インドール型光解離性保護基の光脱保護機構に関する研究

（広島大院先進理工 [1]）○林 竜英 [1]・大山 諒子 [1]・安倍 学 [1]

Study on photo-deprotection mechanism of Indole-type photolabile protecting groups

(Graduate School of Advanced Science and Engineering, [1]*Hiroshima University*) ○Ryuei Hayashi[1], Ryoko Oyama[1], Manabu Abe[1]

The development of novel photolabile protecting groups that can be deprotected by photoirradiation is expected to be applied to biologically active substances, since active functional groups can be regenerated under mild, reagent-free conditions in a spatiotemporally controlled manner. Recently, our laboratory succeeded in developing an indole-type photodissociative protecting group (NPIM) that regenerates not only carboxylic acids with high deprotection ability but also alcohols and amines with low deprotection ability using visible light). However, the reaction mechanism of the deprotection (homolysis *vs.* heterolysis) has not been elucidated. In this study, we focused on the photodeprotection reaction of caged benzoic acid protected by NPIM, compound **1a**, and performed sub-nanosecond and sub-microsecond transient absorption spectroscopy measurements and quantum chemical calculations in order to elucidate its photodissociation mechanism. In the presentation, the photodissociation mechanism of the NPIM chromophore will be discussed based on the results of those measurements.

Keywords： Indole, Photolabile Protecting Group, Reaction mechanism

光照射により脱保護できる新規光解離性保護基の開発は、無試薬な穏やかな条件下で、活性な官能基を時空間制御して再生できることから、生物活性物質への応用が期待されている。当研究室では、最近、脱離能が高いカルボン酸だけではなく、アルコールやアミンと言った脱離能が低い官能基を可視光で再生するインドール型光解離性保護基(NPIM)を開発することに成功した。[1)]その反応系中にラジカルが生じていることは明らかになっているが、[2)]電子的励起状態から脱保護反応が、結合のホモリシスあるいはヘテロリシスで開始されるのかは解明されていない。本研究では、安息香酸を NPIM で保護した化合物 **1a** の光脱保護反応に焦点をあて、その光解離機構を解明することを目的とし、サブナノ秒、サブマイクロ秒過渡吸収分光測定や量子化学計算を行った。発表では、それらの測定結果を踏まえて、NPIM 発色団の光解離機構について議論する。

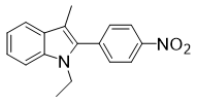

図 1. NPIM

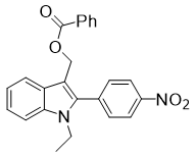

図 2. 化合物 **1a**

1) Lin, Q; Abe, M. *et al., Chem. Lett.* **2022**, *51*, 153–156.
2) Oyama, R.; Abe, M. *et al., Chem. Lett.* **2023**, *52*, 10-12.

© The Chemical Society of Japan