

テnder-X線溶液 XAS セルの開発と
ヘキサフルオロジクロロキューバンの局所構造解析

Development of solution cell for tender energy X-ray absorption spectroscopy
and local structure analysis of hexafluorodihalocubanes in solution

杵山真史¹, 植竹裕太^{2,*}, 宮城 望³, 吉田真明³, 野崎京子¹, 岡添 隆¹, 秋山みどり⁴
¹ 東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻, 〒113-0032 東京都文京区弥生 7-3-1
² 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1
³ 山口大学大学院創生化学研究科化学系専攻, 〒755-0097 山口県宇部市常盤台 2-16-1
⁴ 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻, 〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

Masafumi SUGIYAMA¹, Yuta UETAKE^{2,*}, Nozomu MIYAGI³,
Masaaki YOSHIDA³, and Midori AKIYAMA⁴

¹Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering,
The University of Tokyo, 7-3-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0032, Japan

²Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

³Department of Applied Chemistry, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation,
Yamaguchi University, 2-16-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan

⁴Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Kyoto-shi, Kyoto 615-8510, Japan

1 はじめに

テnder-X線領域の X 線吸収分光 (XAS) は, パラジウムやロジウムなどの触媒反応に汎用される第 5 周期遷移金属の L 吸収端や, 有機配位子によくみられるリンや硫黄の K 吸収端を含んでいるため, 有機化学分野において潜在的に大きなニーズがある。テnder-X 線は空気による減衰が大きいいため, 一般に真空もしくはヘリウム雰囲気下のチャンバー内で行われる。そのため, 硬 X 線領域の XAS と比べ試料周りの自由度が低く, 特に溶液系においてその利活用は遅滞している。我々の研究グループでは, 硬 X 線領域において有機溶媒が使用可能な溶液 XAS セルを開発し, 均一系触媒化学や有機金属化学といった有機溶媒を用いる系の XAS 研究を実施してきた^[1-4]。本課題では, PF BL-9A SX モードの測定チャンバーに設置可能な溶液セルを開発し, ヘキサフルオロジクロロキューバン (Fig. 1) の溶液中での炭素-塩素結合距離解析に応用した。

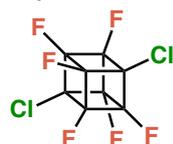


Fig. 1. Structure of Hexafluorodichlorocubane.

2 実験

ヘキサフルオロジクロロキューバン (7.8 mg, 28 μmol) をテトラヒドロフラン (THF, 0.4 mL) に溶解

させ 70 mmol L⁻¹ の溶液を調製した。得られた溶液を溶液セルにシリンジで注入し, O リングとネジで密封した。溶液セルを BL-9A の直線導入器に取り付け, 測定チャンバー中に 45°配置で設置した。Cl K 吸収端 XAS 測定は, ヘリウム雰囲気下, Lytle 検出器を用いた蛍光法で行った。また, 固体状態での測定も同様の測定条件で実施し, サンプル粉末は導電性カーボンテープに塗りつけることで調製した。

3 結果および考察

開発したテnder-XAS 用溶液セルを Fig. 2 に示す。有機溶媒への耐性を確保するため筐体は PTFE 製とし, 溶液と接する O リングには FFKM グレードのものを用いた。また, 窓材には 100 nm 厚の SiN メンブレンを用いた。セルは測定チャンバー中に設置されているアルミニウム蒸着マイラー電極とは干渉せず, また測定前後でセルの重量減少を確認することで溶液のリークがないことを確認している。

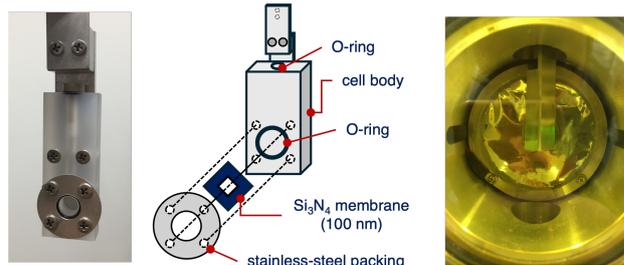


Fig. 2. Solution Cell for Tender-energy XAS.

規格化前の Cl K 吸収端 XANES を Fig. 3 に示す。開発した溶液セルを用いて 5 回繰り返し測定を行ったところ、高い再現性で XAS スペクトルが得られた (Fig. 3A)。一方で、固体状態の場合には測定ごとに蛍光強度が低下し、スペクトル形状も大きく変化することかわかった (Fig. 3B)。これはヘキサフルオロジクロロキュバンの昇華性を有するため、時間経過とともにカーボンテープ上に存在するサンプル量が減少したためである。また、形状が変化することに関しては、測定初期においては固体状態に加えて昇華した気相状態のサンプルに X 線が照射されており時間経過とともに状況が変化すること、厚み効果の影響が時間経過とともに変化することなどが原因と考えられる。このことから、溶液セルの利用は、昇華性をもつ有機化合物の XAS 測定に有用であることに加え、厚み効果の低減にも有効であることが示唆された。

