

鉄錯体による E—S (E = C, Si)結合切断反応

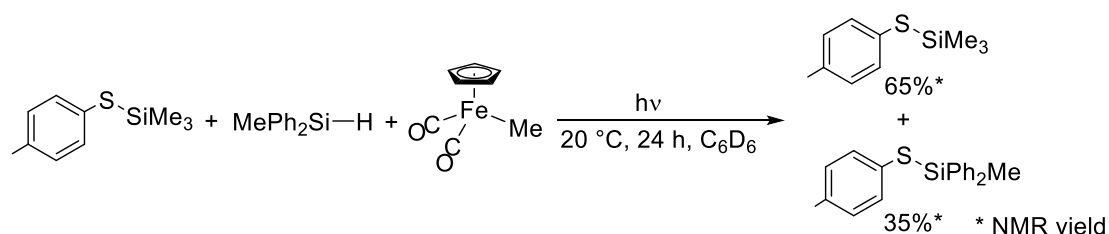
(琉大院理工¹・琉大グロ教²・琉大教育³) ○喜納 彩¹・仲松 日菜子²・大見謝 光³・Andrea Renzetti²・福本 晃造²・安里 英治¹

E—S (E = C, Si) bond cleavage reaction by an iron complex (¹*Graduate School of Engineering and Science, University of the Ryukyus*, ²*Global Education Institute, University of the Ryukyus*, ³*Faculty of Education, University of the Ryukyus*) ○Aya Kina,¹ Hinako Nakamatsu,² Hikaru Omija,³ Andrea Renzetti,² Kozo Fukumoto,³ Eiji Asato¹

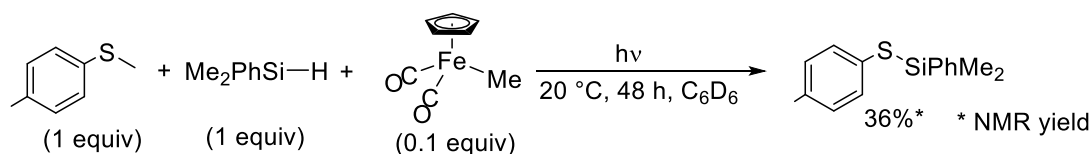
We report a E-S (E = C, Si) bond cleavage reaction using an iron complex. Treatment of silyl sulfide (*p*-TolSSiMe₃) with silane (HSiPh₂Me) in presence of CpFe(CO)₂Me under photo irradiation resulted into Si-S bond cleavage with formation of another silyl sulfide (*p*-TolSSiPh₂Me) (35% yield). C-S bond cleavage reaction was observed when thioether (R'SR) was used instead of silyl sulfide. We propose a reaction mechanism in which the cleavage of E-S bond is induced by the migration of silyl group from iron to sulfur.

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

鉄錯体 (CpFe(CO)₂(CH₃)) を含む重ベンゼン溶液に、シリルスルフィド(*p*-TolSSiMe₃) とヒドロシラン(HSiPh₂Me)を 1 当量加え、N₂ 下、20°C条件下で中圧水銀ランプを用いて 24 時間光照射を行った(Scheme 1)。反応前後の溶液を ¹H NMR により測定したところ、シリルスルフィドの Si—S 結合切断反応が進行し、新たなシリルスルフィド (*p*-TolSSiPh₂Me)が生成していることを確認した(35%収率)。シリルスルフィドをチオエーテルに変え、同様に反応させると、C—S 結合切断反応を観測した(Scheme 2)。この C-S 結合切断反応では鉄錯体は触媒的に働くことが確認された。これらの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。¹⁾



Scheme 1. Si-S bond cleavage by an iron complex



Scheme 2. Iron catalyzed C-S bond cleavage in thioether

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