

分子キャビティを活用したペルチオスルフェン酸の構造と反応性の解明

(東工大理) ○後藤 真人・佐藤 有理紗・鍬野 哲・後藤 敬

Elucidation of Structures and Reactivities of Perthiosulfenic Acids by Taking Advantage of a Cavity-Shaped Molecular Framework (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*)

○Masato Goto, Arisa Sato, Satoru Kuwano, Kei Goto

Perthiosulfenic acids (R-SSOHs) have recently been attracting much attention as new intermediates in redox regulation. However, R-SSOHs are difficult to synthesize due to their instability, and little is known experimentally about their structure and reactivity. Recently, we have succeeded in the first synthesis and isolation of stable perthiosulfenic acids **1** and **2** by utilizing a cavity-shaped aromatic and primary alkyl group, respectively. Here, we report the structural analysis and elucidation of the reactivity of **1** and **2**. X-ray crystallographic analysis revealed that perthiosulfenic acids **1** and **2** have the sulfenyl form (R-S-S-OH), not the sulfoxide form (R-S-S(O)-H). The formation of **1** and **2** by oxidation of the corresponding R-SSH was confirmed.

Keywords: Perthiosulfenic Acids; Molecular Cavities; Kinetic Stabilization; X-ray Crystallographic Analysis

ペルチオスルフェン酸 (R-SSOH) は、レドックス制御における新たな中間体として近年注目を集めている¹⁾。しかし、R-SSOHはその不安定性のために合成が困難であり、構造や反応性に関する実験的な知見はほとんど得られていない。最近我々は、独自に開発したキャビティ型芳香族置換基 (Bpq 基) を有する安定な R-SSOH **1** および生体内の部分構造に近い第一級アルキル置換体である **2** の合成・単離に成功している²⁾³⁾。今回、**1** および **2** の結晶構造を決定するとともに、いくつかの反応性について検討した。

R-SSOH **1** および **2** の X 線結晶構造解析の結果、いずれもスルホキシド型 (R-S-S(O)-H) ではなくスルフェニル型 (R-S-S-OH) であることが明らかになった (Figure 1)。また、**1** および **2** のチオール等に対する反応性について検討した。

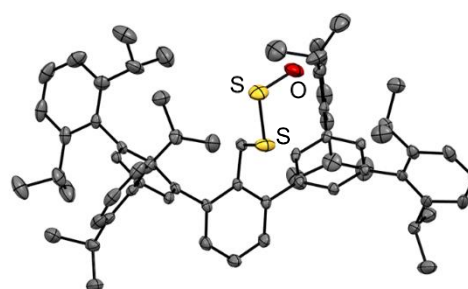
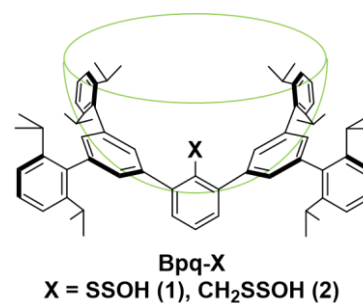


Figure 1. Crystal structure of BpqCH₂-SSOH (**2**) (50% probability).

1) Akaike, T.; van der Vliet, A. et al. *Redox Biol.* **2018**, *14*, 379-385.

2) 佐藤 有理紗, 佐瀬 祥平, 後藤 敬, 第 45 回有機典型元素化学討論会, **2018**, P-39.

3) 後藤 真人, 佐藤 有理紗, 鍬野 哲, 後藤 敬, 第 18 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム, **2021**, 1P57.