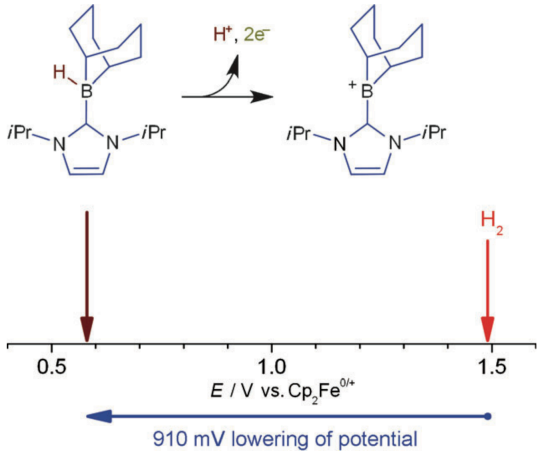
最先端有機元素化学④：最新論文からのトピックス

Lawrence, E. J.; Herrington, T. J.; Ashley, A. E.; Wildgoose, G. G., "Metal-Free Dihydrogen Oxidation by a Borenium Cation: A Combined Electrochemical/Frustrated Lewis Pair Approach" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014,** *53*, 9922.



In order to use H_2 as a clean source of electricity, prohibitively rare and expensive precious metal electrocatalysts, such as Pt, are often used to overcome the large oxidative voltage required to convert H_2 into 2 H^+ and 2 e^-. Herein, we report a metal-free approach to catalyze the oxidation of H_2 by combining the ability of frustrated Lewis pairs (FLPs) to heterolytically cleave H_2 with the *in situ* electrochemical oxidation of the resulting borohydride. The use of the NHC-stabilized borenium cation $[(I^iPr_2)(BC_8H_{14})]^+$ ($I^iPr_2 = C_3H_2(N^iPr)_2$, NHC = N-heterocyclic carbene) as the Lewis acidic component of the FLP is shown to decrease the voltage required for H_2 oxidation by 910 mV at inexpensive carbon electrodes, a significant energy saving equivalent to 175.6 kJ mol^{-1}. The NHC–borenium Lewis acid also offers improved catalyst recyclability and chemical stability compared to $B(C_6F_5)_3$, the paradigm Lewis acid originally used to pioneer our combined electrochemical/frustrated Lewis pair approach.

タイトルとTOCグラフィックから読み取れること

- ボロヒドリドをプロトンとボレニウムカチオンに酸化する際の電位は、水素分子の酸化電位よりも大幅に低い

Abstractから読み取れること

- 白金電極で水素分子を酸化してプロトンと電子に分解するのは高電位が必要だった
- FLPで水素分子を不均等開裂すれば酸化電位が910 mV (175.6 kJ/mol)下がるので炭素電極が使える
- NHC-ボレニウムルイス酸は類似の$C(C_6F_5)_3$より安定

Dr. Andrew E. Ashley
@Imperial College, London
Ph.D. 2006, Oxford U.

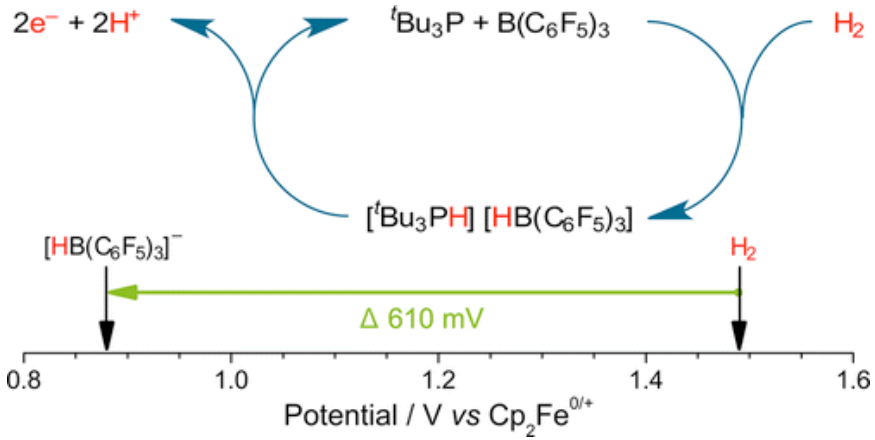
Dr. Gregory G. Wildgoose
@U. of East Anglia
Ph.D. 2006, Oxford U.

