

シアノ基とアルコキシカルボニル基を 有するキノンメチド類のクロミック特性

令和5年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

高分子設計化学研究室

鵜池 将嗣

目次

第一章 緒言	1
第二章 実験	6
<2-1> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EtCQ, 6) の合成	14
<2-1-1> Ethyl cyanoacetate (2) の合成	14
<2-1-2> Ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (4) の合成	15
<2-1-3> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (5) の合成	16
<2-1-4> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EtCQ, 6) の合成	17
<2-2> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EO3CQ,10a) の合成	20
<2-2-1> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (7a) の合成	20
<2-2-2> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (8a) の合成	21
<2-2-3> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (9a) の合成	22
<2-2-4> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (10a) の合成	23
<2-3> 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (9b) の合成	24
<2-3-1> 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyanoacetate (7b) の合成	24
<2-3-2> 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (8b) の合成	25
<2-3-3> 2,5,8,11,14-pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (9b) の合成	26

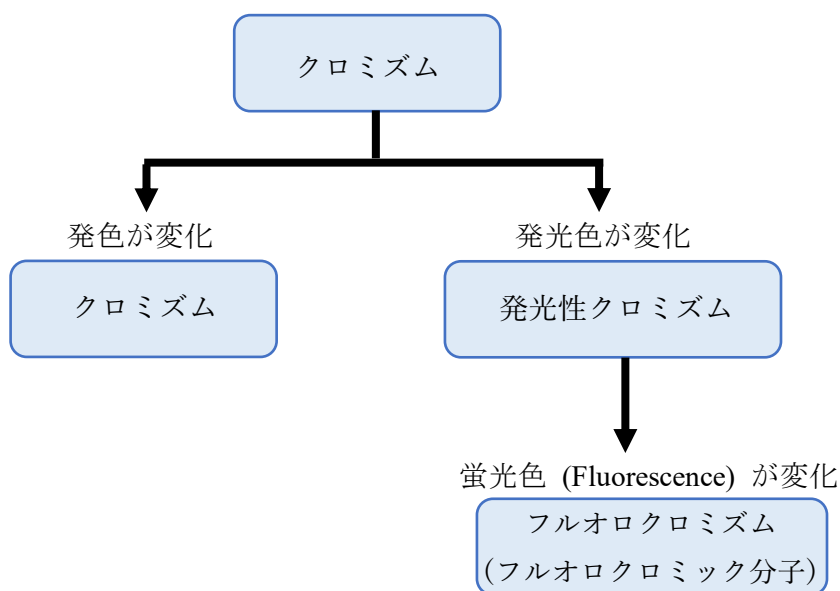
<2-4> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (9c) の合成	27
<2-4-1> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyanoacetate (7c) の合成	27
<2-4-2> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (8c) の合成	28
<2-4-3> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (9c) の合成	29
<2-5> 試薬および溶媒	30
<2-6> 使用した装置	31
第三章 結果と考察	73
<3-1> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EtCQ,6) の THF 溶液への各種水溶液の添加	74
<3-2> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EtCQ,6) の THF 溶液への水酸化ナトリウム水溶液の添加	75
<3-3> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EO3CQ, 10a) の THF 溶液への各種水溶液の添加	76
<3-4> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EO3CQ, 10a) の THF 溶液への水酸化ナトリウム水溶液の添加	77
<3-5> 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EO5CQ, 10b), 2,5,8,11,14-pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EO7CQ,10c) の合成	78
<3-6> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-diene-1-ylidene) acetate EO7CQ, (10c) の水酸化ナトリウム水溶液の濃度変化によるクロミック特性の調査	79
第四章 総括	80
参考文献	81
謝辞	82

第 1 章

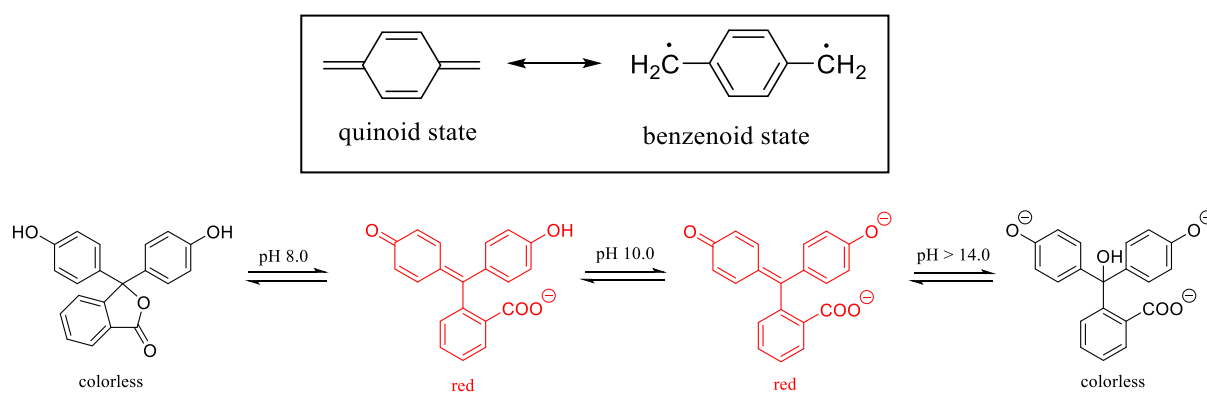
緒言

様々な現象・物質の検出の必要性から、様々なクロミック材料が開発され、センシング分野は長年大いに注目を集めてきた。クロミズムとは光や電気、温度、圧力、溶媒など様々な外的な刺激により可逆的に分子構造や発色が変化する現象であり、各種センサーや分子メモリ、バイオイメージングなどへの応用が期待されている。このようなクロミズム機能を有するクロミック材料は、発色が変化する分子と発光（蛍光など）が変化する分子に大別され、通常、発色が変化する分子をクロミック分子と呼び、蛍光などの発光色が変わる分子は発光性クロミック分子と呼ばれる。特に、発光の種類が蛍光である場合フルオロクロミズムと呼ばれる。

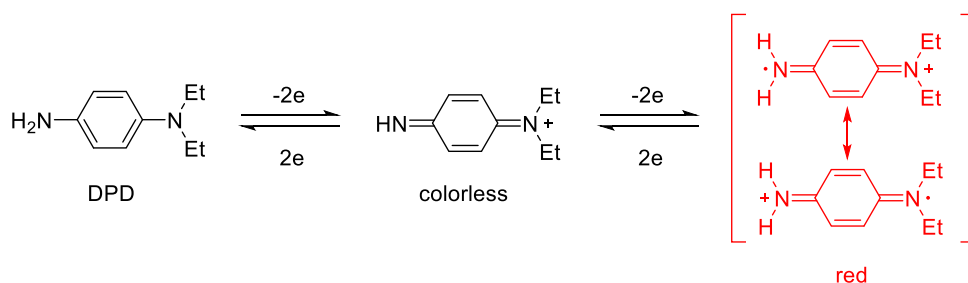
また、クロミック分子の中でも有機分子によるクロミック材料は、C、N、O などのありふれた元素から構成され、無機クロミック材料と比べて環境負荷が少ないことなどから、幅広い分野で研究が盛んに行われている。



有機分子によるクロミック材料の中でも、キノイド化合物は、高い電子受容性・供与性や特徴的な光学的特性を持つ共役化合物であり、様々な色素や天然化合物の部分構造としてみられる。 π 拡張したキノイド構造は、対応するジラジカル種との共鳴の寄与が考えられ、それに基づく物性発現が期待される。さらに、キノイド構造に電子供与基もしくは電子求引基を導入することで、酸化・還元によるキノイド構造の形成・消失に基づく物性の外部刺激制御が可能になる。例えば、pH 指示薬として用いられているフェノールフタレインは、塩基性条件でキノイド構造が形成されることで、可視光領域まで吸収帯が広がり、赤紫色を呈色するものの、強塩基性条件下では水酸化物イオンによる酸化反応が進行し、無色のベンゼン環を有する構造へと変化することが知られている。

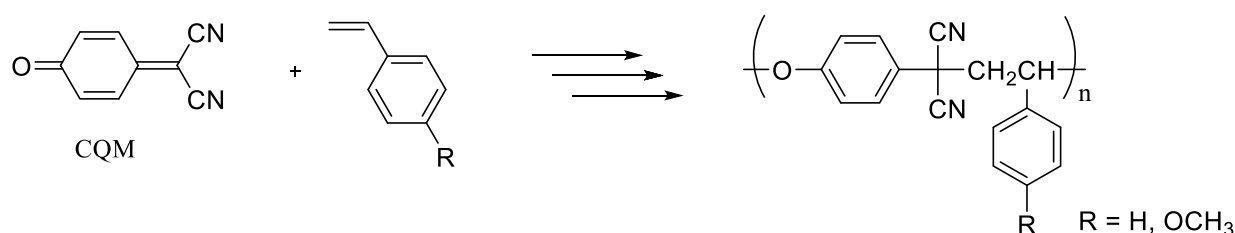


また、水中の残留塩素試薬に用いられるジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) は、残留塩素により酸化されて無色のキノンジイミンを形成し、さらに酸化されることで赤色の中間体を形成することが知られている。

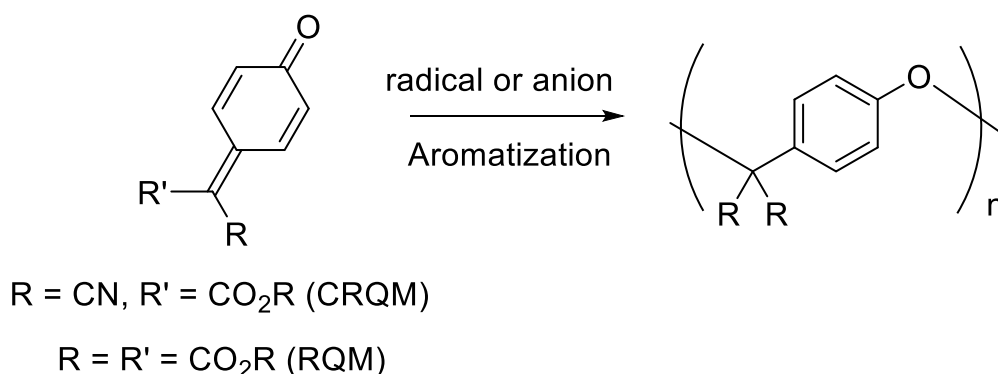


このように、多くのキノイド化合物がキノイド構造の形成・消失によるクロミズムを有し、様々な指示薬として用いられている。

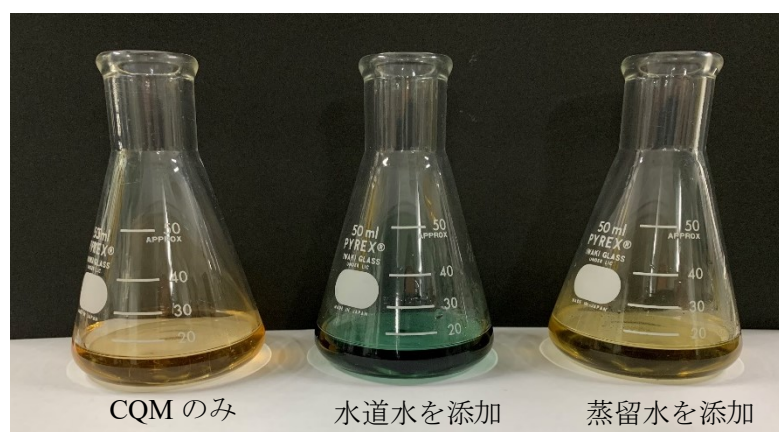
しかしキノイド構造を有するキノジメタン、キノンメチド、キノンメチドイミン等の無置換高共役キノイド化合物は高反応性のため、室温でモノマーとして単離することはできない。これらキノイド構造化合物のエキソ炭素上に主に電子求引基を導入するか、キノイド骨格に置換基を導入することで安定化し、室温でモノマーとして単離できるようになることが知られている。中でも John A. Hyatt らは、非対称電子受容性キノイド化合物である 7,7-dicyanobenzoquinone methide (CQM) の合成に成功した¹⁾。また、岩月らは CQM の重合性について調査を行い、CQM は単独での重合反応性は低いものの、その高い電子受容性により、AIBN などラジカル開始剤を用いたスチレン (St)、メトキシスチレン (MeOSt) との共重合により交互共重合体を与えたと報告した²⁾。



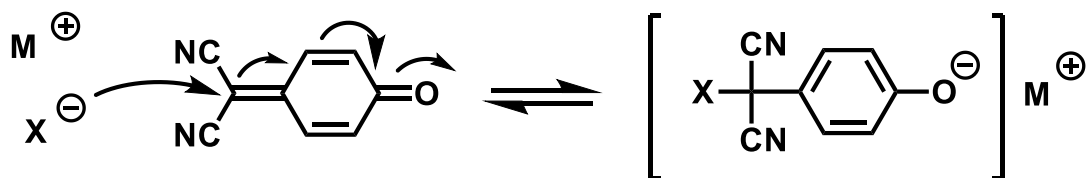
当研究室ではこれまでに、様々な置換基を有するキノンメチド類の合成、単離に成功し、その重合挙動について研究を行ってきた。その結果、エキソ炭素上の置換基の違いにより興味深い挙動を示すことを見出している。例えば、エキソ炭素上にシアノ基とアルコキシカルボニル基を有する CRQM^{3,4)} や 2 つのアルコキシカルボニル基を有する RQM⁵⁾ はラジカルまたはアニオン開始剤によりキノイド骨格の芳香族化を伴った重合が進行し、位置選択的に head-to-tail 結合したポリマーを与え、その重合挙動が典型的な平衡重合挙動を示すことを明らかにしている。



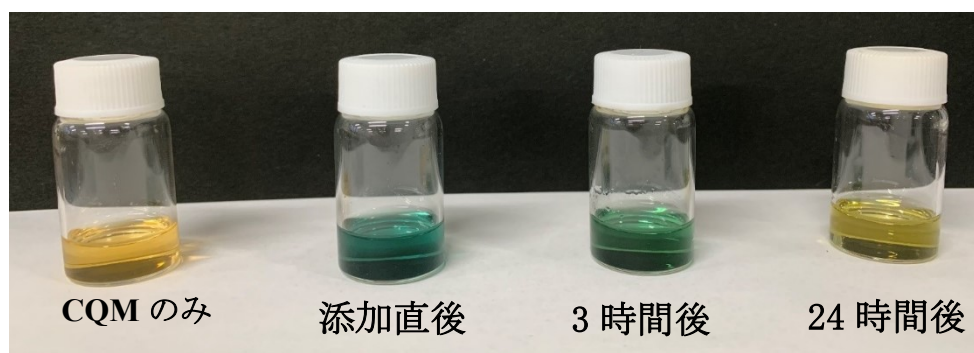
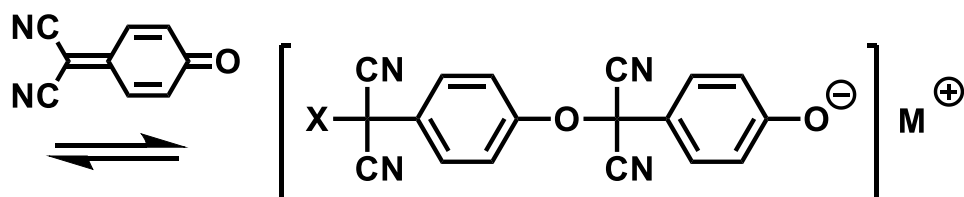
最近では、CQM を溶解させた THF 溶液に水道水を添加することで、アニオン種と反応し、溶液の色が変化することが発見され、さらに蒸留水を添加した時と比べて溶液の色の変化が大きくなることが確認された。



また CQM は 3 時間後には緑色に退色し、24 時間後には黄色に変化することが確認された。

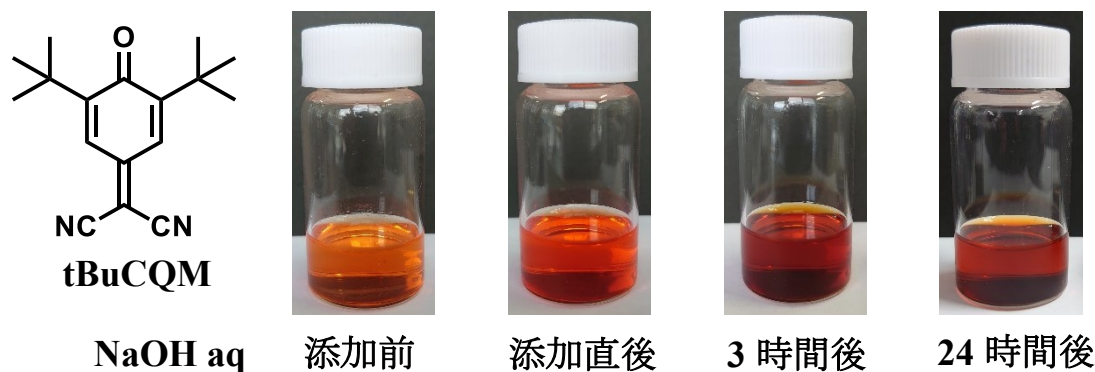


M : TBA, Li, Na, K, Ca; **X** : OH, F, Cl, Br, I

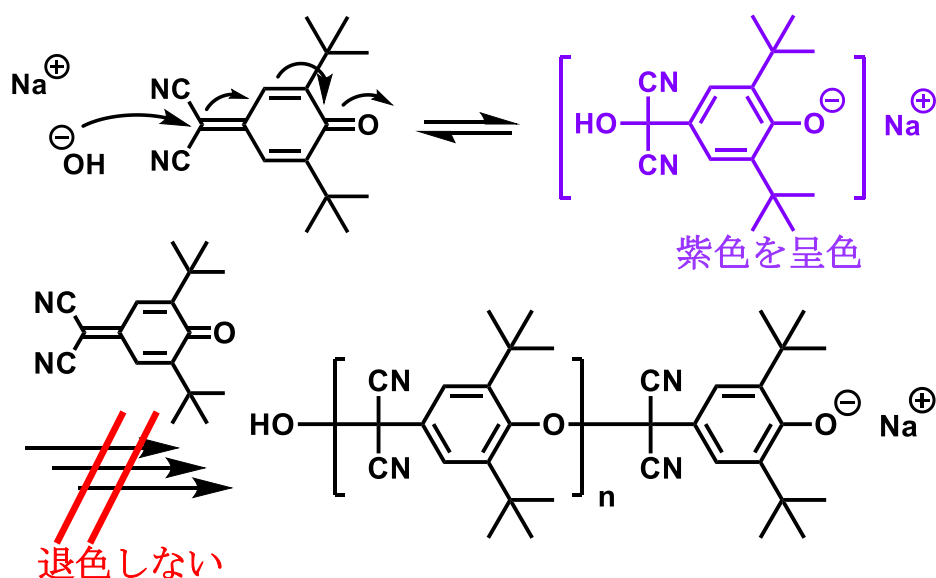


CQM の 1 量体はさらにモノマーと反応することが可能であるため、時間の経過とともに、CQM への付加反応により消費されることで、退色すると考えられる。このことから、クロミック材料としての応用には制限がある。

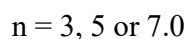
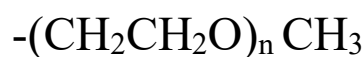
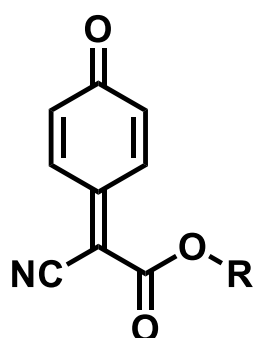
そこで、以前の研究では退色を防ぐことを目的として、CQM に嵩高い置換基を導入した、tBuCQM のクロミック特性を調査した。tBuCQM の THF 溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、経時変化を確認したところ、退色は見られなかった。



CQM と同様にアニオン種がエキソ炭素を求核攻撃することにより生成される 1 量体が紫色に変化すると考えられる。また、立体障害により 2 量体が生成されないことから退色しないと考えられる。しかし、これ以上の構造の変更は困難である。

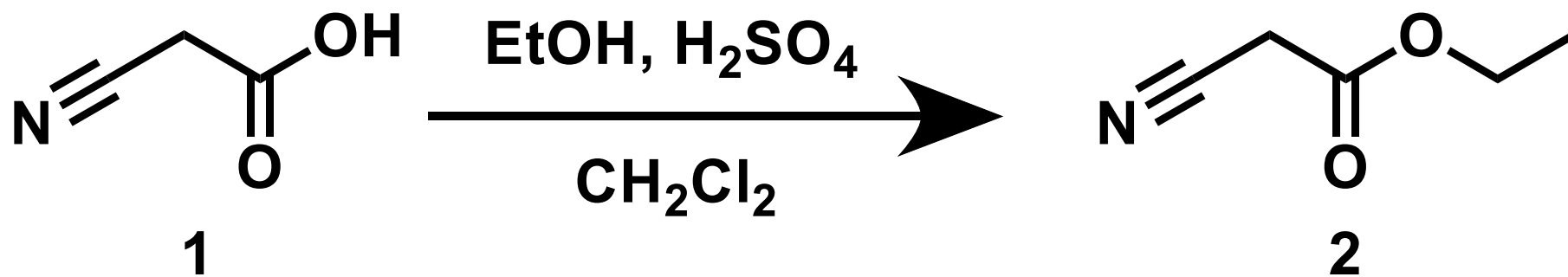


そこで本研究では、より実用的なクロミック材料の開発を目的として、シアノ基とアルコキシカルボニル基を有するキノンメチド類の合成とそのクロミック特性の評価を行った。

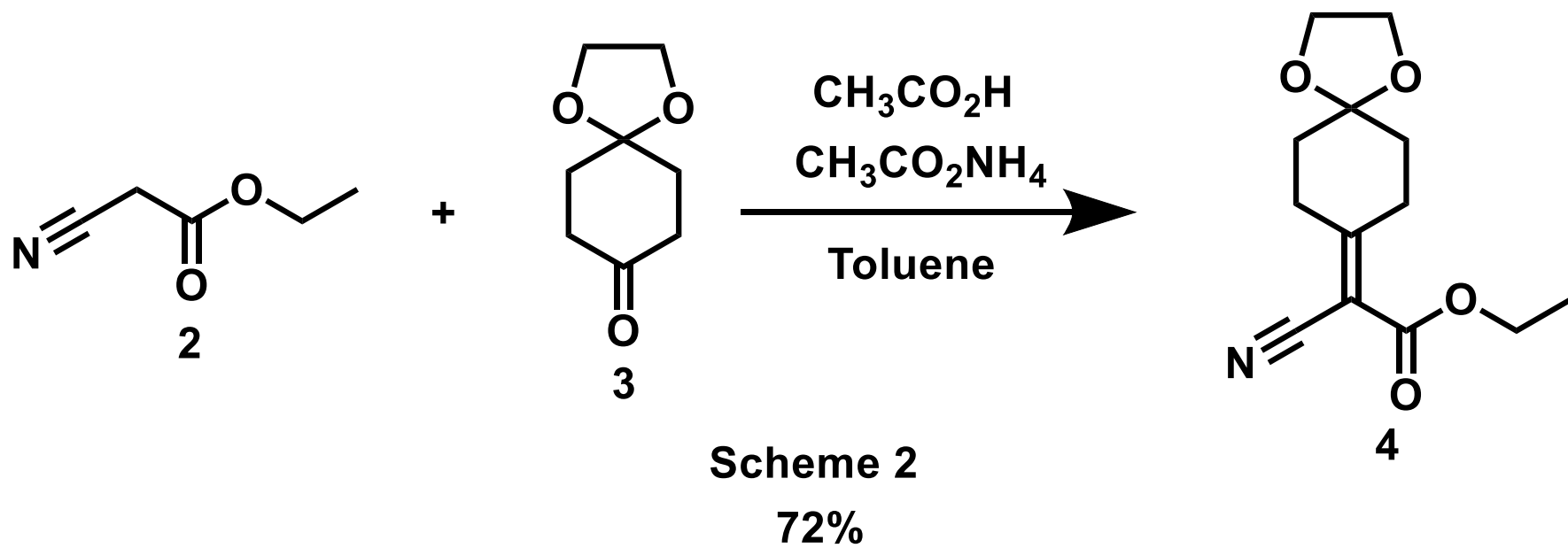


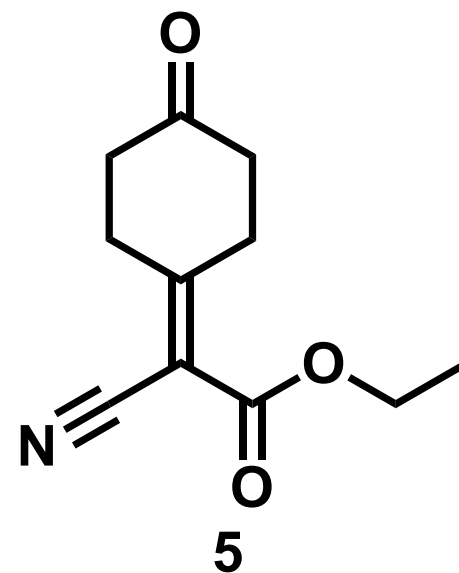
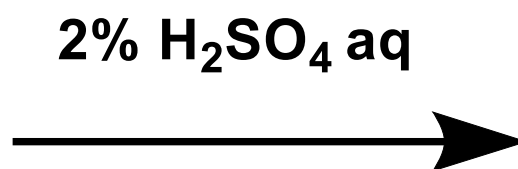
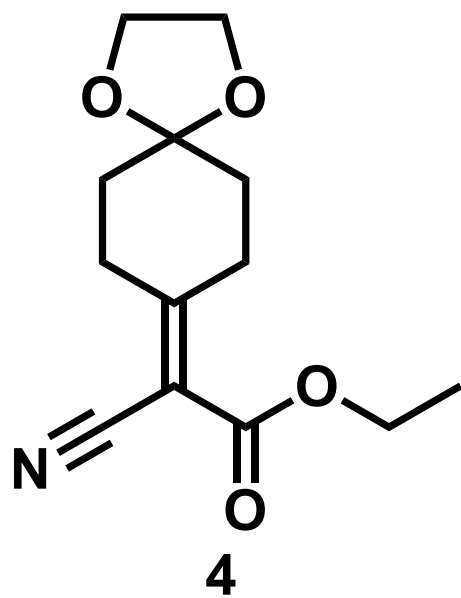
第 2 章

