

## Au-Pd ナノ粒子触媒によるヒドロシランを用いたスルフィドの選択的脱硫黄型シリル化反応

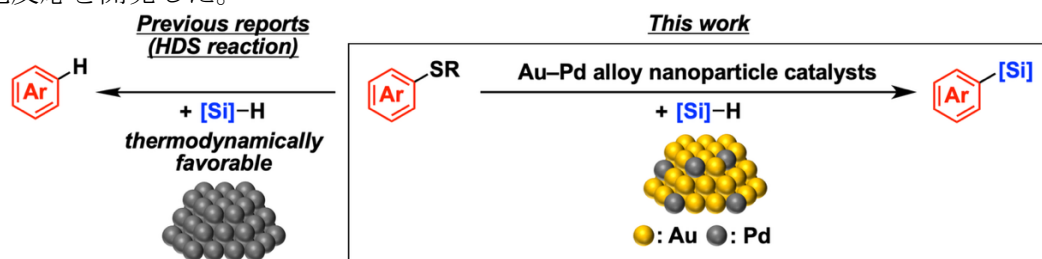
(東大院工<sup>1</sup>) ○平本 創<sup>1</sup>・谷田部 孝文<sup>1</sup>・松山 剛大<sup>1</sup>・山口 和也<sup>1</sup>

Selective Desulfurative Silylation of Sulfides Using Hydrosilanes by Au-Pd Nanoparticle Catalysts (<sup>1</sup>*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○So Hiramoto,<sup>1</sup> Takafumi Yatabe,<sup>1</sup> Takehiro Matsuyama,<sup>1</sup> Kazuya Yamaguchi<sup>1</sup>

Sulfides are ubiquitous in natural products, pharmaceuticals, agrochemicals, and functional materials. The desulfurative silylation of sulfides into organosilicon compounds, which are also widely utilized in various fields such as electronic materials, coatings, and pharmaceuticals, is an important transformation but limited to a report using silylboranes. Thus, the development of desulfurative silylation using hydrosilanes, readily available silylating reagents, is desired. However, when hydrosilanes are employed, the thermodynamically favored hydrodesulfurization (HDS) of sulfides generally proceeds preferentially rather than the desired silylation. In this study, we achieved the highly challenging selectivity switch by Au-Pd alloy nanoparticle catalysts with high Au/Pd ratios and developed the first selective desulfurative silylation of sulfides via C(sp<sup>2</sup>)-S bond cleavage with hydrosilanes.

**Keywords** : Au-Pd Nanoparticle Catalyst; Sulfides; Desulfurative Silylation Reaction; Hydrosilanes; Selectivity Switch

スルフィドは天然に広く存在するほか、医農薬品、機能性材料など、様々な用途で利用されている<sup>1)</sup>。スルフィドの脱硫黄型シリル化反応は、電子材料、塗料、医薬品などの分野で広く用いられる有機ケイ素化合物<sup>2)</sup>をスルフィドから直接合成する有用な反応であるが、シリル化剤としてシリルボランを用いた報告<sup>3)</sup>が一報存在するのみであり、入手容易なヒドロシランを用いた反応の開発が望まれる。しかしながら、ヒドロシランをシリル化剤に用いた場合には、目的のシリル化反応よりも熱力学的に有利な C(sp<sup>2</sup>)-S 結合切断を経る水素化脱硫反応が優先的に進行し、実際にこれまで選択的水素化脱硫反応 (HDS) のみが複数報告されている<sup>4)</sup>。本研究では、種々の検討の結果、Pd に対して過剰量の Au を合金化した Au-Pd ナノ粒子触媒により、初のヒドロシランを用いたスルフィドの C(sp<sup>2</sup>)-S 結合切断を経る選択的脱硫黄型シリル化反応を開発した。



1) F. Pana, Z. J. Shi, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 280. 2) H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1627. 3) S. Chen, X. Guo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303470. 4) a) M.-K. Chung, M. Schlaf, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7386. b) N. Barbero, R. Martin, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 796.