有機元素化学特論
第15回 2015.1.24

Introduction: 電気化学による水素分子の酸化と電極

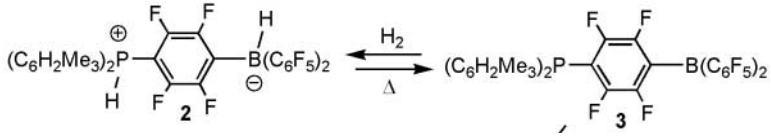
Ref 1: 電気化学測定法に関する一般的な教科書：水素分子のH^+と電子への分解の重要性
続く本文にて貴金属電極が電気化学的H_2分解へ有効だが高価だと述べられている

Ref 2: FLP (Frustrated Lewis Pair)を用いた
同じ著者らによる炭素電極によるH_2分解反応



J. Am. Chem. Soc. **2014,** *136,* 6031.

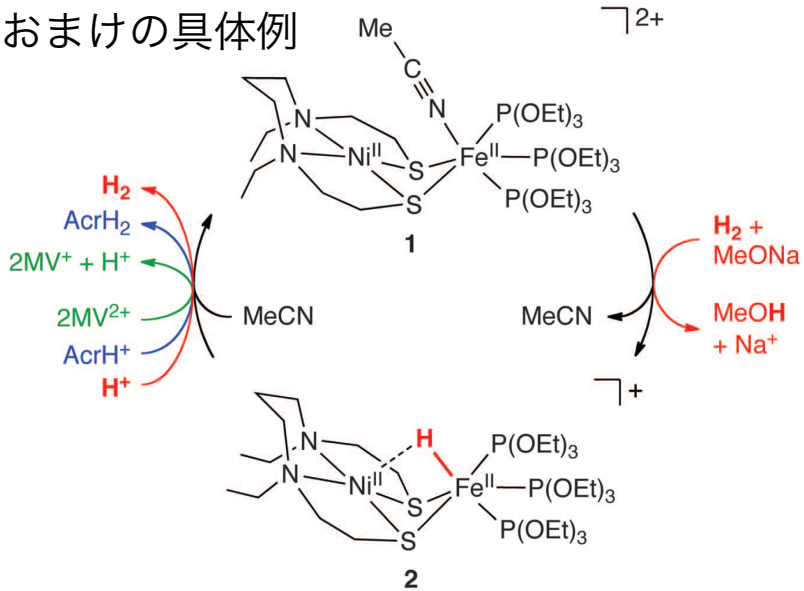
Ref 3: FLPとH_2の初めての反応例



Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W., *Science* **2006,** *314*, 1124

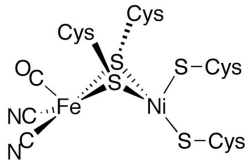
Refs 4,5: FLPに関する総説

おまけの具体例

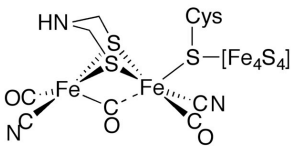


Ogo, S.; Ichikawa, K.; Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Kusaka, K.; Ohhara, T., *Science* **2013,** *339*, 682

