

チオラクトンの開環反応とチオール-エンマイケル付加反応を含むオルソゴナル反応による鎖生長

(新潟大院自然) ○菅原 良太・寺口 昌弘・青木 俊樹・金子 隆司

Chain growth by orthogonal synthesis via thiolactone ring-opening and thiol-en-Michael addition reactions (*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*), ○Ryota Sugawara, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko

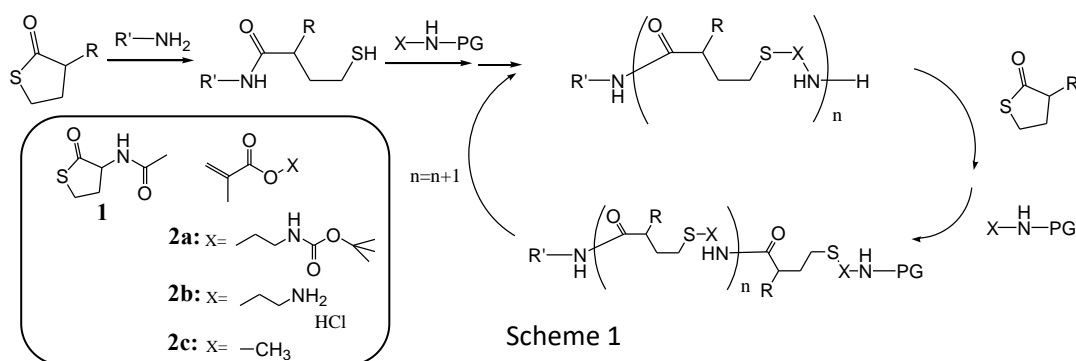
A sequential multi-component reaction using ring-opening of thiolactones has been reported as one of the methods to synthesize precise sequential polymers under mild conditions. Although the repeating sequences are synthesized in multiple steps, the corresponding polymers are finally synthesized by polymerization. Therefore, the sequence is controlled but the molecular weight is not completely controlled. If chain-growth by ring opening and activation of the terminal group can be orthogonally carried out, mono-disperse polymers will be synthesized (Scheme 1).

In this study, we attempted orthogonal synthesis of chain-growth by aminolysis of thiolactone **1** and thiol-en-Michael addition of the resulting thiol with methacrylic acid derivatives under various conditions. 1) Ring-opening reaction of **1** was carried out by using benzylamine as an initiator, followed by reaction with aminoethyl methacrylate derivative **2a** to synthesize a dimer protected by t-Boc. Further chain growth was attempted by elimination of the t-Boc group under acidic conditions. 2) The ring-opening reaction of **1** and the thiol-en-Michael addition reaction with methacrylic acid derivative hydrochloride **2b** were attempted under various basic conditions. 3) In the ring-opening reaction of **1** with a diamine and the thiol-en-Michael addition reaction with methyl methacrylate **2c**, TOF-MS measurements confirmed that ordered oligomers were obtained by stepwise reaction.

Keywords : Orthogonal reaction; Thiolactone; Thiol-en-Michael addition reaction

チオラクトンの開環を用いた連続的な多成分反応は穏やかな条件で精密なシーケンシャルポリマーを合成する方法の一つとして報告されている。これらは多段階で合成されるが、最終的には重合的に合成されるため、シーケンスは制御されるが分子量の制御は完全とはならない。ここで、開環による鎖の伸長と末端の活性化を断続的に実行できれば、完全に重合度制御されたポリマーの合成が期待される (**Scheme 1**)。

本研究では、チオラクトン **1** のアミノリシスによる開環と生成したチオールを種々の条件でメタクリル酸誘導体とチオール-エンマイケル付加反応させ、断続的な鎖生長を試みた。1) ベンジルアミンを開始剤として **1** を開環し、メタクリル酸アミノエチル誘導体 **2a** と反応させることで t-Boc 保護された二量体を合成した。これを酸性条件下の t-Boc 基を脱保護することで、さらなる鎖生長を試みた。2) アミンを塩酸塩としたメタクリル酸誘導体 **2b** について、**1** の開環反応および開環体とのチオール-エンマイケル付加反応を種々の塩基性条件下で試みた。3) ジアミンによる **1** の開環反応とメタクリル酸メチル **2c** とのチオール-エンマイケル付加反応では、同時に反応させることでアミンとエステルとの交換反応が確認されたが、段階的に反応させることで連鎖の整ったオリゴマーが得られたことが TOF-MS 測定から認められた。



Scheme 1