

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°C に到達した後、温度の安定化を行うため -40°C 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。

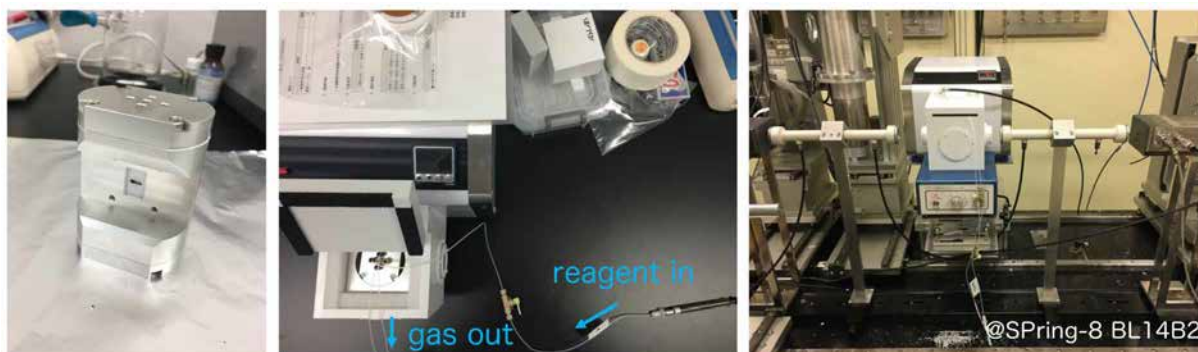


Fig. 2. Pictures of *in situ* XAS cell for liquid and cooling system.

結果および考察：

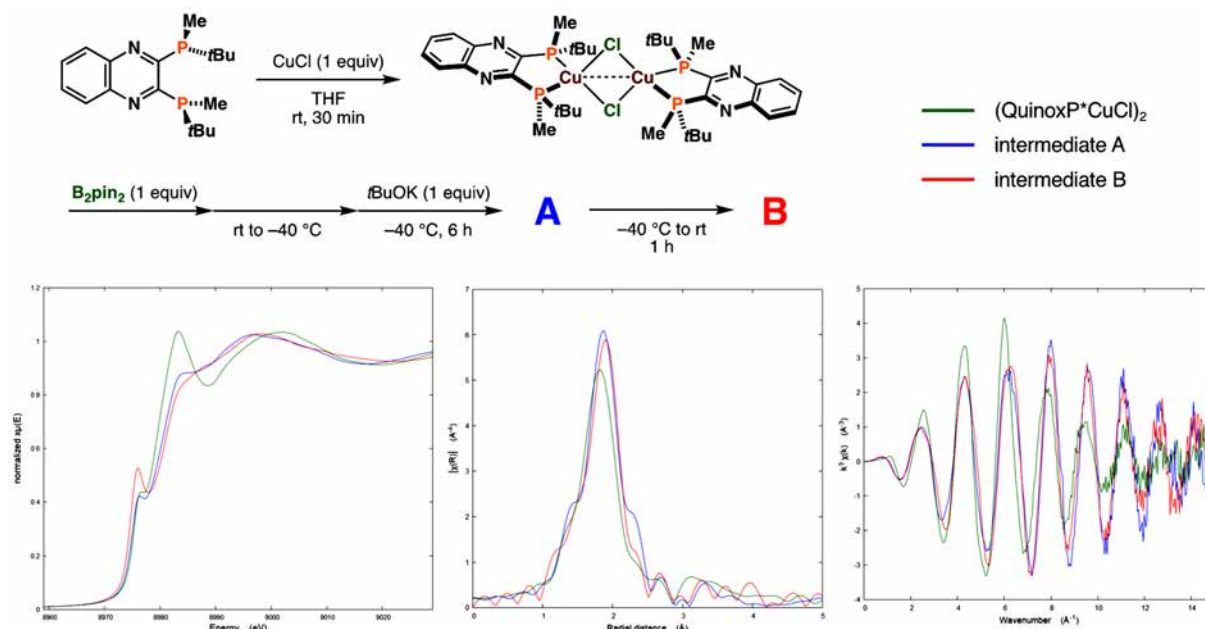


Fig. 3. Variable-temperature XAS spectra of boryl copper.

別途測定した $(\text{QuinoxP}^*\text{CuCl})_2$ 錯体と *t*BuOK 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°C 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

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えられることから、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 °C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 °C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³。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.