

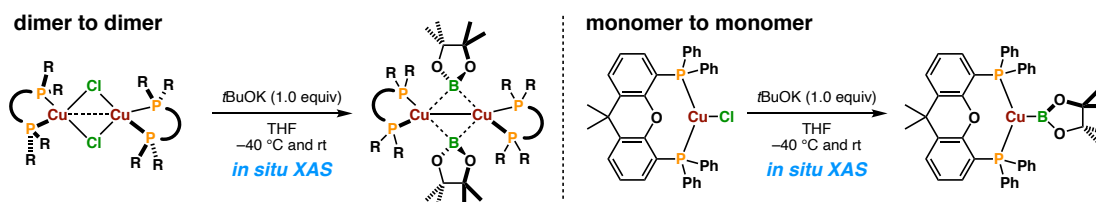
溶液 XAS 実験のための低温計測システムの高度化と in situ XAS 計測によるボリル銅種の局所構造解析

(阪大院工¹・阪大 ICS-OTRI²・北大院工³・(株)DFC⁴・JASRI⁵・北大 WPI-ICReDD⁶)
 ○植竹 裕太^{1,2}・小澤 友³・松本 一希⁴・本間 徹生⁵・久保田 浩司^{3,6}・伊藤 肇^{3,6}
 Advancement of a cooling system for solution XAS experiment and in situ local structure analysis of boryl copper species by XAS measurements (¹Grad. Sch. Eng., Osaka Univ., ²ICS-OTRI, Osaka Univ., ³Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ⁴DFC Co., Ltd., ⁵JASRI, ⁶WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.) ○Yuta Uetake^{1,2}, Yu Ozawa³, Kazuki Matsumoto⁴, Tetsuo Honma⁵, Koji Kubota^{3,6}, Hajime Ito^{3,6}

The local structure of boryl copper intermediates in solution were investigated by in situ solution X-ray absorption spectroscopy (XAS) experiments. As a result, it was found that the structure of boryl copper species varied depending on the ligands used. In addition, we developed a cooling system for XAS experiments in organic solvents, and installed it at SPring-8 BL14B2 beamline. Using this apparatus, the variable-temperature in situ XAS experiments were performed, and it was found that boryl copper dimer was generated even at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, and thus-prepared dimeric structure was retained even when the temperature was raised to room temperature under the reaction conditions.

Keywords : Boryl copper; X-ray absorption spectroscopy; Low-temperature XAS measurement; Device development; DFT calculation

銅触媒を用いるホウ素化反応は、不活性結合の切断やアルケンへの付加といった多様な反応形式で基質にホウ素を導入できるため、合成化学的に有用であり広く研究されてきた¹。一方で、反応系中で発生しているボリル銅中間体の構造に関する検討は限定的である^{2,3}。今回我々は、ボリル銅種の溶液中での構造を詳細に検討するため、X線吸収スペクトル(XAS)を中心とした in situ 構造解析を実施した。その結果、配位子として dppbz および QuinoxP*を用いた場合にはダイマー体が、xantphos を用いた場合にはモノマー体が優先して生成していることが示唆され、中間体構造の配位子依存性を見出した。また、溶液系の温度可変 in situ XAS 実験に対応したクライオ装置を開発し、SPring-8 BL14B2 ビームラインに実装した。それを用いて温度可変 in situ XAS 実験を $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ および室温で行ない、温度変化による構造変化を追跡した。



- 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.