

鉄錯体と紫外線はケイ素—硫黄結合切断反応において有効か

仲松 日菜子 (沖縄県立球陽高校 2年)

福本 晃造 (琉球大学)

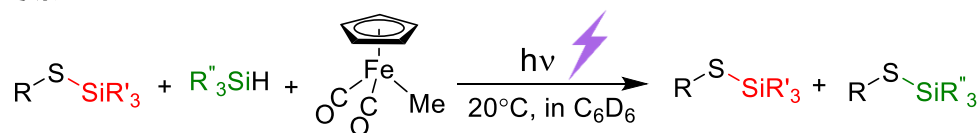
1. 研究の目的と意義

自然環境下において、塗装は日光による影響で劣化が見られる一方で、岩石は自然環境でも劣化があまり見られない。これらは、塗装と岩石を構成する元素である炭素とケイ素の違いにあると考えた。ケイ素から作られる結合は、岩石の Si-O 結合に代表されるように強い結合を持つ。ケイ素から作られるこのような強い結合は切ることができないのだろうか。その疑問を解決する第一歩として、本研究ではケイ素原子と硫黄原子に注目し、結合切断反応の開発と異なる官能基を有するケイ素原子と硫黄原子の結合親和性について解明することを目的とした。

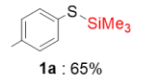
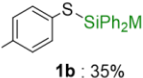
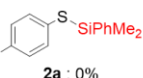
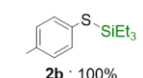
2. 研究の手法

NMR チューブに、Si-S 結合を持つ化合物、Si-H 結合を持つ化合物、鉄錯体、溶媒として重ベンゼンを加え反応溶液を作成した。また、20°C という一定の温度で反応させるため、水中に光源を入れ、そこに NMR チューブをつけて紫外線を反応溶液に当てた。

3. 結果と考察



Entry 1、2 より、それぞれ生成物 **1b**、**2b** が観測されていることから、紫外線と鉄錯体を用いてケイ素—硫黄結合切断反応が進行することがわかった。また、Entry 1 と Entry 2 から硫黄原子は、フェニル基(Ph)を官能基として持つケイ素よりも、アルキル基(Me、Et)を官能基として持つケイ素と結合する割合が小さかった。二つの官能基の違いを調べてみると、フェニル基は電子求引性、アルキル基は電子供与性を持つということがわかった。この反応は平衡反応であると考えており、ケイ素上の官能基が電子供与性のアルキル基を持つ方が熱力学的に安定であるという結果が得られた。この結果は Si-O 結合切断反応にも活かしていくことが出来ると考えている。今後はより多くの出発基質で反応を試し、サンプルの数を増やしていく予定である。

Entry	回収率(1H-NMR)	
	$R-S-SiR'_3$	$R-S-SiR''_3$
1	 1a : 65%	 1b : 35%
2	 2a : 0%	 2b : 100%

4. 謝辞

この研究を進めるにあたって協力してくださった、琉球大学大学院理工学研究科喜納彩さん、琉球大学教育学部福本晃造先生、福本研究室の皆様へ感謝いたします。またこの研究は、琉大カガク院の支援を受けて行っています。

5. 参考文献

- 鉄錯体を用いたチオエーテルの触媒的 C-S 結合切断反応, 喜納 彩, 友利 祐斗, AndreaRenzetti, 福本 晃造, 安里 英治, 日本化学会第 101 回春期年会, A12-4pm-10, 2021.

Si-S Bond Cleavage under UV Irradiation using the Iron Complex

Hinako Nakamatsu (Kyuyo High School, 2nd grade)

Kozo Fukumoto (University of the Ryukyus)

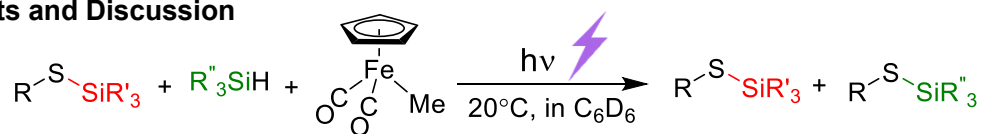
1. Purpose of the study

The rocks do not deteriorate much even in the natural environment, while the paint gradually degrades under sunlight. We attributed this to the difference between carbon and silicon atom, the elements compound the paint and the rock respectively. The bonds contained silicon atom shows strong bonding, as typified by the Si-O bonds in rocks. Is it possible to break such strong bonds made from silicon? As a first step toward solving this question, we focused on silicon and sulfur atoms to develop a bond-cutting reaction and to elucidate the bond affinity between silicon and sulfur atoms with different functional groups.

2. Methods

The reaction mixture was prepared by adding Si-S bonded compound, Si-H bonded compound, iron complex, and deuterated benzene as a solvent to the NMR tube. In order to keep the reaction at a constant temperature of 20 °C, a light source was placed in the water and an NMR tube was attached to it, and UV light was applied to the reaction mixture.

3. Results and Discussion



In Entry 1 and 2, the products 1b and 2b were observed, indicating that the silicon-sulfur bond cleavage reaction proceeds using UV light and iron complexes. Entry 1 and Entry 2 also show that the sulfur atom binds to silicon with an alkyl group (Me, Et) in a smaller ratio than to silicon with a phenyl group (Ph) as a functional group. The differences between the two functional groups were investigated, and it was found that the phenyl group is electron-withdrawing and the alkyl group is electron-donating. Therefore, the sulfur atoms are more likely to break the bond if the functional group on the silicon is an electron-donating alkyl group. We believe that these results can be applied to Si-O bond cleavage reactions. We plan to try the reaction with more starting substrates and increase the number of samples in the future.

Entry	Abundance Ratio(1H-NMR)	
	$R-S-SiR'_3$	$R-S-SiR''_3$
1	 1a : 65%	 1b : 35%
2	 2a : 0%	 2b : 100%

4. Acknowledgement

I would like to thank Ms. Aya Kina, Dr. Kozo Fukumoto, The University of the Ryukyus. This research was also supported by the University of the Ryukyus Kagakuin.

5. References

1) Iron-catalyzed C—S bond cleavage reaction in thioethers, Aya Kina, Yuto Tomori, Andrea Renzetti, Kozo Fukumoto, Eiji Asato, The 101st CSJ Annual Meeting, A12-4pm-10, 2021.