システム Juke Box を用いて測定を行った。測定条件は波長 1.3 Å, 測定温度 100K, 露光時間は 600 秒とした。得られた回折スペクトルは Cambridge Crystallographic Data Centre の粉末 X 線結晶解析用パッケージプログラム DASH を用いて格子定数の決定と焼き鈍し法 (SA 法, Simulated Annealing) によって結晶格子内における分子配向と分子構造 (二面角, 結合角および結合長) の最適化を行うことにより、分子構造を決定した。尚, SA 法に用いた初期構造は Gaussian03 を用いた量子力学計算 (B3LYP*/LanL2DZ) によって求め SYBL mol2 形式の分子座標で DASH プログラムに読み込んだ。

結果および考察：

DASH を用いた解析によって得られた結果を、Reitan-FP を用いて Rietvelt 精密化することによって Fig.3 に示す解析結果を得た。得られた解析結果の精度は $R_{\text{wp}} = 11.95$, $R_p = 6.95$, $S = 6.0912$ であり、 $2\theta = 18.5, 21.3^\circ$ 付近に大きな正の残差が認められ S 値が大きな値を示す。粉末 X 線解

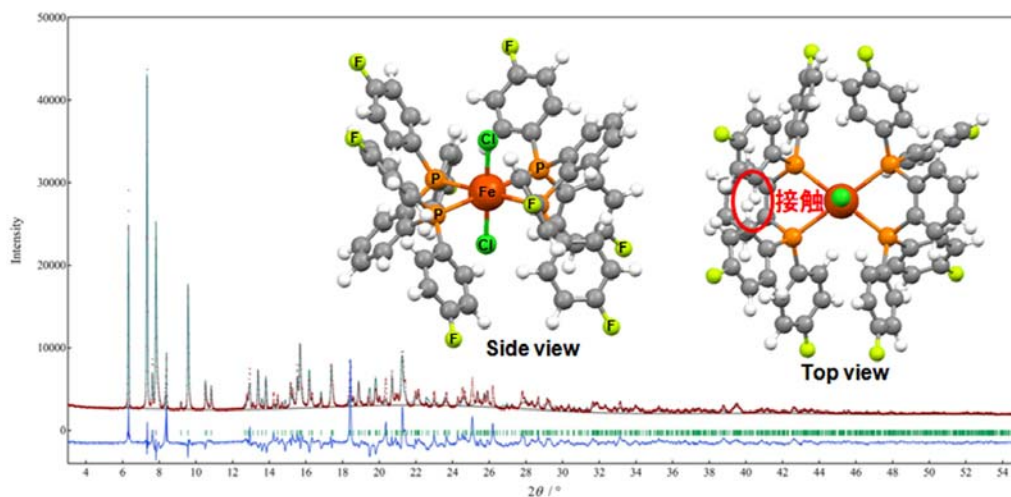


Fig.3 巨大有機基を有する鉄錯体触媒の粉末 X 線構造

析によって得られた分子構造と量子計算化学によって得られた構造を比較したところ、X線構造ではP(リン)上の4-FC₆H₄基どうしがエッジ部分を密着するように著しく接近した構造を示しているが、この局所構造は化学的、物理的な常識に照らし合わせると誤差の大きな誤った構造である。今回の測定に用いた粉末結晶は、恐らく急冷の過程で結晶中に溶媒分子を取り込んでおり、SA法を用いた構造最適化において溶媒分子を考慮せず計算を行ったため、構造精密化の過程において上述の $2\theta = 18.5, 21.3^\circ$ に由来する残差を埋め合わせる様に芳香環の配向が調整され、その結果として物理的には不可能な局所構造が導かれたと考えている。同じ結晶を用いた単結晶X線構造解析の結果では1分子あたり2~4分子の結晶溶媒を含んでいることを示唆する結果を得ているが、巨大有機基を有する鉄錯体触媒は有機溶媒への親和性が異常に高いことに加えて、結晶格子中の空隙率が高いため、再結晶過程で格子中に多数の溶媒分子を取り込み易いと考えている。現在、結晶溶媒を考慮した構造解析について詳細な検討を行っている。

参考文献：

- [1] a) Iron-Catalysed Fluoroaromatic Coupling Reactions under Catalytic Modulation with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene" Hatakeyama, T.; Kondo, Y.; Fujiwara, Y.; Takaya, H.; Ito, S.; Nakamura, E.; Nakamura, M. *Chem. Comm.* **2009**, 1216-1218, selected as Hot Paper of Chem Commun; see URL http://www.rsc.org/Publishing/Journals/cc/News/B818961G_Bedford_Nakamura_200209.asp
- b) 発明の名称：「クロスカップリング反応用触媒、及びこれを用いた芳香族化合物の製造方法」
出願番号：(PCT/JP2009/54588)