

2024 年度年次報告書

材料の創製および循環に関する基礎学理の構築と基盤技術の開発

2024 年度採択研究代表者

清水 洋平

北海道大学 大学院理学研究院

准教授

バイオマスを用いた分解性 NO ペプチドの創製

研究成果の概要

N 置換 NO カルボン酸の最もシンプルな化合物である N-メチル-グリシン型 NO カルボン酸をモノマーとした NO ペプチドの合成として二つの手法を並行して検討を進めた。一つは、縮合剤を用いた直接的な重合である。まず、二量体合成の収率を指標にさまざまな縮合剤、溶媒等の反応条件を検討したところ、90%を超える収率で生成物が得られる条件を突き止めた。本条件をカルボキシ基とアミノ基の双方が無保護となったモノマーに適用すると、多量体の形成が確認された。これを基本としてさらに条件を精査する。二つ目の手法は、環状酸無水物(NCA)を経由したものであり、分子量分布を制御したポリマー合成を目的とする。NCA の安定性が低いため、反応系中に直接重合開始剤を添加したところ、こちらも多量体の形成が確認された。重合度や分布について今後調査を進める。

独自のモノマー合成法であるホウ素触媒によるカルボン酸の直接的 α 位アミノオキシ化反応について、不斉反応へと展開すべくさまざまな不斉配位子を検討した。BINOL 型配位子とアミノ酸型配位子を検討し、最高 18%ee にて生成物が得られる配位子を見出した。また、カルボン酸の高付加価値化を行える類縁反応として、ホウ素触媒によるカルボン酸の β 位アリル化反応を開発した。二種の配位子を混合する独特の触媒系であり、カルボン酸の高付加価値化反応を拡張することができる。

【代表的な原著論文情報】

- 1) Sun, K., Heike, Y., Yoshida, Y., Sawamura, M., Huang, D. C.-Y., Shimizu, Y. Photoinduced Direct β -Allylation of Carboxylic Acids Enabled by Boron Catalysis with a Mixed Two-Ligand System. *ChemCatChem* e202500091