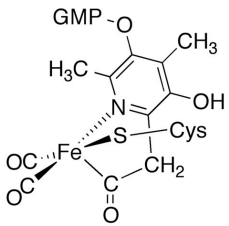
おまけ：



[NiFe]H_2ase



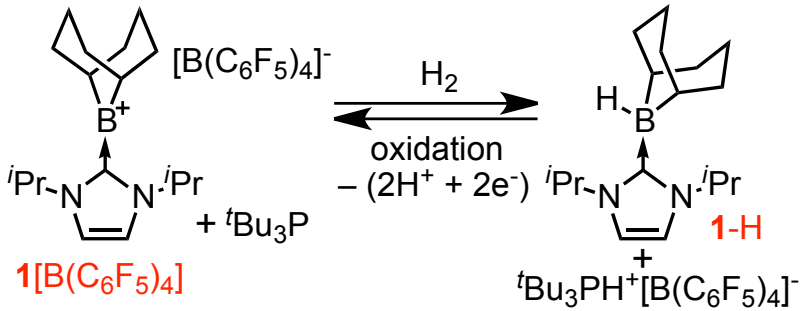
[FeFe]H_2ase



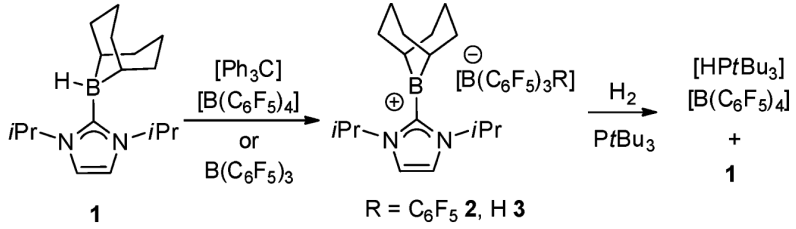
[Fe]H_2ase

This Work 1: 1-Hの電気化学

ボレニウムカチオン(２配位ホウ素カチオン＋ルイス塩基)と
^{t}Bu$_3$PによるFLP形成と水素分子の不均等開裂

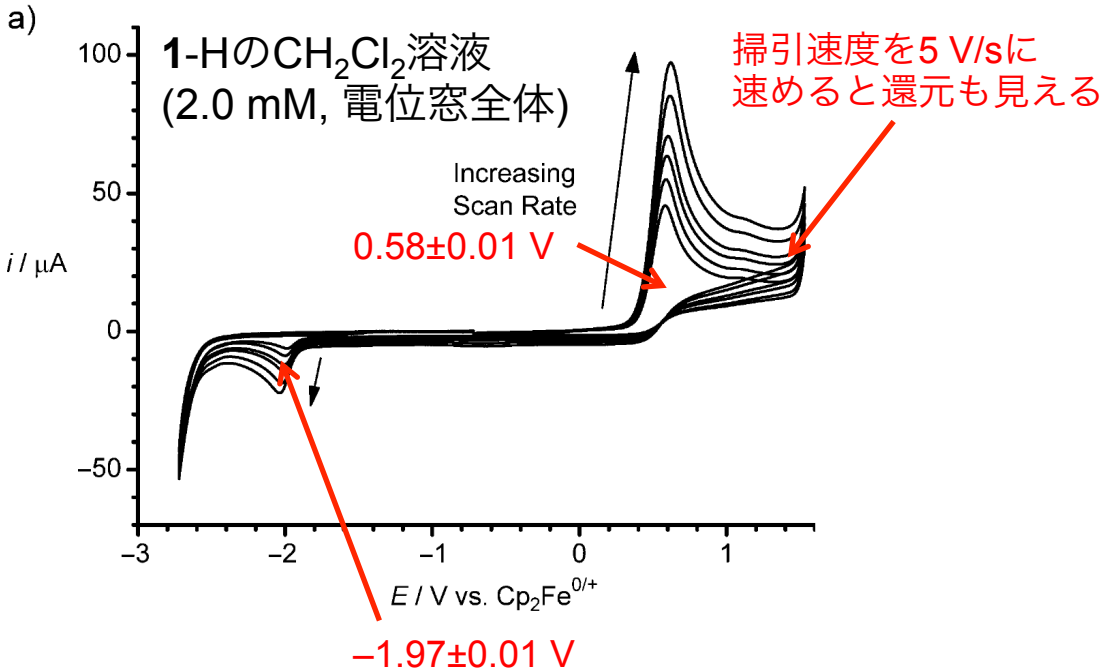


Ref 6: **1**の合成とH_2との反応

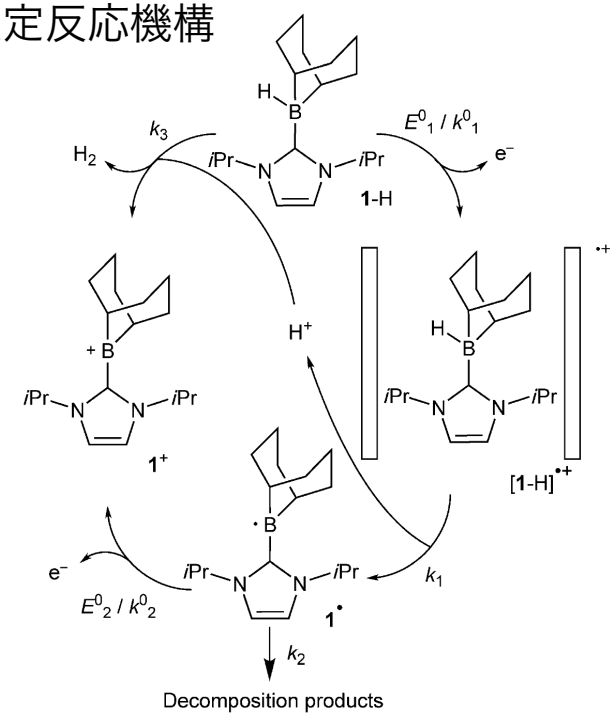


本論文と番号は異なるので注意
J. Am. Chem. Soc. **2012,** *134,* 15728.