実験

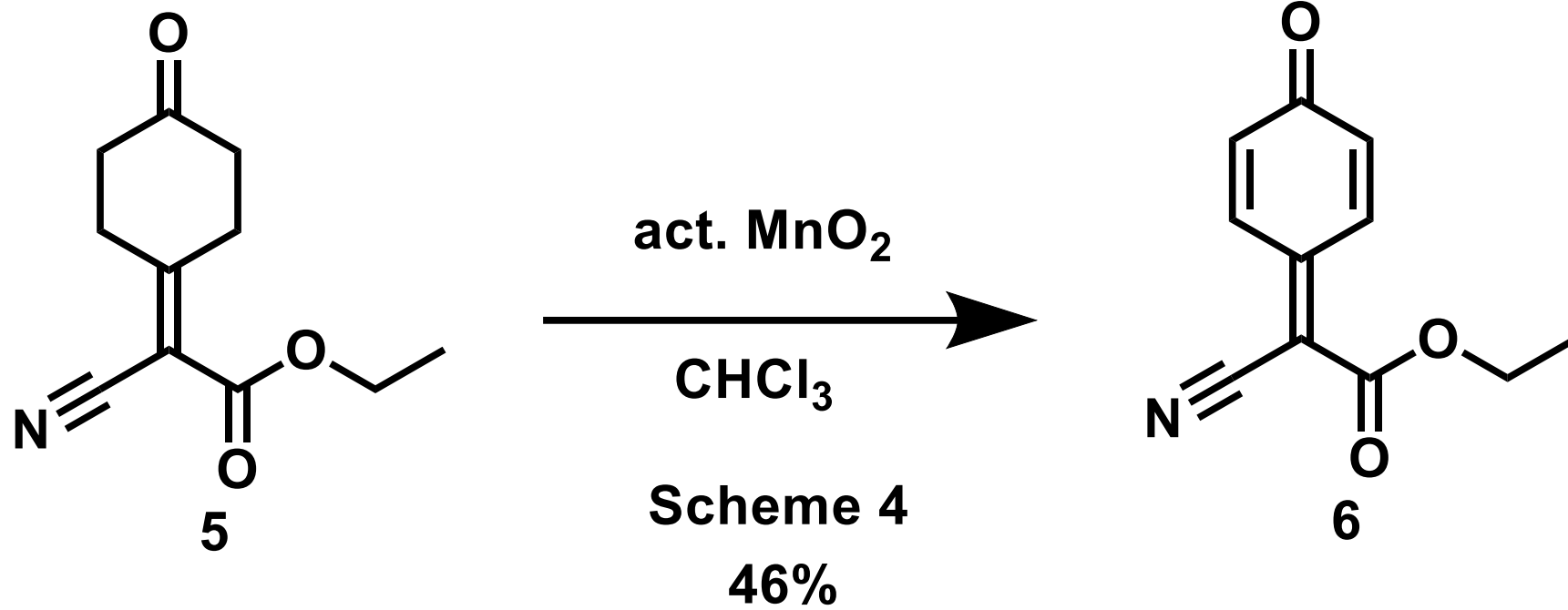


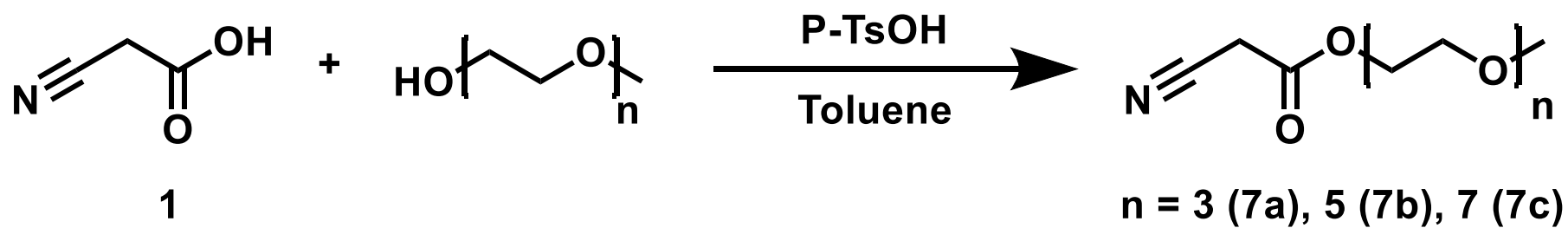
Scheme 1
95%





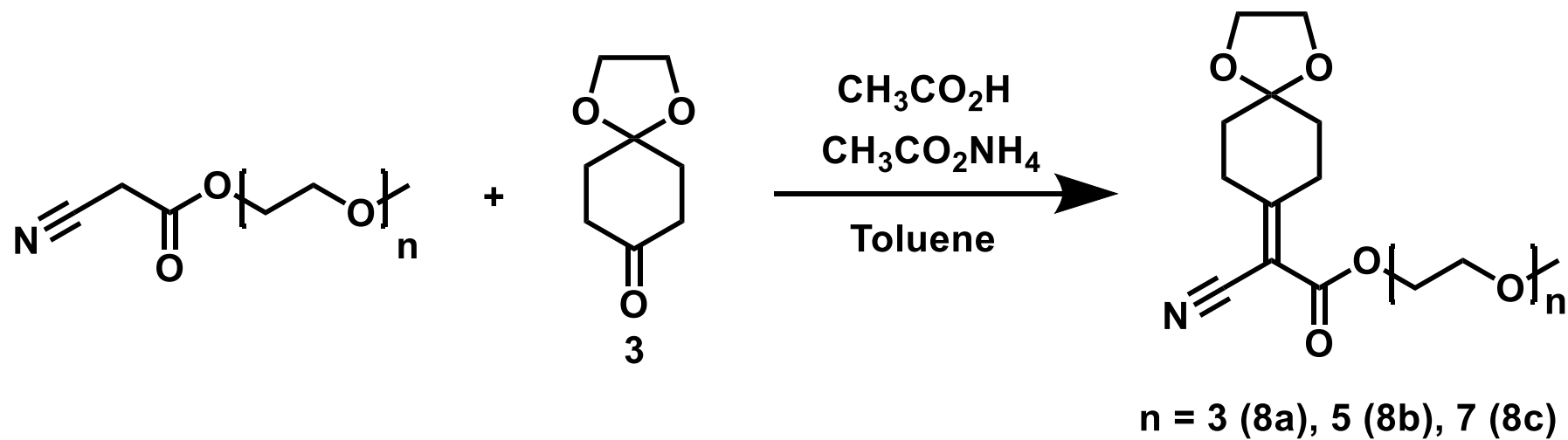
Scheme 3
78%





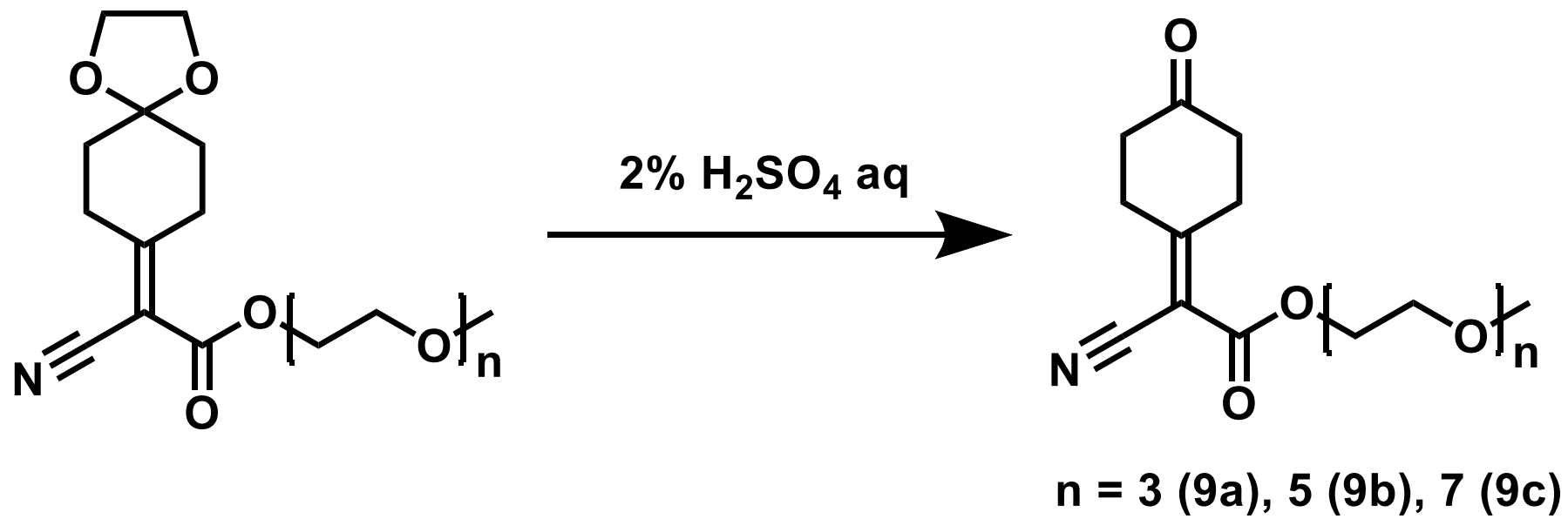
Scheme 5

7a : 47% , 7b : 74% , 7c: 67%



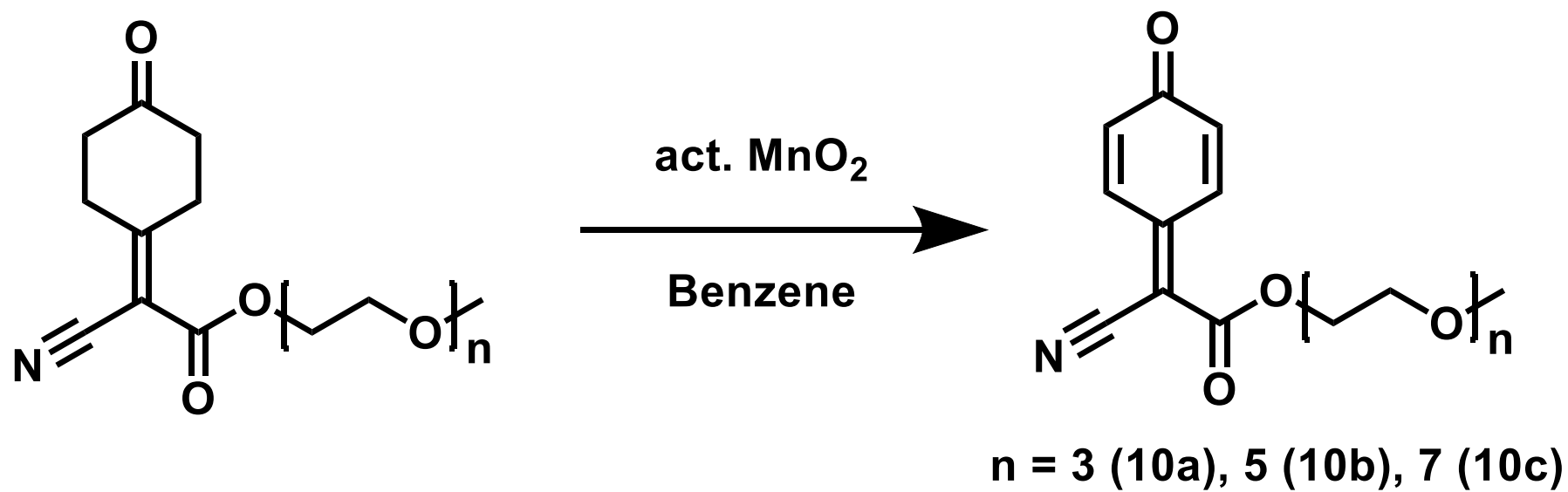
Scheme 6

8a : 61% , 8b : 93% , 8c: 74%



Scheme 7

9a : 70% , 9b : 58% , 9c: 75%



Scheme 8
10a : 61%

<2-1-1> Ethyl cyanoacetate (**2**) の合成

Scheme 1 に示す反応経路で行った。

水抜き管を装備した 300 mL ナスフラスコに Cyanoacetic acid (**1**) 2.5 g (30 mmol)、Ethanol 6.9 g (150 mmol)、 H_2SO_4 0.098 g (1.0 mmol) を量りとり、dry CH_2Cl_2 に溶解させ、18 時間還流させた。反応終了後、氷水浴に入れ、 NaHCO_3 aq で中和した。中和後、 CH_2Cl_2 で抽出を行い、有機層を無水 MgSO_4 で乾燥した。濾別後、溶媒を減圧留去し、白色粘性液体として Ethyl cyanoacetate (**2**) を得た。

収量 3.2g

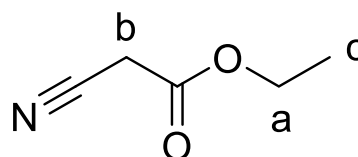
収率 95%

・ ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 1)

a) 4.28 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H)

b) 3.45 (s, 2H)

c) 1.23 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H)



・ ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 2)

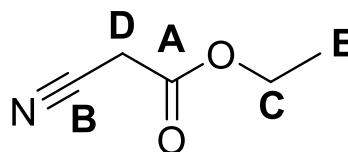
A) 163.0

B) 113.1

C) 63.1

D) 24.8

E) 14.0



・ IR (NaCl , cm^{-1}) (Fig 3)

2912 ($\nu_{\text{C-H}}$),

2260 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$)

1749 ($\nu_{\text{C=O}}$)

<2-1-2> Ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**4**) の合成

Scheme 2 に示す反応経路で行った。

水抜き管を装備した 100 mL ナスフラスコに、Ethyl cyanoacetate (**2**) 3.6 g (32.0 mmol)、1,4-Cyclohexanadione monoethyleneketal (**3**) 5.0 g (32.0 mmol)、CH₃CO₂H 0.77 g (12.8 mmol)、CH₃CO₂NH₄ 0.25 g (3.2 mmol) を量りとり、Toluene に溶解させ、4 時間還流させた。反応終了後、溶媒を減圧留去し、クロロホルムで抽出した。その抽出溶液を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。濾別後、溶媒を減圧留去し、得られた液体を減圧乾燥することで、淡黄色板状結晶として Ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**4**) を得た。

収量 5.8 g

収率 72%

mp 83 - 84 °C

・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 4)

a) 4.26 (q, *J* = 5.0Hz, 2H)

b) 4.00 (s, 4H)

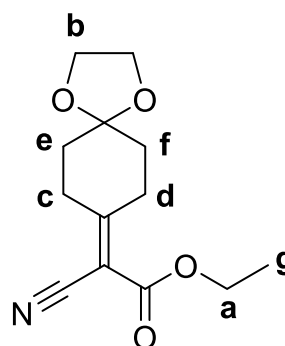
c) 3.16 (t, *J* = 4.0Hz, 2H)

d) 2.82 (t, *J* = 3.0Hz, 2H)

e) 1.87 (t, *J* = 4.0Hz, 2H)

f) 1.80 (t, *J* = 3.0Hz, 2H)

g) 1.33 (t, *J* = 4.0Hz, 3H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 5)

A) 176.8 B) 161.8

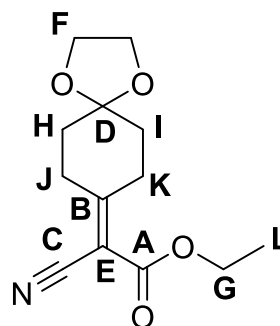
C) 115.4 D) 107.0

E) 103.8 F) 76.9

G) 64.7 H) 35.2

I) 33.6 J) 27.9

K) 24.8 L) 14.1



・ IR (KBr, cm⁻¹) (Fig 6)

2982 (ν_{C-H}), 2223 (ν_{C≡N})

1732 (ν_{C=O}), 1085 (ν_{O-C-O})

<2-1-3> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**5**) の合成

Scheme 3 に示す反応経路で行った。

ジムロート冷却器を取り付けた 200 mL のナスフラスコに Ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**4**) 8.21 g (32.7 mmol) を入れ、123 mL の 2% H₂SO₄ 水溶液を加え、30 分間還流撹拌した。放冷後、クロロホルムにより抽出した。その抽出溶液を蒸留水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。濾別後、溶媒を減圧留去し、得られた液体を減圧乾燥することで、白色針状結晶として Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**5**) を得た。

収量 5.3 g

収率 78%

mp 80.0 – 80.5 °C

・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 7)

a) 4.30 (q, *J* = 4.0 Hz, 2H)

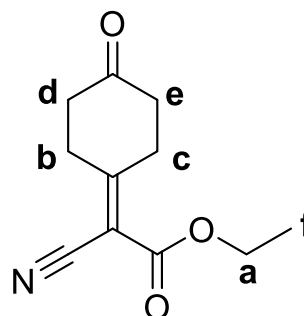
b) 3.39 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)

c) 3.11 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)

d) 2.56 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H)

e) 2.53 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)

f) 1.36 (t, *J* = 4.0 Hz, 3H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 8)

A) 208.4 **B)** 174.3

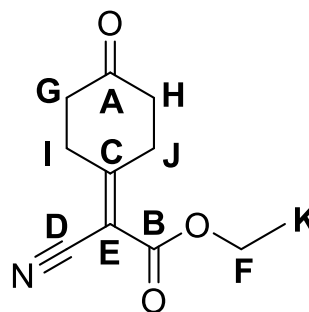
C) 161.5 **D)** 114.9

E) 104.9 **F)** 77.1

G) 62.2 **H)** 37.2

I) 32.1 **J)** 28.1

K) 14.2



・ IR (KBr, cm⁻¹) (Fig 9)

2991 (ν_{C-H}), 2224 (ν_{C≡N})

1721 (ν_{C=O}), 1596 (ν_{C=C})

1253 (ν_{C-O})

<2-1-4> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EtCQ, **6**) の合成

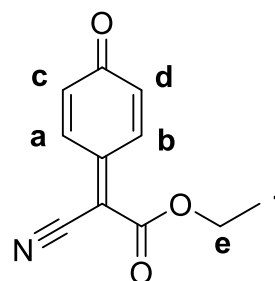
Scheme 4 に示す反応経路で行った。

ジムロート冷却器を取り付けた 500 mL のナスフラスコに Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**5**) 1.00 g (5.00 mmol)、活性化二酸化マンガン 4.34 g (5.00 mmol) を入れ、400 mL クロロホルムを加え、15 分間還流撹拌した。反応終了後、セライト濾過によって二酸化マンガンを濾別した。濾別後、溶媒を減圧留去してオレンジ色オイルを得た。このオイルをヘキサンで再結晶することによりオレンジ色針状結晶として EtCQ, **6** を得た。

収量 0.47 g
 収率 46%
 mp 56 - 57 °C

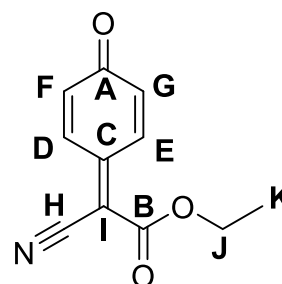
・ ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 10)

- a) 8.55 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H)
- b) 7.70 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H)
- c) 6.61 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H)
- d) 6.53 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H)
- e) 4.38 (q, $J = 4.0$ Hz, 2H)
- f) 1.41 (q, $J = 4.0$ Hz, 3H)



・ ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig11)

- | | |
|----------|----------|
| A) 186.5 | B) 160.8 |
| C) 148.6 | D) 136.3 |
| E) 133.5 | F) 132.9 |
| G) 132.5 | H) 115.3 |
| I) 110? | J) 63.6 |
| K) 14.1 | |



・ IR (KBr, cm^{-1}) (Fig 12)

- | | |
|------------------------------|---|
| 2982 ($\nu_{\text{C-H}}$), | 2218 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) |
| 1736 ($\nu_{\text{C=O}}$), | 1240 ($\nu_{\text{C-O}}$) |

<2-2-1> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (**7a**) の合成

Scheme 5 に示す反応経路で行った。

水抜き管を装備した 100 mL ナスフラスコに Cyanoacetic acid (**1**) 5.1 g (58.8 mmol)、2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethan-1-ol 9.9 g (58.8 mmol)、p-TsOH 1.0 g (5.8 mmol) を量りとり、トルエンに溶解させ、4 時間還流させた。反応終了後、ジエチルエーテルで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。濾別後、ジエチルエーテルを減圧留去し、淡黄色液体として 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (**7a**) を得た。

収量 6.1 g

収率 47%

・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 13)

a) 4.31 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)

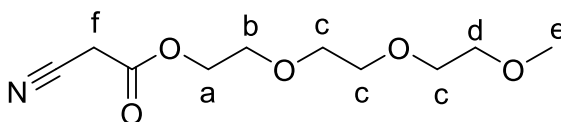
b) 3.64 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H)

c) 3.56 (t, *J* = 3.5 Hz, 6H)

d) 3.54 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)

e) 3.38 (s, 3H)

f) 3.35 (s, 2H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig14)

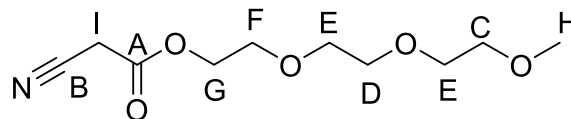
A) 163.2 B) 113.1

C) 71.9 D) 70.7

E) 70.6 F) 68.6

G) 65.8 H) 59.1

I) 24.7



・ IR (NaCl, cm⁻¹) (Fig 15)

2884 (ν_{C-H}),

2261 (ν_{C≡N})

1749 (ν_{C=O})

<2-2-2> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8a**) の合成

Scheme 6 に示す反応経路で行った。

水抜き管を装備した 100mL のナスフラスコに 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (**7a**) 6.1 g (27.6 mmol)、1,4-Cyclohexanadione monoethyleneketal (**3**) 4.3 g (27.6 mmol)、酢酸 1.2 g (20.0 mmol)、酢酸アンモニウム 0.48 g (2.76 mmol) を量りとり、トルエンに溶解させ 4 時間還流させた。反応終了後、クロロホルムで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、褐色粘性液体として 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8a**) を得た。

収量 6.3 g

収率 61%

・ ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 16)

a) 4.36 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)

b) ~~4.22~~ 3.98 (s, 4H)

c) ~~3.98~~ 3.78 (t, $J = 3.5$ Hz, 2H)

d) ~~3.78~~ 3.67 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)

e) ~~3.67~~ 3.65-3.55? (m, 6H)

f) 3.37 (s, 3H)

g) 3.88 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)

h) 2.85 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)

i) 1.92 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)

j) 1.82 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)

・ ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 17)

A) 177.2 B) 161.7

C) 115.3 D) 107.0

E) 103.2 F) 72.0

G) 70.6 H) 70.5

I) 68.7 J) 65.1

K) 64.7 L) 59.1

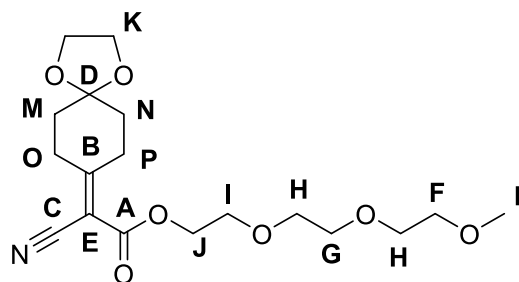
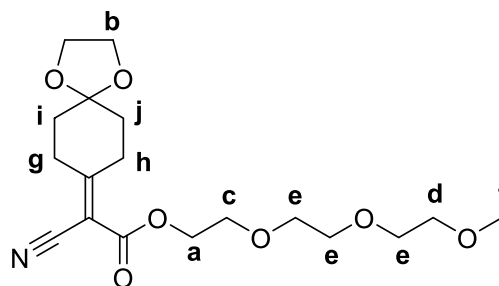
M) 35.2 N) 34.5

O) 33.6 P) 28.0

・ IR (NaCl, cm^{-1}) (Fig 18)

2883 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2226 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$)

1731 ($\nu_{\text{C=O}}$) 1105 ($\nu_{\text{C-O}}$)



<2-2-3> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9a**) の合成

Scheme 7 に示す反応経路で行った。

ジムロート冷却器を取り付けた 500 mL のナスフラスコに 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8a**) 6.3 g (16 mmol) を入れ、120 mL の 2% H₂SO₄ 水溶液を加え、1 時間還流撹拌した。放冷後、クロロホルムにより抽出した。その抽出溶液を蒸留水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、褐色粘性液体として 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9a**) を得た。

収量 4.4 g

収率 70%

・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 19)

a) 4.37 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H)

b) 3.78 (t, *J* = 2.5 Hz, 2H)

c) 3.72 (t, *J* = 2.5 Hz, 2H)

d) 3.65 (t, *J* = 5.0 Hz, 2H)

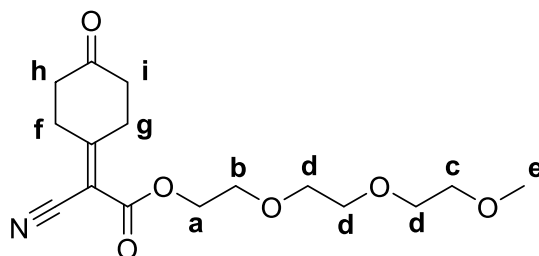
e) 3.37 (s, 3H)

f) 3.36 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)

g) 3.11 (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)

h) 2.70 (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)

i) 2.69 (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 20)

A) 208.6 **B)** 174.9

C) 161.4 **D)** 114.7

E) 104.8 **F)** 72.2

G) 71.9 **H)** 70.6

I) 70.5 **J)** 67.5

K) 61.1 **L)** 59.0

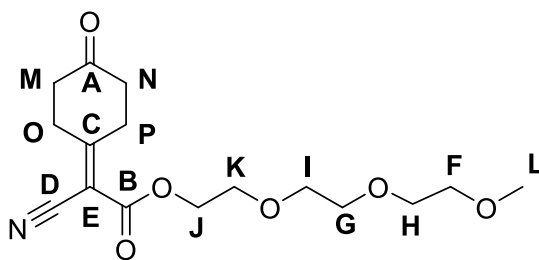
M) 37.0 **N)** 36.7

O) 32.0 **P)** 28.5

・ IR (NaCl, cm⁻¹) (Fig 21)

2880 (ν_{C-H}), 2226 (ν_{C≡N})

1723 (ν_{C=O}) 1104 (ν_{C-O})



<2-2-4> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-acetate (**10a**) の合成

Scheme 8 に示す反応経路で行った。

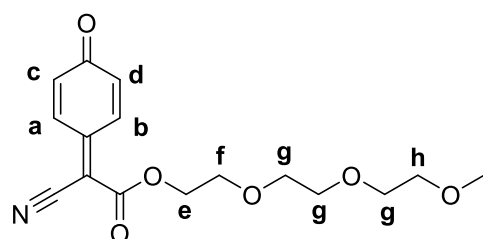
300mL のナスフラスコに 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohex-ylidene)acetate (**9a**) 5.8 g (17.4 mmol)、ベンゼンを 150 mL 取り、還流撹拌させながら、act.MnO₂ 15.1 g (174 mmol) を加え、30 分還流撹拌した。反応終了後、act.MnO₂ を濾別し、クロロホルムを減圧留去し、褐色粘性液体として 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**10a**) を得た。

収量 3.5 g

収率 61%

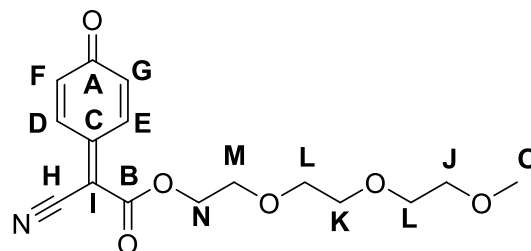
・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 22)

- a) 8.55 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H)
- b) 7.71 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H)
- c) 6.54 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H)
- d) 6.49 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H)
- e) 4.43 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H)
- f) 3.83 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)
- g) 3.65 (t, *J* = 1.0 Hz, 6H)
- h) 3.53 (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)
- i) 3.35 (s, 3H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 23)

- | | |
|----------|----------|
| A) 186.2 | B) 160.7 |
| C) 148.2 | D) 136.6 |
| E) 133.5 | F) 133.3 |
| G) 132.5 | H) 114.4 |
| I) 111.4 | J) 72.6 |
| K) 70.6 | L) 68.5 |
| M) 66.5 | N) 61.7 |
| O) 59.2 | |



・ IR (NaCl, cm⁻¹) (Fig 24)

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 2880 (ν _{C-H}), | 2363 (ν _{C≡N}) |
| 1748 (ν _{C=O}) | 1227 (ν _{C-O}) |

<2-3-1> 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyanoacetate (**7b**) の合成

Scheme 5 に示す反応経路で行った。

水抜き管を装備した 100 mL ナスフラスコに Cyanoacetic acid (**1**) 4.0 g (48.4 mmol)、Polyethylene glycol monomethyl ether 220 12.1 g (48.4 mmol)、p-TsOH 0.8 g (4.8 mmol) を量りとり、トルエンに溶解させ、4 時間還流させた。反応終了後、CHCl₃ で抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。濾別後、CHCl₃ を減圧留去し、淡黄色液体として 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyanoacetate (**7b**) を得た

収量 11.5 g

収率 74%

・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 25)

a) 4.29 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H)

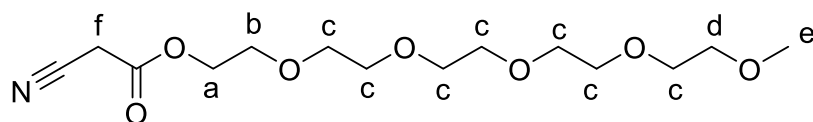
b) 3.67 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H)

c) 3.61 (t, *J* = 6.4 Hz, 14H)

d) 3.51 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H)

e) 3.42 (s, 3H)

f) 3.34 (s, 2H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 26)

A) 163.3

B) 113.3

C) 71.8

D) 70.6

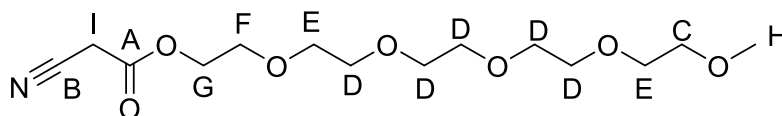
E) 70.5

F) 68.4

G) 65.6

H) 58.9

I) 24.6



・ IR (NaCl, cm⁻¹) (Fig 27)

2878 (ν_{C-H}),

2256 (ν_{C≡N})

1749 (ν_{C=O})

<2-3-2> 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)-acetate (**8b**) の合成

Scheme 6 に示す反応経路で行った。

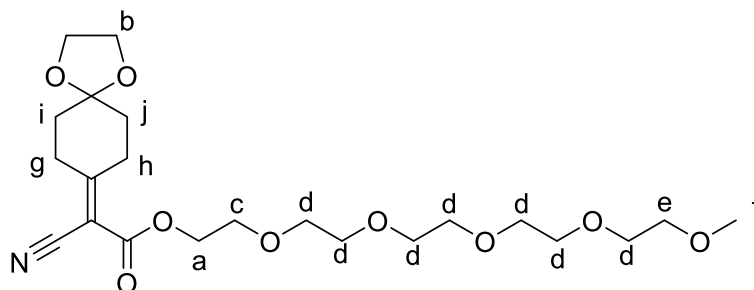
水抜き管を装備した 100mL のナスフラスコに 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyanoacetate (**7b**) 4.8 g (15.4 mmol)、1,4-Cyclohexanadione monoethyleneketal (**3**) 2.3 g (15.4 mmol)、酢酸 0.9 g (15.4 mmol)、酢酸アンモニウム 0.27 g (1.54 mmol) を量りとり、トルエンに溶解させ 4 時間還流させた。反応終了後、クロロホルムで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、淡黄色粘性液体として 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8b**) を得た。

収量 6.5 g

収率 93%

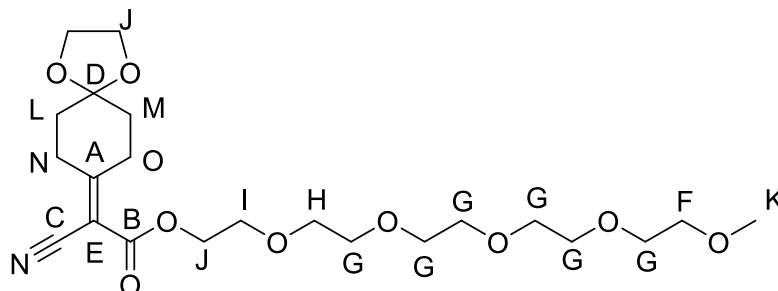
・ ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 28)

- a) 4.36 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)
- b) 4.05 (s, 4H)
- c) 3.77 (t, $J = 3.5$ Hz, 2H)
- d) 3.68 (t, $J = 2.8$ Hz, 14H)
- e) 3.54 (t, $J = 1.2$ Hz, 2H)
- f) 3.37 (s, 3H)
- g) 3.13 (t, $J = 1.2$ Hz, 2H)
- h) 2.85 (t, $J = 1.2$ Hz, 2H)
- i) 1.91 (t, $J = 1.2$ Hz, 2H)
- j) 1.81 (t, $J = 1.2$ Hz, 2H)



・ ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 29)

- | | |
|----------|----------|
| A) 176.8 | B) 161.6 |
| C) 115.1 | D) 107.1 |
| E) 103.1 | F) 71.9 |
| G) 70.7 | H) 70.6 |
| I) 68.6 | J) 65.0 |
| K) 59.5 | L) 38.5 |
| M) 35.6 | N) 33.6 |
| O) 28.5 | |



・ IR (NaCl, cm^{-1}) (Fig 30)

- | | |
|------------------------------|---|
| 2882 ($\nu_{\text{C-H}}$), | 2225 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) |
| 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$) | 1089 ($\nu_{\text{C-O}}$) |

<2-3-3> 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9b**) の合成

Scheme 7 に示す反応経路で行った。

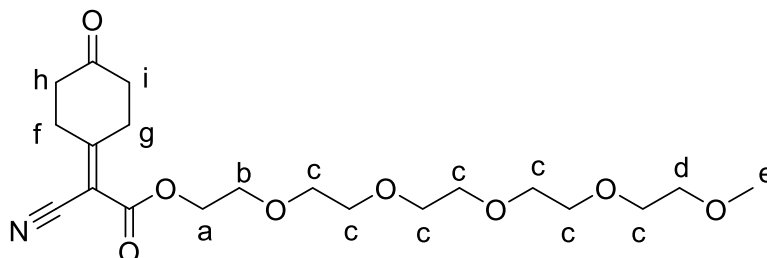
ジムロート冷却器を取り付けた 500 mL のナスフラスコに 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8b**) 4.0 g (8.7 mmol) を入れ、120 mL の 2% H_2SO_4 水溶液を加え、1 時間還流撹拌した。放冷後、 CHCl_3 により抽出した。その抽出溶液を蒸留水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。濾別後、 CHCl_3 を減圧留去し、淡黄色粘性液体として 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9b**) を得た。

収量 2.1 g

収率 58%

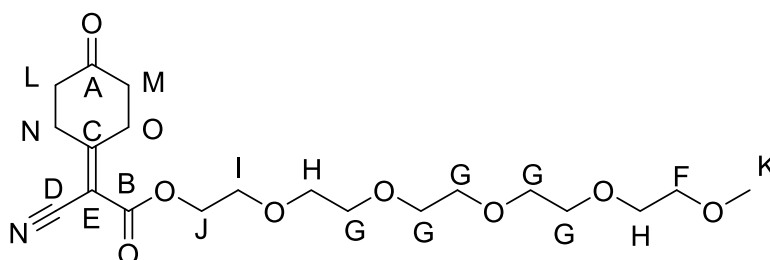
・ ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 31)

- a) 4.31 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)
- b) 3.73 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H)
- c) 3.65 (t, $J = 3.5$ Hz, 14H)
- d) 3.48 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)
- e) 3.37 (s, 3H)
- f) 3.33 (t, $J = 1.0$ Hz, 3H)
- g) 3.07 (t, $J = 1.0$ Hz, 3H)
- h) 2.6?
- i) 2.55?



・ ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 32)

- | | |
|----------|----------|
| A) 208.4 | B) 174.9 |
| C) 161.3 | D) 114.6 |
| E) 104.6 | F) 71.8 |
| G) 70.3 | H) 68.5 |
| I) 65.1 | J) 59.0 |
| K) 53.5 | L) 36.9 |
| M) 36.3 | N) 32.0 |
| O) 28.1 | |



・ IR (NaCl , cm^{-1}) (Fig33)

2876 ($\nu_{\text{C-H}}$),

2225 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$)

1724 ($\nu_{\text{C=O}}$)

<2-4-1> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaodocosan-22-yl 2-cyanoacetate (**7c**) の合成

Scheme 5 に示す反応経路で行った。

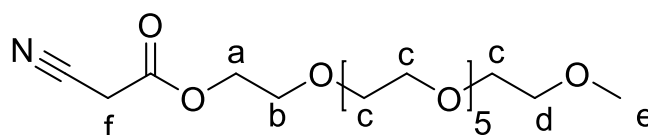
水抜き管を装備した 100 mL ナスフラスコに Cyanoacetic acid (**1**) 3.0 g (35.2 mmol)、Methoxy Poly(ethylene glycol) 350 12.0 g (35.2 mmol)、P-TsOH 0.6 g (3.5 mmol) を量りとり、トルエンに溶解させ、4 時間還流させた。反応終了後、クロロホルムで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、淡黄色液体として 2,5,8,11,14,17,20-heptaodocosan-22-yl 2-cyanoacetate (**7c**) を得た。

収量 10.1g

収率 67%

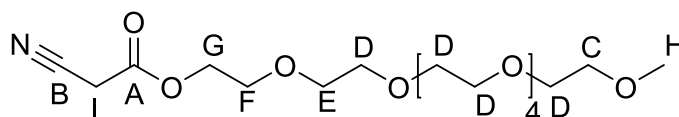
・ ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 34)

- a) 4.35 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)
- b) 3.65 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H)
- c) 3.56 (t, $J = 3.5$ Hz, 22H)
- d) 3.52 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)
- e) 3.51 (s, 3H)
- f) 3.35 (s, 1H)



・ ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 35)

- | | |
|----------|----------|
| A) 163.4 | B) 113.4 |
| C) 71.9 | D) 71.2 |
| E) 70.5 | F) 68.5 |
| G) 65.6 | H) 58.9 |
| I) 24.6 | |



・ IR (CDCl_3 , cm^{-1}) (Fig 36)

- 2874 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2260 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$)
 1749 ($\nu_{\text{C=O}}$)

<2-4-2> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)-acetate (**8c**) の合成

Scheme 6 に示す反応経路で行った。

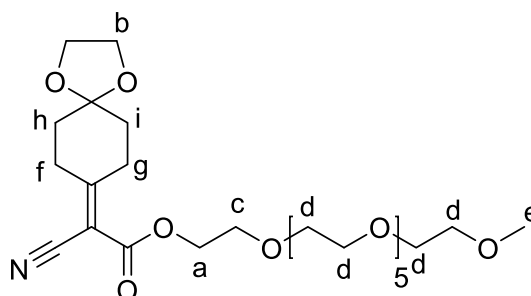
水抜き管を装備した 100mL のナスフラスコに 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyanoacetate (**7c**) 6.0 g (15.4 mmol)、1,4-cyclohexanadione monoethyleneketal (**3**) 2.3 g (15.4 mmol)、酢酸 0.9g (15.4 mmol)、酢酸アンモニウム 0.27 g (1.54 mmol) を量りとり、トルエンに溶解させ 4 時間還流させた。反応終了後、クロロホルムで抽出を行い、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、褐色粘性液体として 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8c**) を得た。

収量 6.2 g

収率 74%

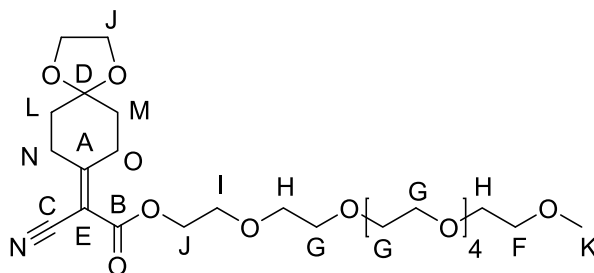
・ ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 37)

- a) 4.33 (t, $J = 3.0$ Hz, 2H)
- b) 3.95 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H)
- c) 3.65 (t, $J = 3.5$ Hz, 2H)
- d) 3.52 (t, $J = 3.0$ Hz, 24H)
- e) 3.37 (s, 3H)
- f) 3.17 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)
- g) 2.85 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)
- h) 2.52 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)
- i) 2.06 (t, $J = 1.0$ Hz, 2H)



・ ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm) (Fig 38)

- | | |
|----------|-------------|
| A) 177.1 | B) 161.6 |
| C) 115.2 | D) 106.9 |
| E) 103.1 | F) 71.9 |
| G) 70.5 | H) 68.6 |
| I) 65.6 | J) 59.0 65? |
| K) 59.0 | L) 38.4 |
| M) 38.1 | N) 33.5 |
| O) 28.0 | |



・ IR (CDCl_3 , cm^{-1}) (Fig 39)

2876 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2225 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) 1730 ($\nu_{\text{C=O}}$)

<2-4-3> 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9c**) の合成

Scheme 7 に示す反応経路で行った。

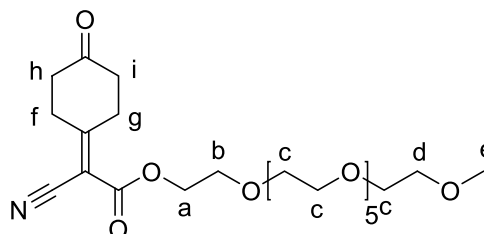
ジムロート冷却器を取り付けた 300 mL のナスフラスコに 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8c**) 4.4 g (8.0 mmol) を入れ、120 mL の 2% H₂SO₄ 水溶液を加え、1 時間還流撹拌した。放冷後、クロロホルムにより抽出した。その抽出溶液を蒸留水で洗浄し、無水 MgSO₄ で乾燥した。濾別後、クロロホルムを減圧留去し、褐色粘性液体として 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9c**) を得た。

収量 3.0 g

収率 75%

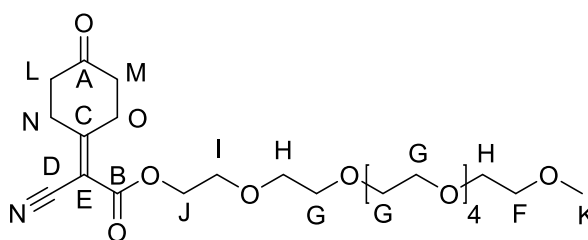
・ ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 40)

- a) 4.33 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)
- b) 3.95 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H)
- c) 3.65 (t, *J* = 3.5 Hz, 22H)
- d) 3.52 (t, *J* = 3.0 Hz, 2H)
- e) 3.37 (s, 3H)
- f) 3.3? (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)
- g) 3.12 (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)
- h) 2.52 (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)
- i) 2.50 (t, *J* = 1.0 Hz, 2H)



・ ¹³C NMR (CDCl₃, δ, ppm) (Fig 41)

- | | | |
|----------|----------|---------|
| A) 208.4 | B) 174.7 | |
| C) 161.3 | D) 114.6 | |
| E) 104.8 | F) 71.9 | |
| G) 70.6 | H) 70.3 | |
| I) 68.5 | J) 65.1 | |
| K) 59.0 | L) 37.0 | |
| M) 36.9 | N) 32.0 | O) 28.1 |



・ IR (CDCl₃, cm⁻¹) (Fig 42)

- 2872 (ν_{C-H}), 2225 (ν_{C≡N}) 1723 (ν_{C=O})

<2-5> 試薬および溶媒

- ・ 各種溶媒
市販品をそのまま使用した。

以下の試薬は市販のものを精製せずに使用した。

- ・ 硫酸
- ・ 酢酸
- ・ 酢酸アンモニウム
- ・ シアノ酢酸
- ・ 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethan-1-ol
- ・ Polyethylene Glycol Monomethyl Ether 220
- ・ Methoxy Poly ethylene glycol 350
- ・ p-トルエンスルホン酸
- ・ 1,4-シクロヘキサジオンモノエチレンケタール
- ・ 活性化二酸化マンガン

<2-6> 使用した装置

- ^1H NMR, ^{13}C NMR スペクトル測定
JEOL ECZ500R 型 高分解能核磁気共鳴装置
- IR スペクトル
JASCO FT/IR-4100 型赤外分光光度計
- UV-vis 測定
SHIMADZU UV-2550 型 紫外可視分光光度計
- 融点測定
Yanaco MP-S3 型融点測定装置

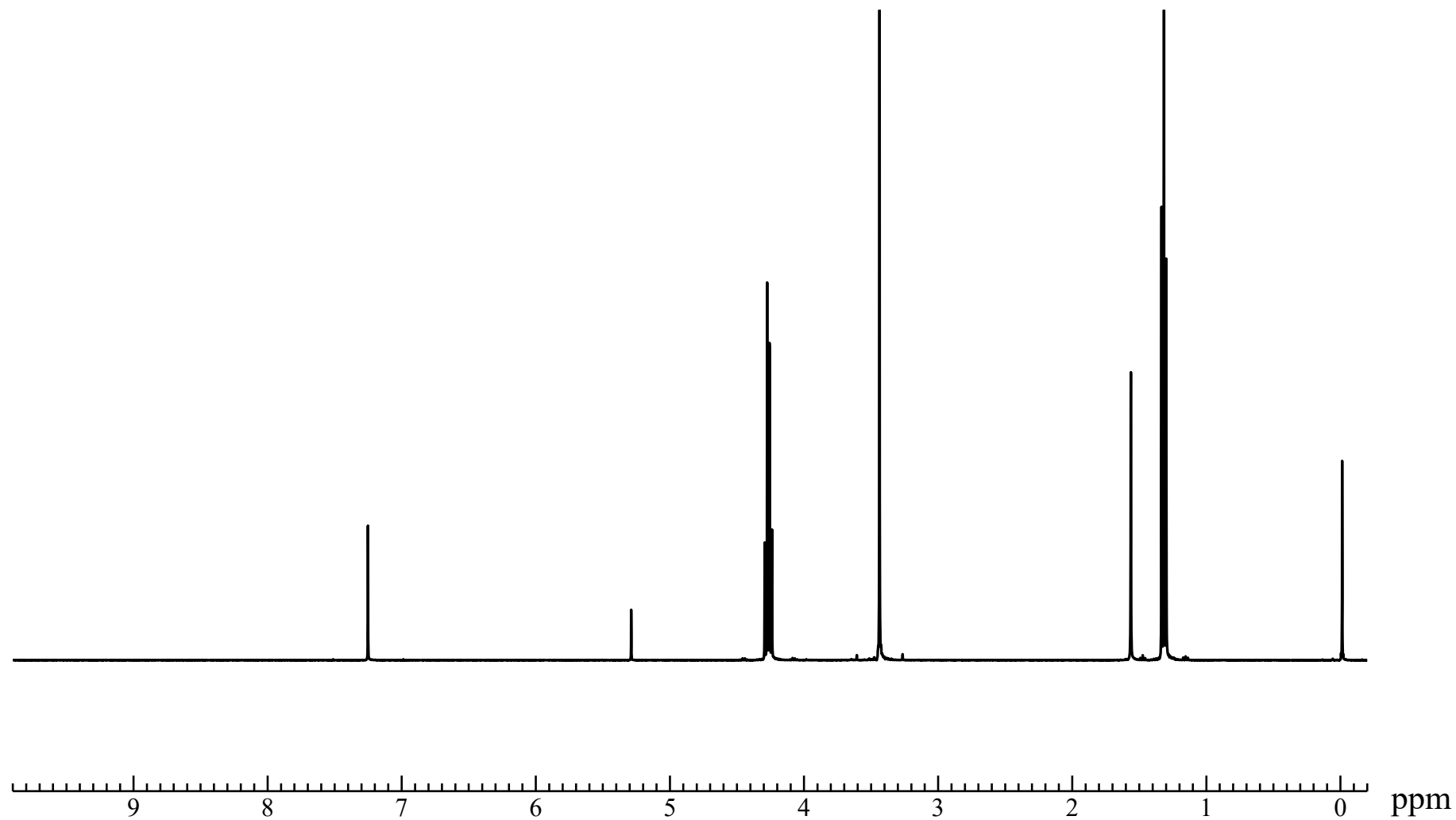


Fig 1 ^1H NMR spectrum of Ethyl cyanoacetate (**2**) (CDCl_3)

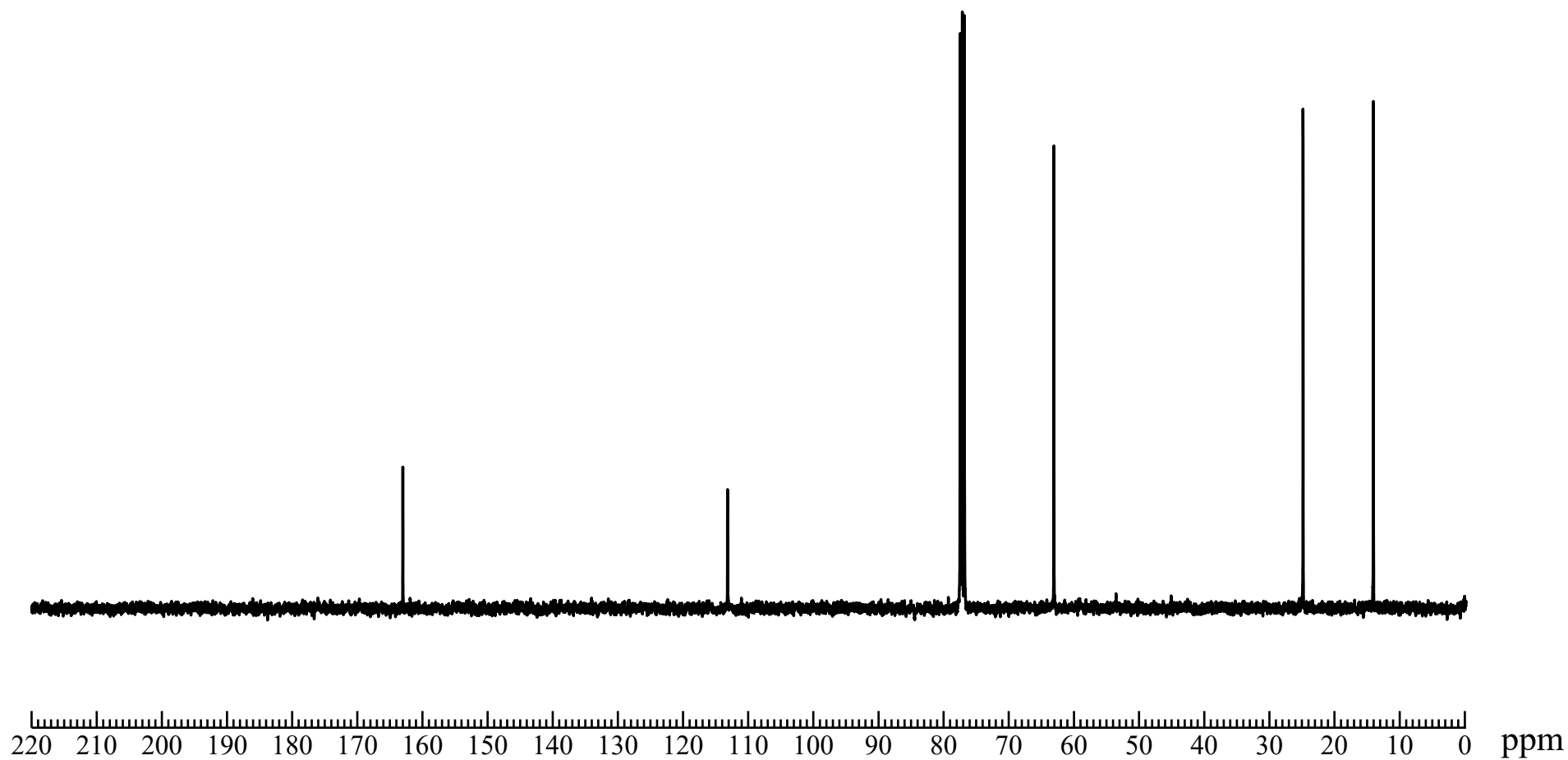


Fig 2 ^{13}C NMR spectrum of Ethyl cyanoacetate (**2**) (CDCl_3)

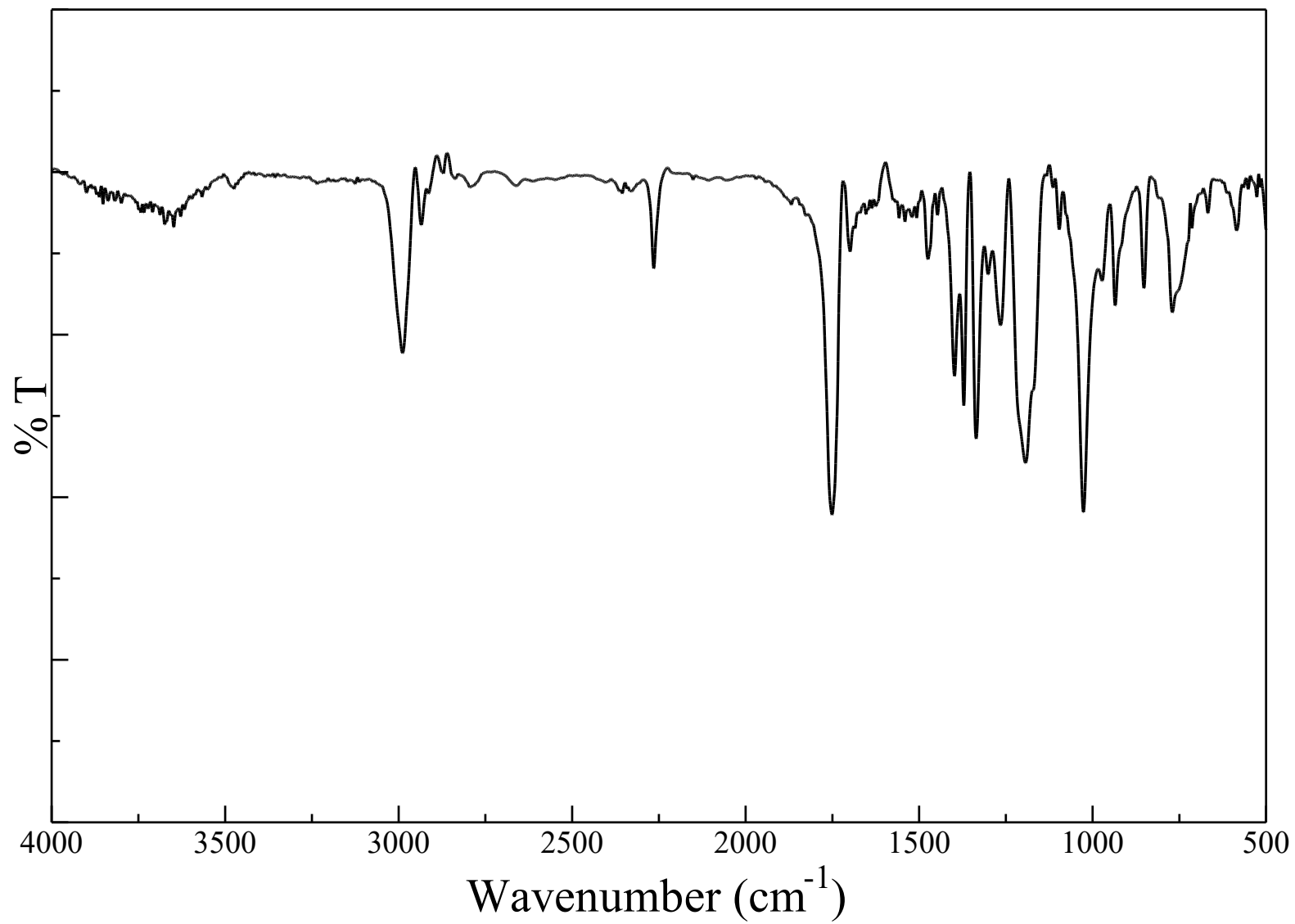


Fig 3 IR spectrum of Ethyl cyanoacetate (**2**) (NaCl)

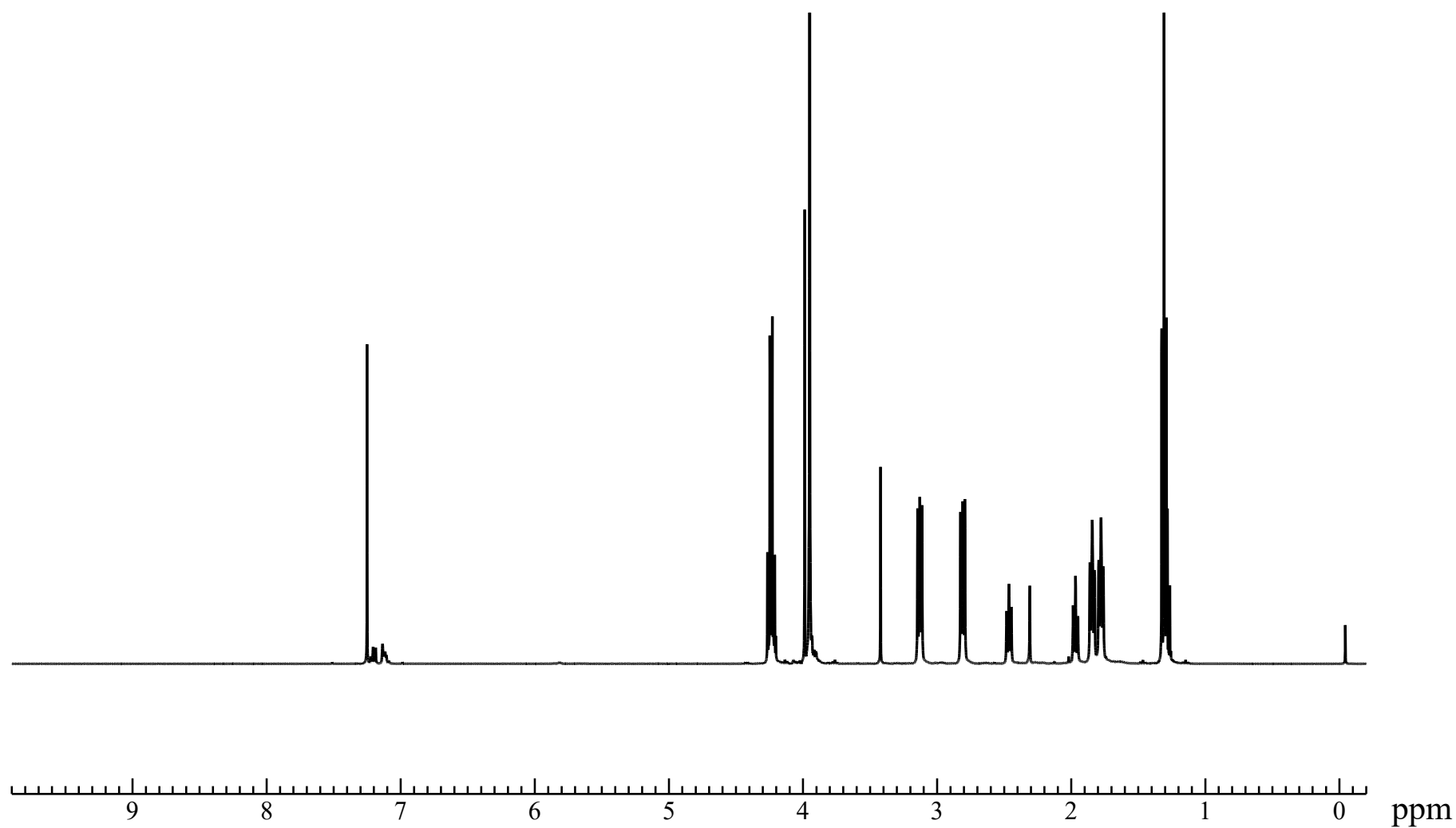


Fig 4 ^1H NMR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**4**) (CDCl_3)

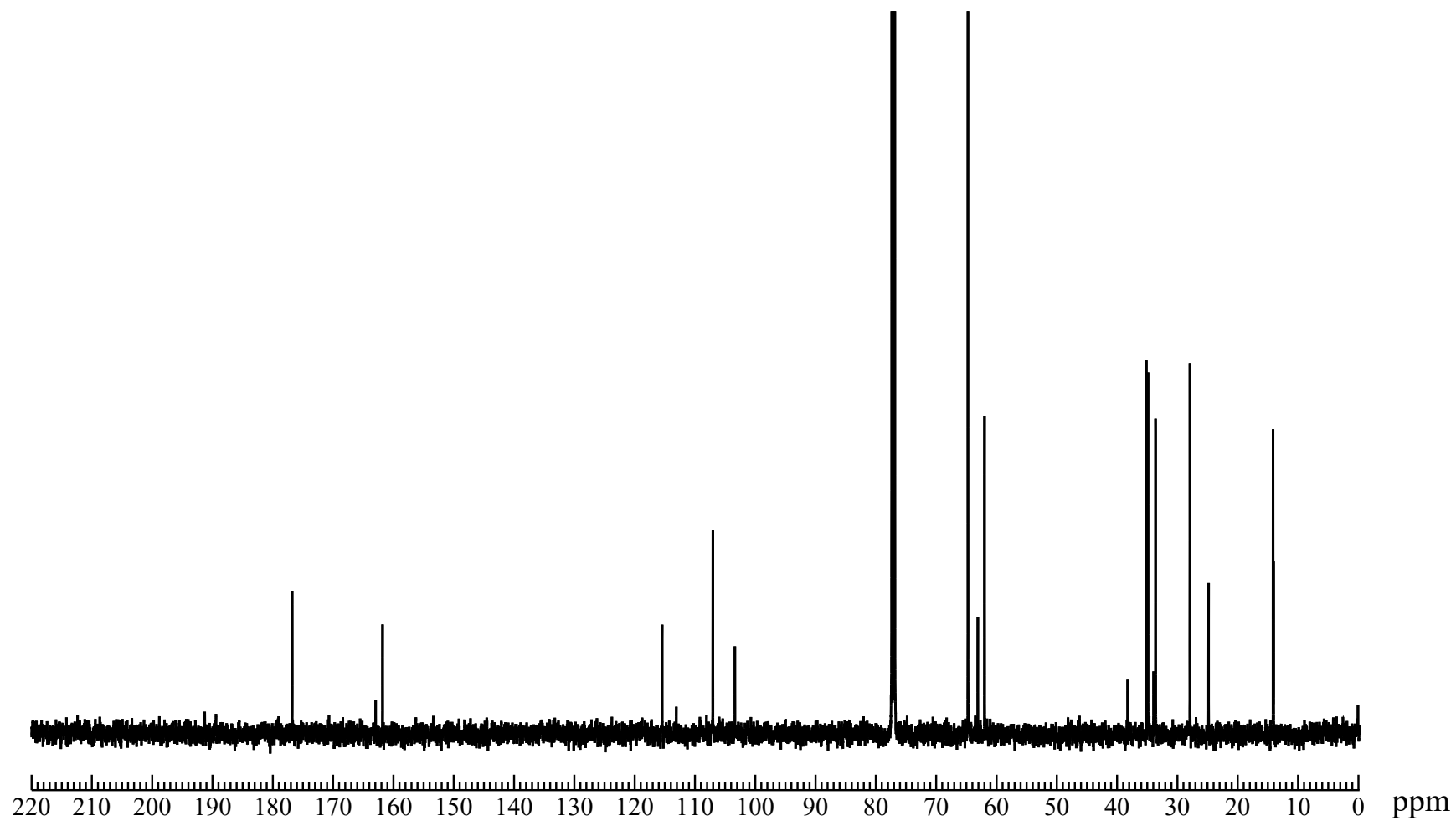


Fig 5 ^{13}H NMR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**4**) (CDCl_3)

