

## 固体コバルト触媒を用いた水素、硫黄、アルケンを原料とするチオール類の新合成法開発

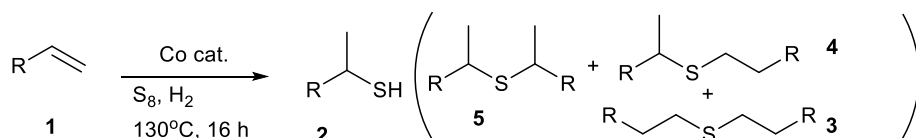
(九大院理<sup>1</sup>・DIC 株式会社<sup>2</sup>) ○許 柯<sup>1</sup>・山本 英治<sup>1</sup>・村山 美乃<sup>1</sup>・松枝 宏尚<sup>2</sup>・坂田 浩<sup>2</sup>・徳永 信<sup>1</sup>

Development of novel synthetic method for thiols using heterogeneous cobalt catalysts from hydrogen, elemental sulfur, and alkenes (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Kyushu University*, <sup>2</sup>*DIC Corporation*) ○Ke Xu,<sup>1</sup> Eiji Yamamoto,<sup>1</sup> Haruno Murayama,<sup>1</sup> Hironobu Matsueda,<sup>2</sup> Hiroshi Sakata,<sup>2</sup> Makoto Tokunaga<sup>1</sup>

Thiols are important organic sulfur compounds widely applied in medicinal chemistry and materials science. Alkyl thiols with the different alkyl chains are used as gas odorization and perfumes in the relation to the special smells. Industrial thiol synthesis using hydrogen sulfide and alkenes as the starting materials have been reported. However, the use of hydrogen sulfide process for the thiol synthesis remains ongoing challenges due to the high toxicity. In this study, we developed a novel catalytic synthesis of thiols using elemental sulfur as the sulfur source since the sulfur is easy to handle. Alkyl olefins (**1**) were used as the alkene substrate and the reactions were carried out under high-pressure H<sub>2</sub> gas atmosphere. The results of the investigation showed H<sub>2</sub> pressure under 7 MPa and solvent-free conditions, the reaction of alkene and sulfur, Co catalyst, at 130°C for 16 h gave the thiol in acceptable yield and the dialkylmonosulfanes (**3-5**) as the by-product were confirmed (Scheme 1).

**Keywords** : Thiols; Cobalt; Sulfur; Hydrogen; dialkylmonosulfanes

チオール類は創薬化学や材料科学の分野でもしばしば利用される重要な有機硫黄化合物である。例えば、この硫黄化合物は構造の違いによって異なる匂いを持つため香料やガス添加剤等にも使用されている。工業的なアルキルチオールの合成法ではアルケンと硫化水素を原料とした触媒的合成法が用いられている。しかし硫黄源かつ水素源となる硫化水素は、高い毒性を持つため安全性と設備管理の面で懸念がある。そこで本研究では、硫化水素の取り扱い容易な代替反応剤として硫黄と水素を用いて、アルケンを基質原料とするチオール類の新しい触媒的合成法の開発を目指した研究を行った。アルキルオレフィン類(**1**)を基質として反応の最適化を検討した。様々な検討の結果、水素圧下、**1** に対し、無溶媒条件下で固体コバルト触媒と硫黄を添加し、130°C、16 時間反応を行うと、アルカン-2-チオール(**2**)が良い収率で得られた。また、副生成物としてジアルキルモノスルファン類(**3-5**)が、それぞれ合成し確認した。(Scheme 1)



Scheme 1. Catalytic thiol synthesis using hydrogen and sulfur