サイクリックボルタンメトリーによる酸化電位測定



推定反応機構



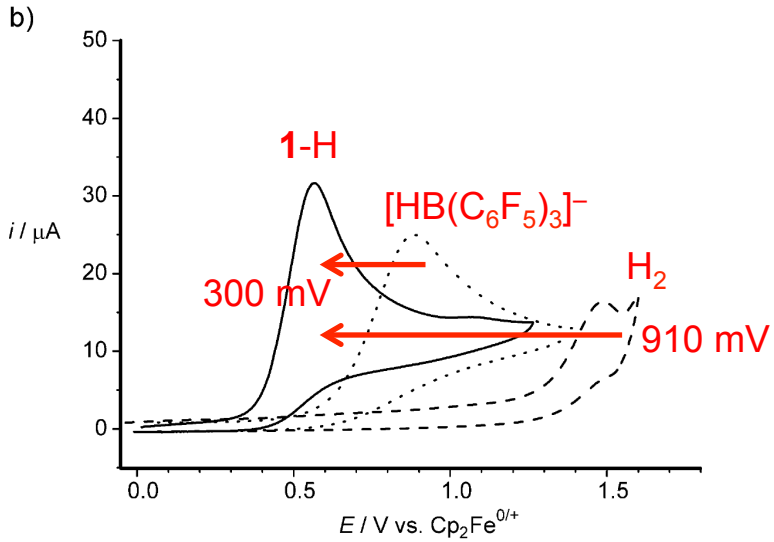
This Work 2: 電子移動の見積

対照実験

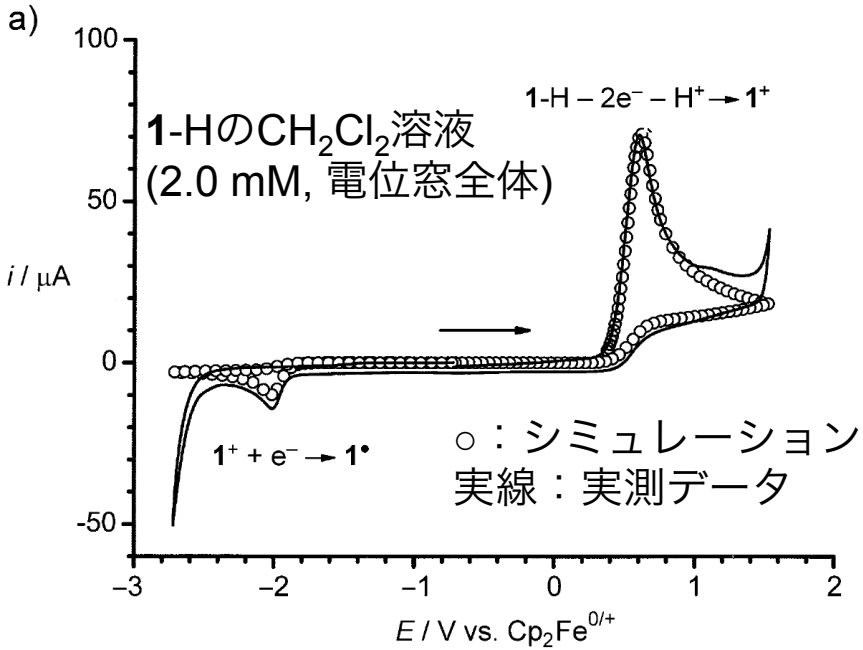
$$\mathbf{1}\text{-H} \xrightarrow{[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]} \mathbf{1}[B(C_6F_5)_4]$$

$$HB(C_6F_5)_3^- \xrightarrow{[H(OEt_2)_2][B(C_6F_5)_4]} \times\ B(C_6F_5)_3,\ \times\ Et_2O\text{-}B(C_6F_5)_3$$