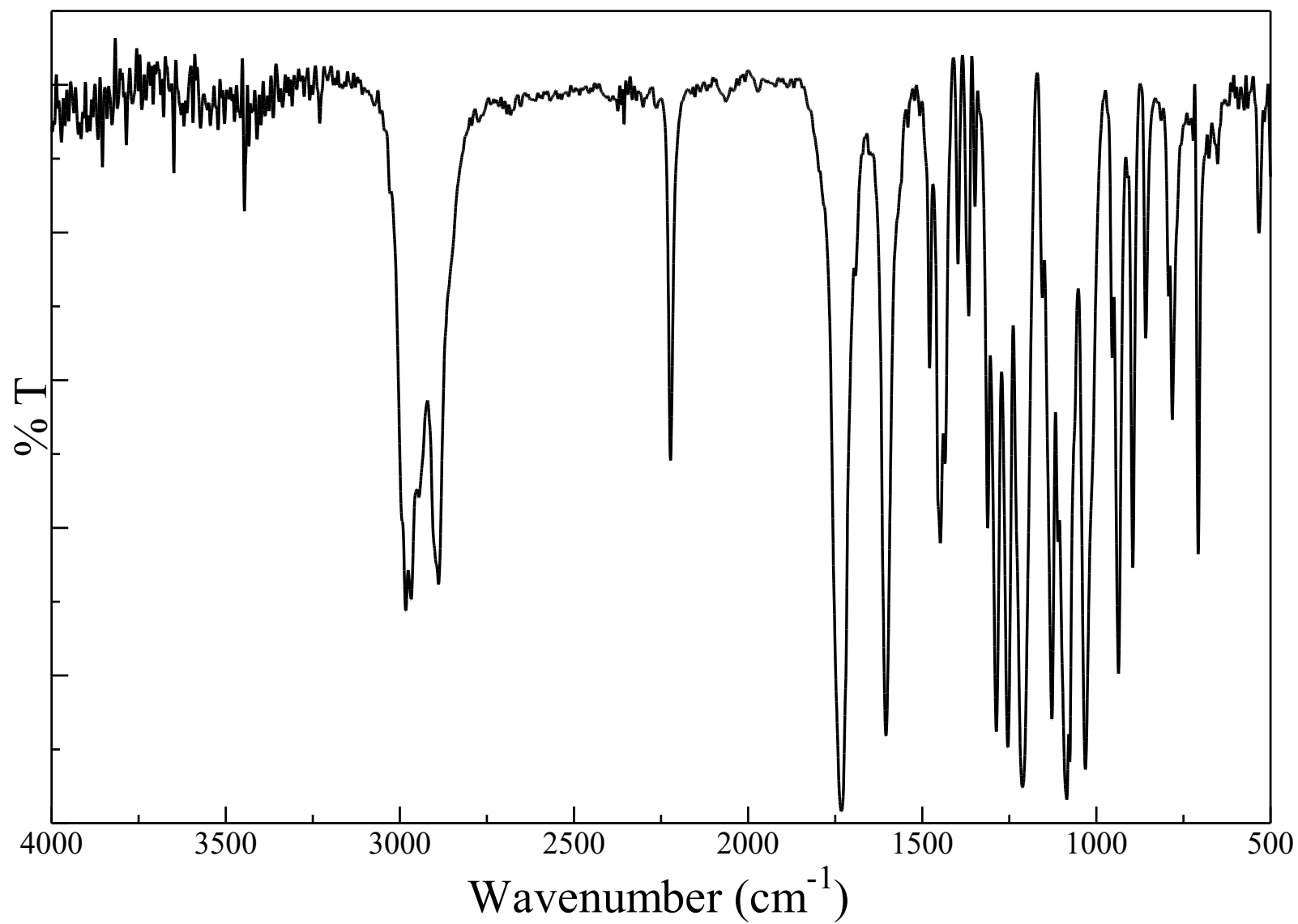


Fig 6 IR spectrum of Eethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**4**) (KBr)

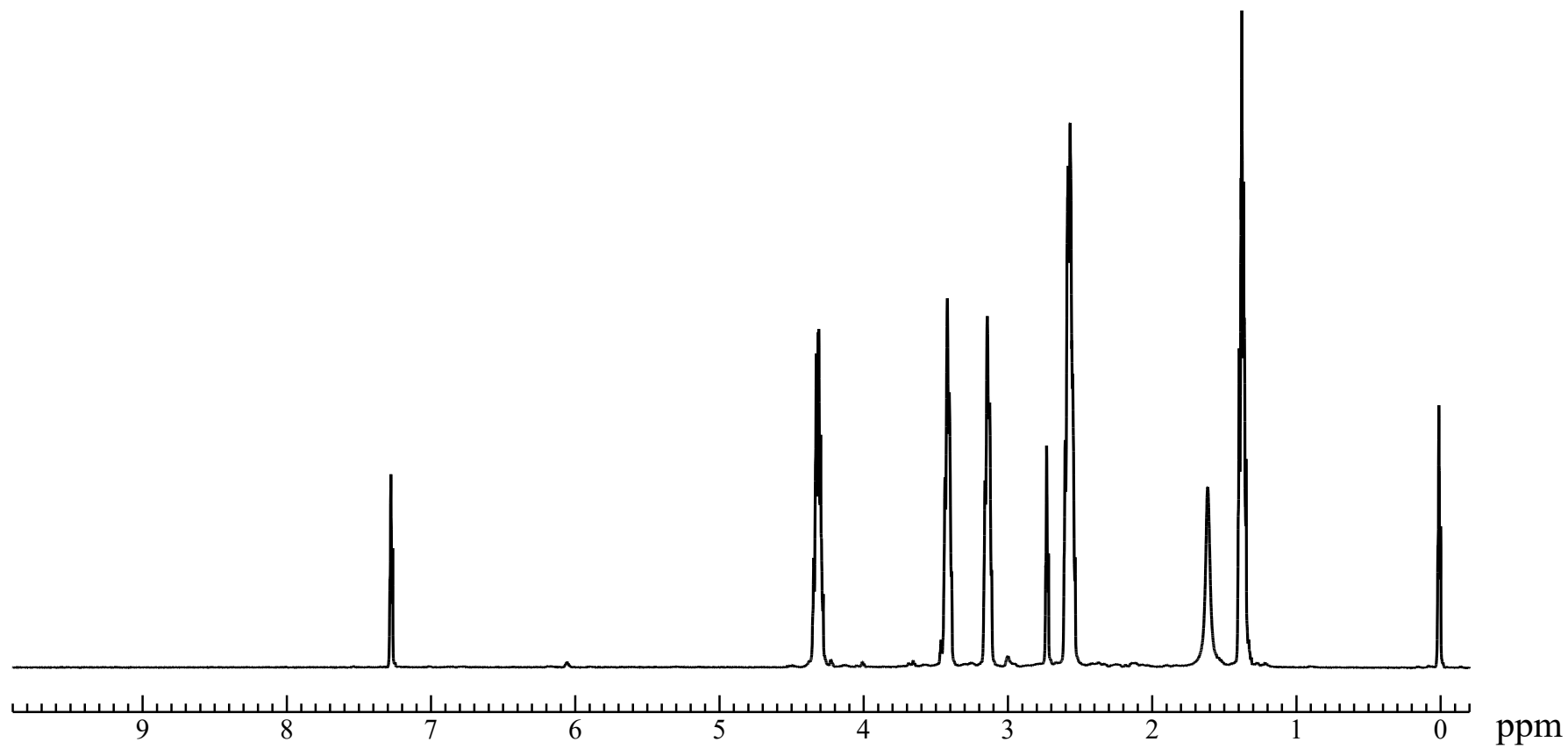


Fig 7 ^1H NMR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**5**) (CDCl_3)

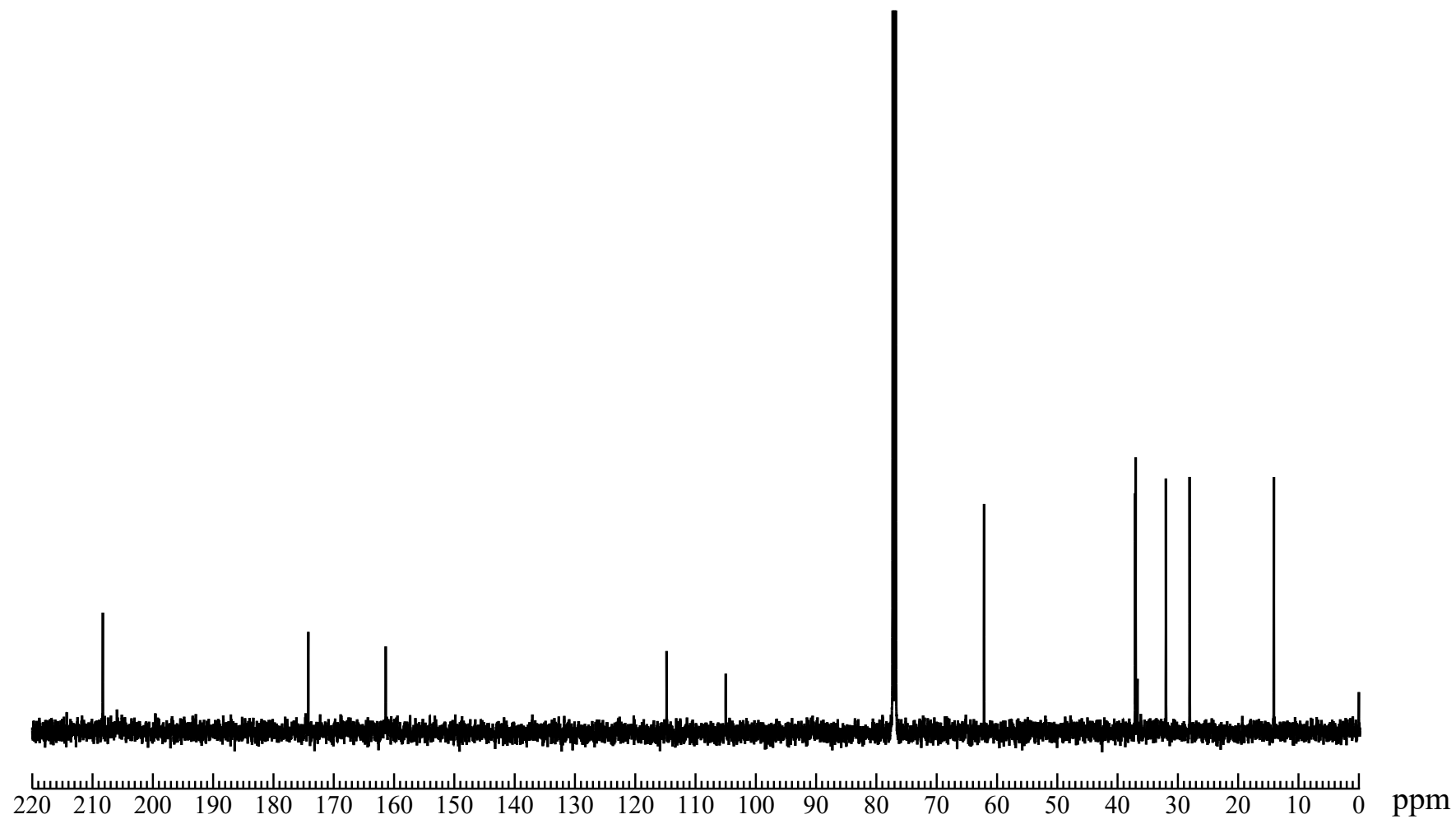


Fig 8 ^{13}C NMR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**5**) (CDCl_3)

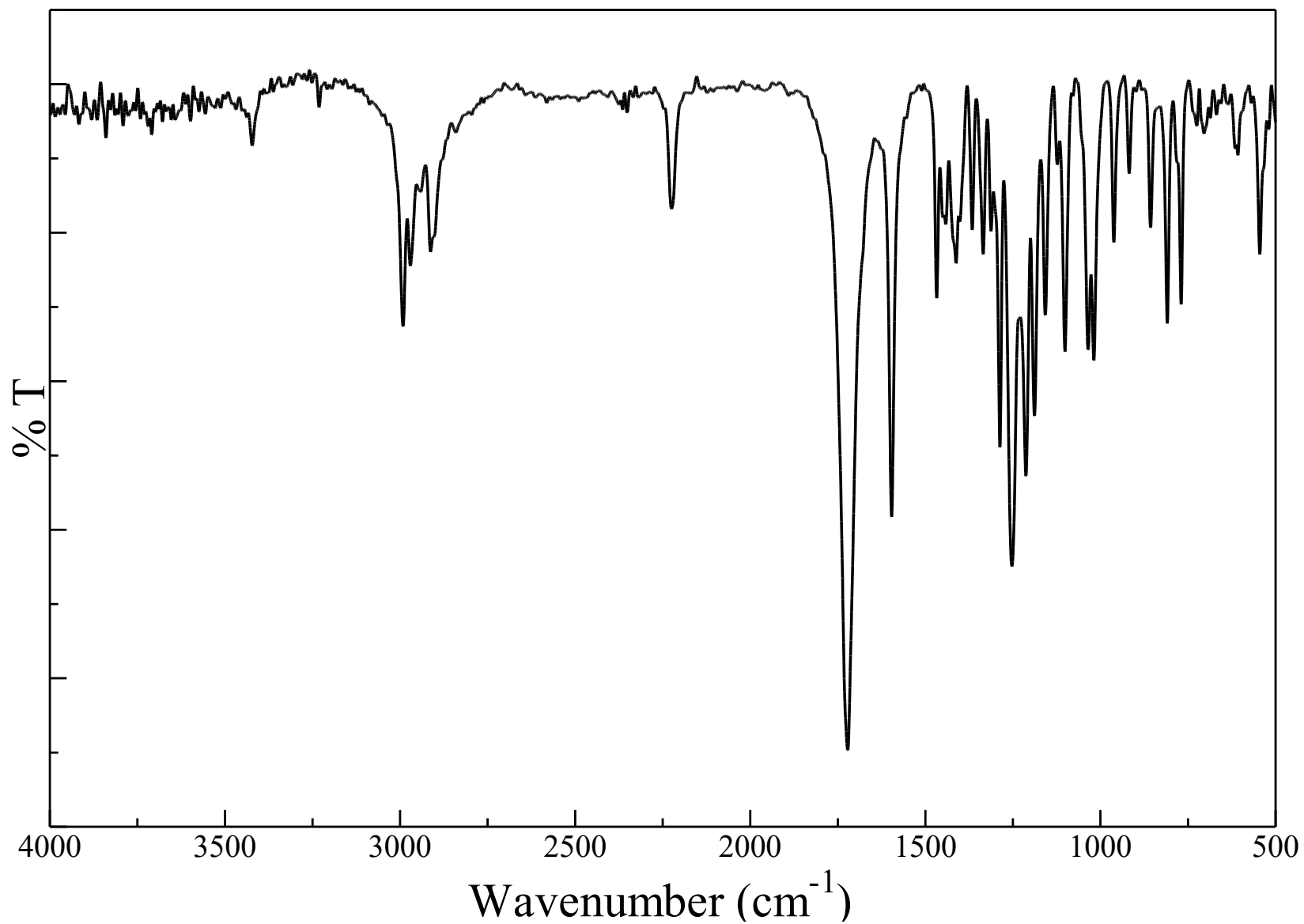


Fig 9 IR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**5**) (KBr)

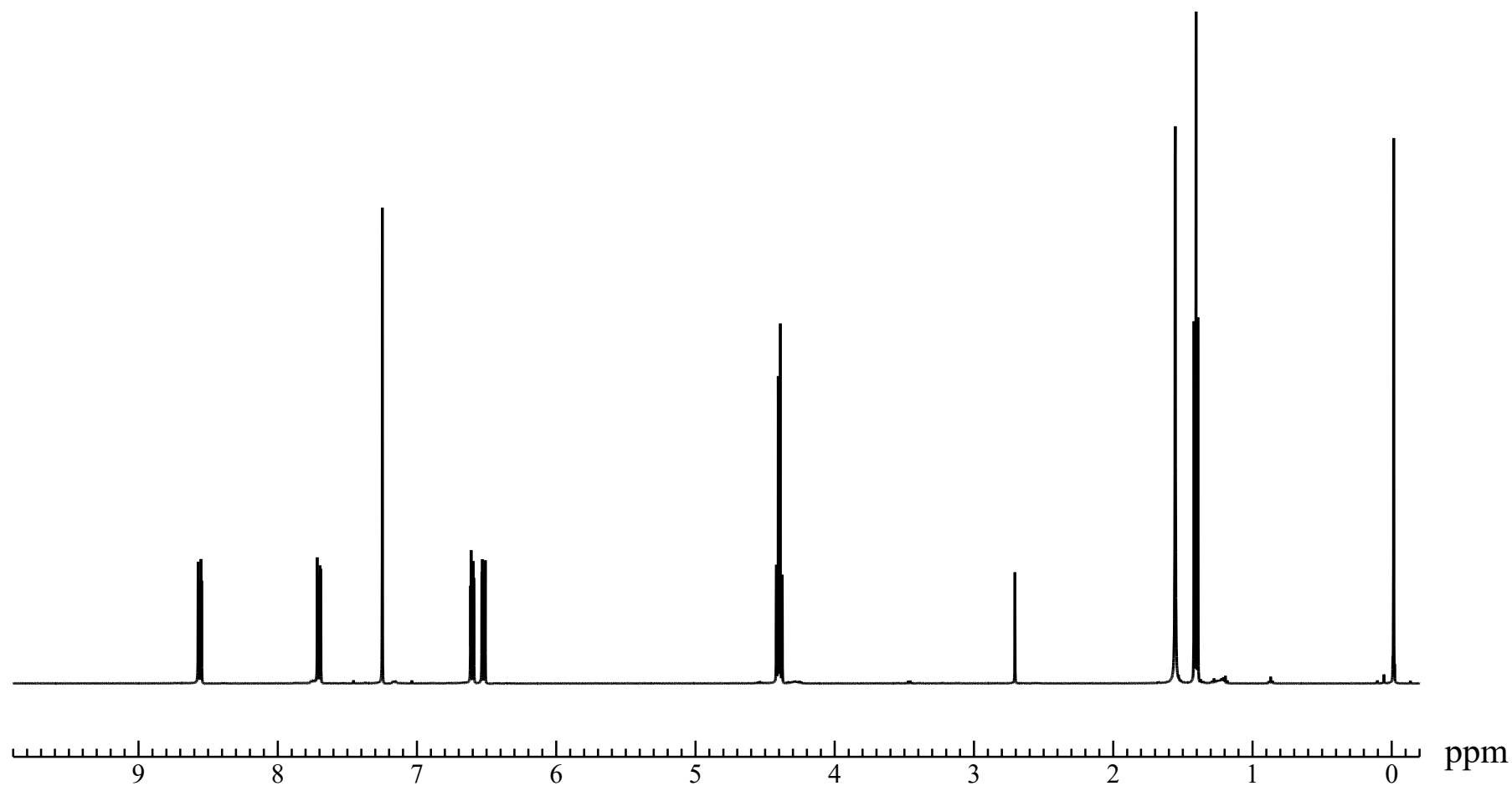


Fig 10 ^1H NMR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**EtCQ**, **6**) (CDCl_3)

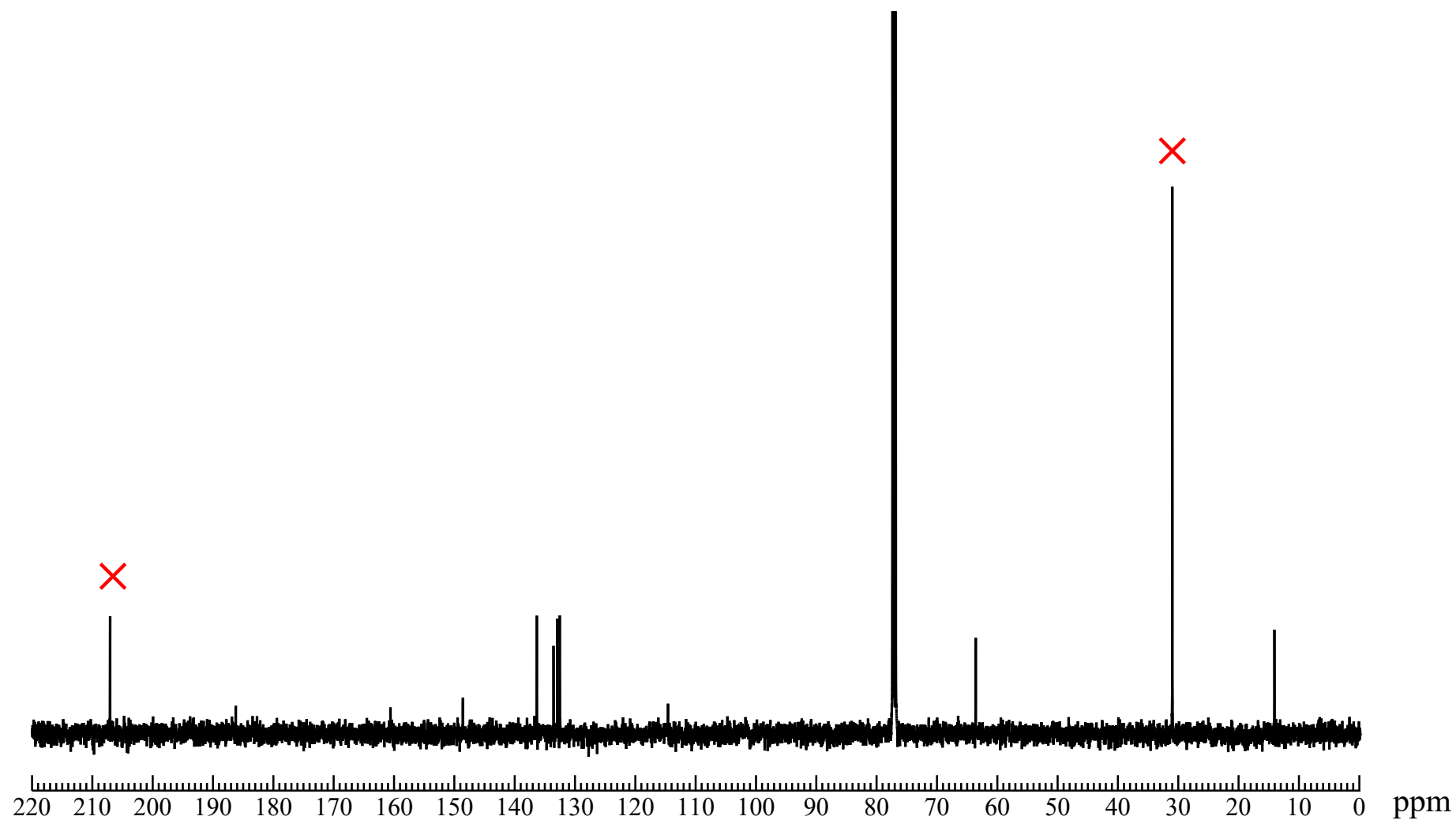


Fig 11 ^{13}C NMR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EtCQ, **6**) (CDCl_3)

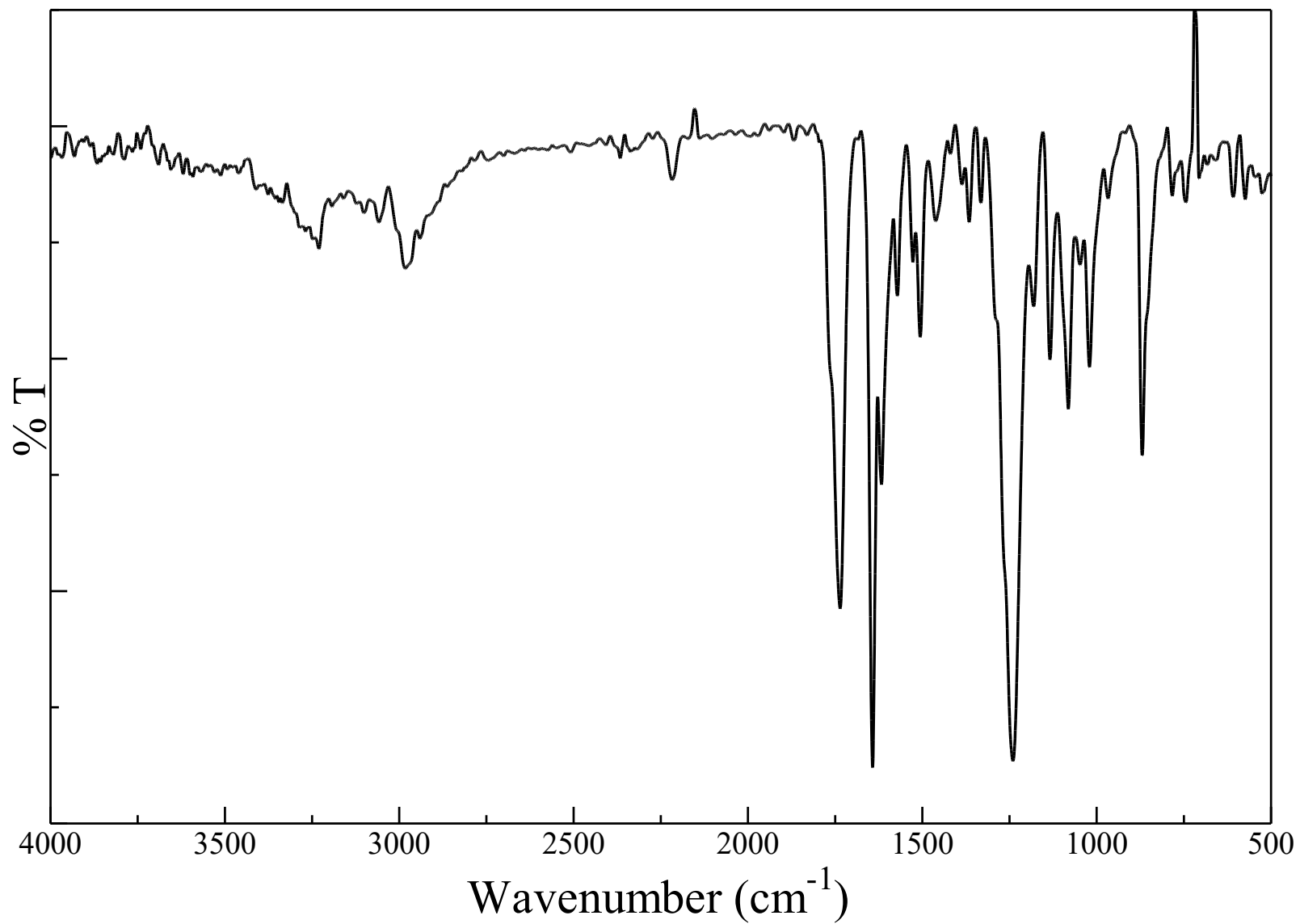


Fig 12 IR spectrum of Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (EtCQ , **6**) (KBr)

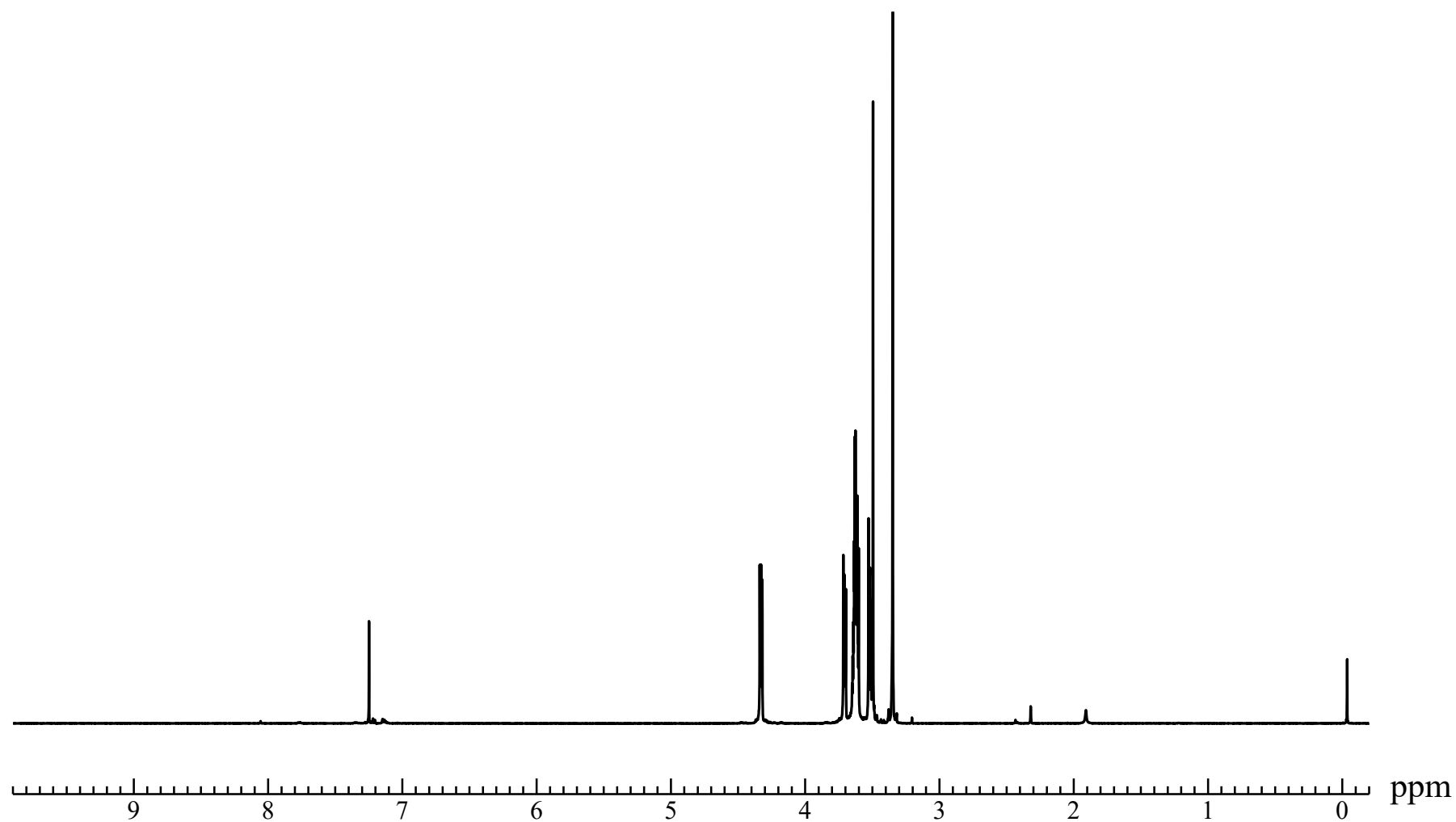


Fig 13 ^1H NMR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (**7a**) (CDCl_3)

