

## 有機光触媒による光-マイクロ波協働的スルホキシド自動酸化反応

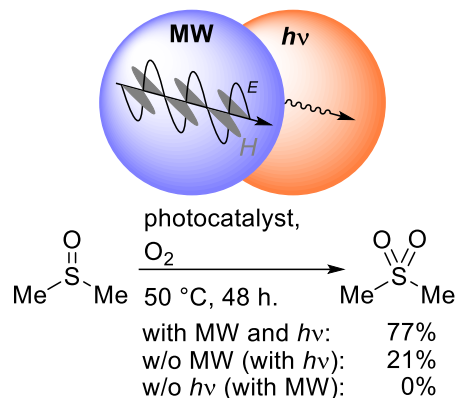
(理研 CSRS<sup>1</sup>・名大院創薬<sup>2</sup>) ○松川 裕太<sup>1,2</sup>・山田 陽一<sup>1</sup> Light-Microwave Synergistic Auto-oxidation of Sulfoxides Using Organophotocatalyst (<sup>1</sup>RIKEN CSRS, <sup>2</sup>Grad. School of Pharma. Sci., Nagoya University) ○Yuta Matsukawa,<sup>1,2</sup> Yoichi, M. A. Yamada<sup>1</sup>

Recently, reactions using microwave have deserving attention from both academic and industrial fields in terms of acceleration of rates, increase of yields, unnecessary of solvents comparing with thermal heating<sup>1</sup>, and accordingly saving resources consumption. However, most part of the mechanisms are unknown and application scopes are limited, and thus further investigation of reaction conditions and mechanistic studies are required. Here, we report a catalytic autooxidation system of sulfoxides based on light-microwave synergistic effect using an alkyne photocatalyst. Although synthesis methods using photooxidation have been already known,<sup>2,3</sup> an oxidation via an alkyne sensitizer or utilizing a light-microwave synergistic system have not been known hitherto. The reaction of dimethyl sulfoxide was carried out in the presence of a catalytic amount of alkyne sensitizer under microwave- and photo-irradiation at 50 °C for 48 h to give dimethyl sulfone in 77% yield. In contrast, the reaction without microwave- or photo-irradiation under otherwise similar conditions gave dimethyl sulfone in 21 and 0%, respectively. Substrate scope and a proposed mechanism will be shown.

**Keywords :** Autooxidation; Photocatalyst; Microwave; Sulfoxides; Alkynes

マイクロ波を用いた化学反応は、通常の加熱による反応系と比して反応速度や収率の向上、無溶媒化の達成<sup>1</sup>、およびこれらにより省資源化が期待できる点から、学術的・産業的に注目されている。しかしながら、機構には未知な点も多いため応用範囲は限られており、さらなる条件の探索および機構研究が急務である。今回我々は、アルキン触媒存在下における光とマイクロ波の協働効果を利用した自動酸化系によるスルホン

合成法を開発した。光酸化によるスルホン合成法はいくつか知られているが<sup>2,3</sup>、光-マイクロ波協働的な反応系ならびにアルキン増感剤による酸化反応は報告されていない。ジメチルスルホキシドを用い、触媒量のアルキン増感剤存在下、マイクロ波照射下 50℃で 48 時間反応に附した所、収率 77%でジメチルスルホンが得られた。一方、マイクロ波照射無し（通常加熱）、光照射無し（マイクロ波加熱）でそれぞれ同様の反応を行ったところ、収率 21%、0%でスルホンが得られるのみであり、光-マイクロ波協働効果が確認された。基質適用範囲ならびに推定反応機構を示す。



1) Wada, Y.; Tsubaki, S.; Maitani, M. M.; Fujii, S.; Kishimoto, F.; Haneishi, N. *Jpn. Petrol. Inst.* **2018**, *61*, 98–105. 2) Schenck, G. O.; Krauch, C. H.; *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 517–519. 3) Mase, N.; Shibayama, K. P2018-135273A.