

文献セミナー回答

黒田 了

・ Photoelectrochemistry の利点に Large redox window がある理由

Large という言葉があつてわかりにくいかもしれませんが、上限は今回の例では上がってないように思われますが、下限は光によって下がってるように思われるので、測定可能な酸化還元の様は増えていると思います。

・ 今回紹介した ePRC の例は degass しているのかどうか

特に記述が無くしていないと思われます

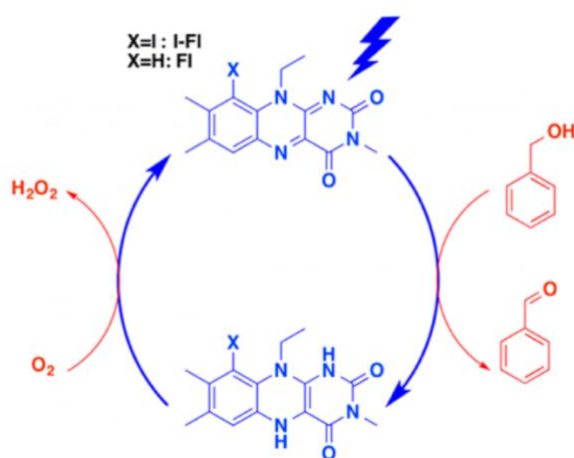
・ RFT が H⁺の受け渡しができる理由について

先行研究からこれは導き出されました。

a) S. Fukuzumi, K. Tanii, T. Tanaka, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 816 – 818 ; b) R. Cibulka, R. Vasold, B. Kçnig, Chem. Eur. J. 2004, 10, 6223 – 6231; c) J. Svoboda, H. Schma-derer, B. Kçnig, Chem. Eur. J. 2008, 14, 1854 – 1865 ; d) H. Schmaderer, P. Hilgers, R. Lechner, B. Kçnig, Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 163 – 174 ; e) U. Megerle, M. Wenninger, R.-J. Kutta, R. Lechner, B. Kçnig, B. Dick, E. Riedle, Phys. Chem. Chem. Phys. 2011, 13, 8869–8880; f) C. Feldmeier, H. Bartling, K. Magerl, R. M. Gschwind, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 1347 – 1351; Angew. Chem. 2015, 127, 1363 – 1367; g) K. A. Korvinson, G. N. Hargenrader, J. Stevanovic, Y. Xie, J. Joseph, V. Maslak, C. M. Hadad, K. D. Glusac, J. Phys. Chem. A 2016, 120, 7294 – 7300; h) T. Hering, B. Mùhlendorf, R. Wolf, B. Kçnig, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 5342–5345; Angew. Chem. 2016, 128, 5428–5431; i) M. Kurfir't, J. Špac'kovu, E. Svobodovu, R. Cibulka, Monatsh. Chem. 2018, 149, 863 – 869.

こちらが先行研究になります。

Scheme 1



こんな感じで水素を許容するようです

- ・ 23 ページの B の上の反応に関して、Z と E の比率で Z の方が増

えている理由について

文献にはこれに関しては特に記述はありませんでした。あまり今回の実験では重要でないことのため省いたと思われます。また、特に変化量も大きくはないため誤差のようなものだと思います。

- ・ ePRC の例の反応機構に関して生じた H^+ は H_2 として存在してい

るのかそれとも H^+ のままなのか

文献には H_2 に関する記述はありませんでした。PFT から水素を取り出す反応は陽極で起こりますので、陰極では H_2 変化反応が起こっていても十分おかしくはないと思います。

- ・ dPEC の例の 32 ページで、1a と 1b でこれだけ収率が違う理由

は？

1b は芳香環を持っているためです。質問されて戸惑ってしまいましたが、そもそもこちらの研究は芳香環を持つ系でも結合したいというのはコンセプトになっています。

- ・ iPEC の例の 43 ページのテーブルの 13^{b,d} の反応でなぜ電気のみ

でも反応が進んでいるのか？

こちらの場合は赤鉄鉱がただ電極として働くだけのようです。

- ・ iPEC の例で光や電気のみパラで photoelectrochemistry のみオル

トの理由

Photoelectrochemistry ではオルト選択性の理由は、HFIP による水素結合が理由となっていますが、光や電気のみの場合には HFIP をそもそも入れていなく、立体障害からパラ選択性となっています。

- ・ HFIP はどこから発想を得たのか？

and direct phenol-arene C,C cross-coupling: the benign role of water or

methanol. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3571–3576 (2012).

9. Wiebe, A. et al. Electrifying organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 5594–5619 (2018).
10. Elsler, B. et al. Source of selectivity in oxidative cross-coupling of aryls by solvent effect of 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol. *Chem. Eur. J.* **21**, 12321–12325 (2015).

