2021B1717

# 低温溶液 XAS 計測によるボリル銅錯体の局所構造解析 In situ XAS Experiment for Structural Analysis of Boryl Copper Species in Solution at Low Temperature

植竹 裕太 <sup>a</sup>, 柴垣 芙季 <sup>a</sup>, 吉田 泰隆 <sup>a</sup>, 中谷 仁郎 <sup>b</sup>, 櫻井 英博 <sup>a</sup> <u>Yuta Uetake</u> <sup>a</sup>, Fuki Shibagaki <sup>a</sup>, Yasutaka Yoshida <sup>a</sup>, Jiro Nakatani <sup>b</sup>, Hidehiro Sakurai <sup>a</sup>

<sup>a</sup> 大阪大学大学院工学研究科,<sup>b</sup> 東レ・ファインケミカル株式会社 <sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>b</sup> Toray Fine Chemicals Co. Ltd.

ボリル銅中間体の溶液 X 線吸収スペクトル (XAS) 計測による局所構造解析を行った。その結果、 用いる配位子によって生成するボリル銅の構造が変化することがわかった。また、-70 ℃まで冷 却可能な有機溶媒対応 *in situ* XAS 用冷却装置を開発し、SPring-8 BL14B2 ビームラインに実装し た。本装置を用いてボリル銅中間体の低温溶液 XAS 計測を行うことで、温度変化によるボリル銅 の局所構造の変化を観測した。

**キーワード:** XAFS、透過法、ボリル銅、温度可変 in situ XAFS

### 背景と研究目的:

有機ホウ素化合物は、多様な分子変換が可能であるため医薬品や機能性分子を合成するための 合成素子として、学術・産業を問わず広く活用されている。そのため、有機ホウ素化合物を合成 する手法もこれまでに様々な開発研究がされてきている。特に銅やロジウムといった遷移金属触 媒はホウ素化反応を円滑に進行させる有用な触媒であり、現在も新しい触媒開発が精力的に行わ れている[1]。そのため、これらの触媒系における正確な触媒反応メカニズムを理解することは高 い触媒機能を示す触媒をデザインをする上できわめて重要である。しかしながら、低原子価のボ リルメタル種は一般に不安定であるため中間体の捕捉が難しく、単結晶 X 線回折による構造決定 が困難となることが多い。そのため反応系中で実際どのような構造になっているかに関する議論 はほとんどされてこなかった。ボリル銅錯体の単離例はごく少数であるが報告があり、Kleebergら は dppbz 配位子で安定化されたボリル銅錯体が結晶状態でダイマーとして存在することを報告し ている[2]。また伊藤らは、ボリル銅ダイマーが溶液中で反応休止状態として存在しており、モノ マー体が新の触媒活性種であると理論化学計算による検討から提唱している[3]。このような背景 のもと我々は、ボリル銅触媒の反応性を決定する因子として配位子によるモノマー形成の有利さ が重要であるのではないかという仮説を立てた(Fig.1)。これを検証するため申請者らはこれま でに、ボリル銅中間体の XAS 計測を室温条件において検討してきており(KEK PF にて実施)、 一般に触媒活性が高いとされる xantphos を配位子に持つ銅錯体が他の二座配位子とは異なる EXAFS を与えることを予備的に見出している。この結果は広い結合角をもつ xantphos を用いた場 合にはモノマー体が生成していることを示唆するものであり、銅-xantphos 錯体の高い触媒活性を 示唆する結果であると期待している。しかしながら上述したように、ボリル銅錯体は室温付近で 不安定であることも知られているため、触媒の実作動条件である室温でのスペクトルに加え低温

での *in situ* 測定の実施 が必要である。そこで 本研究では、独自に開 発した溶液 XAS 用低 温 *in situ* 計測システム を BL14B2 ビームライ ンに設置し、ボリル銅 中間体の Cu K 吸収端 低温 *in situ* XAS 計測を 実施した。