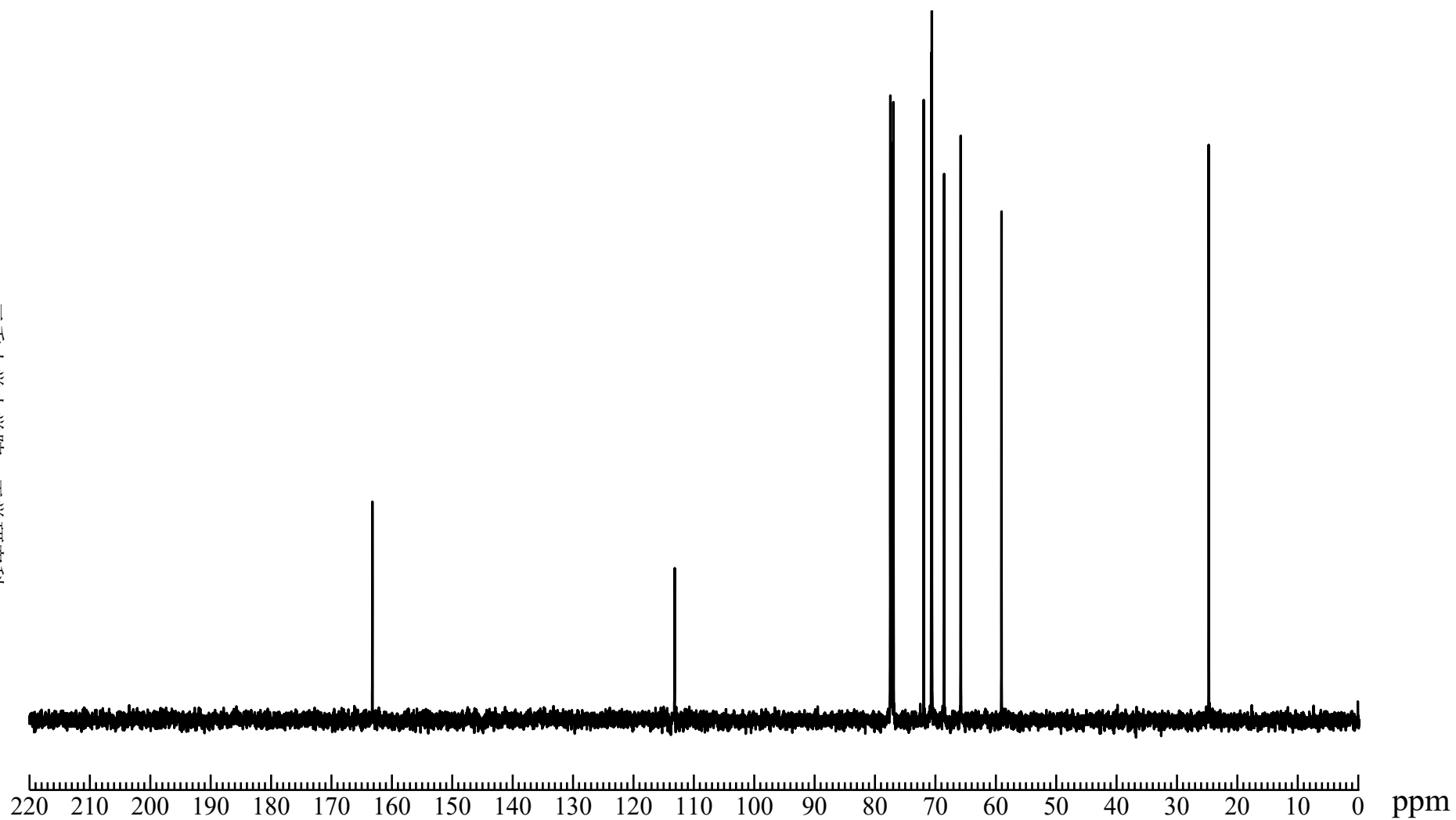


Fig 14 ^{13}C NMR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (**7a**) (CDCl_3)

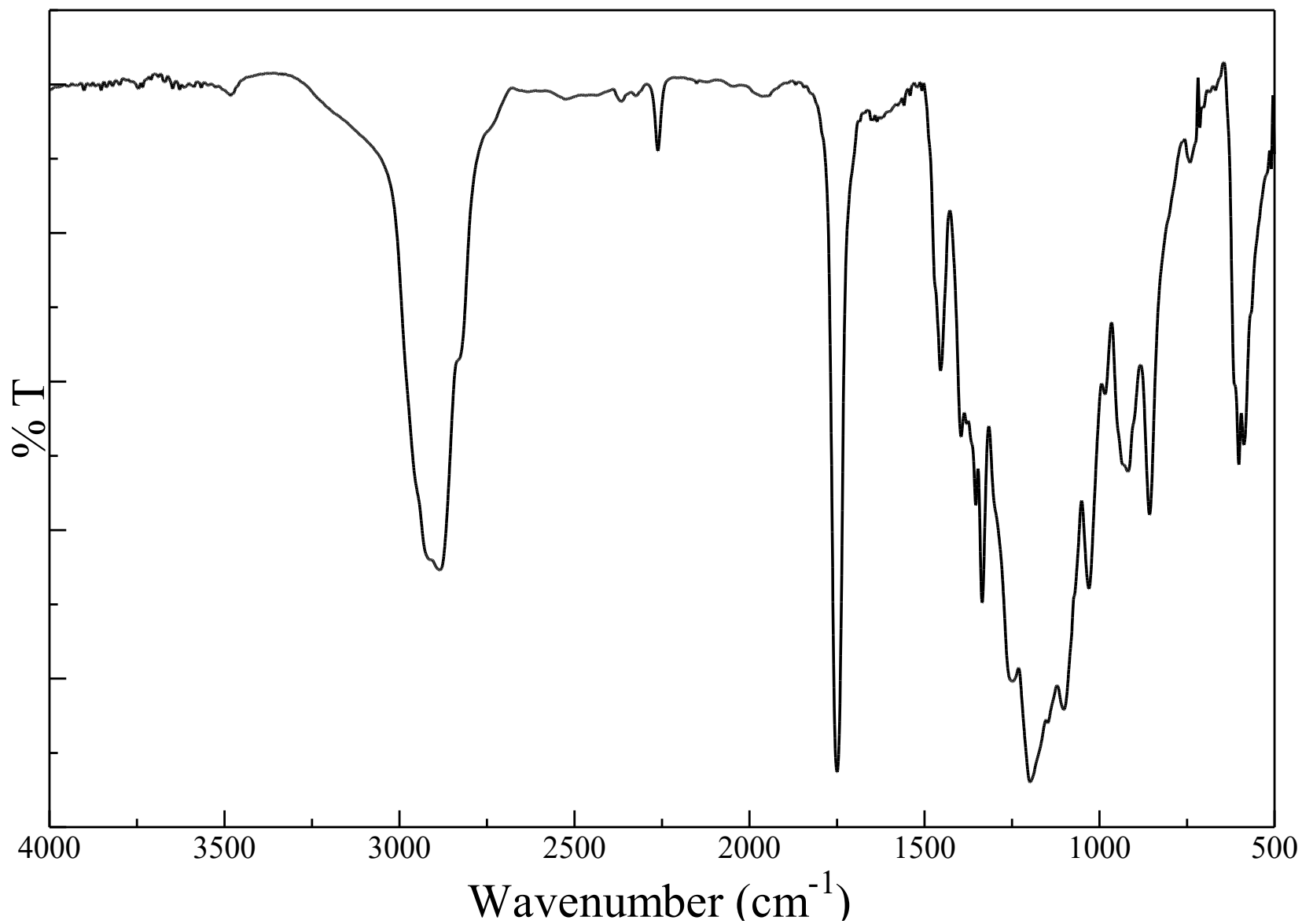


Fig 15 IR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (**7a**) (NaCl)

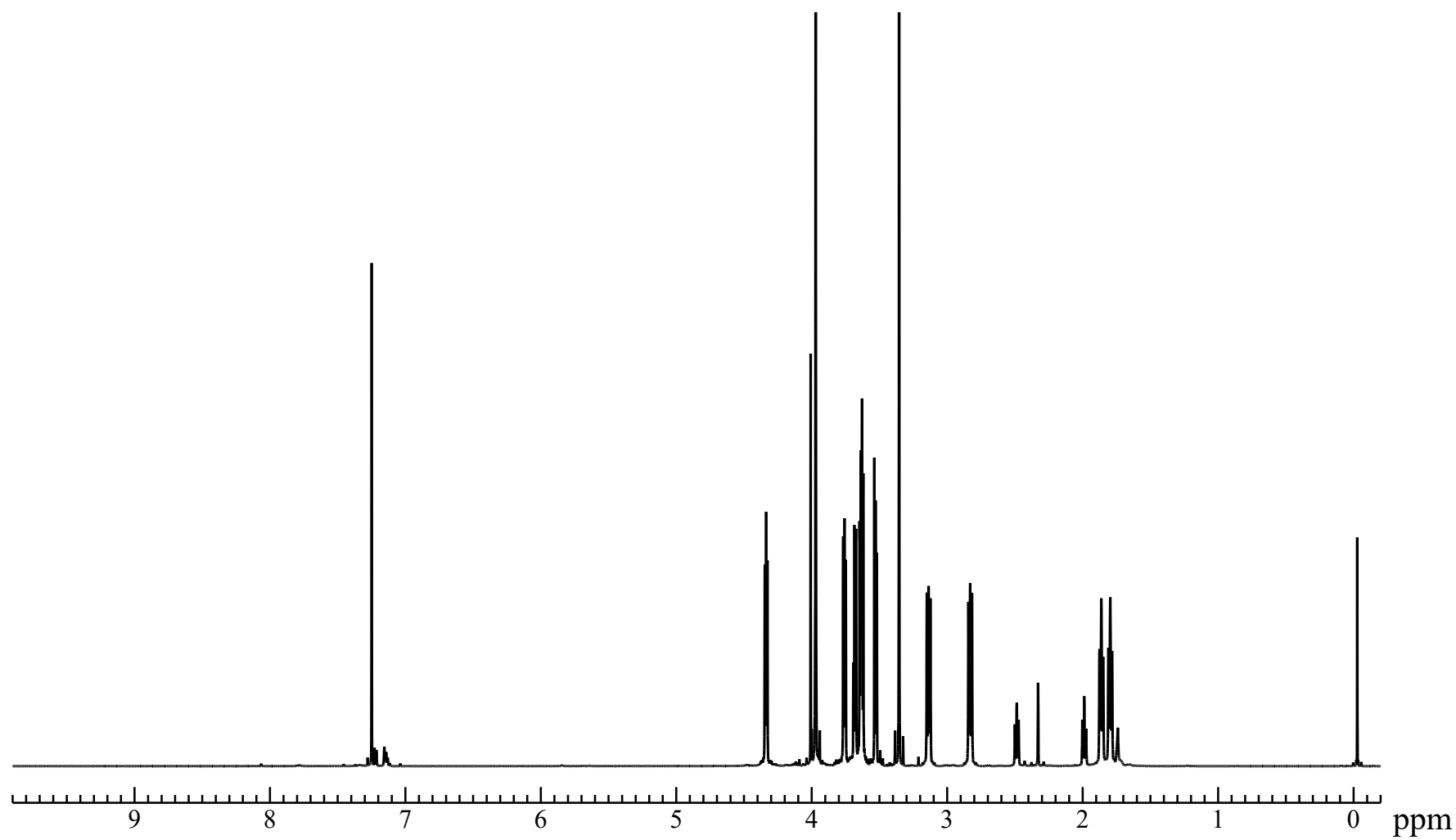


Fig 16 ^1H NMR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8a**) (CDCl_3)

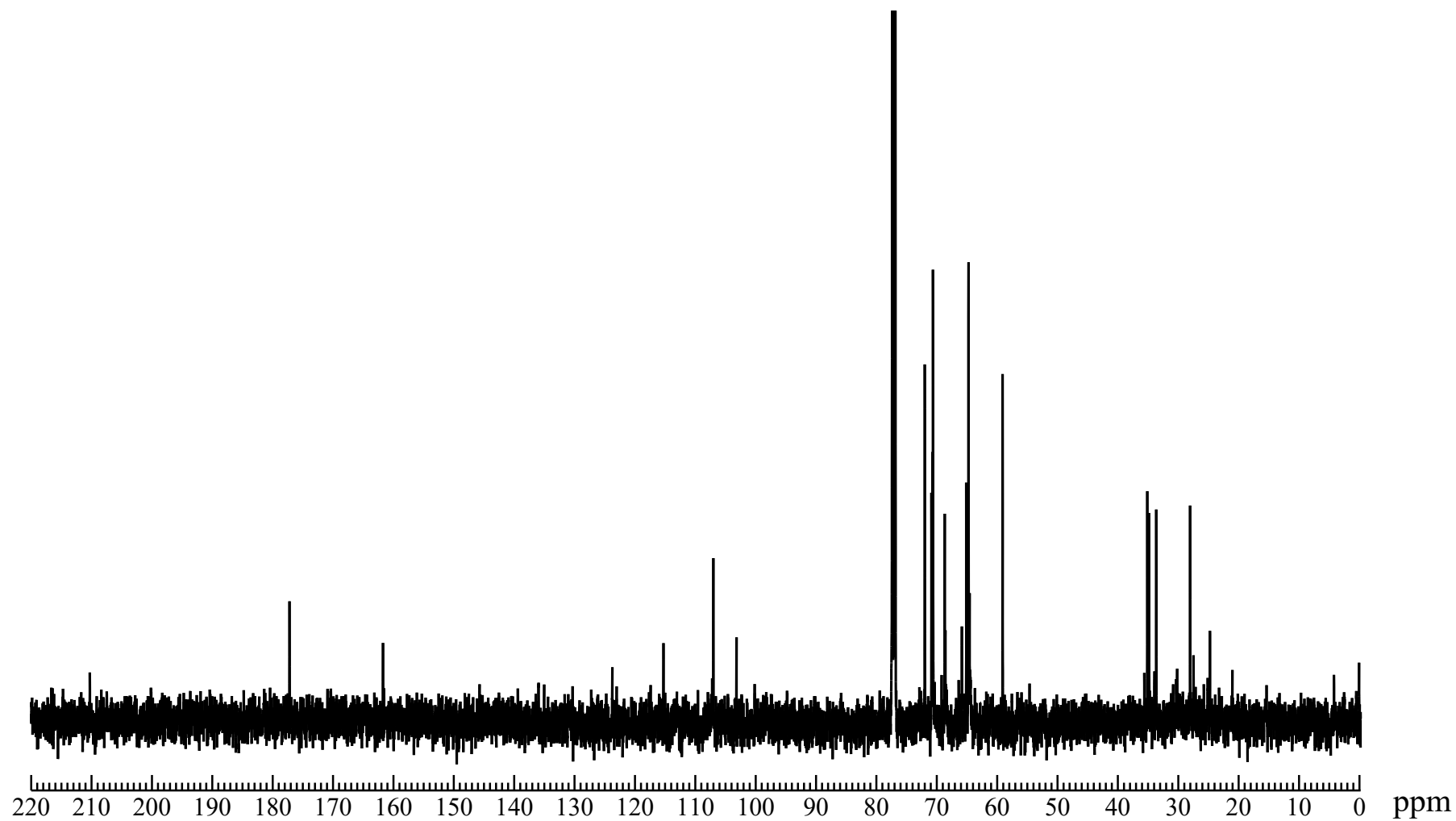


Fig 17 ^{13}C NMR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8a**) (CDCl_3)

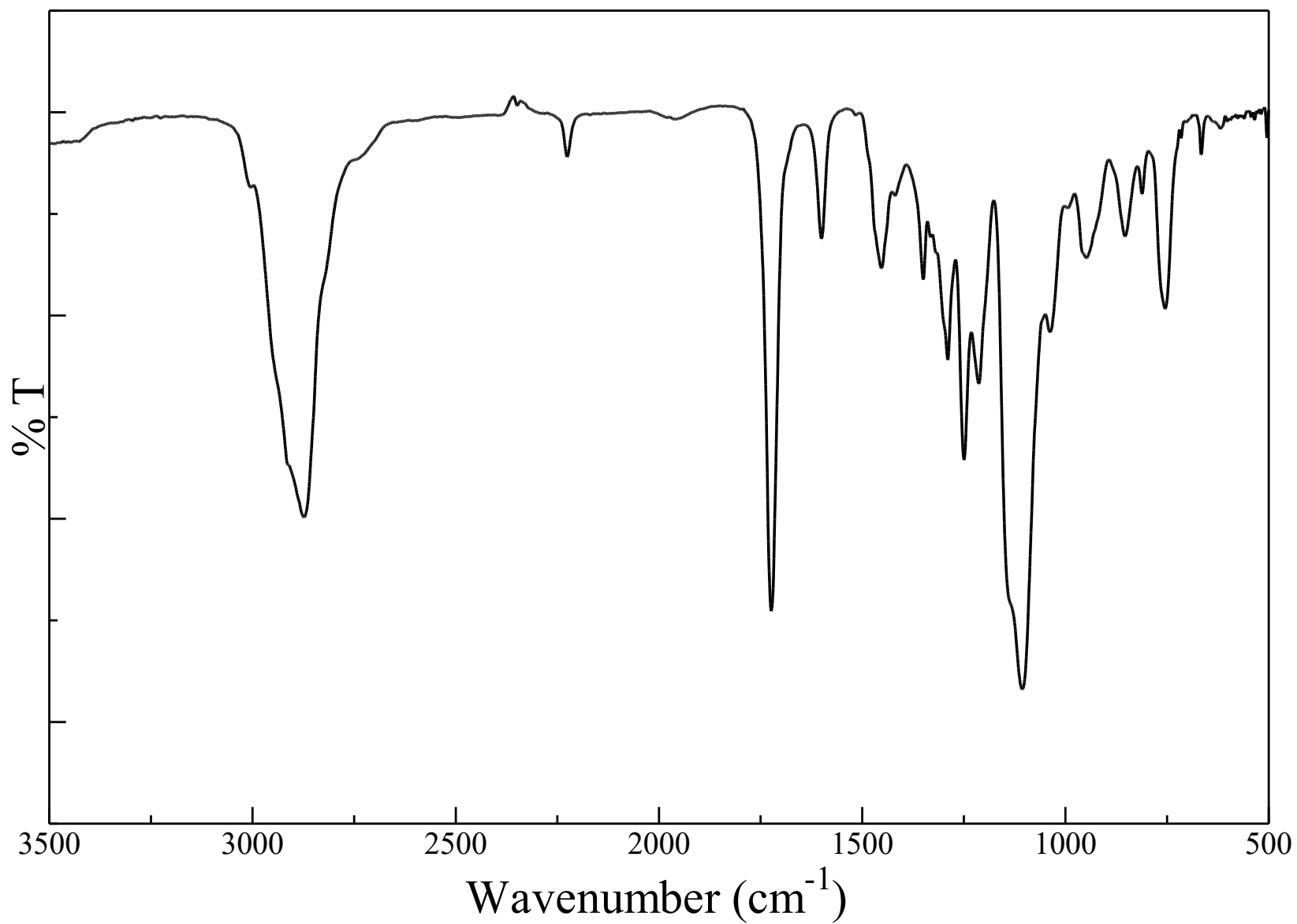


Fig 18 IR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8a**) (NaCl)

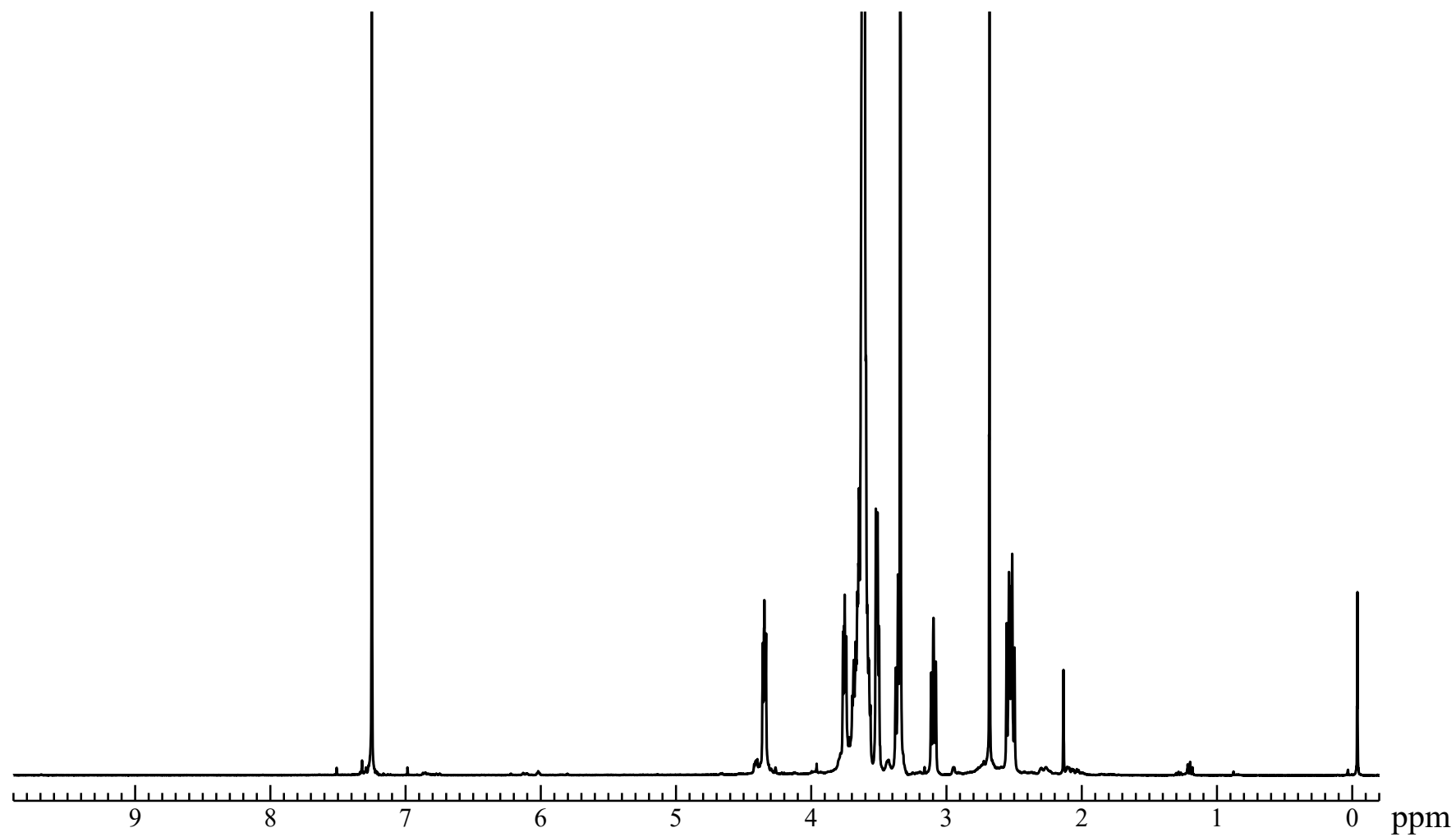


Fig 19 ^1H NMR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9a**)

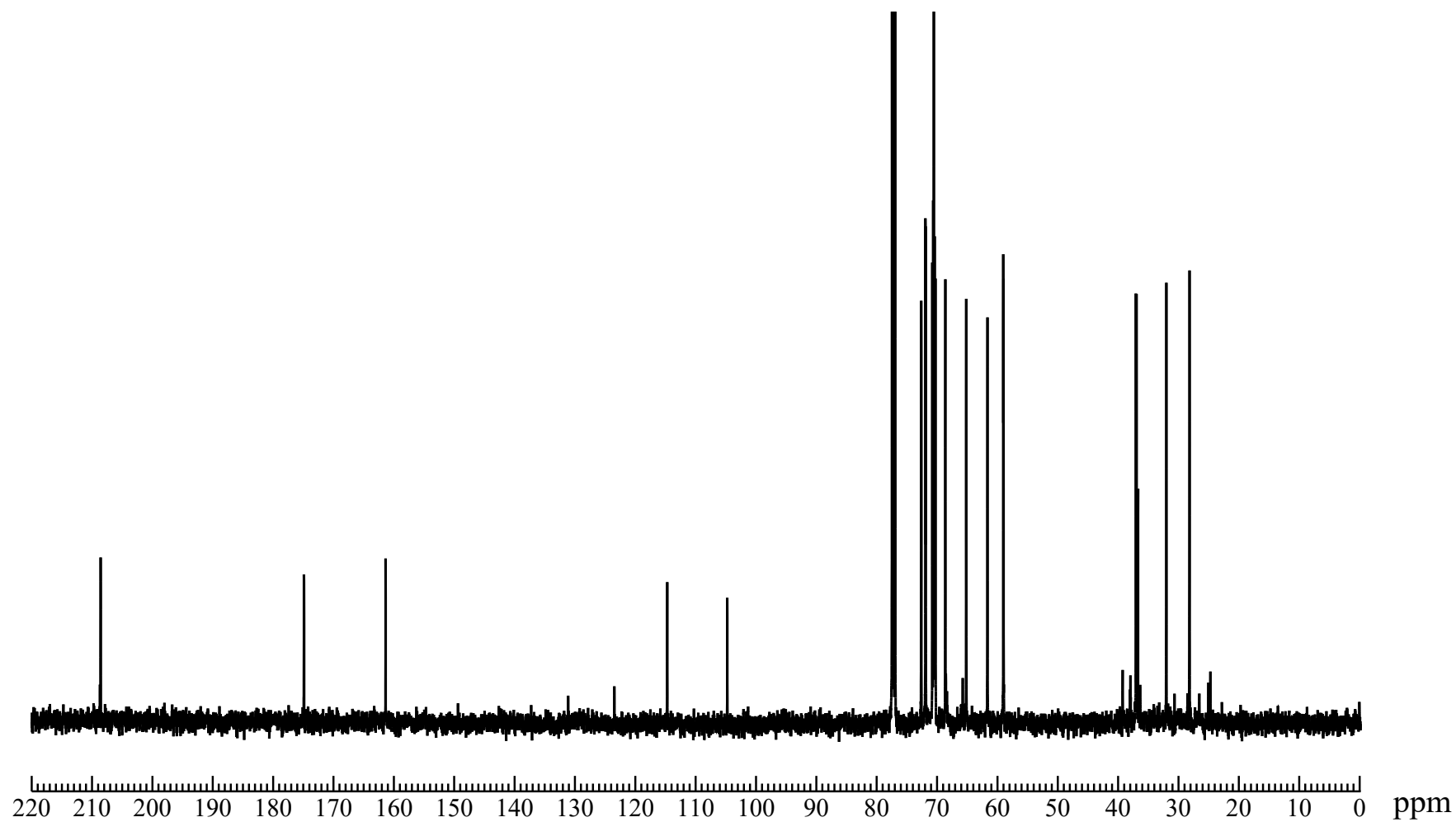


Fig 20 ^{13}C NMR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9a**) (CDCl_3)

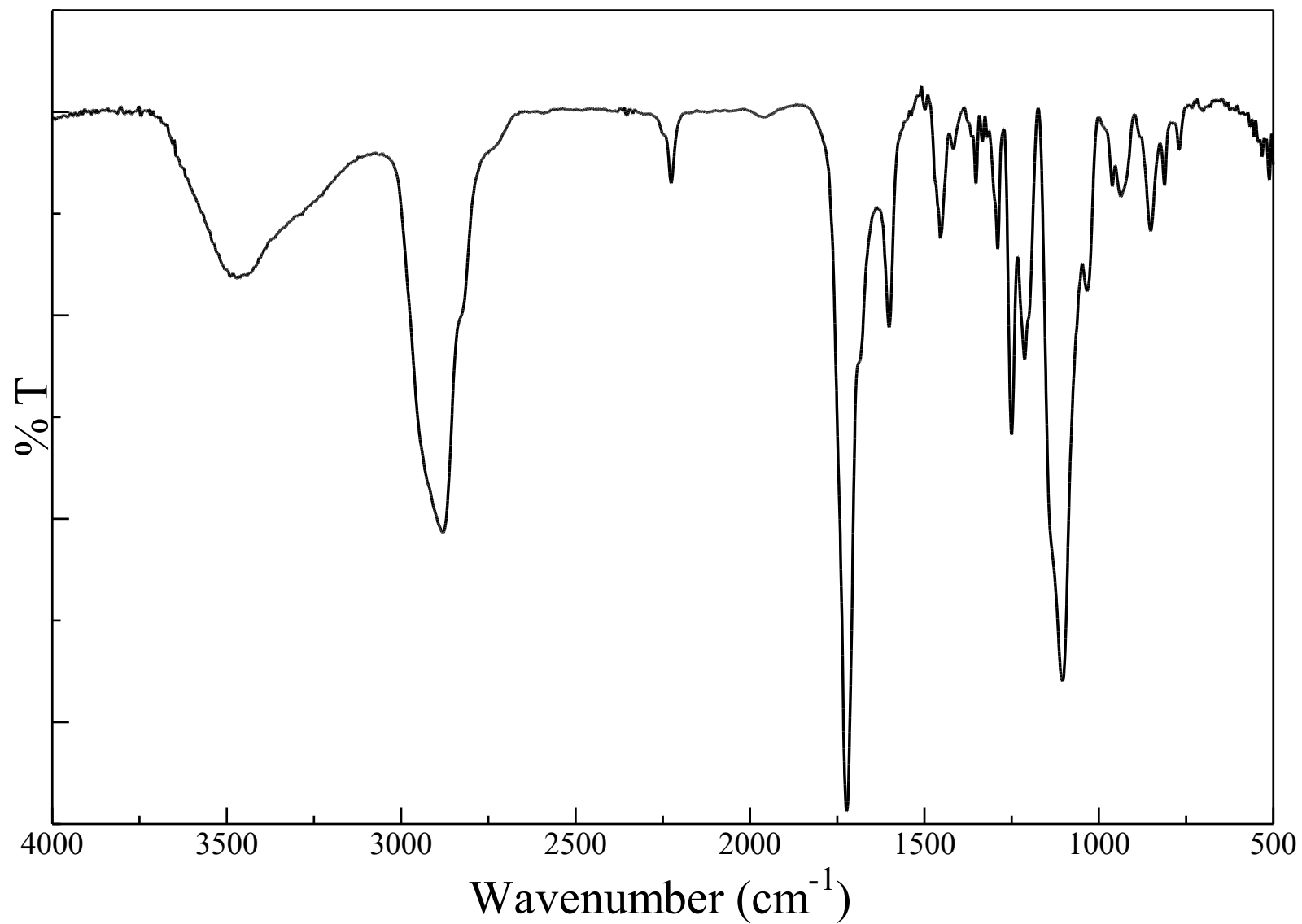


Fig 21 IR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9a**) (NaCl)