こちらの先行研究で、電氣的に phenol arene の c-c 結合を結ぶには HFIP とメタノールが溶媒として必須と書かれています。これを参考にしたと文献には書かれていました

・ iPEC の例の 45 ページの substrates cope の 30 で収率 0 の理由

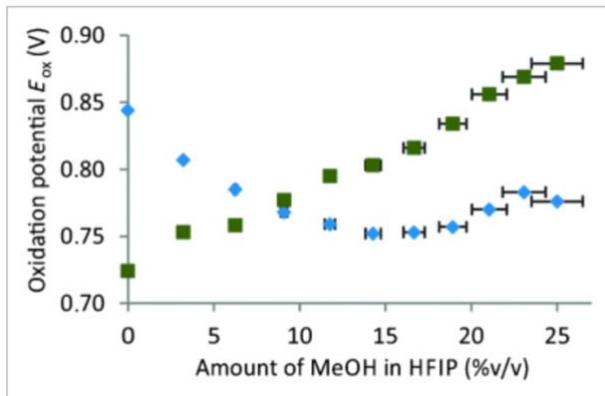
イミダゾールは求核には向かないとの記述がありました。ここからは僕の考察なのですが、この場合のみ二つの N が離れていて、N が十分に電子を引きつけてくれないからなのではないでしょうか

・ p.43 の条件検討で、HFIP に MeOH を混ぜているのは電氣の通

しやすさの向上のためでしょうか。もし他に目的があれば教えてください。
ただきたいです。

HFIP に関する先行研究に記載されていました。

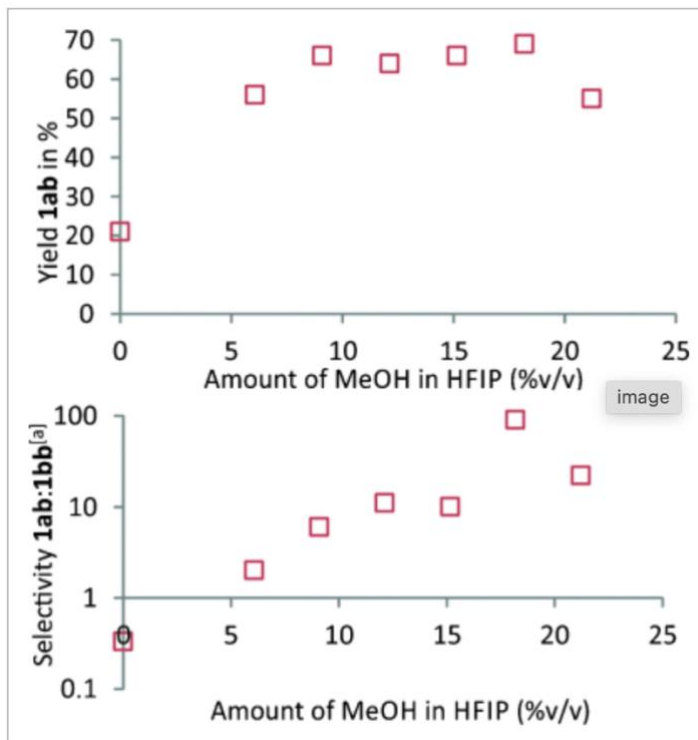
11. Elsler, B. et al. Source of selectivity in oxidative cross-coupling of aryls by solvent effect of 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol. *Chem. Eur. J.* **21**, 12321–12325 (2015).



そうですね、メタノールを加えることによって必要な酸化電位を抑えています。

- ・また、MeOH の比率をさらに多くした場合について検討はされているのでしょうか。

先行研究で行っているようです



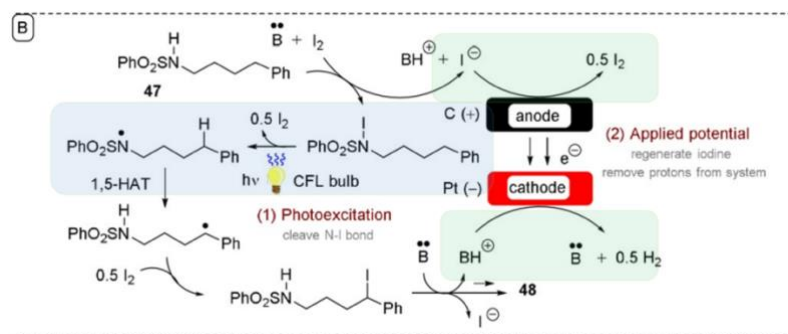
- ・ 26 ページ : entries 6-8、FRT が無くても S ラジカルができるのに、ケトンが生成しないのはなぜか？ — 渥美の質問に近い

ご指摘の通りチオウレアのラジカル体に全部の電気エネルギーは使われます。するとチオウレアの濃度が非常に多くなって、アルコールと出会うよりも遥かにチオウレアラジカル同士が出会う確率の方が大きくなるから、だと記載されていました。

