

メカノケミカル生成二酸化塩素を用いた有機硫黄化合物の固相酸素化

(阪大院薬¹・阪大先端学際研²) ○関口 健昌¹・板橋 勇輝²・大久保 敬²・井上 豪^{1,2}・浅原 時泰^{1,2}

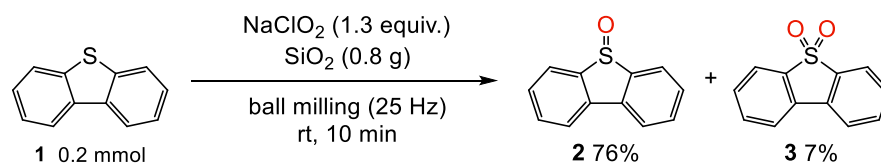
Solid-state oxygenation of organosulfur compounds with mechanochemical generated chlorine dioxide (¹*Grad. Sch. Pharm. Sci., Osaka Univ.*, ²*OTRI, Osaka Univ.*) ○Sekiguchi Kensho,¹ Yuki Itabashi,² Kei Ohkubo,² Tsuyoshi Inoue,^{1,2} Haruyasu Asahara^{1,2}

Chlorine dioxide (ClO_2^*), known as a strong oxidant, oxidizes some organic solvents, which has limited the development of new reactions in a solvent. We have previously developed a solvent-free generation of ClO_2^* using mechanochemical reactions. In this study, we have applied mechanochemically generated ClO_2^* to the oxygenation of organosulfur compounds. Ball milling of dibenzothiophene (**1**), sodium chlorite and silica gel together efficiently yielded the corresponding sulfoxide and sulfone. Organosulfur compounds such as diphenyl sulfide also afforded the oxygenated products in moderate to good yields.

Keywords : Mechanochemistry; Ball Mill; Chlorine Dioxide; Oxidation Reaction; Organosulfur Compounds

二酸化塩素 ($\text{ClO}_2^{\cdot}$) は強い酸化力を持つ気体であり、有機合成において酸化剤として広く用いられている¹。しかしその強い酸化力により有機溶媒も酸化するため²、 $\text{ClO}_2^{\cdot}$ に対して不活性な溶媒を選択する必要がある、これが溶液系での反応開発における制限となっていた。そこで我々は無溶媒でも反応が行えるメカノケミカル反応に着目して $\text{ClO}_2^{\cdot}$ 生成法の開発に取り組み、これまでに NaClO_2 および粉砕助剤のシリカゲル (SiO_2) をボールミルで粉砕することで、反応系中で $\text{ClO}_2^{\cdot}$ が生成することを見出している。

今回我々は Dibenzothiophene (**1**) を固体基質として用い、メカノケミカル生成 $\text{ClO}_2^{\cdot -}$ による固相酸化反応を試みた。**1** (0.2 mmol) を NaClO_2 (1.3 当量)、 SiO_2 (0.8 g) とともにボールミルで粉砕 (25 Hz, 10 min) したところ、生成物として対応するスルホキシド **2** (76%) 及びスルホン **3** (7%) を得た (Scheme 1)。また NaClO_2 を 6.3 当量に増やすことで **3** へとほぼ完全に反応させることに成功した。Diphenyl sulfide など種々の有機硫黄化合物を基質とした際にも酸素化体が良好な収率で得られた。



Scheme 1 Mechanochemical oxygenation of dibenzothiophene.

- 1) Y. Itabashi, H. Asahara, K. Ohkubo, *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 7506.
- 2) S. Ohno, H. Asahara, T. Inoue, K. Ohkubo, *RSC Adv.*, **2022**, 12, 31412.