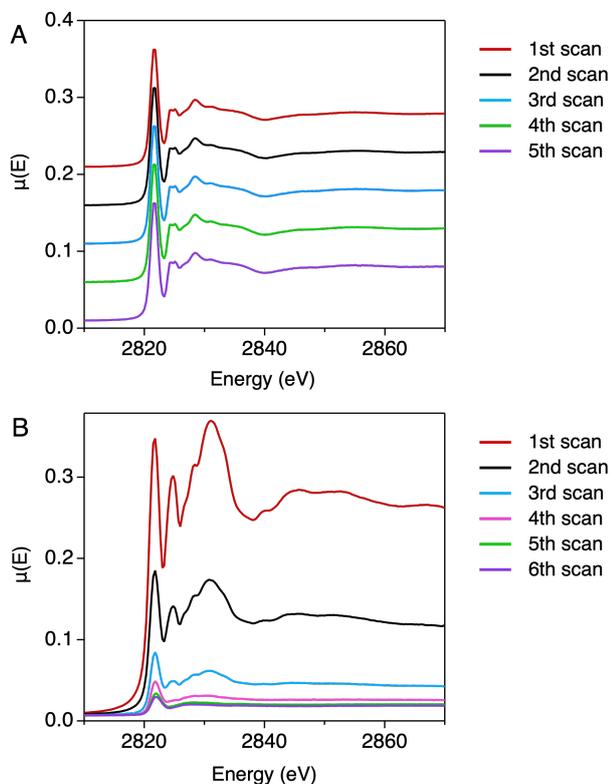


Fig. 3. Cl K-edge XANES of Hexafluorodichlorocubane. (A) in THF. (B) in the solid state.

溶液 XAS 測定から得られたヘキサフルオロジクロロキュバンの FT-EXAFS とその解析結果を Fig. 4 と Table 1 に示す。Cl-C1 結合に由来するピークが 1.3 Å に観測され、Cl-C2 および Cl-F の散乱と思われるピークは 2.0–3.5 Å に観測された。そこで、Cl-C1, Cl-C2, Cl-F の 3 shell でフィッティングを行ったところ、THF 中での Cl-C1 結合距離は 1.722(17) Å であることがわかった。単結晶 X 線回折 (scXRD) から決定された Cl-C1 結合距離は 1.717(2) Å であることから、ヘキサフルオロジクロロキュバンの Cl-C1 結合距離

は溶液状態と結晶状態でほとんど差がないことがわかった。また DFT 計算から求めた結合距離は 1.719 Å であり、これとも良い一致を示すことを併せて考えると、ヘキサフルオロジクロロキュバンの炭素–塩素結合長は結晶状態におけるパッキングの影響をほとんど受けていないことがわかった。このことから、ヘキサフルオロジクロロキュバンの短い炭素–塩素結合は、パーフルオロキュバン骨格の特異な分子構造に起因していることがわかった。

また、対応するジブromo体、ジヨード体についても溶液 XAS 測定を THF 中で行った。ジブromo体の場合ジクロロ体と同様に溶液状態と結晶状態で結合長に差がなかったのに対し、ジヨード体の I-C 結合は THF 中で 0.022 Å 伸長することがわかった。これは、溶媒の THF がヨウ素とハロゲン結合を形成することで σ^* 軌道に電子が流れ込み、その結果、炭素–ヨウ素結合が弱くなったためであると考えられる。

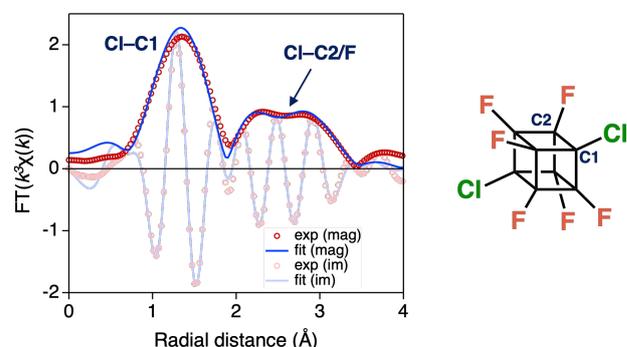


Fig. 4. FT-EXAFS of Hexafluorodichlorocubane.

Table 1. C(sp³)–Halogen Bond Lengths in Hexafluorodihalocubanes. ^aM06-2X/aug-cc-pVTZ (for C, F and Cl), aug-cc-pVTZ-PP (for Br and I) levels.

	XAS (Å)	scXRD (Å)	DFT (Å) ^a
C ₈ F ₆ Cl ₂	1.722(17)	1.717(2)	1.719
C ₈ F ₆ Br ₂	1.876(4)	1.878(3)	1.877
C ₈ F ₆ I ₂	2.101(8)	2.079(3)	2.079

4 まとめ

今回我々は、テングーX線領域の汎用溶液 XAS セルを開発し、それを用いることでヘキサフルオロジクロロキュバンの溶液中の炭素–ハロゲン結合距離を求めることに成功した。この成果は、溶液中と結晶状態の分子構造の違いについて実験的な比較検討を可能にするものであり、有機化学における溶液 XAS の新たな活用方法を提案するものと考えている。

参考文献

- [1] T. Niwa, Y. Uetake, M. Isoda, T. Takimoto, M. Nakaoka, D. Hashizume, H. Sakurai, and T. Hosoya, *Nat. Catal.* **4**, 1080–1088 (2021).
- [2] Y. Yamauchi, Y. Hoshimoto, T. Kawakita, T. Kinoshita, Y. Uetake, H. Sakurai, and S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 8818–8826 (2022).

- [3] Y. Yamauchi, Y. Mondori, Y. Uetake, Y. Takeichi, T. Kawakita, H. Sakurai, S. Ogoshi, and Y. Hoshimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 16938–16947 (2023).
- [4] Y. Yamauchi, S. Ogoshi, Y. Uetake, and Y. Hoshimoto, *Chem. Lett.* **53**, upae042 (2024).

成果

1. 論文発表 Exceptionally Short Tetracoordinated Carbon–Halogen Bonds in Hexafluorodihalocubanes, M. Sugiyama, Y. Uetake, N. Miyagi, M. Yoshida, K. Nozaki, T. Okazoe, and M. Akiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 30686–30697 (2024).

*uetake@chem.eng.osaka-u.ac.jp