1-H, $[HB(C_6F_5)_3]^-$, H_2の酸化電位



酸化還元電位の実測データと
シミュレーションによる電子移動速度の見積

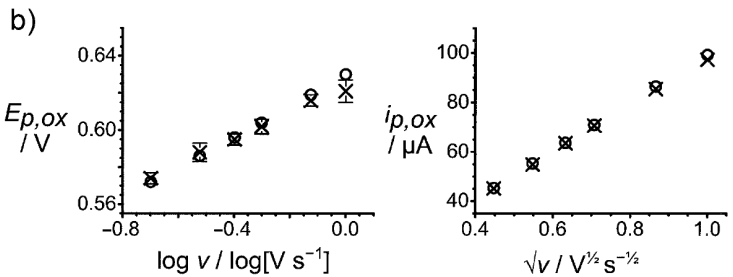


酸化還元電位と電子移動速度

		E^0 (V)	k^0 (cm s^{-1})	α
1-H ⇌	**1**-H·$^+$ + e$^-$	+0.736±0.01	4.0±0.1×10^{-1}	0.5
1· ⇌	**1**$^+$ + e$^-$	–1.935±0.01	3.4±0.1×10^{-3}	0.6

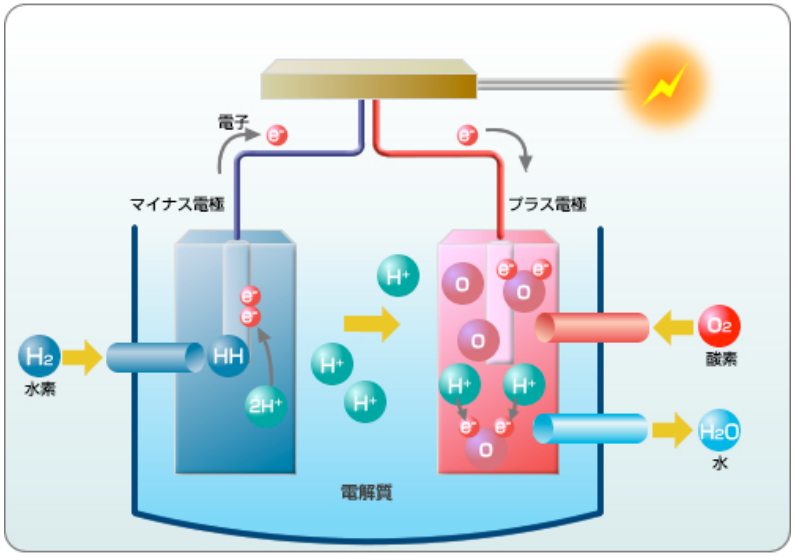
rate constant

1-H·$^+$ → **1**· + H$^+$	$k_1 > 3.0\times10^{11}$ M^{-1}s^{-1}
1· → decomp.	$k_2 > 2\times10^{13}$ s^{-1}
1-H + H$^+$ → **1**$^+$ + H_2	$k_3 = 50$ s^{-1}