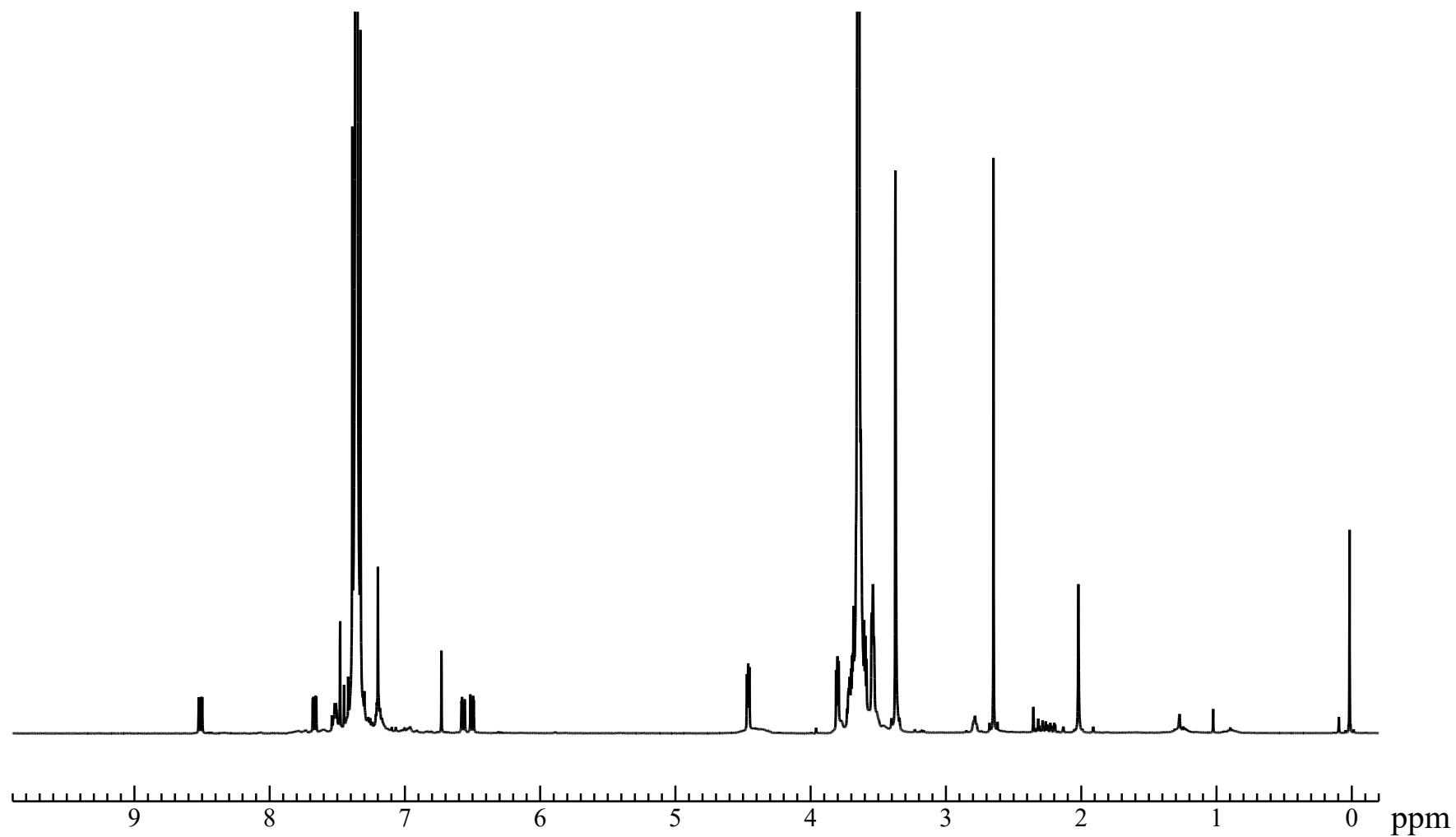


Fig 22 ^1H NMR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-ylidene)acetate (**EO3CQ, 10a**) (CDCl_3)

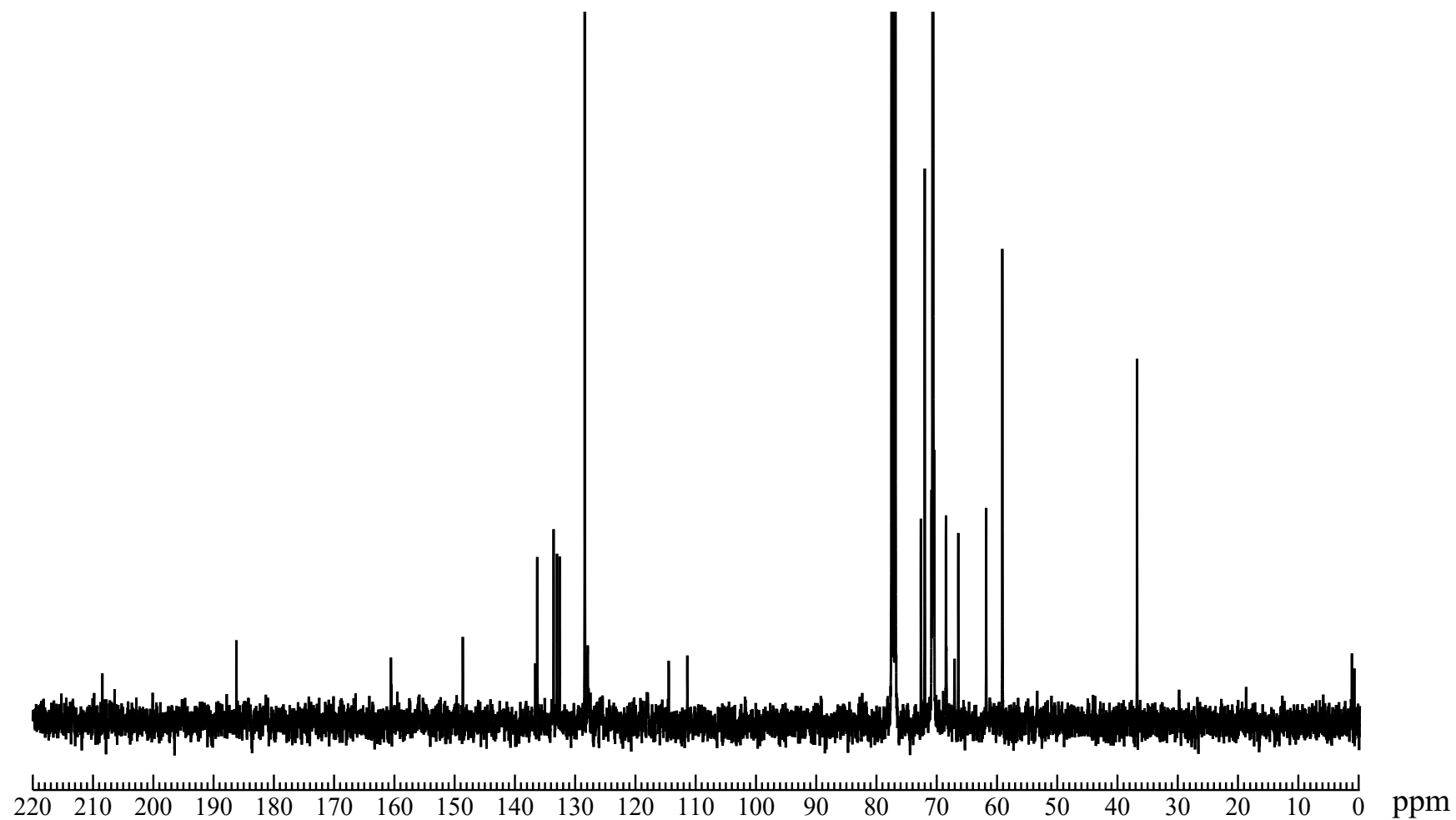


Fig 23 ^{13}C NMR spectrum of 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-ylidene)acetate (**EO3CQ,10a**) (CDCl_3)

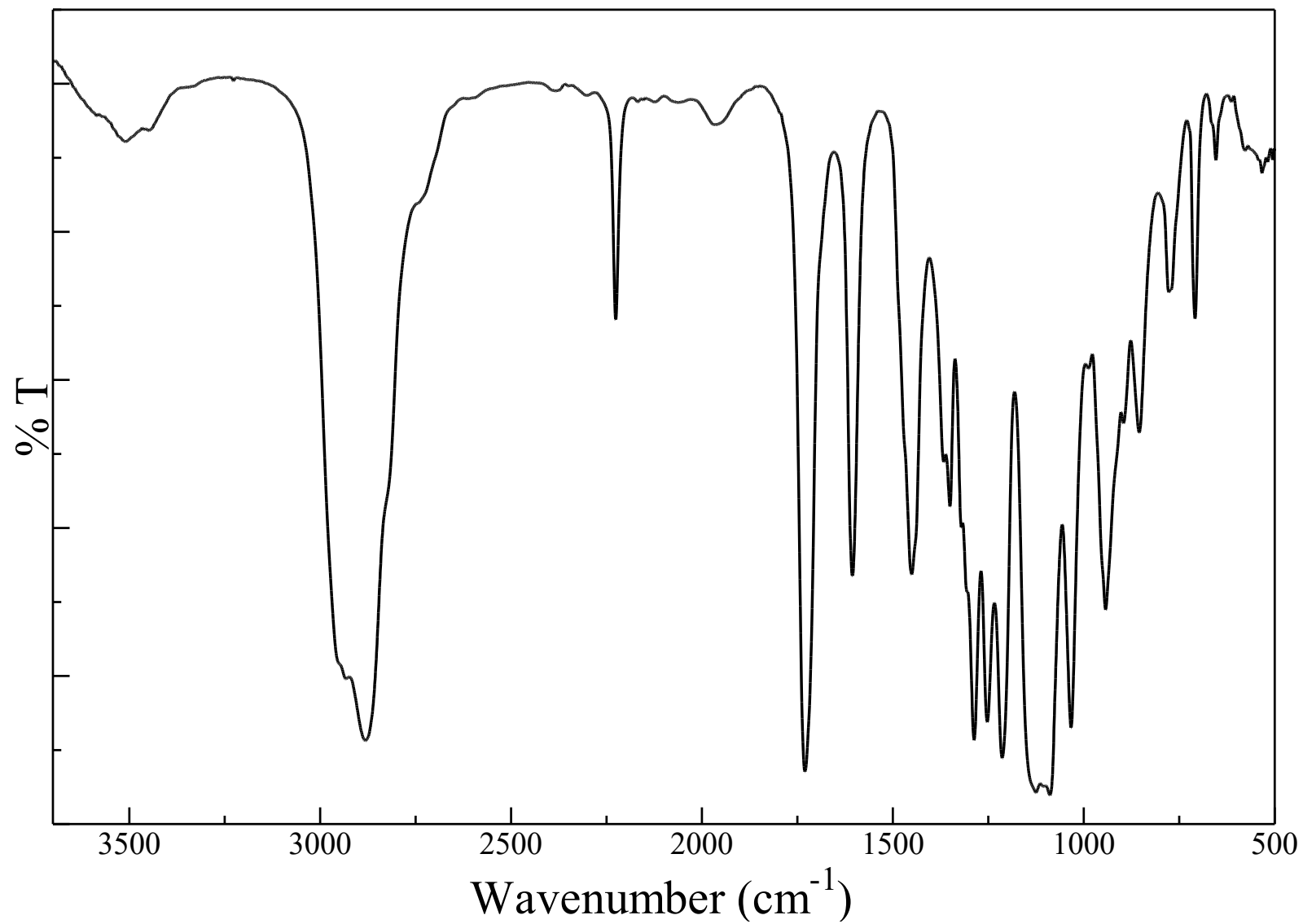


Fig 24 IR spectrum of 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-ylidene)acetate (**EO3CQ,10a**) (NaCl)

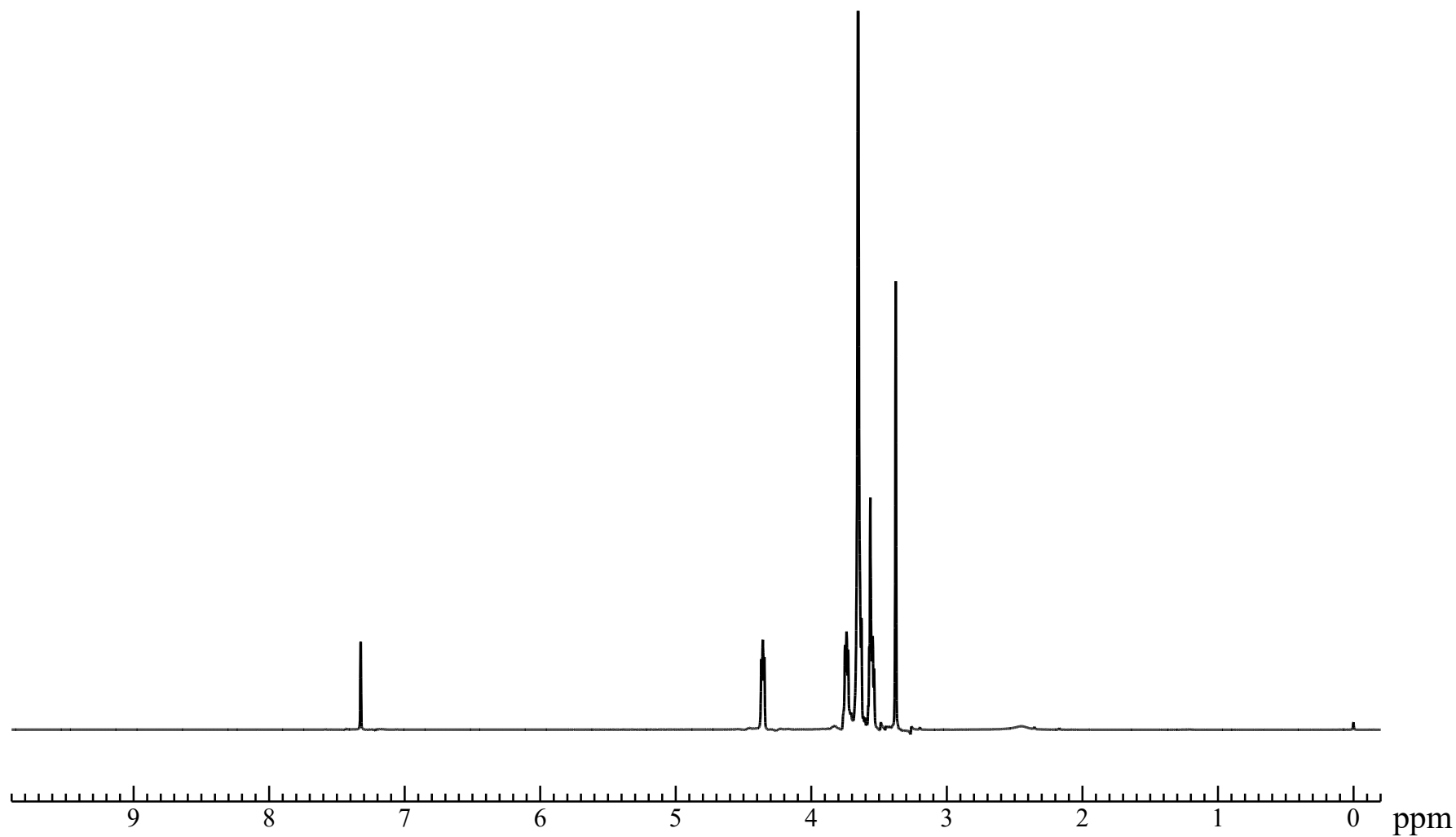


Fig 25 ^1H NMR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyanoacetate (**7b**) (CDCl_3)

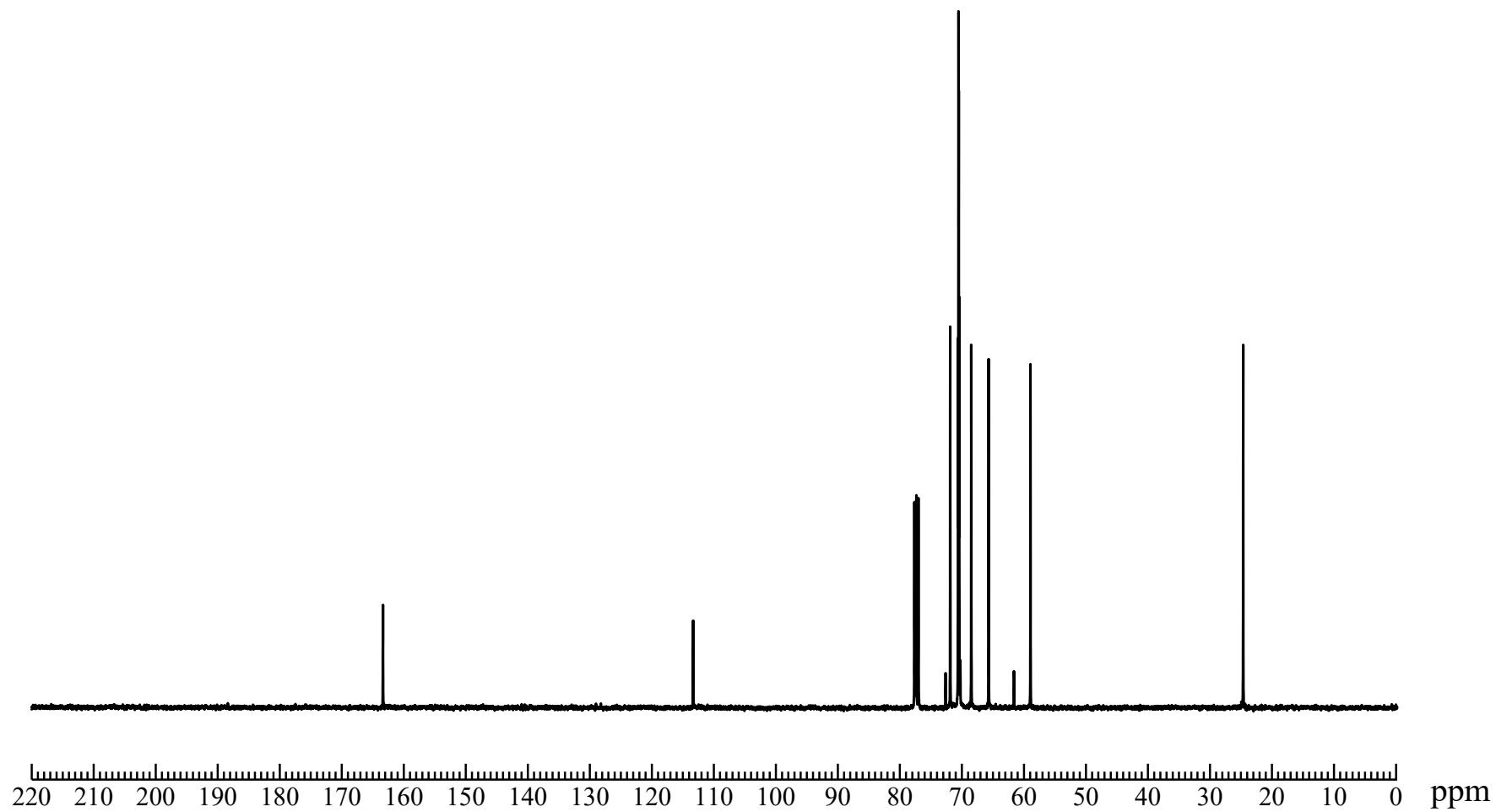


Fig 26 ^{13}C NMR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyanoacetate (**7b**) (CDCl_3)

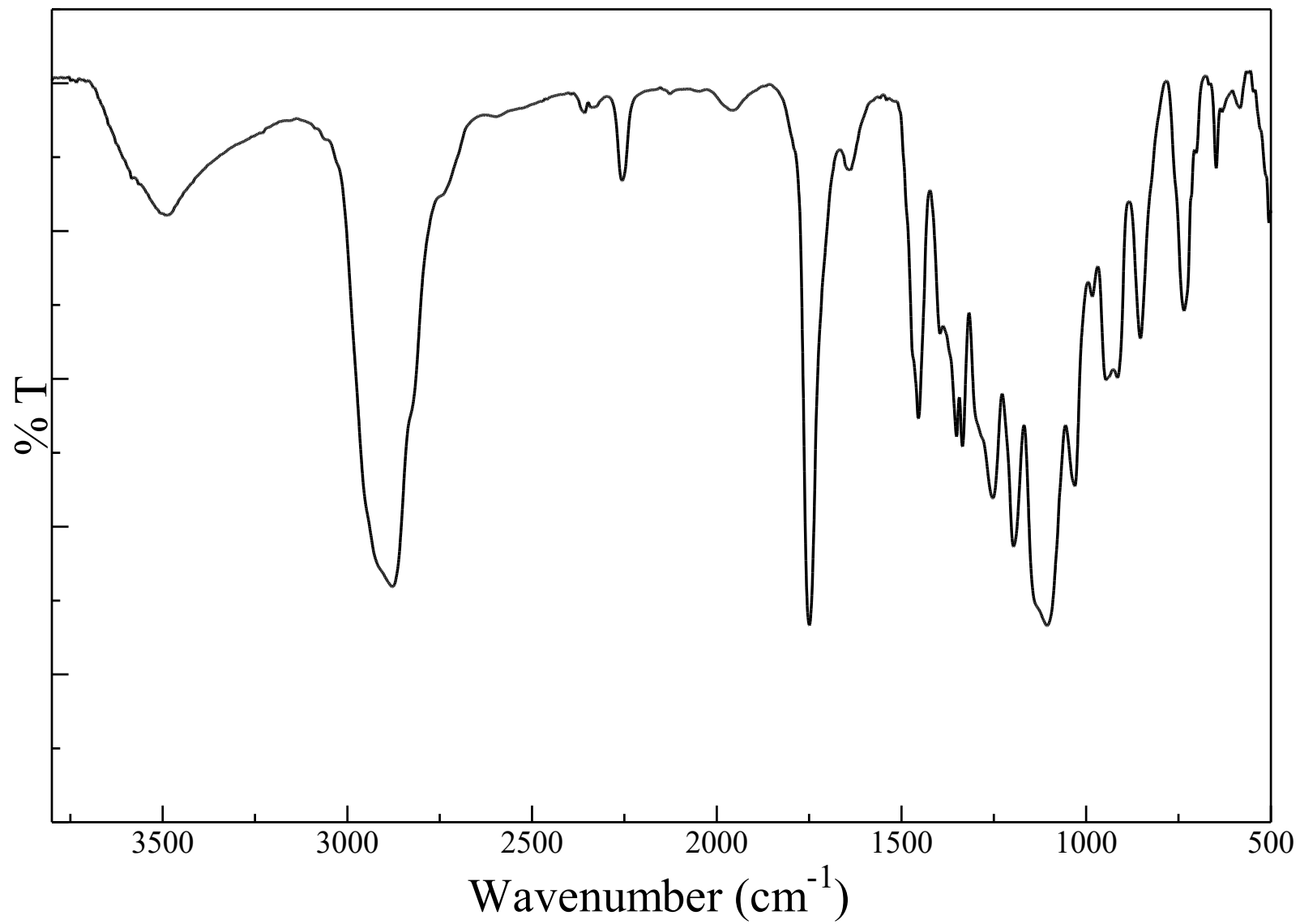


Fig 27 IR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyanoacetate (**7b**) (NaCl)

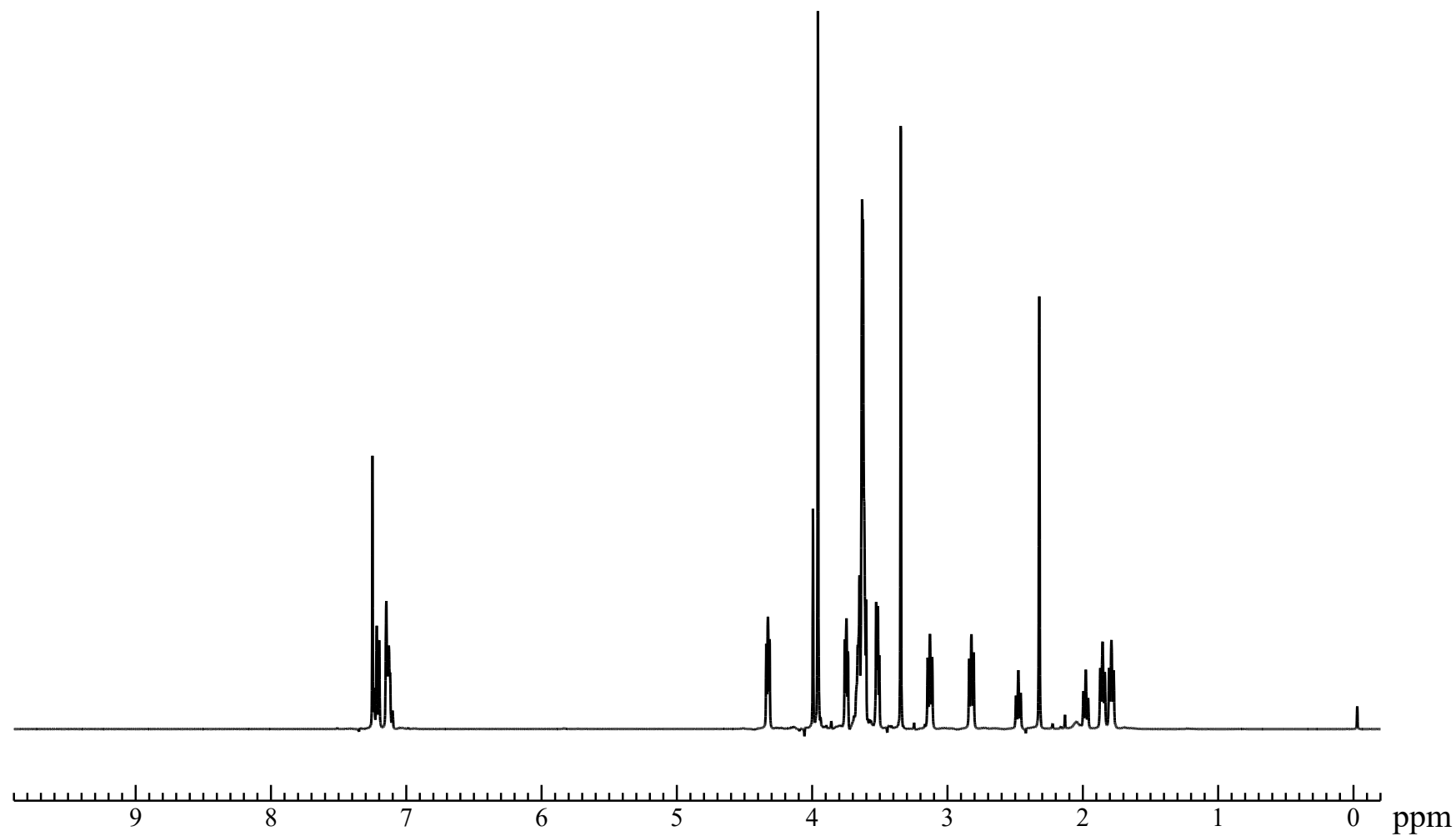


Fig 28 ^1H NMR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8b**) (CDCl_3)

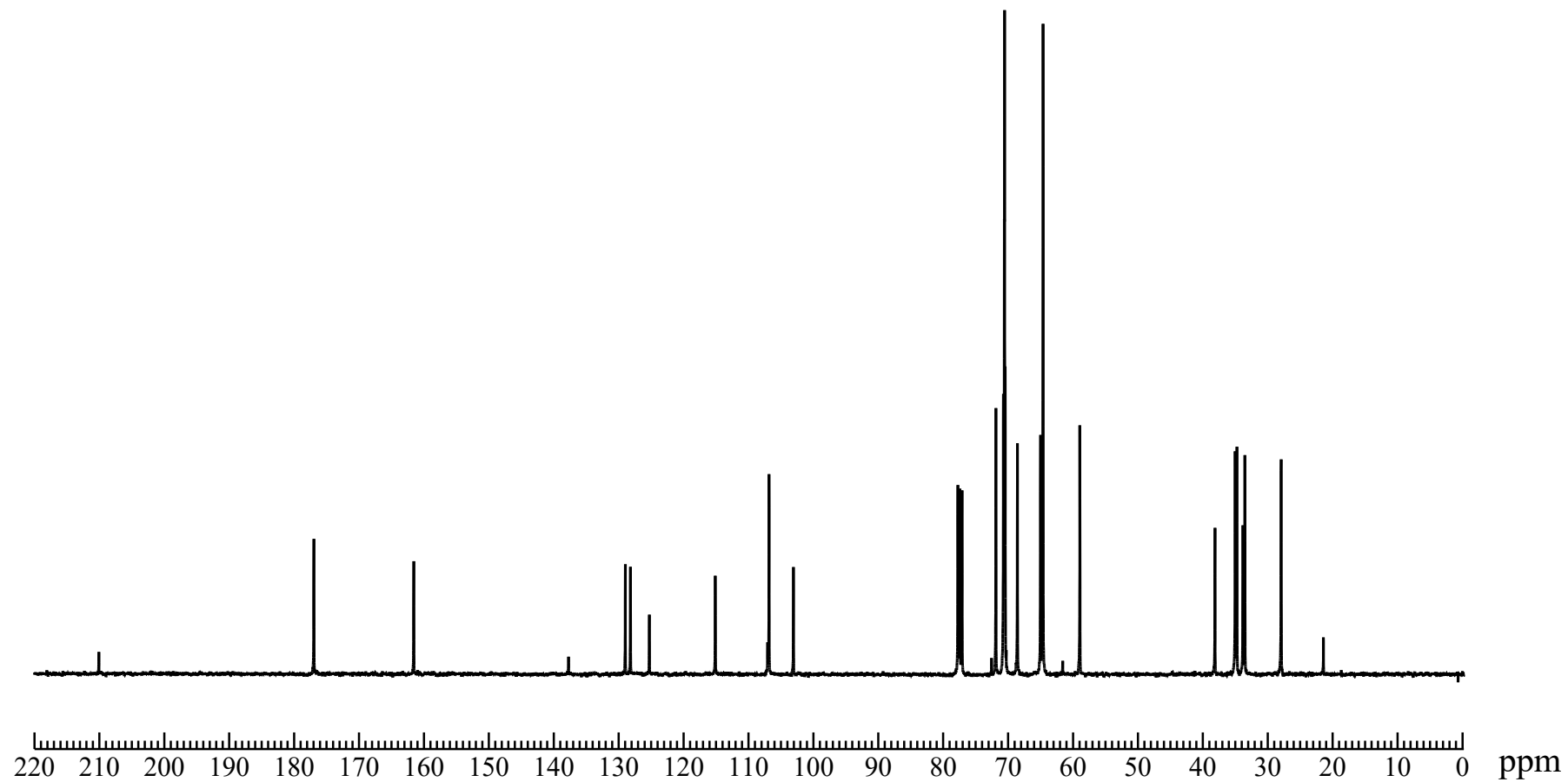


Fig 29 ^{13}C NMR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8b**) (CDCl_3)

