

均一系触媒反応機構研究の深化に資する X 線吸収分光法の高度化

(大阪大学¹・阪大 ICS-OTRI²・理研 BDR³) ○植竹 裕太^{1,2,3}

X-ray absorption spectroscopy for deep understanding of catalysis in homogeneous system
(¹Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ., ³RIKEN BDR) ○Yuta Uetake^{1,2,3}

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a powerful technique to analyze the electronic state and structure of molecules. However, its application to the mechanistic study on homogeneous catalytic reactions has been still limited. The speaker has developed measurement equipment and apparatus suitable for solution-phase XAS experiments, and has shown that this method is quite useful to understand the reaction mechanism and electronic nature of transition-metal complexes. In this presentation, I will present some examples from the past studies that are considered to be particularly beneficial, and share our knowledge with this community.

Keywords : X-ray absorption spectroscopy; homogeneous catalysis; reaction mechanism analysis; electronic state analysis; organometallic complex

均一系遷移金属触媒反応において素反応過程のメカニズム解析は正しく反応を理解するという理学的見地から重要であるのみならず、詳細なメカニズム解析から導かれた反応中間体が反応開発の糸口になった例は枚挙に暇がなく、合成化学的観点からも重要である。これまで、反応中間体の観測実験の多くは単結晶 X 線回折、NMR、速度論解析といった手法によって研究・議論されてきた。特に単結晶 X 線回折は構造決定の極めて強力なツールであり、例えば常磁性金属錯体のような NMR では同定困難な反応中間体もその構造を明確に示すことができる。一方で、そこから得られる構造情報はあくまで結晶状態のものであり、溶液中での挙動を直接知ることは難しい。そのような背景のもと我々は、分子の電子・構造状態を明らかにすることができ、かつ溶液中でも用いることができる手法として X 線吸収分光法 (XAS) に着目した。XAS は不均一系触媒や固体物性研究において必須のツールであり、広く用いられている。一方で、均一系触媒反応においては、有機溶媒を用いることや、一般に不活性雰囲気が必要であるといった制約から適用例が少なく、技術的にも未発展の領域であった。本講演では、我々がこれまでに実施してきた、均一系触媒反応のメカニズム研究や錯体の電子状態解析に XAS を活用した最近の研究例と、室温で不安定な中間体を検出するための装置開発などについて発表する¹⁻⁴。

- 1) K. Kasama, K. Kanomata, Y. Hinami, K. Mizuno, Y. Uetake, T. Amaya, M. Sako, S. Takizawa, H. Sasai, S. Akai, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 35342–35350.
- 2) Q.-F. Xu-Xu, Y. Nishii, Y. Uetake, H. Sakurai, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 17952–17959.
- 3) T. Niwa, Y. Uetake, M. Isoda, T. Takimoto, M. Nakaoka, D. Hashizume, H. Sakurai, T. Hosoya, *Nature Catal.* **2021**, *4*, 1080–1088.
- 4) Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 8818–8826.