平成 27 年度　　京都大学化学研究所　スーパーコンピュータシステム　利用報告書

高効率有機分子変換反応を可能とする新規金属触媒の設計と合成
Design and Synthesis of Metal Catalysts toward Efficient Organic Molecular Transformation

京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター典型元素機能化学領域　中村　正治

研究成果概要

我々は最近，鉄塩と N-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)配位子を組み合わせることで，ハロゲン化アリールとアルキルグリニャール反応剤との間のクロスカップリング反応が効率良く進行することを見出した(図 1a)。本反応はこれまでに報告された他の遷移金属触媒では困難であったカップリング反応を可能とし，広範な有機化合物の骨格構築反応への応用が期待される。同反応は，フッ化鉄を触媒前駆体として用いた場合に高い選択性を示す一方，塩化鉄を用いた場合は低選択性にとどまる。本研究では放射光を用いた in situ XAFS 測定と量子化学計算を併用することで上記反応の有機鉄反応活性種の溶液構造の解析を行い，対アニオンが塩化物イオンの場合とフッ化物イオンの場合で異なる選択性が発現する理由を明らかにした。

我々が開発した有機溶液フロー反応・計測システムを用い，NHC 配位子とトリメチルシリルメチルマグネシウム臭化物を塩化鉄（III）に加え反応活性種の溶液を調製し，鉄の K-edge X 線吸収スペクトルを測定した。塩化鉄を触媒前駆体とした場合，図 1b に示すような XANES スペクトルが得られ，還元された鉄二価の $Fe(CH_2TMS)_2(SIPr)$と考えられる中間体の生成が強く示唆された。X 線結晶構造データベースから入手した原子座標を用い，XAFS スペクトルに対するシミュレーションを行った結果，X 線結晶構造と溶液構造の間に良い一致が得られた。一方，フッ化鉄を前駆体として同様な XAFS 測定を行ったところ，全く異なる XANES および XAFS スペクトルが得られた。量子化学計算で求めた構造を用いたシミュレーションの結果，有機フルオロ鉄(II)アート中間体の生成が示唆された。鉄塩の対アニオンの違いにより，異なる反応活性種が生成していることが実験および理論的に示された。

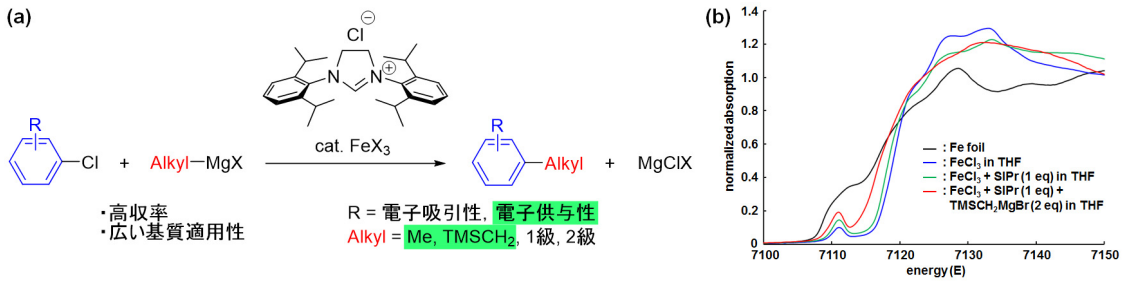

図 1.（a）鉄-NHC 触媒アルキルカップリング反応（b）塩化鉄-NHC 触媒溶液の XANES スペクトル

発表論文（謝辞なし）

1. Agata, R.; Iwamoto, T.; Nakagawa, N.; Isozaki, K.; Hatakeyama, T.; Takaya, H.; Nakamura, M. *Synthesis* **2015,** *47,* 1733–1740.