

溶液系における低温 XAS 計測装置の高度化と ボリル銅錯体の局所構造解析 Development of Low-Temperature Solution XAS Instrumentations and Local Structure Analysis of Boryl Copper Complexes

植竹 裕太^a, 柴垣 芙季^a, 吉田 泰隆^a, 中谷 仁郎^b, 櫻井 英博^a
Yuta Uetake^a, Fuki Shibagaki^a, Yasutaka Yoshida^a, Jiro Nakatani^b, Hidehiro Sakurai^a

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

-70 °C まで冷却可能な有機溶媒対応 *in situ* XAS 用冷却装置を用いて、室温で不安定とされるボリル銅中間体の溶液 X 線吸収スペクトル (XAS) 計測を -40 °C にて実施し、配位子の違いによる局所構造の変化について検討した。その結果、DPPBz 配位子や QuinoxP* 配位子などの場合には溶液中でダイマー構造が優先しているのに対し、空間的に嵩高い xantphos 配位子の場合には溶液中でモノマー構造となっていることが実験的にわかった。

キーワード： XAS、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、低原子価のボリル金属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、モノマー体が新しい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仮説を立てた (Fig. 1)。これを検証するため申請者らは 2021B1717 課題において、独自に開発した有機溶媒対応の低温装置およびセルを用いて QuinoxP* 配位子をもつボリル銅錯体の低温 XAS 測定を実施してきており、-40 °C においてダイマー体として存在することを見出してきている。今回の実験では、QuinoxP* 配位子と同様の構造を有する DPPBz 配位子と、より立体的に嵩高い xantphos 配位子をもつについてボリル銅中間体の Cu K 吸収端温度可変 *in situ* XAS (VT-XAS) 計測を行った。

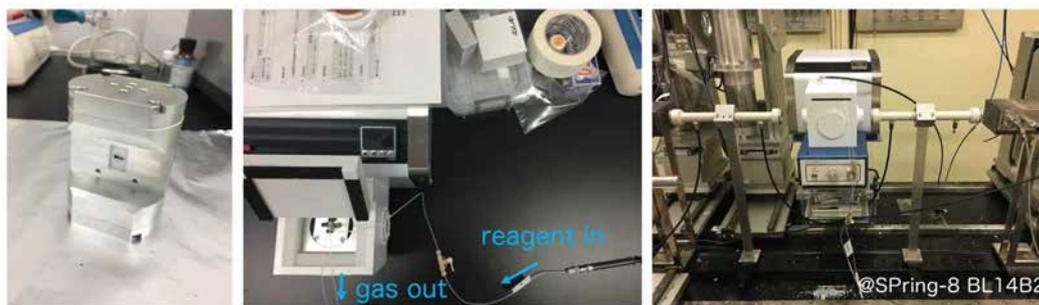


Fig. 1. Pictures of *in situ* XAS cell for liquid and cooling system.

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 VT-XAS 計測を産業利用ビームライン BL14B2 にて実施した。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 (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。

結果および考察：

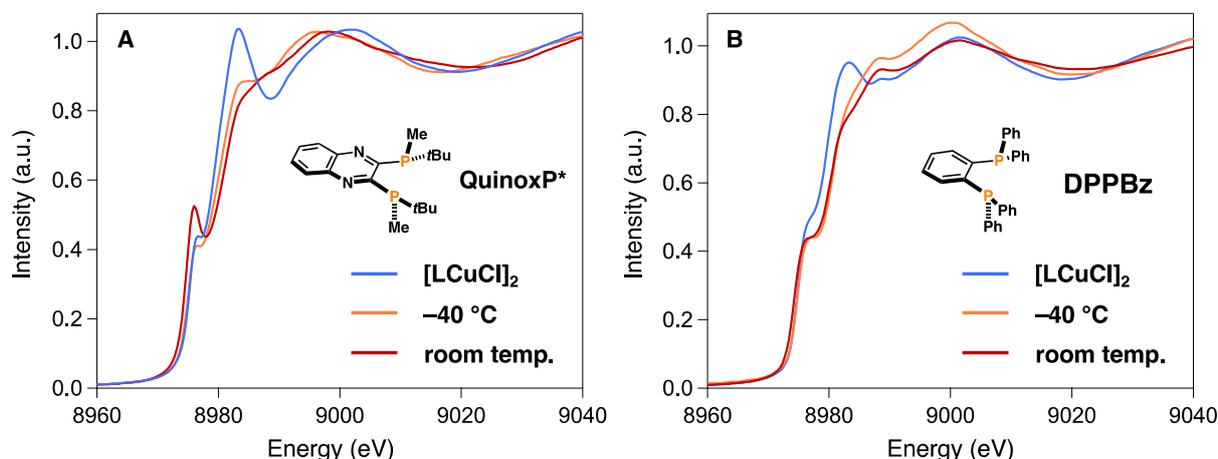


Fig. 2. VT-XAS spectra of boryl copper complex having QuinoxP* or DPPBz ligand.