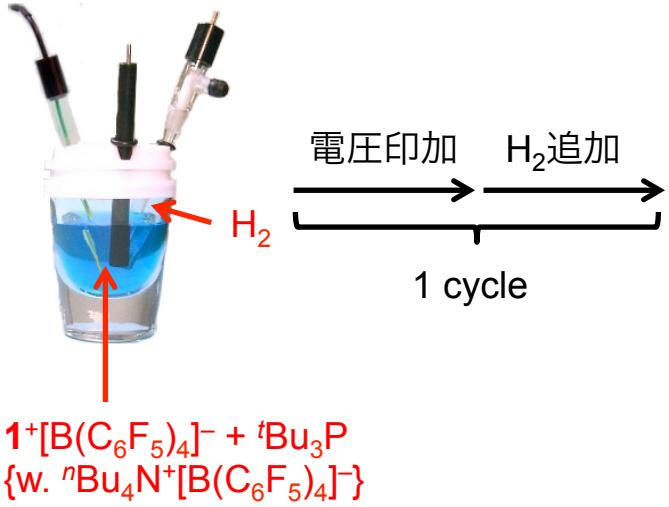
This Work 3: 水素分子酸化における繰り返し利用

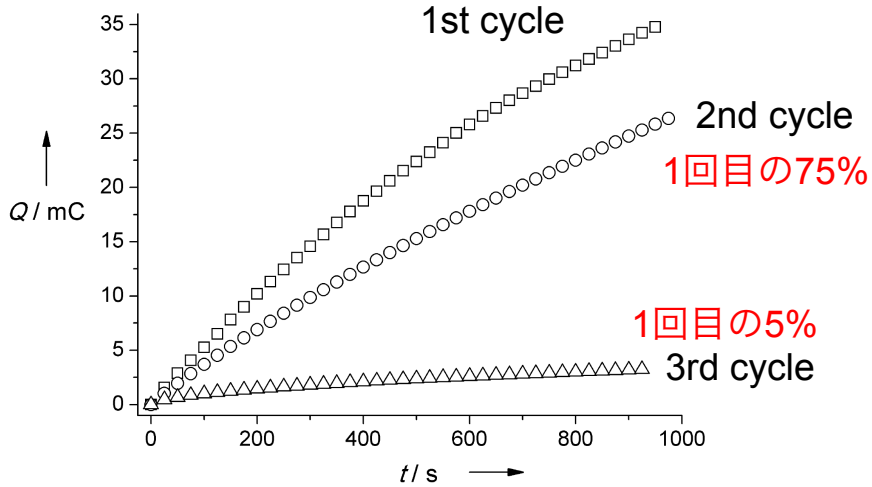
水素を用いる燃料電池のしくみ



https://qqweb.jp/QQW/STATICS/it/ittrend/66_fuelcell.html

1$^+$/*t*Bu_3PのH_2分解助触媒としての使用(繰り返し利用)





Other Experiments and Next Approach

他の実験により何かわかるか？

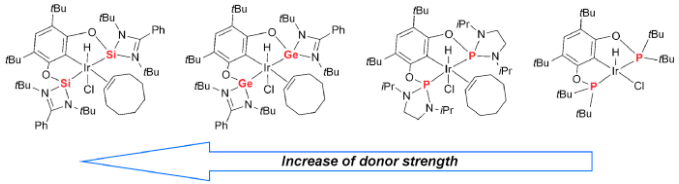
電解しながら吸収スペクトルを測定すればラジカル種は見えるか？

電荷が大きく効いてくる系なので、溶媒を変えることで
競合している**1**-Hおよび$^{t}Bu_3P$の酸化が逆転すれば、繰り返し耐性が向上するのではないか？

使用するホスフィンの酸化電位が問題であれば、Mes_3Pなどを使用すれば繰り返し耐性向上？

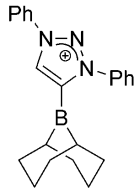
次のアプローチはどうすべきか？　→　そのために何を調べてみる？

NHCよりドナー性の高いbase-stabilized silyleneを配位させたボレニウムカチオンを使えば、
ホウ素上の電子密度がヒドロボラートの酸化電位を下げるかもしれない



Brück, A.; Gallego, D.; Wang, W.; Irran, E.; Driess, M.; Hartwig, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012,** *51*, 11478

最近報告されているmesoionic carbene配位のボレニウムカチオンは
ルイス酸性が低いのでヒドロボラートの酸化電位を下げるかもしれない



Eisenberger, P.; Bestvater, B. P.; Keske, E. C.; Crudden, C. M.
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, Early View, doi: 10.1002/anie.201409250

NHCの窒素上の置換基を大きくしたIPrなどを使うと、ホウ素がsp3からsp2に戻りやすいので
ヒドロボラートの酸化電位を下げるかもしれない

最後に：レポート課題について

s-またはp-ブロック元素の化合物に関する2013年以降の論文を読み、
以下の点に関してA4用紙数枚程度にWORDファイルでまとめてPDFとし、
WORDおよびPDFの両方を2015/2/4(水)までに山下へメールで提出
makoto@oec.chem.chuo-u.ac.jp
以下の各項目は後ろに行けば行くほど重要

- 論文の背景においてどのような研究がなされてきたか？
  要点を整理してまとめる。TOCの絵の貼り付け+論文内容の一言説明でもOK
- この論文において得られた結果は何か？
- この論文において何がこれまでの報告と違うのか？
- それはどのような工夫によって得られたものか？
- 得られた結果を説明するための実験は他に考えられるか？
- 自分ならこの論文に何を足してさらに次のアプローチを考えるか？
  またそのアプローチに対して必要な他の事実を他の論文や
  SciFinderから探して実現可能性に関して論ぜよ

ただし他の人と論文が重なってはいけない。
読むべき論文を決定した時点で山下へメールして重複の有無を確認すること。
山下のOKが出てからレポート作成を開始してください。
早く確認すればするほど論文を読む時間は増えるし、重複の可能性も少ない。
ラボの同級生・先輩・後輩・教員とのディスカッションはもちろんOKですが
最終的に自分の力で書ききることが最も自分の身になります。

成績評価はレポート内容の論理性・妥当性を絶対評価でつけます
(=全員Aも全員Eもありうる)