

チオ尿素誘導体を用いた環境調和型スルフィド合成反応

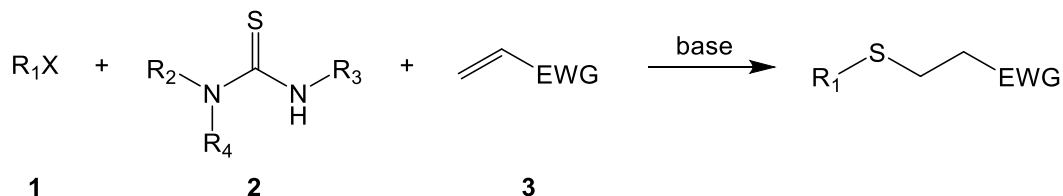
(高知大農林海洋科学¹・高知大院総合²) ○昌本 麗¹・吉永 有佑²・金野 大助^{1,2}
 Sulfide Synthesis Using Alkyl Halides, Enones and Thiourea Derivatives under Mild Reaction Conditions (¹*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University*, ²*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*)○Urara Masamoto,¹ Yusuke Yoshinaga,² Daisuke Kaneno^{1,2}

The thia-Michael addition is one of the most commonly used reactions in the synthesis of sulfide, but it has the drawback of using highly volatile and foul-smelling thiols. In order to solve this problem, a new method of thia-Michael addition using nonvolatile and odorless thiourea and alkyl halides instead of thiols has been developed. In this paper, sulfide synthesis using alkyl halides, electron-deficient vinyl compounds and thiourea derivatives under mild reaction conditions was studied. Thia-Michael addition reaction using alkyl halides, methyl vinyl ketone and *N*-substituted thiourea catalyzed by sodium carbonate proceeded and corresponding sulfide was obtained as main products. The reaction mechanism of this type of thia-Michael addition reaction was also investigated by theoretical calculations.

Keywords : Sulfide Synthesis; Thia-Michael Addition Reaction; Thiourea; Molecular Orbital Calculation

チア-マイケル付加反応は、C-S 結合を形成する際に最も良く用いられる反応の一つであり、生理活性物質の合成などで有用となっている。チア-マイケル付加反応では通常、酸または塩基触媒存在下で α,β -不飽和ケトンにチオールを作用させて行うが、チオールは不快臭を有するため、特に大量合成などを行う際には困難となることが多い。一方で近年、この問題を解決する合成方法として、チオールの代わりに無臭の固体で取り扱いが簡便なチオ尿素とアルキルハライドを用いたチア-マイケル付加反応が開発されている。¹本研究では、アルキルハライド **1** とビニル化合物 **3** にチオ尿素 **2** を作用させたチア-マイケル付加反応によるスルフィド合成法について、より穏和で副反応の少ない反応条件の検討を行った。

N 上に様々な置換基を有するチオ尿素誘導体を用いて反応を行ったところ、いずれの場合でも目的の対応するスルフィドが得られたが、導入した置換基の種類や数によって収率は大きく変化した。またこれらの反応について、分子軌道計算によって生成反応経路の各段階における中間体および遷移状態構造を求めることで、詳細な反応機構の解明も試みた。



1) H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Gholinejad, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 5293.