DPPBz 配位子をもつボリル錯体は、以前同様の条件で測定した QuinoxP*配位子のものと同様の XANES を示し、 -40°C でダイマー構造をとっていることがわかった。これは Kleeberg らがすでに報告している単結晶 X 線回折から得た構造と一致するものであり、そのダイマー構造は溶液中でも保持されていることを示すものである (Fig. 2A)。一方で、室温まで昇温した時の XANES の形状は QuinoxP*配位子と DPPBz 配位子で違いが観測された。すなわち、QuinoxP*配位子の場合には、昇温後 8977 eV に観測されるピーク強度が大きくなったのに対し、DPPBz 配位子の場合にはそのような変化は観測されなかった。Solomon らは、平面三配位の Cu(I)錯体の 4p 軌道は縮退していない 4p_z 軌道と 2 重縮退した 4p_x, 4p_y に分裂し、4p_z 軌道への遷移に対応する first peak が強く観測されると報告している[4]。このことから、QuinoxP*配位子の場合に観測されたピーク強度の増加は、ボリル銅モノマーが室温において生成していること示唆していると考えている。一方で、EXAFS の *k*-space および *r*-space ではピーク形状や強度の大きな変化は観測されなかったことから、ボリル銅モノマーは平衡的に生成しているものであると考えられる。DPPBz 配位子の場合にはそのような変化が観測されなかったことから、この配位子の場合には室温においてもダイマーとして存在していることがわかった (Fig. 2B)。これは、配位子の銅近傍の空間的な嵩高さが QuinoxP*配位子の方が大きいためモノマー生成が有利になったためであると考えられる。

一方で xantphos 配位子をもつボリル錯体の場合、*t*-BuOK 添加後の XANES は、平面三配位の Cu(I)錯体に特徴的な 4p_z 軌道への遷移に対応するピークが 8977 eV に顕著に観測された (Fig. 3A)。このことから、xantphos 配位子をもつボリル銅錯体は -40°C でボリル銅モノマーとして存在することがわかった。これはビスホスフィン配位子をもつボリル銅モノマーを観測した初の例である。8977 eV に現れるピーク強度が大きくなったのは、Cu 4p_z 軌道が π 電子受容性のホウ素の空の p 軌道と混成しており、遷移確率が大きくなったためであると考えている。この結果は FDMNES を用いた XANES のシミュレーションにおいても同様の傾向を示し、その妥当性を確認することが

できた (Fig. 3B)。また、この溶液を室温まで昇温すると、8977 eV のピーク強度は低下し、多重散乱に対応する 8985 eV 以降の XANES は平坦なスペクトル形状になった。これは(xantphos)CuBpin 錯の分解に伴い多くの銅種が生成したためであると考えている。

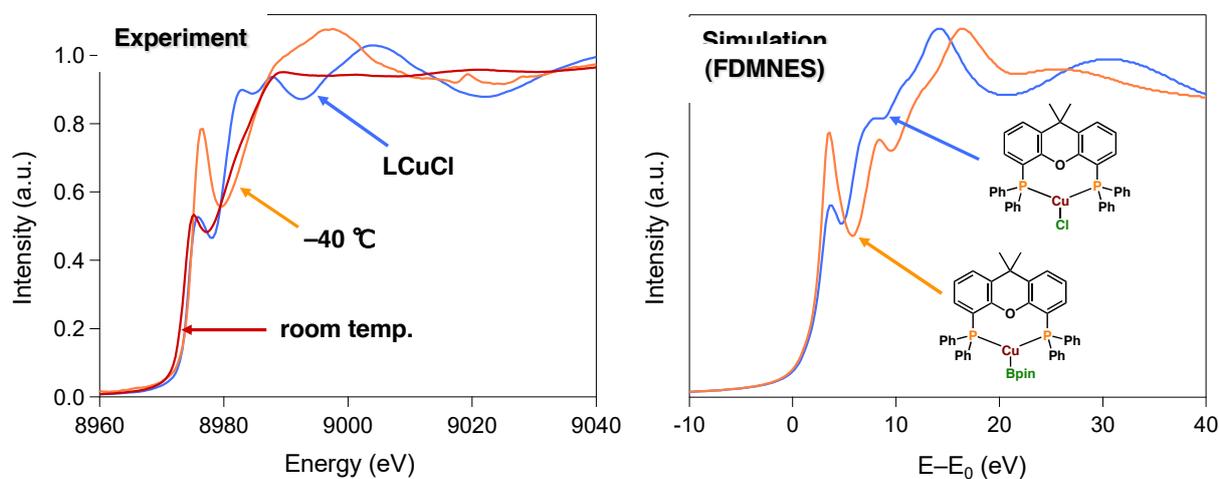


Fig. 3. VT-XAS spectra of boryl copper complex having xantphos ligand.

今後の課題：

今回我々は、DPPBz 配位子と xantphos 配位子をもつボリル銅中間体に対して VT-XAS 実験を行い、ビスホスフィン配位子の嵩高さによってモノマー生成のしやすさが変化するという描像を得ることに成功した。また、空間的に嵩高い xantphos 配位子の場合には、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ においてボリル銅モノマーとして存在している実験的な証拠を得ることができた。今後は、QuinoxP*配位子のリン上の置換基の嵩高さを変化させ[5]、嵩高さともモノマー生成のしやすさについて分光学的な相関を取得したいと考えている。

参考文献：

- [1] D. Hemming, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 7477 (2018).
- [2] C. Borner, *et al.*, *Organometallics*, **36**, 4687 (2017).
- [3] H. Iwamoto, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 6413 (2021).
- [4] L.-S. Kau, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6433 (1987).
- [5] H. Iwamoto, T. Imamoto, H. Ito, *Nat. Commun.*, **9**, 2290 (2018).