

## 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ジアルキルポリスルファン類の新合成法

(九大院理<sup>1</sup>・DIC 株式会社<sup>2</sup>) ○山本英治<sup>1</sup>・高城悠太<sup>1</sup>・河合靖貴<sup>1</sup>・村山美乃<sup>1</sup>・松枝宏尚<sup>2</sup>・坂田 浩<sup>2</sup>・大槻 周次郎<sup>2</sup>・徳永 信<sup>1</sup>

Novel synthetic method for dialkylpolysulfanes using heterogeneous cobalt catalysts from hydrogen, elemental sulfur, and alkenes (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Kyushu University*, <sup>2</sup>*DIC Corporation*) ○Eiji Yamamoto,<sup>1</sup> Yuta Takaki,<sup>1</sup> Yasutaka Kawai,<sup>1</sup> Haruno Murayama,<sup>1</sup> Hironobu Matsueda,<sup>2</sup> Hiroshi Sakata,<sup>2</sup> Shujiro Otsuki,<sup>2</sup> Makoto Tokunaga<sup>1</sup>

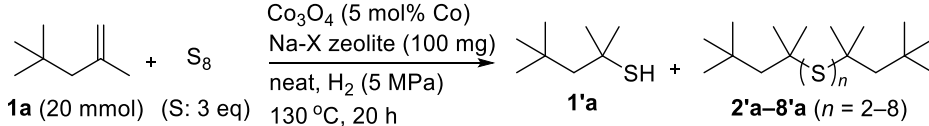
Among the dialkylpolysulfanes with sulfur chains of  $n = 2$  or more (general formula  $RS_nR$ ), those derived from isobutene dimer (**1a**) are important organosulfur compounds that are widely used as extreme pressure additives in the form of mixtures with different sulfur chain lengths. Current production processes use catalytic methods using **1a**, elemental sulfur, and hydrogen sulfide as raw materials. However, the use of hydrogen sulfide is problematic in terms of safety and facility cost. Thus, in this study, we investigated on the development of a novel synthetic method for the polysulfanes using hydrogen as an alternative reductant to hydrogen sulfide. The results of the investigation showed that under  $H_2$  pressure (5 MPa), and solvent-free conditions, the reaction of **1a** with sulfur (3 eq),  $Co_3O_4$  (5 mol%), and Na-X type zeolite (100 mg) at 130 °C for 20 hours gave the dialkyl polysulfanes (**2'a–8'a**) in maximum yield of 88% (Table 1).

**Keywords** : *Dialkylpolysulfanes; Cobalt; Sulfur; Extreme-pressure additives; Hydrogen*

$n = 2$  以上の硫黄鎖を持つジアルキルポリスルファン類（一般式  $RS_nR$ ）のうち、イソブテン二量体(**1a**)から得られるジアルキルポリスルファン類は、硫黄鎖長の異なる混合物の状態で極圧添加剤として広く使用されている重要な有機硫黄化合物である。現行の製造法では、**1a**、単体硫黄、硫化水素を原料とした触媒反応が用いられている<sup>1)</sup>。しかし、硫化水素の使用は、安全性や設備コスト面で問題がある。そこで本研究では、硫化水素の代替として水素を利用したポリスルファン類の新規合成法開発に取り組んだ。

アルケン(**1a**)を基質として、反応の検討を行った。その結果、無溶媒条件下、硫黄 3 当量、水素圧 5 MPa、触媒として  $Co_3O_4$  5 mol% と Na-X 型ゼオライト 100 mg を用いて、130 °C で 20 時間反応させることで、ジアルキルポリスルファン類 (**2'a–8'a**) を最大収率 88% で得ることに成功した (Table 1)。

**Table 1.** Co-catalyzed polysulfane synthesis from **1a**, elemental sulfur and hydrogen.

										
1a (20 mmol)	(S: 3 eq)									
conv. (%)	RSH yield (1'a, %)	polysulfane yield								
		2'a	3'a	4'a	5'a	6'a	7'a	8'a	total	
97	5	0	13	34	24	11	4	2	88	