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

（琉大院理工 [1]・琉大教育 [2]・琉大グロ教）○喜納 彩 [1]・友利 祐斗 [2]・Andrea Renzetti [3]・福本 晃造 [2]・安里 英治 [1]

Iron-catalyzed C—S bond cleavage reaction in thioethers ([1]*Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus*, [2]*Faculty of Education, University of the Ryukyus,* [3]*Global Education Institute, University of the Ryukyus*) ○Aya Kina,[1] Yuto Tomori,[2] Andrea Renzetti,[3] Kozo Fukumoto,[2] Eiji Asato [1]

We report a C—S bond cleavage reaction in thioethers using a cheap and environmentally benign iron catalyst. Treatment of diphenyl sulfide with triethyl silane (1:1 molar ratio) in the presence of $Cp(CO)_2FeMe$ resulted into C—S bond cleavage with formation of a silyl thioether (23% yield; Figure 1, a). Selective C(sp^3)—S bond cleavage was observed when an aryl alkyl sulfide (*p*-Tol–S–Me) was used (21% yield). No reaction occurred with dialkyl thioethers. We propose a reaction mechanism in which the cleavage of C—S bond is induced by the migration of silyl group from iron to sulfur (Figure 1, b). NMR experimental evidence supporting this hypothesis will be provided.

Keywords : Iron; Catalysis; Silane; Bond cleavage; Sulfur

不活性結合切断反応は、学術的にも産業的にも重要なトピックの一つである [1)]。我々の研究では、安価で毒性の低い鉄を用いて C—S 結合切断反応を進行させることに成功した(Figure1, a)。ジフェニルスルフィドとトリエチルシランを含むベンゼン溶液に鉄錯体 $Cp(CO)_2FeMe$ を加え、紫外光を 24 時間照射したところ、触媒的 C－S 結合切断反応が進行し、シリルスルフィドの生成を確認した(23%収率)。アリール-アルキルスルフィドを用いた反応では、C(sp^3)—S 結合の選択的切断のみが観測された。このような選択性を持つ触媒的 C—S 結合切断反応はこれまで報告されていない。また、この触媒反応の反応機構について、中沢ら [2)]が報告している類似鉄錯体による C＝S 結合切断反応を参考に、鉄から硫黄へのシリル転位を伴う反応機構を提案している(Figure 1, b)。ここでは反応中間体についての実験結果も報告する。

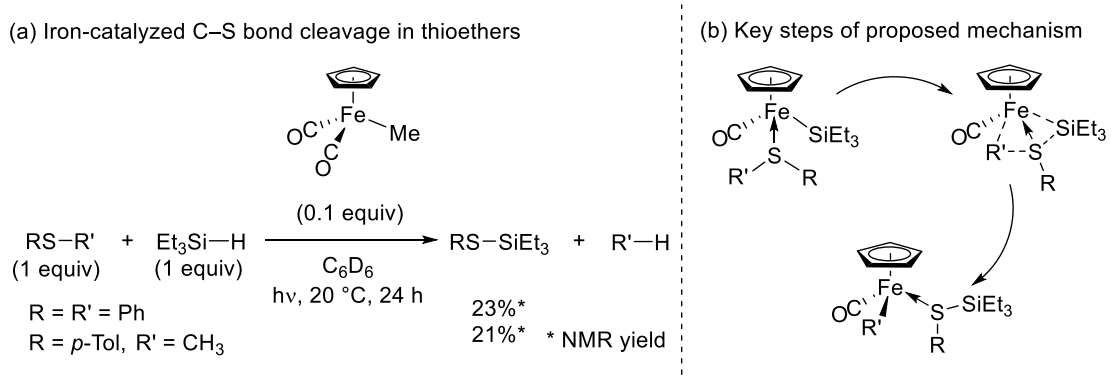

Figure 1

1) *Homogeneous Catalysis for Unreactive Bond Activation*, ed. Zhang-Jie Shi, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (United States), **2014**.

2) Kozo Fukumoto, Akane Sakai, Tsukuru Oya, Hiroshi Nakazawa, *Chem. Commun*., **2012**, 48, 3809-3811.

© The Chemical Society of Japan