

## 論文内容の要旨

博士論文題目 チオクロモン骨格を有する新規光解離性保護基の合成と機能

氏名 木谷 悟

〈背景〉 近年、光照射で脱保護可能な光解離性保護基が注目を集めている。光解離性保護基は、中性条件下でも脱保護を行うことが可能であることから、基質適応範囲が大幅に広がり、有機反応のみならず、環境調和型反応や、固相合成など様々な応用が期待される。現在、光解離性保護基はニトロベンジル誘導体が汎用されているが、その光解離能をスイッチできるような化合物はほとんど知られていない。

〈目的〉 本研究ではより様々な官能基に適応可能であり、かつ優れた光反応応答性、及び光機能性を有する新規光解離性保護基の開発を目的とした。さらにその光解離反応の定量が可能な化合物の創成を目指した。

〈結果〉 入手容易なアセト酢酸エチルとチオフェノールから 2-ヒドロキシメチル-3-フェニルチオクロモン誘導体を合成した。このチオクロモン誘導体を用いて合成したアルコールおよびカルボン酸保護体の光照射により、解離反応が円滑に進行し、対応するアルコールおよびカルボン酸がほぼ定量的に回収された。さらにチオクロモン骨格を有する光解離性保護基は、脱保護により大きな蛍光量子収率を有する化合物に変換された。この蛍光を測定することにより脱保護の進行状態を推測できることが示唆された。ケトンに対して光解離反応可能な 2-(1, 2-ジヒドロキシエチル)-3-フェニルチオクロモンを合成し、それを用いた保護体の光照射を行ったところ、ケトンの脱保護はほぼ定量的に進行した。また、多種類のチオクロモン誘導体の合成し、光解離反応における置換基の役割を明らかにし、その脱保護反応の長波長化をはかった。

〈結論〉 チオクロモン骨格を有する新規光解離性保護基を開発し、アルコール、カルボン酸、およびケトンの保護体の光解離反応が効率よく進行することを見出した。また脱保護によって変換される化合物に高い蛍光特性を有することも明らかにし、反応追跡の手段としての有用性を示した。以上の知見は光解離性保護基の発展に寄与するものと期待される。

(論文審査結果の要旨)

光解離性保護基は数多く報告されているが、定量性を有しかつその光解離反応をスイッチできるような優れた光解離性保護基は報告されていない。

本論文ではこれまで報告例のないチオクロモン骨格に着目し、新規光解離性保護基を学術的な観点および実用的な観点に基づき研究を行い、以下に示す結果を得ている。

- 1) 入手容易なアセト酢酸エチルとチオフェノールから 2-ヒドロキシメチル-3-フェニルチオクロモンの誘導体合成に成功した。
- 2) 合成したチオクロモン誘導体を用いてアルコール保護およびカルボン酸の保護を行い、それぞれ光照射によりアルコールおよびカルボン酸がほぼ定量的に解離することを見出し、チオクロモン誘導体が光解離性保護基として機能することを実証した。また、その脱保護メカニズムについても詳細に考察した。
- 3) チオクロモン部位は光反応後、大きな蛍光を発光する4環性の化合物となり、この蛍光を利用して脱保護の定量化ができる可能性を明らかにした。
- 4) 硫黄の酸化状態により光反応のオンとオフのスイッチングが可能であり、酸化度の低いスルフィドおよび酸化度の高いスルホン部位を同一分子に存在しているジオール保護体の合成を行い、その光認識の差を利用した選択的光解離反応に成功した。
- 5) 同手法を用いてケトンの光解離性保護基として利用可能な 2-(1, 2-ジヒドロキシエチル)-3-フェニルチオクロモンの合成を達成し、その保護基を用いたケトンの光解離反応に成功した。
- 6) 多種類のチオクロモン誘導体を合成し、各ユニットの役割を解明するとともに長波長によって光解離能を有するチオクロモン誘導体を見出した。

以上のように、本論文ではチオクロモン骨格を有する新規光解離性保護基の開発に成功しており、学術的に意義深い。よって審査委員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。