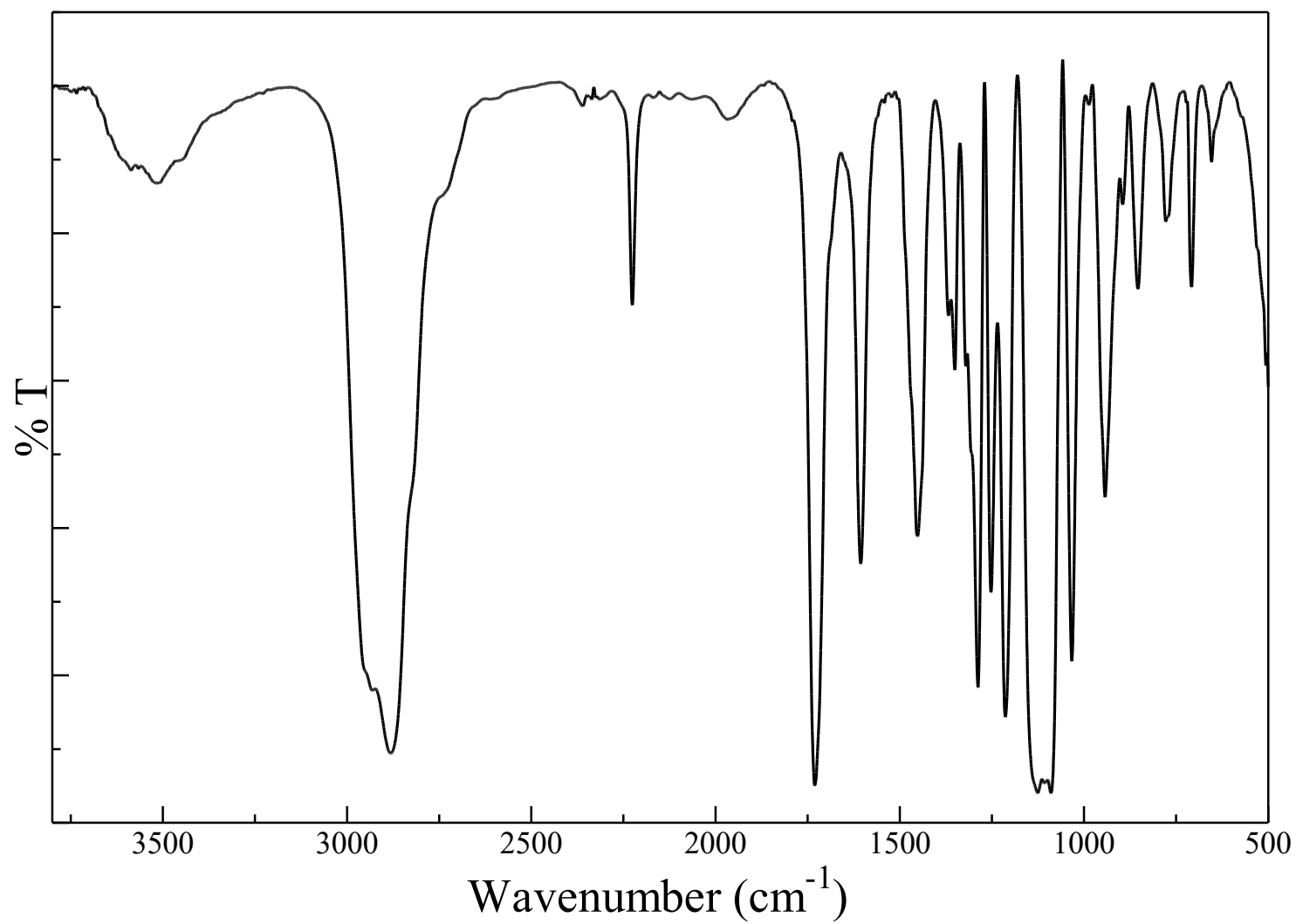


Fig 30 IR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8b**) (NaCl)

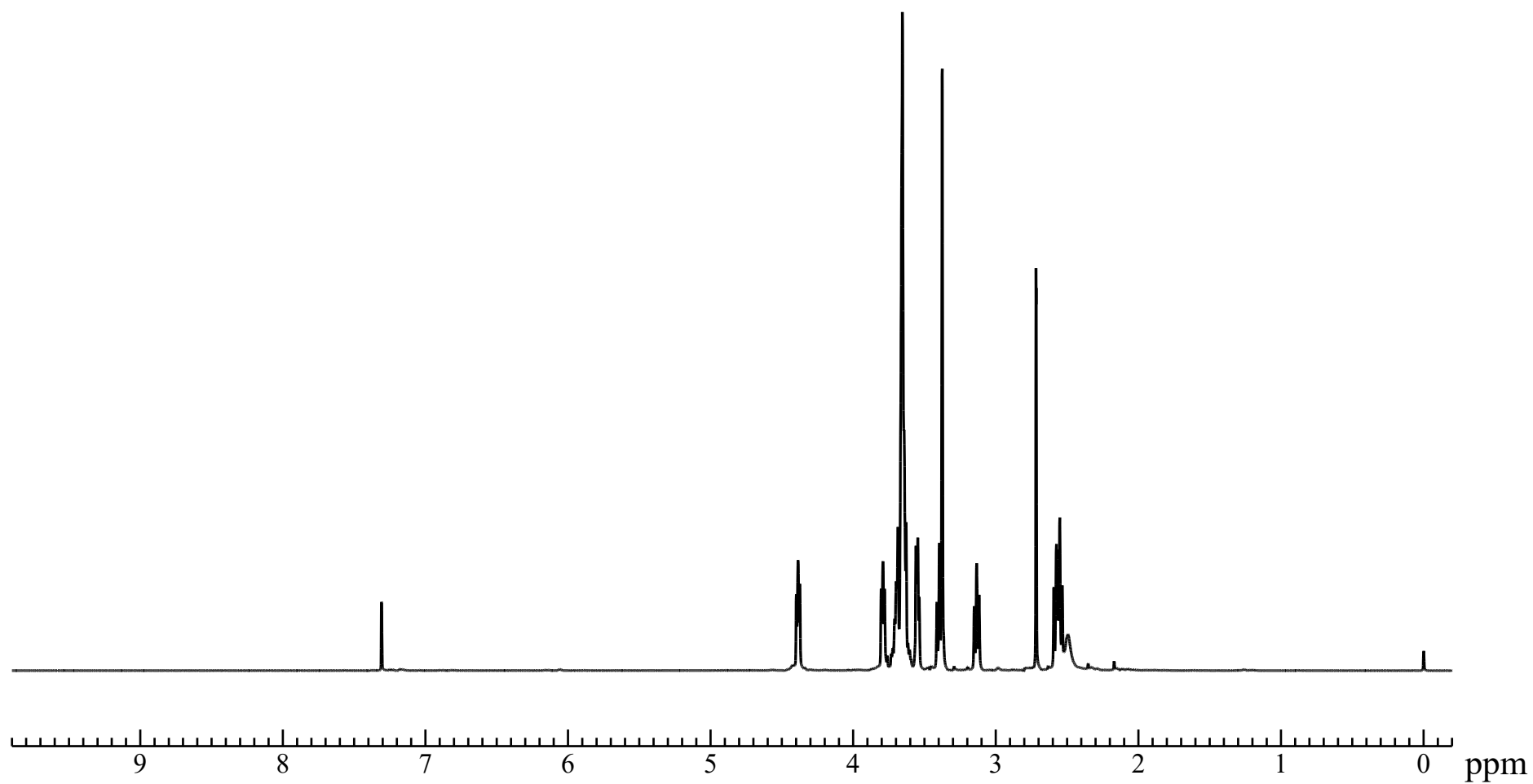


Fig 31 ^1H NMR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9b**) (CDCl_3)

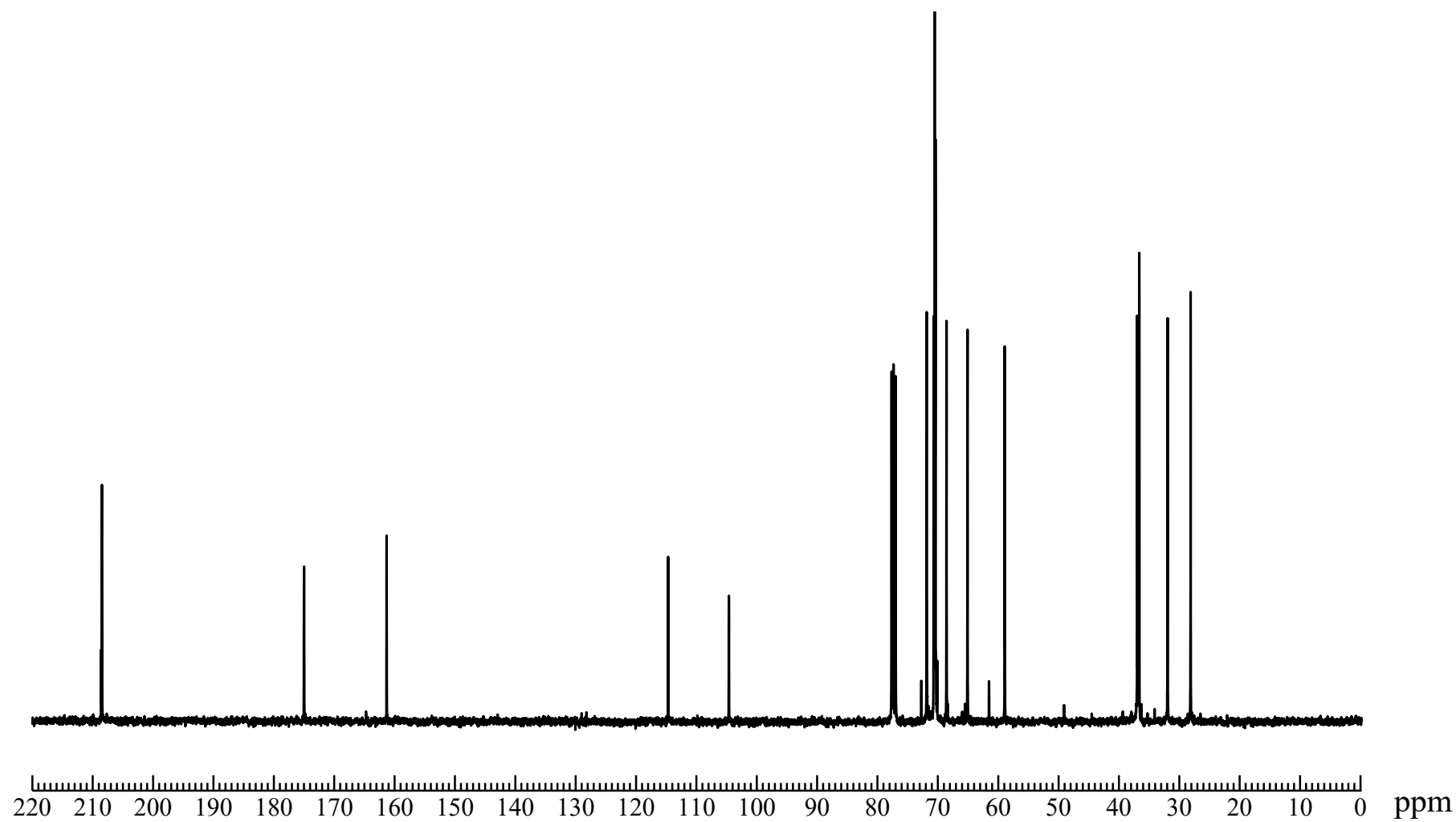


Fig 32 ^{13}C NMR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahehexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene) acetate (**9b**) (CDCl_3)

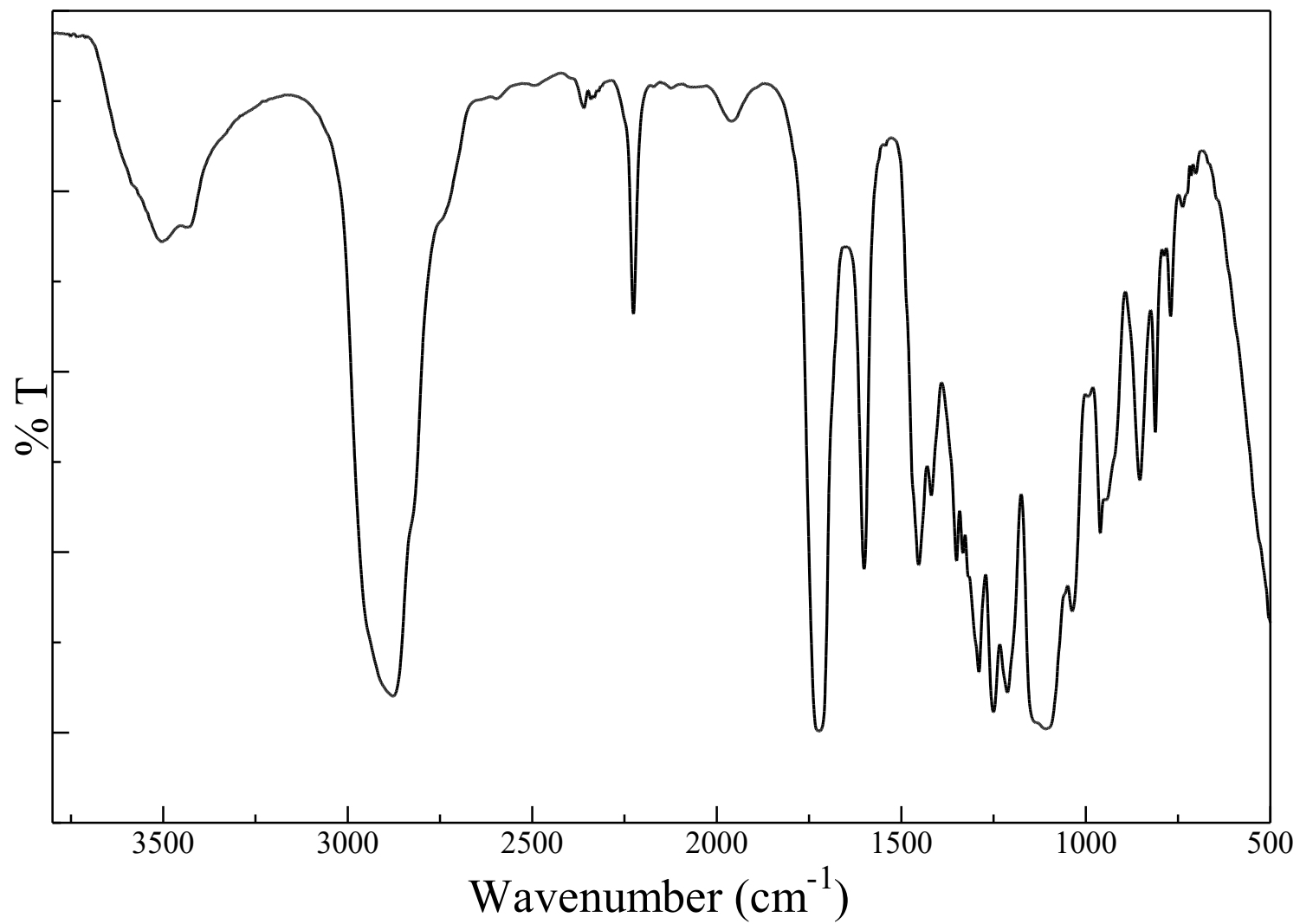


Fig 33 IR spectrum of 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene) acetate (**9b**) (NaCl)

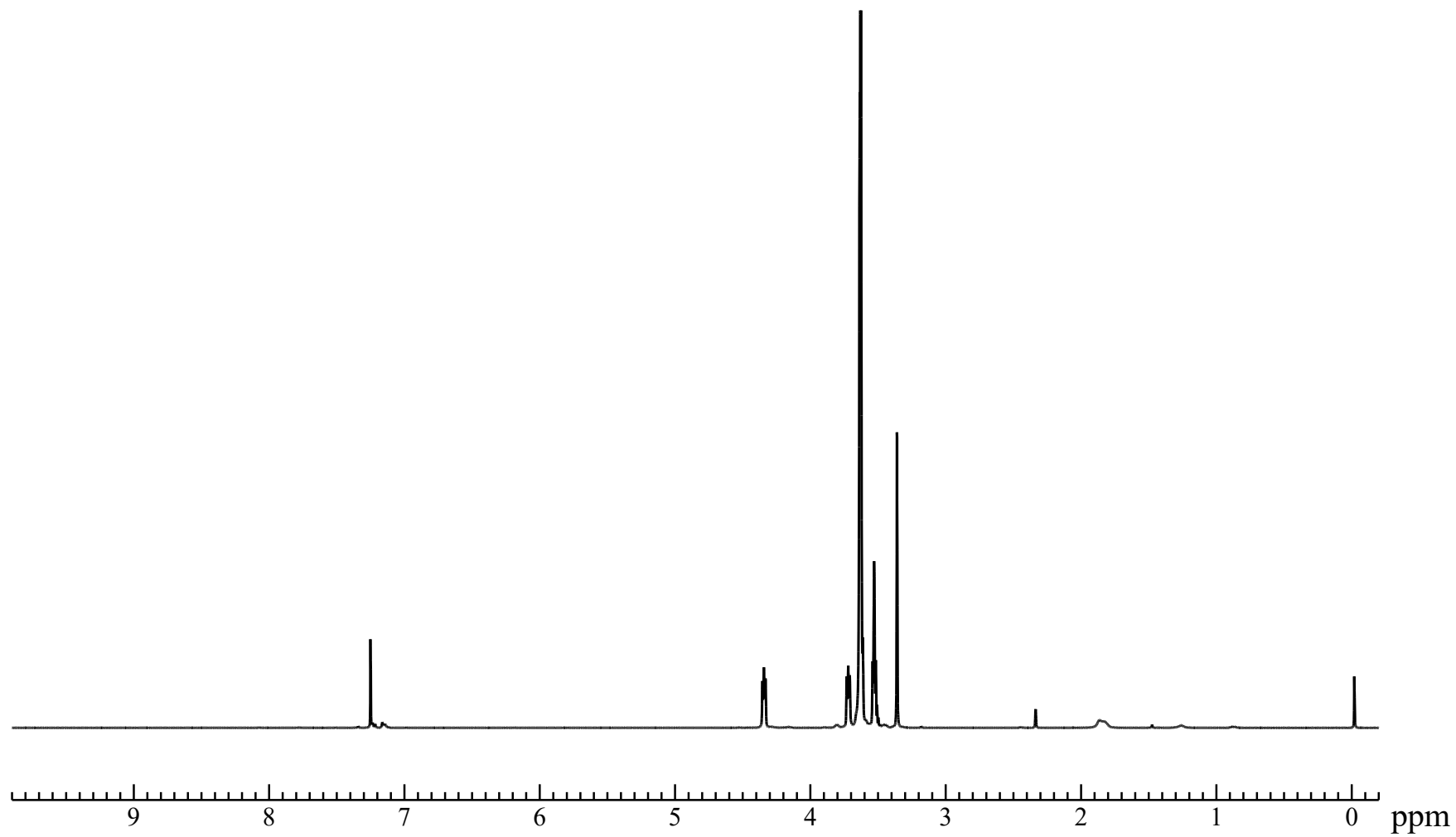


Fig 34 ^1H NMR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaodocosan-22-yl 2-cyanoacetate (**7c**) (CDCl_3)

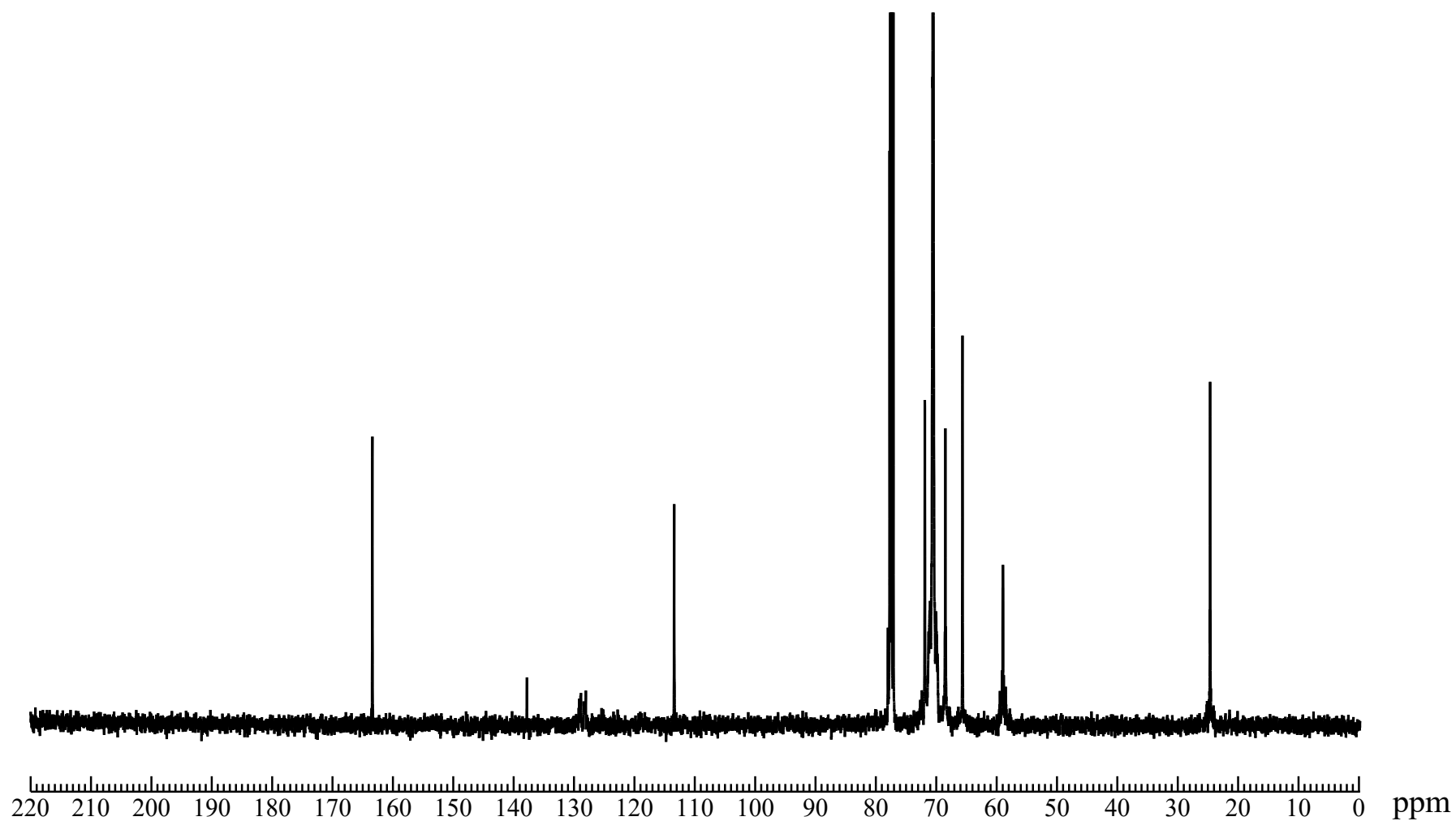


Fig 35 ^{13}C NMR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaodocosan-22-yl 2-cyanoacetate (**7c**) (CDCl_3)

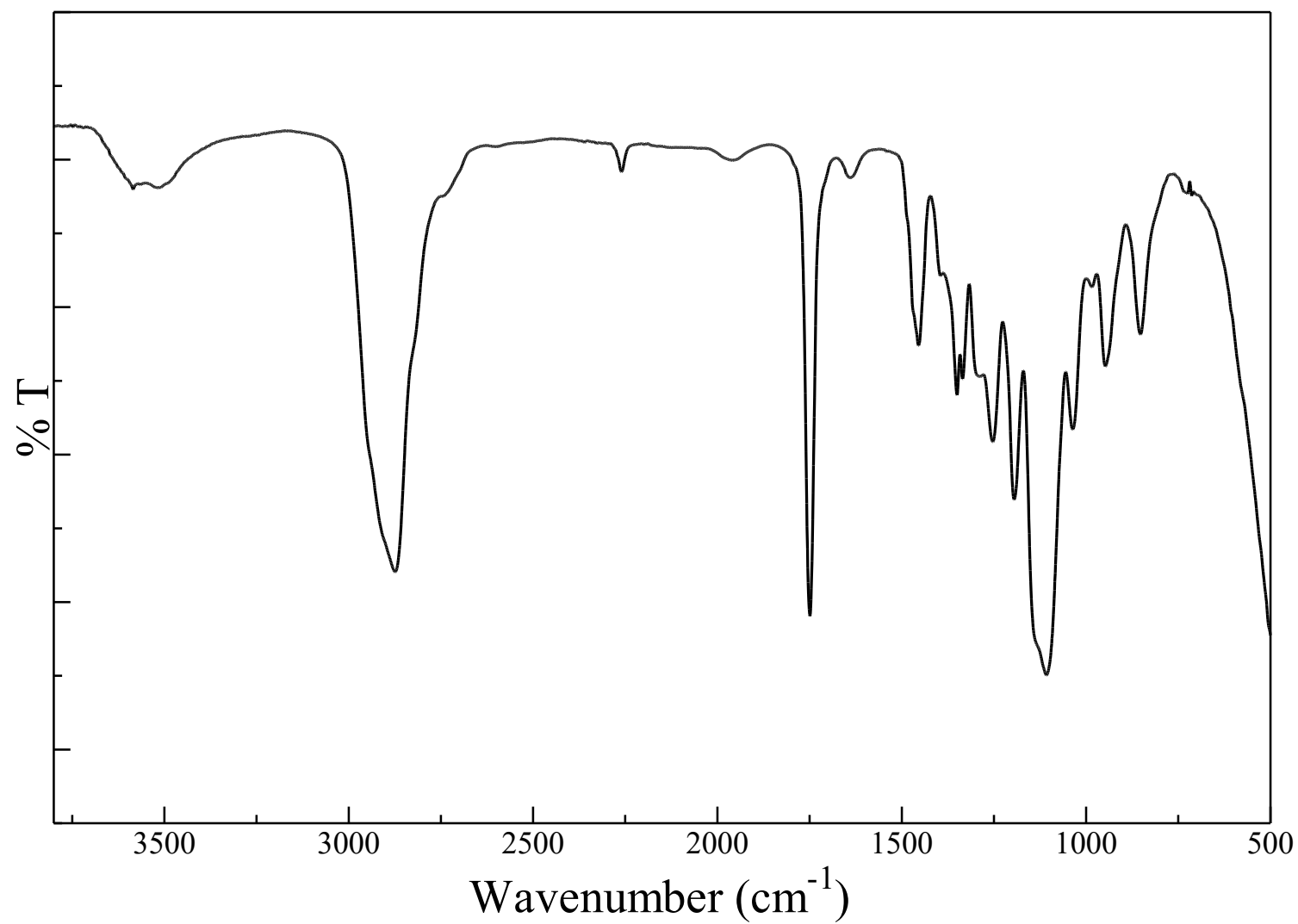


Fig 36 IR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyanoacetate (**7c**) (NaCl)

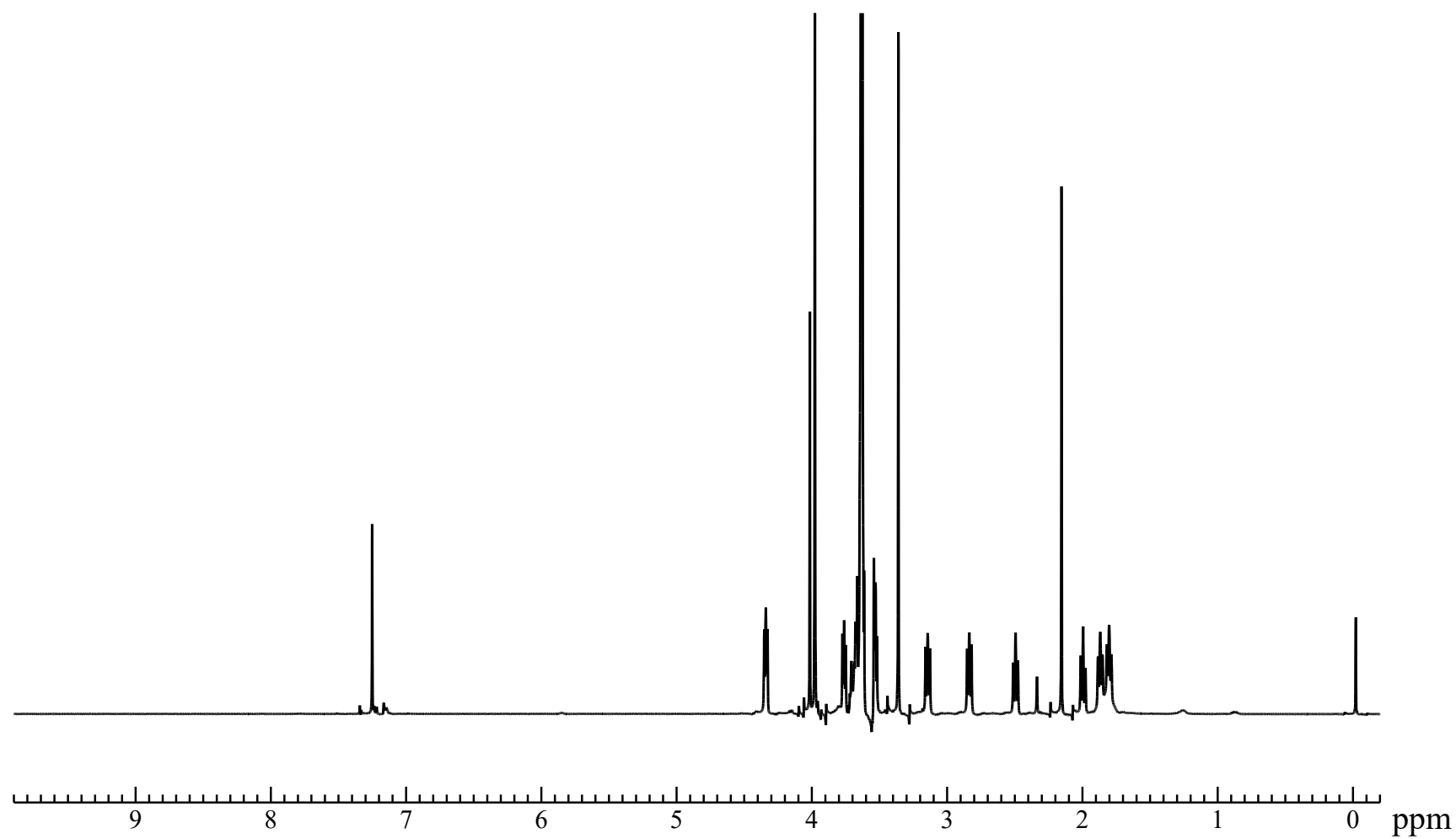


Fig 37 ^1H NMR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8c**) (CDCl_3)

