

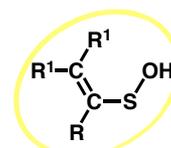
# 高周期典型元素不飽和化合物の互変異性化：幾何学的変化に伴う立体保護効果発現による不飽和スルフェン酸の合成と性質解明

立教大学大学院理学研究科化学専攻博士課程後期課程 2 年

行本万里子

## 1. ■研究目的■

高反応性中間体として考えられている未知化学種、不飽和スルフェン酸(右図)を合成・単離し、その化合物の性質を調査することを目的とした。



不飽和スルフェン酸

## 2. ■タマネギの催涙性物質・不飽和スルフェン酸とは?■

タマネギを切ったときに、涙が出るのはなぜか? その催涙性・揮発性物質の化学構造は? 多くの化学者達はその物質を決めようと長年研究に取り組んできた。その結果、現在までに、タマネギ中の酵素反応により「不飽和スルフェン酸」(下図[A])が催涙性物質であるスルフィン(下図[B])に互変異性化を経由して変化するという状況証拠が得られた。また、このたまねぎ中の反応に関する研究は、2013年にイグノーベル賞を受賞し、注目を集めている。

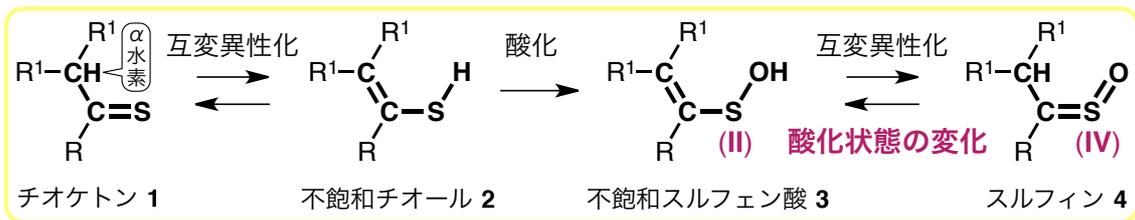


しかし、不飽和スルフェン酸(C=C-SOH)は生理活性物質としてその存在が予想されているものの、実験的合成例のない化学種であり、互変異性化を経由して分解すると推察されている。また、この不飽和スルフェン酸は新しい化学結合を含むだけでなく、不飽和スルフェン酸—スルフィン互変異性化が、硫黄上の形式酸化状態の変化(II→IV)を含む点で新しい反応であり、また未解明の事象を含んでいる点で学術的に重要である。

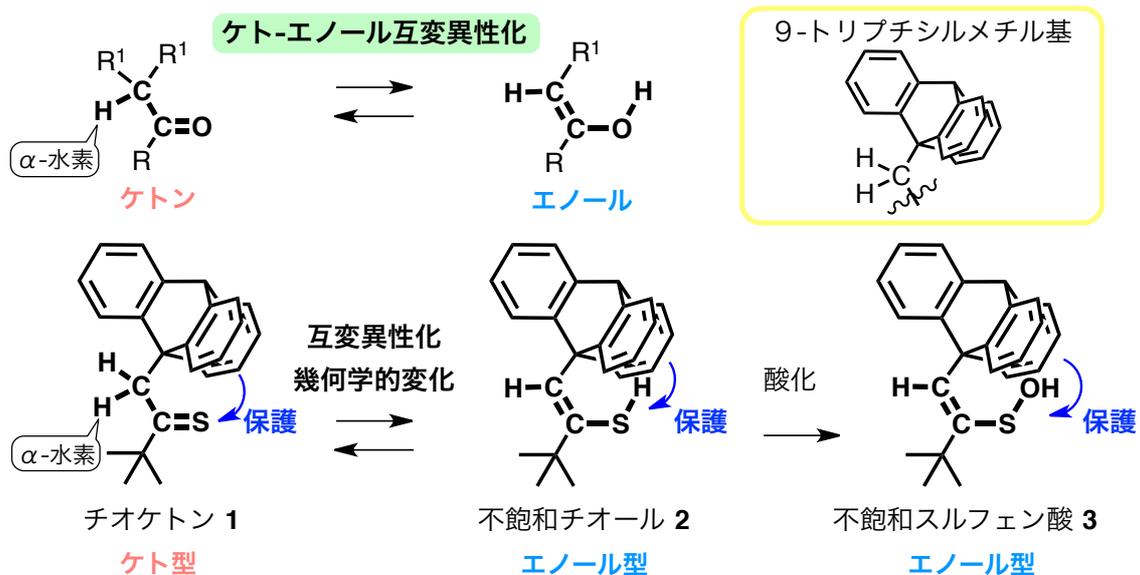
本研究では、笹川科学研究助成により、独自の置換基を工夫することで、未知の化学結合であった不飽和スルフェン酸を世界で初めて合成・単離する事に成功し、それが互変異性化により対応するスルフィンへ変化することを実験的に明らかとした。

## 3. ■不飽和スルフェン酸の合成■

スルフェン酸(R-SOH)は、チオール(R-SH)の酸化により生成することが知られている。そこで、不飽和スルフェン酸(次ページ上図 3)を合成するにあたり、その前駆体である不飽和チオール 2 の互変異性体である  $\alpha$ 水素を有するチオケトン 1 を出発物質とした。



また、上図に示す一連の化合物は、高反応性の化学結合を有するため、かさ高い置換基を用いて立体的に保護する必要がある。そこで本研究では、立体保護基として9-トリプチシルメチル基を設計した。これは、ケト型のチオケトンがエノール型の不飽和チオールへと変化する際の、炭素-炭素二重結合形成に伴う幾何学的変化により、*t*-Bu基に比べてかさの小さい-SHや-SOH基が9-トリプチシル基の2枚のベンゼン環の間に位置し保護される設計となっている。この独自の置換基(9-トリプチシルメチル基)を用いた不飽和チオールの酸化から、不飽和スルフェン酸の合成を達成した。



#### 4. ■不飽和スルフェン酸の互変異性■

単離した不飽和スルフェン酸 3 は加熱により、2価硫黄から4価への形式的な酸化状態の変化を伴ってスルフィン 4 へと互変異性化することがわかった。以上より、新たな化学結合を創り、特異な互変異性化反応を観測することで、タマネギを切った時に起きる反応を実証できた。

