

不均一系キトサン担持フラビン触媒の開発と有機光触媒能

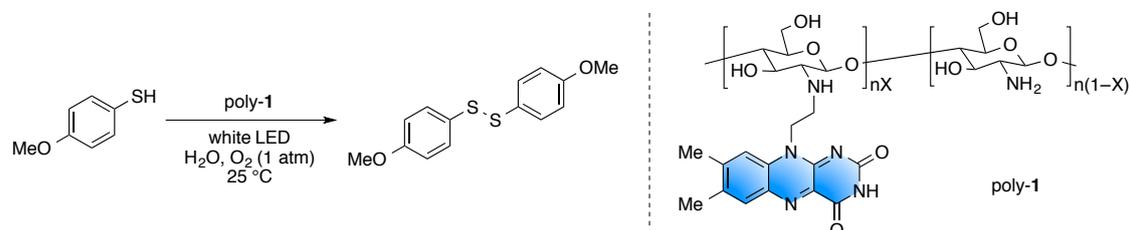
(島根大総理工¹・島根大院自然科学²) ○村尾 舞妃¹・岡井 駿樹²・岡 真里奈²・飯田 拓基^{1,2}

Development of Heterogeneous Flavin Catalysts Immobilized onto Chitosan and Their Photo- and Organo-Catalysis (¹*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Maki Murao,¹ Hayaki Okai,² Marina Oka,² Hiroki Iida^{1,2}

Riboflavin derivatives, which function as a biomimetic photo-organocatalyst, were immobilized onto naturally occurring chitosan through the covalent bonding to the amino group. The obtained chitin-immobilized riboflavins could be employed as a reusable heterogeneous photocatalyst promoting aerobic oxidation of thiols and alcohols under visible light irradiation.

Keywords : Flavin, Chitosan, Photocatalysis, Aerobic Oxidation, Polymer-Supported Catalyst

キチン・キトサンは、化学修飾や基質との相互作用が可能なアミノ基やヒドロキシル基を多数有し、有機溶媒に不溶で、キラルならせん構造を形成するといった興味深い特徴を有する天然高分子である。最近我々の研究室では、様々な酸素酸化反応を進行させるフラビン触媒を、キチン・キトサン上に固定化した不均一系触媒を開発し、キチン上の官能基との相互作用によって、それら不均一系触媒が固定化前の均一系触媒よりも優れた触媒活性を示すことを報告している¹⁾。フラビン誘導体は π 共役構造由来する吸収を可視領域に有するため、可視光照射下で励起され、光触媒能を発揮し、チオール及びアルコールの光酸化反応を進行させることが知られている²⁾。そこで本研究では、光触媒能を有するリボフラビン誘導体をキトサンに固定化した不均一系フラビン触媒を合成し、得られたキトサン担持フラビン触媒が示す、光触媒能について検討を行った。検討の結果、アミノリンカーで固定化したキトサン担持フラビン (poly-1) を光触媒として可視光照射下で用いることで、水中でチオール及びアルコールの酸素酸化反応が効率よく進行し、対応するジスルフィドやアルデヒドが生成することを見出した。さらに、キトサンのキラリティにより発現する不斉選択性についても検討を行ったので併せて報告する。



1) T. Sakai, M. Watanabe, R. Ohkado, T. Kumoi, Y. Arakawa, Y. Imada, H. Iida, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 1640.

2) a) A. H. Tolba, F. Vávra, J. Chudoba, R. Cibulka, *Eur. J. Org. Chem*, **2020**, 1579. b) M. Oka, D. Katsube, T. Tsuji, H. Iida, *Org. Lett.*, **2020**, *22*, 9244.