・ 2-3 の Decoupled PhotoElectroChemistry の Decoupled という

のはどこが Decouple しているのか？

ePRC と比べて別々に働いていることが名前の由来だと思います（わかりにくいと思いますが、下の機構のように相互作用はしていないように思われます）



・ 43 ページ、Entry 7（最適条件）と Entry 5, 6 の劇的な収率の差

は何に起因？例えば LiClO₄ を TBAPF₆ に変えただけ（伝導性イオンを変えただけ）なのに。

HFIP や MeOH をどちらも加える必要があるからということの証明です。詳しい理由は上記に書いています。

・ 47 ページ、光と電気と両方必要なのはなぜ？電極による 1 電子

酸化と何が違うのか？Entry 13 は電圧が高いんだよね。

これも上記で説明しましたが電気だけであると、電極として作用させることも可能ですが、光電極として光も利用した方がマイルドな条件になり、反応の収率が上がるからです。

・ P15 右の図で最外殻でない軌道から電子が励起するのはなぜ？

十分に光子エネルギーの高い、例えば、X線を照射すると、内殻電子を励起或いは電離することができるようです。

内殻空孔とオージェ緩和

可視光(波長～数100nm)の光子1個のエネルギーは、数eVに相当します。このため、原子核に強く束縛されている内殻電子を可視光の1光子で励起することはできません。一方、十分に光子エネルギーの高い、例えば、X線を照射すると、内殻電子を励起或いは電離することができます。この結果生じる内殻空孔は、数フェムト秒(1フェムト秒=10⁻¹⁵秒)の極めて短い寿命で、外側の軌道の電子によって埋められます。この際、余剰エネルギーを放出する緩和過程として、光を放出する蛍光緩和と別の電子を放出するオージェ緩和がありますが、軽元素の場合には主にオージェ緩和を起こします。(図2に、内殻電子の電離と後続するオージェ緩和過程の概念図を示しています。)一般に、価電子がオージェ電子として放出されると様々な二価イオン状態が形成されます。図3に、Ar原子の2p軌道を光電離した際に観測されるオージェ電子スペクトルを示しています。高分解能電子分光法により、オージェ電子の運動エネルギーを精密に測定すれば、生成した二価イオン状態を特定することができます。

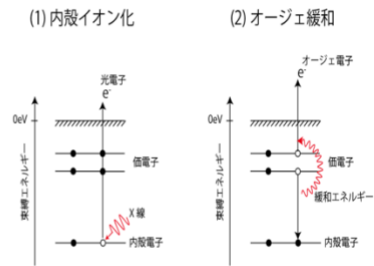


図2. 内殻イオン化とオージェ緩和の概念図。
Ar 2p⁻¹ L_{2,3} M_{2,3} Auger spectrum

J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 5290 – 5299.

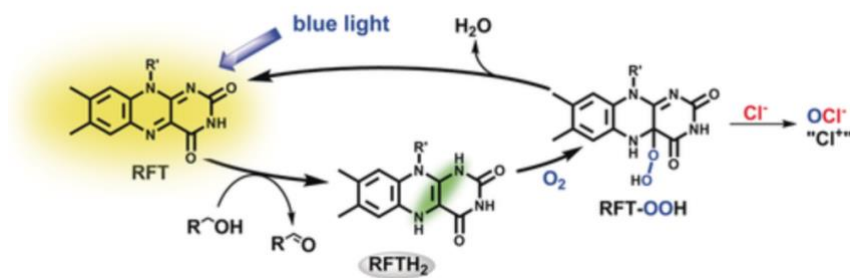
こちらは参考文献にあったものですがこちらにはとりあえず計算したらそうなたって結論で終わってます。

・ P15 このような二段階励起が起きる触媒の特性は？

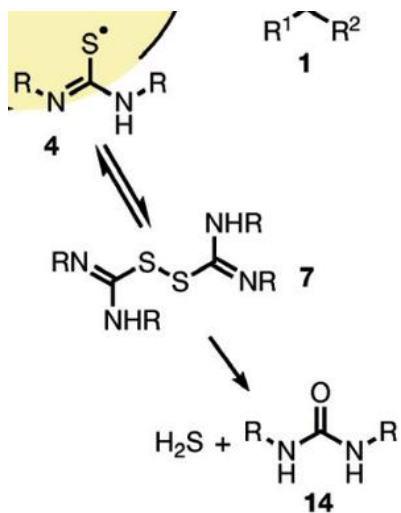
光誘起電子移動 (PET) を 2 回起こす可視光レドックス触媒を用いることで強力な 1 電子還元系を簡便に実現し、Ar-Cl などの低反応性基質からアールラジカルを生成可能とします。

・ P18 このアルコールの酸化機構は？

Flavin photocatalysis



・ P24 H2S がなぜ発生する？



この反応によってです。詳しいことは書かれていませんでしたが、水などがアタックして
 だと思います。

・ P44 基質 11,16 はなぜ酸化されやすい？

表現がわかりにくかったかもしれませんが、酸化されにくいです。電子求引基がついてい
 るため、酸化電位が高くなっています。