Fig. 1. In situ formed boryl copper species

### 実験:

独自に開発した有機溶媒対応の低温溶液セルおよび冷却装置を用いて Cu K 吸収端低温 *in situ* XAS 計測を産業利用ビームライン BL14B2 にて実施した(Fig.2)。放射光の単色化には Si(311) 面を用いた。溶液セルの中に塩化銅(I)(1 equiv)と配位子(QuinoxP\*, 1.0 equiv)を入れ、アルゴン雰囲気のグローブボックスに持ち込んだ。その後、テトラヒドロフラン(6 mL)を入れ、上蓋を締結した。10分攪拌したのちグローブボックスから取り出し、ビームラインに設置した低温装置にセットした。攪拌を継続しながら冷却を開始し、表示温度で-40℃に到達した後、温度の安定化を行うため-40℃のまま 30分放置した。*t*BuOK の THF 溶液(1.0 mol/L, 1.0 equiv)をガスタイトシリンジに計りとり、PTFEの流路を介して溶液中に滴下した。10分攪拌した後攪拌を停止しXAS 計測を行った。計測後攪拌を再開し1時間毎に計5回測定を実施した。その後、冷却を停止し、室温まで昇温させた後同様にXAS 計測を行った。最終的な銅の濃度は 60 mmol/L であり、光路長は 5 mm である。



Fig. 2. Pictures of in situ XAS cell for liquid and cooling system.



Fig. 3. Variable-temperature XAS spectra of boryl copper.

別途測定した(QuinoxP\*CuCl)2 錯体とtBuOK を添加して 10 分後の XANES を比較した。Cu-Cl の散乱に由来するファーストピークの強度が低下していることから、-40 ℃でも速やかにボリル 銅が生成していることが示唆された(Fig. 3)。また、r 空間の EXAFS は塩基の添加前後で大きな 形状変化はなかったが、k 空間に着目すると EXAFS の包絡線形状および位相が変化していること がわかった。これは Cu に結合している元素の種類が変化しており、この結果もまた、Cu-Cl から

結果および考察:

Cu-B への結合の組み替えが起きていることを示している。塩素がより散乱の小さなホウ素に置換 したにも関わらず EXAFS の振幅が低下していないことを考慮すると、このフーリエピークの主 成分が Cu-Cu の散乱経路に対応するものであると考られることから、系中でボリル銅ダイマーが 生成しているものと考えられる。続いて-40℃から室温に昇温して XAS 計測を実施した。その結 果、EXAFS 振動はほとんど変化しなかったことから低温で発生させたボリル銅ダイマーは本反応 条件下で安定であることがわかった。これは触媒反応が室温~50 ℃の温度領域で問題なく進行す るという実験結果と一致する<sup>3</sup>。一方で、XANES に着目するとファーストピークの強度が増大し、 ホワイトラインのピークが減少するといった変化が観測された。現在のところこのスペクトルの 変化は、「温度変化によるコンフォメーションの変化」もしくは「室温で一部平面3配位のボリ ル銅モノマーが平衡的に生成している」の二つの可能性を想定している。これを解釈するために、 低温 UV-vis をはじめとする各種分光実験や FDMNES, Gaussian, ORCA, MD などを用いた計算化 学による検討を進めている。

#### 今後の課題:

今回我々は、溶液 XAS 用の低温反応装置を開発し BL14B2 ビームラインに持ち込み、低温 XAS 実験を行った。その結果、ボリル銅ダイマーが低温で発生し、触媒反応に近い条件で安定に存在 していることを見出した。また、室温まで昇温してもボリル銅ダイマーは分解することなく安定 に存在していることがわかった。今回のビームタイムでは開発した冷却装置を初めて使うといっ たこともあり、攪拌子がセル中で回転しないなどの不測のトラブルのため、スペクトルを取得で きたボリル銅錯体は QuinoxP\*配位子の1 例のみであった。今後は、今回測定できなかった他の配 位子についても低温 XAS 計測を行うことで、配位子と生成するボリル銅種の構造に関する知見を 得ることでボリル銅の化学をより深く理解したい。

## 参考文献:

[1] D. Hemming, R. Fritzemeier, S. A. Westcott, W. L. Santos, P. G. Steel, Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 7477.

- [2] C. Borner, L. Anders, K. Brandhorst, C. Kleeberg, Organometallics 2017, 36, 4687.
- [3] H. Iwamoto, Y. Ozawa, Y. Takenouchi, T. Imamoto, H. Ito, J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 6413.