

## アスコルビン酸による TEMPO 還元反応を鍵とするアルコキシアミンの合成と重合開始剤としての応用

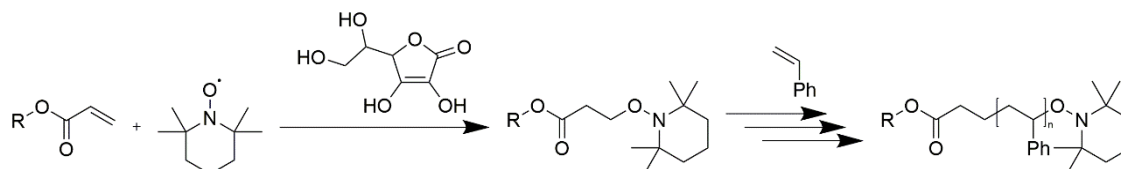
(都市大院総合理工<sup>1)</sup>) ○須古 祐介<sup>1</sup>・岡田 侑樹<sup>1</sup>・京兼 周司<sup>1</sup>・塩月 雅士<sup>1</sup>  
 Synthesis of alkoxyamines based on reduction of TEMPO by ascorbic acid and their application as polymerization initiator (<sup>1</sup>*Graduate School of Engineering, Tokyo City University*) ○Yusuke Suko,<sup>1</sup> Yuki Okada,<sup>1</sup> Shuji Kyokane,<sup>1</sup> Masashi Shiotsuki<sup>1</sup>

Alkoxyamines have a reversibly cleavable C-ON bond. It is used for organic synthesis such as controlled radical polymerization, radical cyclization, and radical addition by utilizing the radical species generated by the cleavage of the C-ON bond<sup>1)</sup>. Because of the difficulty on accessibility of the alkoxyamines based on requirement of metal reagents and multi-step synthesis, simple synthetic systems have been required. In our laboratory, alkoxyamines were synthesized by directly reacting various  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds with TEMPO. By adding ascorbic acid as a reducing agent to acrylate and TEMPO, the coupling reaction between alkoxyamine and TEMPO proceeded, and one-pot synthesis of alkoxyamine successfully proceeded. In the condition of the molar ratio of acrylate: TEMPO: ascorbic acid = 1: 2: 1, an alkoxyamine was obtained in high yield of 81%. Using the obtained alkoxyamine as a polymerization initiator, the polymerization behavior of styrene was investigated.

**Keywords :** Alkoxyamine; Radical; Polymerization initiator; NMP; TEMPO

アルコキシアミンは可逆的開裂可能な C-ON 結合を有する。結合の開裂により生じたラジカル種を利用して制御ラジカル重合、ラジカル環化、ラジカル付加などの有機合成に利用されている<sup>1)</sup>。しかし、これまでに報告されているアルコキシアミンの合成法では、金属触媒・金属試薬を用いる必要があることや、合成が多段階であるためよりシンプルな合成法の開発が期待されている。本発表では、種々の  $\alpha,\beta$ -不飽和カルボニル化合物と TEMPO のカップリング反応によるアルコキシアミンの one-pot 合成手法について報告する。

アクリレートと TEMPO に還元剤としてアスコルビン酸を添加し反応させることで目的のアルコキシアミンが得られた。基質のモル比をアクリレート : TEMPO : アスコルビン酸 = 1 : 2 : 1 で反応させた場合に高収率 (81%) でアルコキシアミンが生成した。また、得られたアルコキシアミンをラジカル重合開始剤として用いて、スチレンの重合挙動について検討を行った。



1) Studer, A. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 267-273.