

論文内容の要旨

博士論文題目 Study on development of a new photoreactive framework for photoreleasing various functionalities and its photoreactivity
(多様な官能性化合物の光放出能を有する新規光反応性骨格の開発およびその光反応性に関する研究)

氏名 Liu HaiYing

(論文内容の要旨)

In the general introduction, the usefulness of photoremovable protecting group (PPG) in a wide range of fields is described. Then, the following problems of the conventional PPGs is presented. Thus, in the photoremovable groups reported so far, planning the complex and multistep synthetic routes, including the modification of the photoremovable mother framework, have been required for the development of new, efficient photoremovable groups for new applications and further improvement of the function of these types of groups. Thus, developing a universal synthetic strategy is needed that would allow a platform for photoremovable groups that have photochemically versatile reactivities for releasing various functional compounds continues to be a challenge. The reasons why the author focuses on the use of 1,4-naphthoquinone (NQ) to overcome such a challenge are described from the viewpoint of its availability, its unique photochemical property, and its multifunctionality for easy derivertization.

Chapter 1 describes the development of the synthetic method for a new NQ-based photoremovable framework. First, some synthetic plans were made. It consists of the nucleophilic 1,4-addition reaction and a hydroxymethyl groups onto the C-3 position using the subsequent aldol reaction to introduce an aryl onto the C-2 position in NQ, respectively. Then, along the plans, the successful results on the synthesis of the new NQ-based photoremovable framework were summarized.

Chapter 2 describes the conjugation of various functional compounds with the

developed NQ-based photoremovable framework. Alcohols, amines, carboxylic acids, including an amino acid were successfully conjugated with the framework. Furthermore, a new diazo compound that is easily derivitized from the NQ-based framework for the conjugation with phosphoric and sulfonic acids was developed, and various phosphoric and sulfonic acids were conjugated with the NQ-based framework.

Chapter 3 describes the verification of photorelease reaction of various functional compounds conjugated with the NQ-based photoremovable framework. It was demonstrated that the irradiation of light leads to the smooth release of the original functionalities, such as alcohols, amines, carboxylic acids, phosphoric acids, and sulfonic acids. Furthermore, based on the formation of byproduct to which the NQ-based framework is converted after the reaction, the possible reaction pathways for the present reaction have been proposed.

Finally, the present research is concluded. The outlook and perspective concerning the synthesis and application of the present new PPG is described.

(論文審査結果の要旨)

光分解性保護基 (PPG) は、官能性化合物を一時的に不活性化し、オンデマンドに光照射することで官能性化合物を発生させる修飾基である。光を駆動力としているため、時間的・空間的に制御することが可能であり、有機合成用保護基の光除去、高分子合成における酸・塩基の光発生、さらには、薬剤や農薬の光放出として広く利用されている。PPG には、安価で合成が容易であること、様々な物質を効率的に修飾し定量的に光放出できること、副反応が少なく化学的信頼性が高いことが実用上求められている。従来の PPG はその使用用途に合わせた分子設計・合成を経ている。しかし、様々な官能性化合物の光放出のためのユニバーサルなプラットフォームと位置づけた PPG およびその効率的な合成法は報告されていなかった。

本論文では、有機合成化学、材料・高分子科学、ケミカルバイオロジーなどの幅広い分野へ応用可能な新規光分解性化合物の創出を目指し、その簡便な合成法およびその光反応性に関する研究について博士論文としてまとめている。

第1章では、1,4-ナフトキノン (NQ) を母骨格とした新規光分解性修飾化合物の合成法の開発について述べている。入手容易な NQ を原料として、NQ の C-2 位にアリール基、C-3 位にヒドロキシメチル基を導入した化合物を分子設計し、合理的な合成計画を立案している。計画に沿って、目的の新規光分解性修飾化合物が創出された。第2章では、第1章で合成した化合物を用いた、様々な官能性化合物の保護体の合成について述べている。アルコール、アミン、カルボン酸、リン酸、スルホン酸といった多様な官能性化合物の保護体の合成を達成している。第3章では、本研究で立案した NQ を基盤とした新規修飾化合物の光反応性部位としての反応性を調査した。第2章で合成した化合物への光照射により、アルコール、アミン、カルボン酸、リン酸、スルホン酸といった本来の官能性化合物が高効率に放出されることが実証されている。さらに、本反応の考え得る反応機構が提案されている。

以上より、本論文では、光反応化学に基づく新規機能性化合物を開発し、様々な官能性化合物の光放出反応を通じてその有用性を実証している。今後有機合

成化学、材料科学、ケミカルバイオロジーといった幅広い分野での発展に大きく寄与するものであり、審査員一同は、本博士論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。