

フラビン光触媒を用いたチオールとアミンの酸素酸化的カップリングによる S-N 結合形成反応

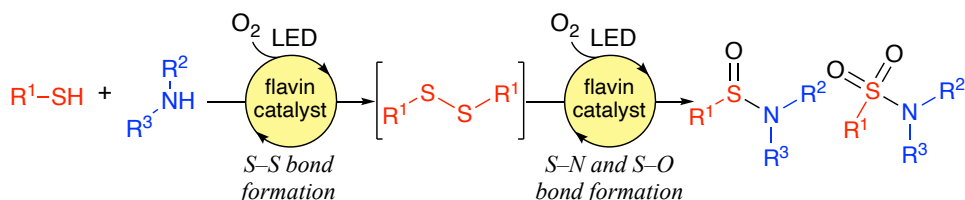
(島根大院自然科学) ○岡 真里奈・武田 明紀・飯田 拡基

S-N Bond Formation by Aerobic Oxidative Coupling of Thiols and Amines Using Riboflavin-Based Photocatalysis (*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Marina Oka, Aki Takeda, Hiroki Iida

Riboflavin and its derivatives function as organic photocatalysts that promote various oxidations, making them valuable tools for sustainable transformations. Riboflavin is also the active center of phototropin, a blue-light receptor protein that regulates blue-light responses in plants. Inspired by the photochemical process of phototropin, our group developed a method for the synthesis of unsymmetrical disulfides using riboflavin derivatives as photocatalysts. Sulfonamides and sulfonamides are widely utilized in pharmaceuticals and agrochemicals. The oxidative coupling of thiols and amines provides an ideal synthetic method for these compounds. In this study, the synthesis of sulfonamides and sulfonamides via the coupling of thiols and amines was investigated using riboflavin derivatives as photocatalysts. As a result, aerobic oxidative S-S, S-N, and S-O bond formation proceeded, yielding the desired products. **Keywords** : Flavin; Aerobic Oxidation; Photocatalysis; Organocatalysis; S-N Bond Formation

天然由来のリボフラビンとその誘導体は様々な酸素酸化反応を促進する有機光触媒であり、グリーンで持続可能な変換への活用が期待されている。また、リボフラビンはフォトトロピンと呼ばれる青色光受容体タンパク質の機能中心として、植物の青色光応答を制御することも知られている。最近我々のグループでは、フォトトロピンの光化学プロセスに着想を得て、リボフラビン誘導体を光触媒として用いることで非対称ジスルフィドを効率よく合成できることを見出している¹⁾。一方、スルフィンアミドやスルホンアミドは、高い生物活性と化学的安定性から医薬品や農薬などに広く使用されている。これらの合成法としてチオールとアミンの酸化的カップリングは原子効率の高い理想的な手法であり、様々な合成アプローチが報告されている。

これらの背景をもとに本研究では、リボフラビン誘導体を光触媒として用い、可視光照射下でのチオールとアミンのカップリングによるスルフィンアミド及びスルホンアミドの合成を検討した。その結果、酸素酸化的な多段階の S-S, S-N, S-O 結合形成反応が進行し、スルフィンアミドおよびスルホンアミドが得られることが明らかとなったので報告する²⁾。



1) M. Oka, D. Katsube, H. Iida, *Org. Lett.* **2020**, 22, 9244.

2) M. Oka, A. Takeda, H. Iida, *Chem. Lett.* **2024**, 53, upad057.