

フラビン触媒を用いる化学選択的なスルフィドの電解酸素酸化

(島根大院自然科学) ○水嶋 大雅・岡 真里奈・飯田 拓基

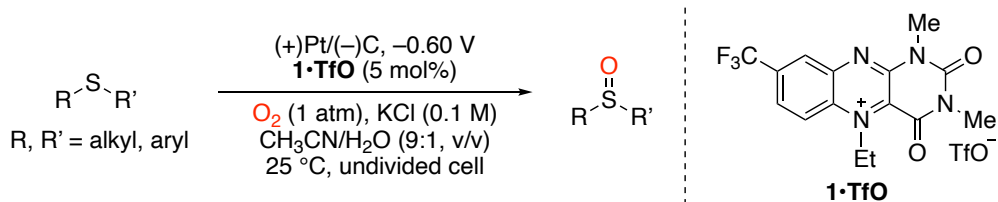
Chemoselective Electrochemical Aerobic Oxidation of Sulfides with Flavin Catalyst
(Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University) ○ Taiga Mizushima, Marina Oka, Hiroki Iida

Flavin catalysis has been recognized as a green organocatalyst for aerobic oxygenation, but it generally required stoichiometric chemical reductants that cause the waste generation and the narrow substrate scope. In this work, we applied the electrochemical method to the flavin-catalyzed system, thus performed an electrochemical chemoselective oxygenation of sulfides to sulfoxides without any chemical reductants.

Keywords : Flavin; Aerobic Oxidation; Electrochemical Reaction; Sulfides

生体内の酵素を模倣した有機分子触媒であるフラビン触媒は、還元剤存在下で分子状酸素の活性化により、スルフィドやアミン、ケトンの酸素酸化反応を進行させることが報告されている¹⁾。フラビン触媒を用いた酸素酸化反応は、温和な反応条件で化学選択的な反応の進行が可能である。しかし、等量のヒドラジンや亜鉛などを犠牲還元剤として添加する必要があり、還元剤由来の廃棄物が生じたり、使用できる基質が制限されていた。一方で、反応物質に電子を用いる電解反応は、廃棄物が出ない効率的な合成手法として近年注目を集めている。電解反応はスルフィドの酸素添加反応にも応用されており、無触媒でも反応が進行することが報告されているが、選択的な反応は困難であった²⁾。そこで、我々は、フラビン触媒を用いた酸素酸化反応と、電解反応を組み合わせることで、フラビン触媒を電気化学的に還元し、化学選択的な酸素添加反応を進行させることができると考えた。

検討の結果、5 mol%のフラビン触媒(**1**・TfO)を用い、1 気圧の酸素雰囲気下、陰極にグラファイトカーボン、陽極に白金を用い、-0.60 V (vs Ag/Ag⁺)の定電圧で反応を行ったところ、さまざまなスルフィドにおいて酸素酸化反応が化学選択的に進行することを見出した。特に、酸化条件下で反応しやすいアルデヒドやアルケン、アルキン部位を有する基質においてもスルフィド部分の酸化のみが選択的に進行し、対応するスルホキシドが得られることを見出した。



1) H. Iida, Y. Imada and S.-I. Murahashi, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 7599.

2) G. Laudadio, N. J. W. Straathof, M. D. Lanting, B. Knoops, V. Hessel, T. Noël, *Green Chem.*, **2017**, *19*, 4061.