

(産総研触媒¹・東大院理²) ○増田 光一郎¹、高石 順子¹、小野澤 俊也¹、佐藤 一彦¹、小林 修^{1,2}

Development of Continuous-flow Photooxidation reactions with Highly Durable Immobilized Catalysts for the Synthesis of Sulfoxides (¹*Interdisciplinary Research Center of Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*, ²*Graduate School of Science, University of Tokyo*) ○Koichiro Masuda¹, Junko Takaishi¹, Shunya Onozawa¹, Kazuhiko Sato¹, Shu Kobayashi^{1,2}

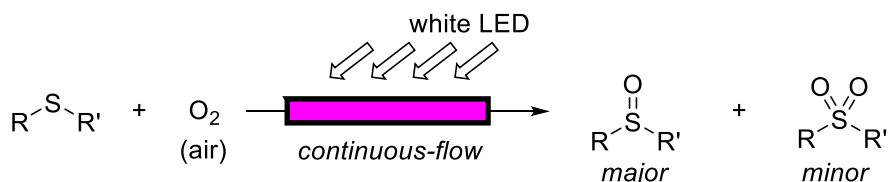
Sulfoxides and sulfones are highly electron-withdrawing and polar functional groups often appeared in functional molecules, including pharmacologically active ones. Their synthetic use is also important toward various molecular transformations. Oxidation reactions of corresponding sulfides provide those functional groups, and environmentally friendly oxidants such as molecular oxygen are highly appreciable.

We have developed continuous-flow photooxidation reactions using highly durable immobilized catalyst.¹⁾ In this research we have disclosed that our continuous-flow photooxidation could be applicable for oxidation of sulfides. Reactivity control of singlet oxygen generated in situ and sulfides was achieved by a reaction solvent, enabling less-reactive aromatic sulfides to be in the scope. A new reactor design will also be discussed for continuous-flow photocatalysis with heterogeneous catalysts.

Keywords : Continuous flow, Immobilized catalyst, Photooxidation, Singlet oxygen

スルホキシドやスルホンは電気陰性度の高い極性官能基であり、これらを導入した機能性材料や薬理活性を持つ化合物が多く開発されている。また、これらの官能基を起点とした官能基変換反応なども知られており、合成的にも有用な化合物群である。対応するスルフィドの酸化反応によって合成が可能であり、特に酸素ガスのような環境調和型の酸化剤を用いた合成法の開発が望ましい。

これまでに演者らは、高耐久な固定化触媒を用いた連続フロー光酸化反応を開発している。本研究においては、この光酸化反応がスルフィド酸化に対しても応用可能であることを確認した。発生する一重項酸素とスルフィドとの反応性を反応溶媒によって制御することで、反応性の低い芳香族スルフィドでも容易にスルホキシドへと変換が可能であった。この反応は固定化触媒を用いたフロー光反応であり、スケールアップについても課題解決のための装置開発を行ったので合わせて報告する。



1) Masuda, K. *et al. Synlett* **2020**, 31, 497–501.