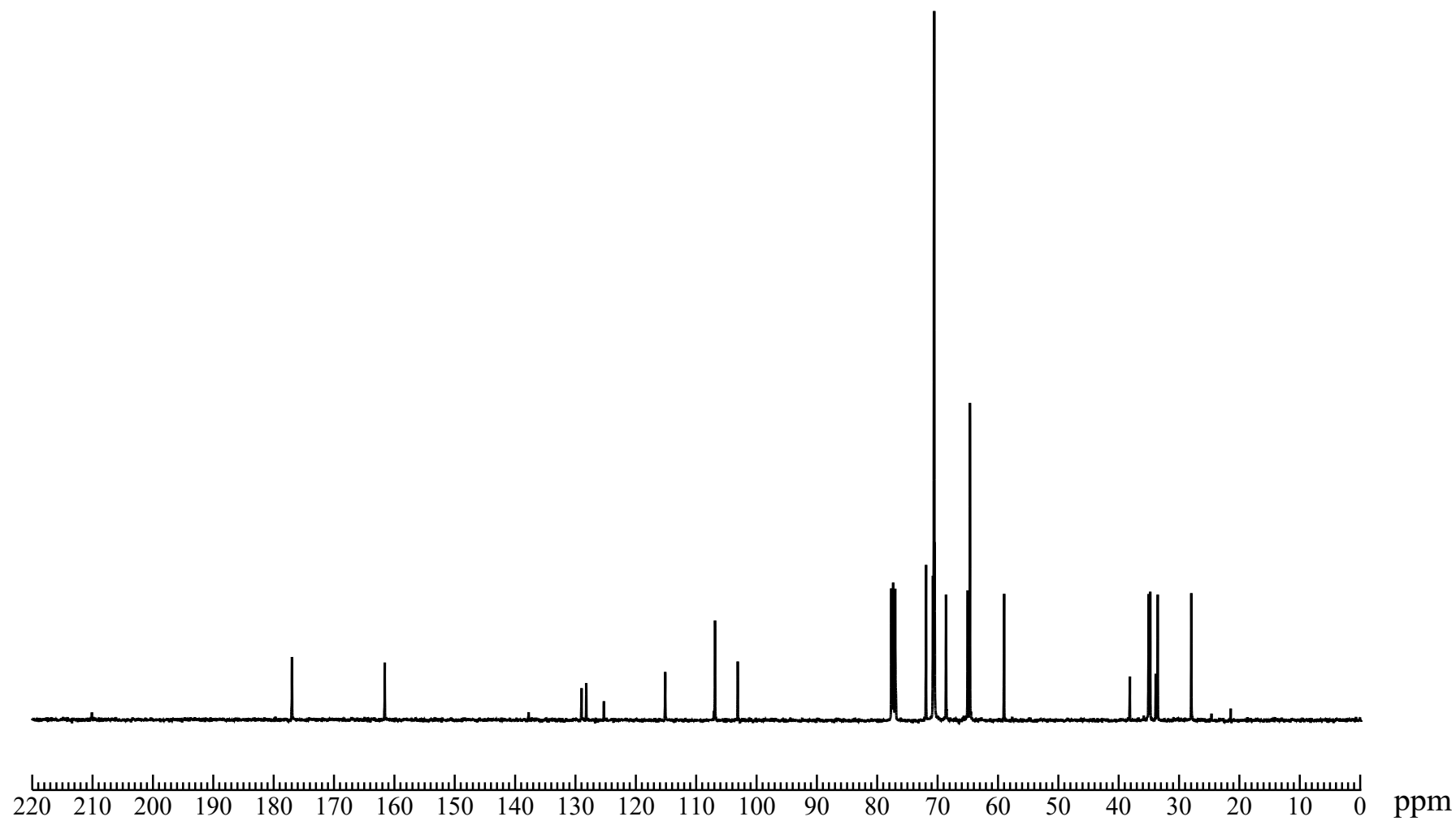


Fig 38 ^{13}C NMR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoadocosan-22-yl 2-cyano-2-(1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8c**) (CDCl_3)

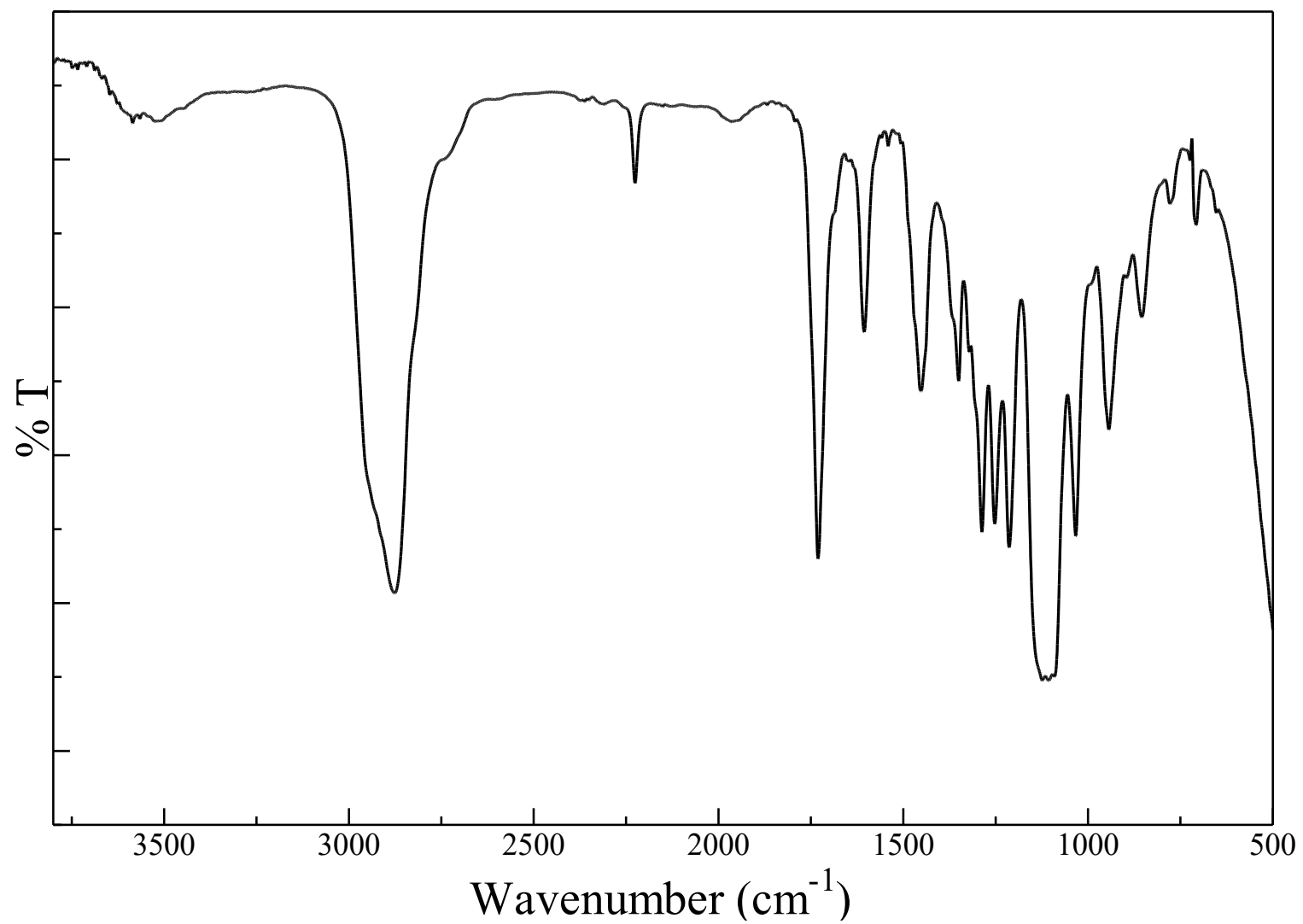


Fig 39 IR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2- (1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ylidene)acetate (**8c**) (NaCl)

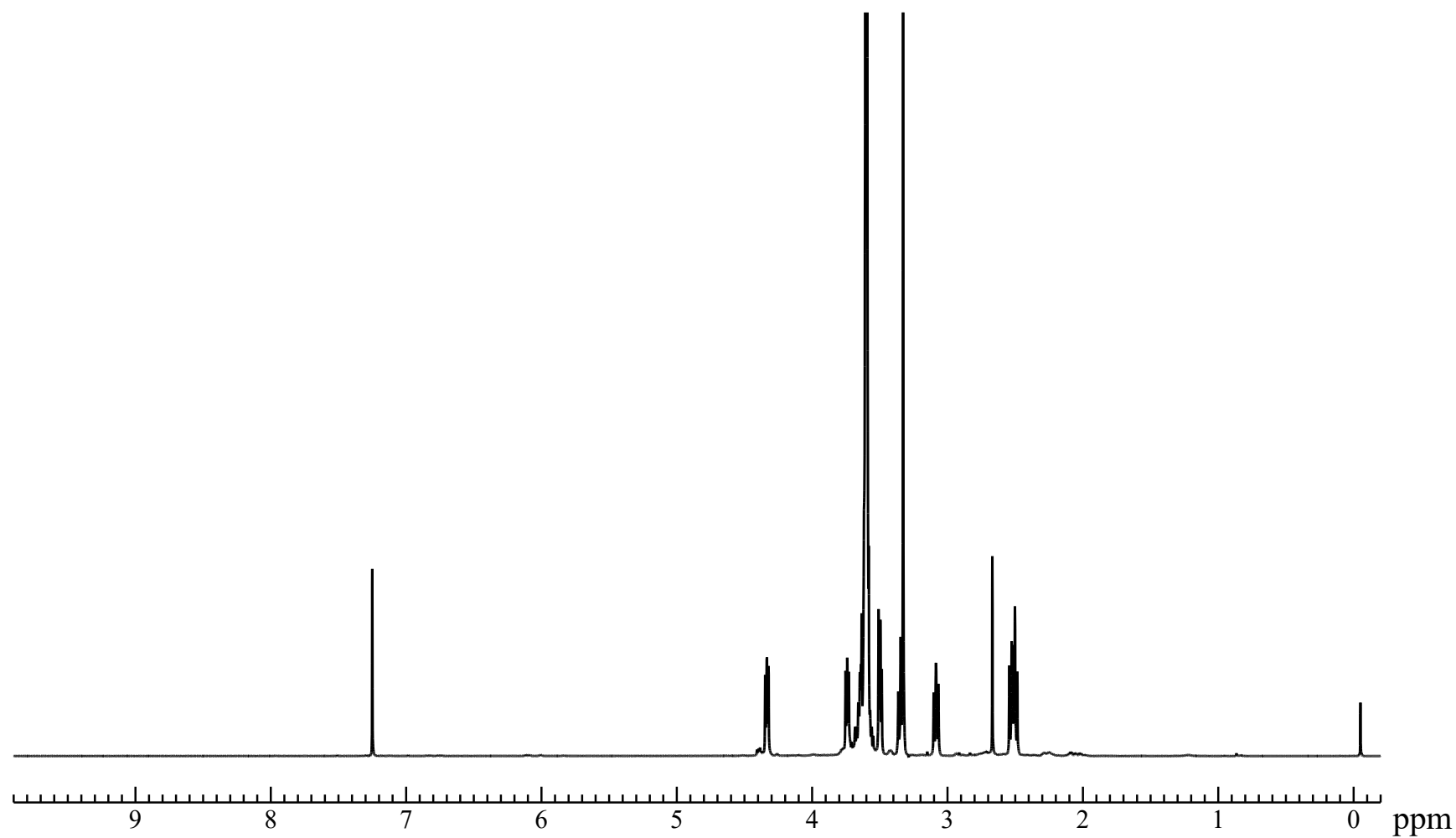


Fig 40 ^1H NMR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9c**) (CDCl_3)

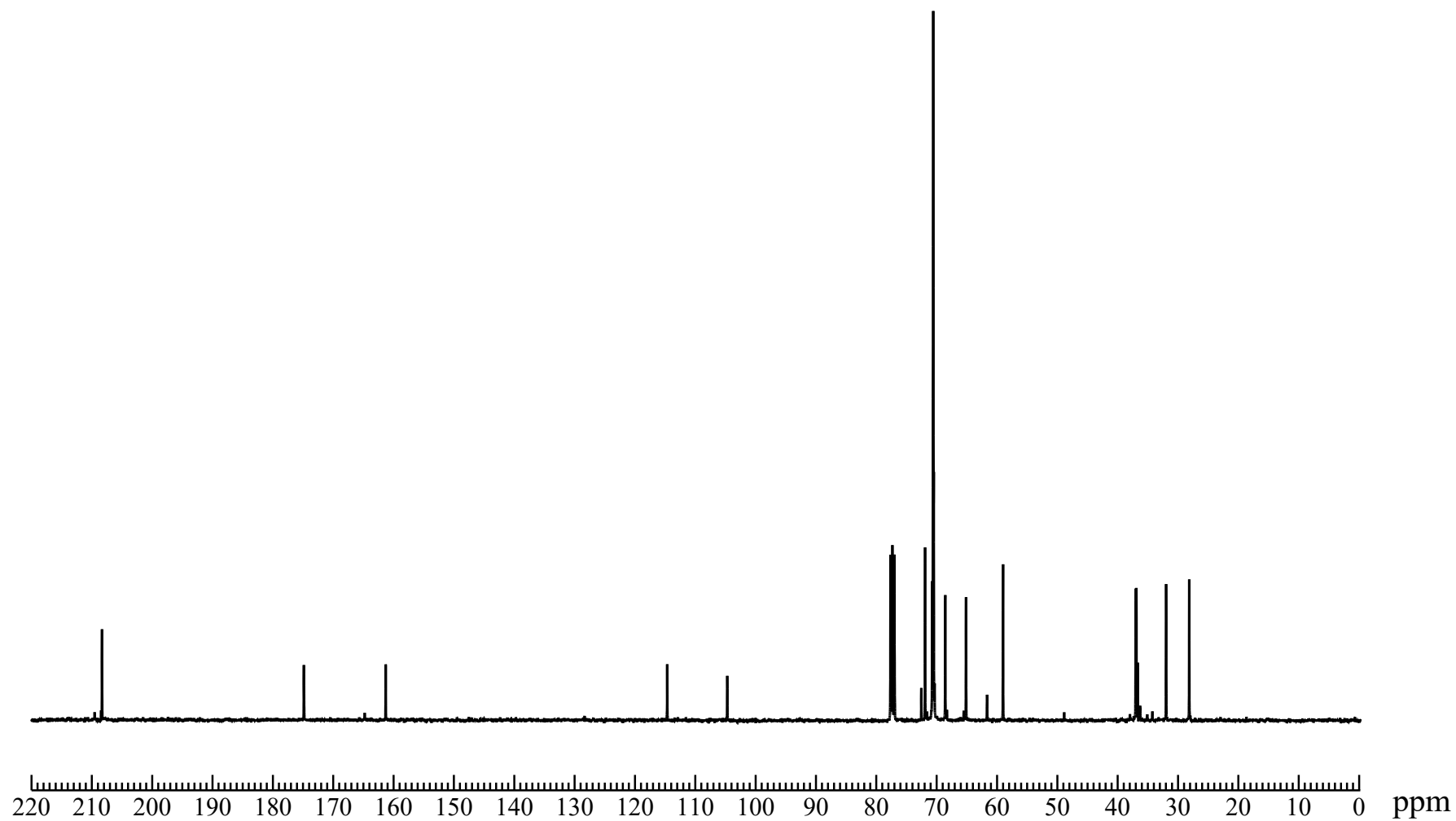


Fig 41 ^{13}C NMR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9c**) (CDCl_3)

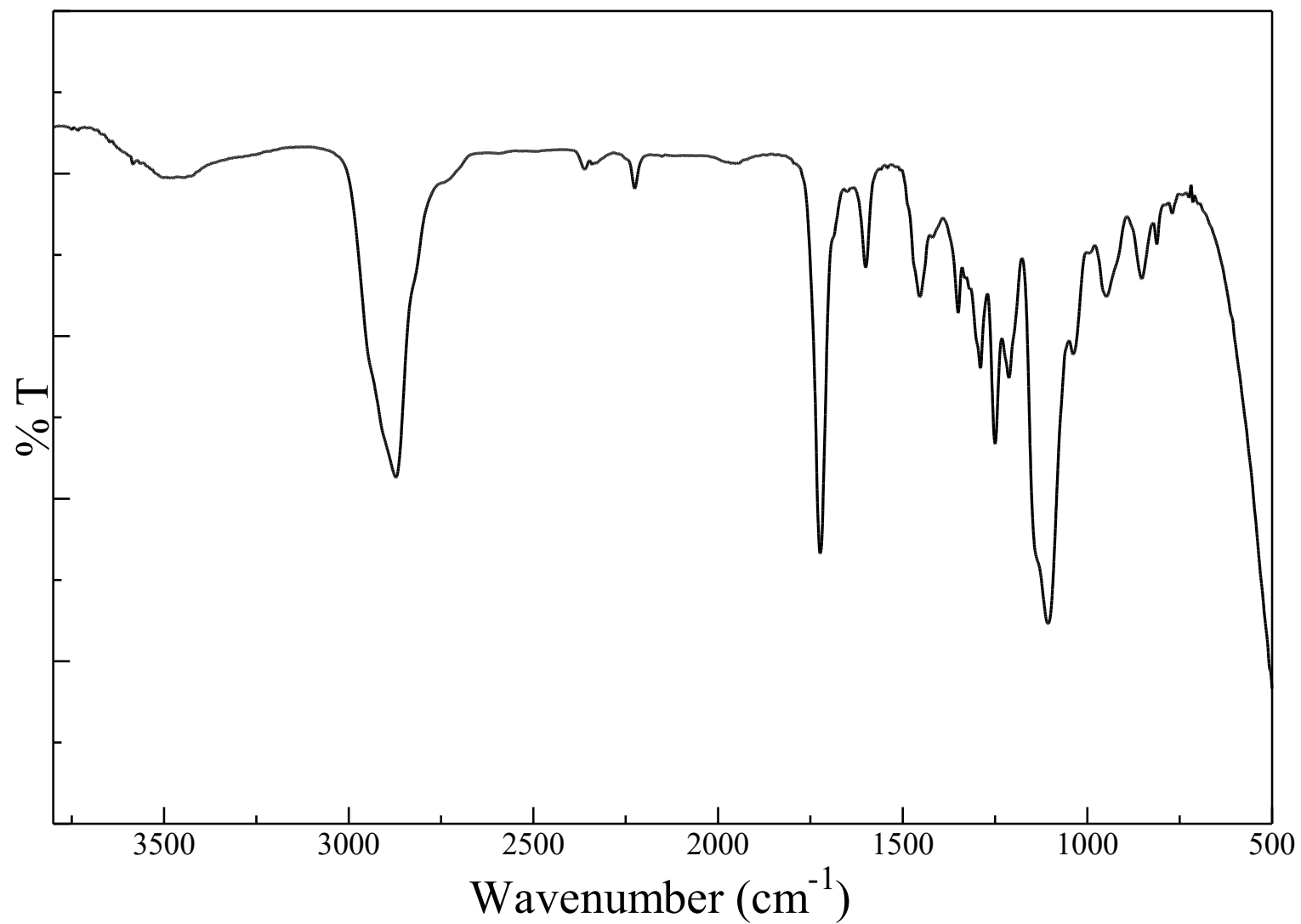


Fig 42 IR spectrum of 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9c**) (NaCl)

第 3 章

結果と考察

<3-1> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**EtCQ,6**) の THF 溶液への各種水溶液の添加

Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**6**) の THF 溶液 (1.0×10^{-1} M, 10.0 mL) に様々な種類の水溶液 (1.0 mL) を添加することで、溶液の色の変化を確認した。

Run	[6] M	THF mL	Solution	[Solution] M	Solutio n mL	pH	Color
0	1.0×10^{-1}	10.0	—	—	—	5.2	Yellow
1	1.0×10^{-1}	10.0	HCl	4.0×10^{-2}	1.0	1.4	Yellow
2	1.0×10^{-1}	10.0	H ₂ O	$[H^+] = [OH^-]$ $= 1.0 \times 10^{-7}$	1.0	6.4	Yellow
3	1.0×10^{-1}	10.0	NaCl aq	4.0×10^{-5}	1.0	6.9	Yellow
4	1.0×10^{-1}	10.0	NH ₃ aq	4.0×10^{-3}	1.0	10.2	Orange
5	1.0×10^{-1}	10.0	NaOH aq	4.0×10^{-3}	1.0	11.2	Green

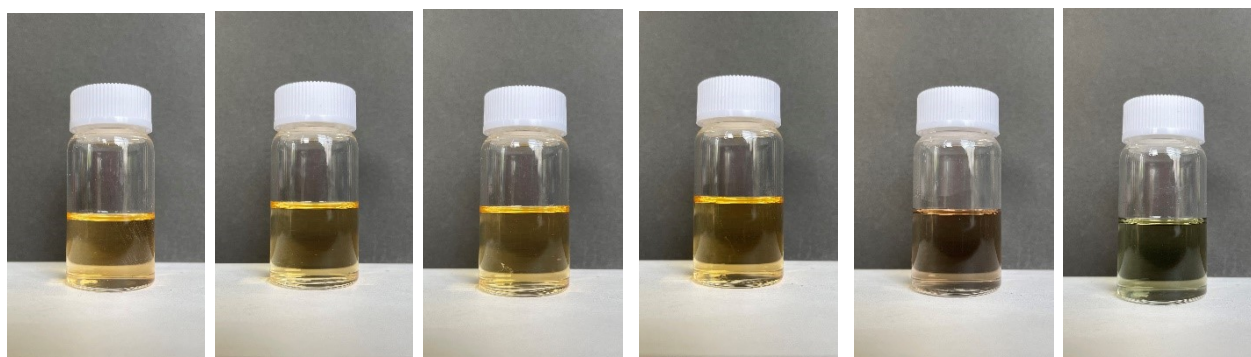
Run 0 : **6** のみを溶解させた溶液。

Run 1 : 塩酸を添加した条件では、変色しなかった。

Run 2,3 : 中性の溶液を添加した条件では、変色しなかった。

Run 4 : 弱塩基性の溶液を添加した条件では、溶液は淡橙色になった。

Run 5 : 強塩基性の溶液を添加した条件では、溶液は黄緑色になった。



Run 0

Run 1

Run 2

Run 3

Run 4

Run 5

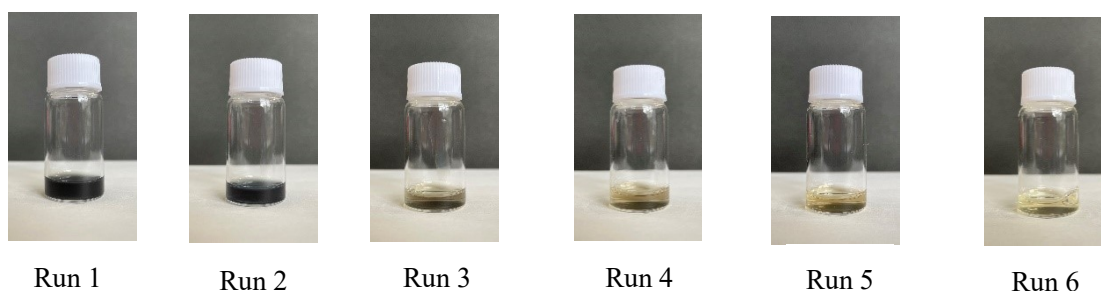
以上の結果から、溶液が中性、塩基性になるにつれて色が黄色から緑色に変化することが分かった。したがって、溶液の水酸化物イオンの濃度の変化によって、色が変化していると考えられ、シアノ基とアルコキシカルボニル基を有するキノンメチドにおいても CQM 類と同様のクロミック特性を示すことが明らかとなった。

<3-2> Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**6**) の THF 溶液への水酸化ナトリウム水溶液の添加

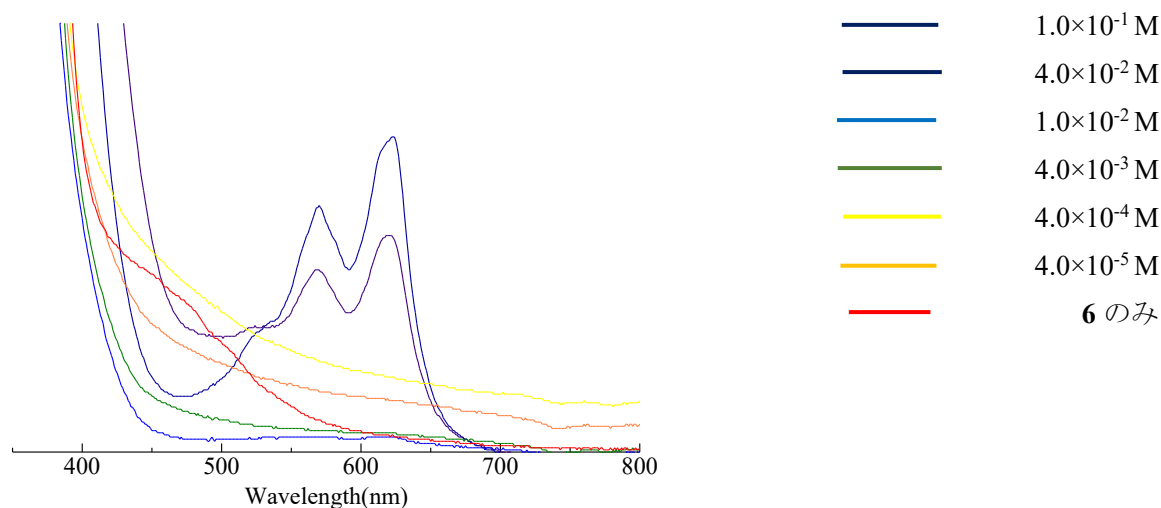
Ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**6**)の水酸化物イオンとの反応性を調査するために、**6** の THF 溶液に対し、濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液を添加することで、溶液の色の変化を確認した。

Run	[6] M	[NaOH aq] M	pH	Color
1	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	12.5	Blue
2	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	11.7	Blue
3	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	11.6	Green
4	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	10.6	Green
5	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-4}	9.9	Yellow
6	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-5}	9.2	Yellow

6 の THF 溶液 (1.0×10^{-2} M, 1.0 mL) に対して、濃度が 1.0×10^{-1} M ~ 4.0×10^{-5} M NaOH aq (0.1 mL) を添加した。NaOH の濃度が濃くなればなるほど濃い青色に変色した。



UV-vis 測定を行った結果、NaOH aq を添加することで 570 nm と 623 nm に新規のピークが観測され NaOH aq の濃度が大きいほど吸光強度が増加した。



<3-3> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-acetate (**10a**) の THF 溶液への各種水溶液の添加

2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**10a**) の THF 溶液 (1.0×10^{-2} M, 10.0 mL) に様々な種類の水溶液 (1.0 mL) を添加することで、溶液の色の変化を確認した。

Run	[10a] M	10a mL	Solution	[Solution] M	Solution mL	pH	Color
0	1.0×10^{-2}	10.0	—	—	—	5.0	Yellow
1	1.0×10^{-2}	10.0	HCl	4.0×10^{-2}	1.0	1.6	Yellow
2	1.0×10^{-2}	10.0	H ₂ O	$[H^+] = [OH^-]$ $= 1.0 \times 10^{-7}$	1.0	6.4	Orange
3	1.0×10^{-2}	10.0	NaCl aq	4.0×10^{-5}	1.0	6.9	Orange
4	1.0×10^{-2}	10.0	NH ₃ aq	4.0×10^{-2}	1.0	10.2	Purple
5	1.0×10^{-2}	10.0	NaOH aq	4.0×10^{-3}	1.0	11.2	Purple

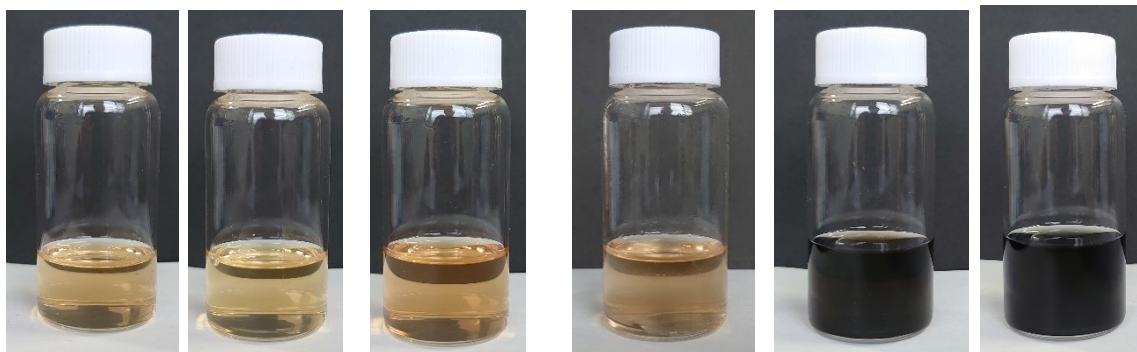
Run 0 : **10a** のみを溶解させた溶液。

Run 1 : 塩酸を添加した条件では、溶液は黄色になった。

Run 2,3 : 中性の溶液を添加した条件では、溶液は橙色になった。

Run 4 : 弱塩基性の溶液を添加した条件では、溶液は赤紫色になった。

Run 5 : 強塩基性の溶液を添加した条件では、溶液は紫色になった。



Run 0

Run 1

Run 2

Run 3

Run 4

Run 5

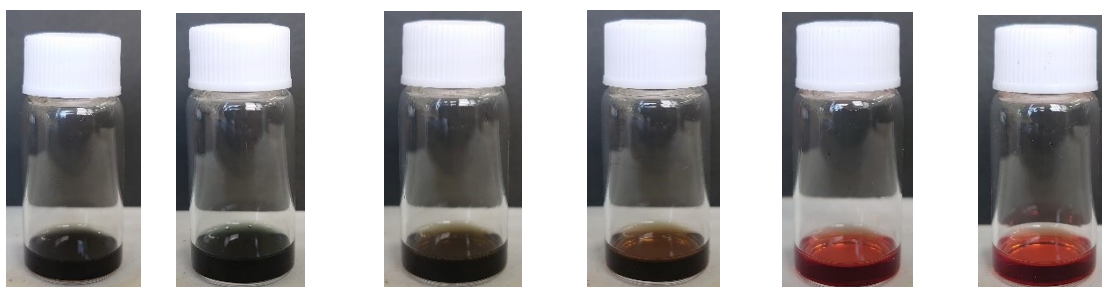
以上の結果から、溶液が中性、塩基性になるにつれて色が黄色から紫色に変化することが分かった。したがって、溶液の水酸化物イオンの濃度の変化によって、色が変わっていると考えられた。

<3-4> 2-(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-acetate (**10a**) の THF 溶液への水酸化ナトリウム水溶液の添加

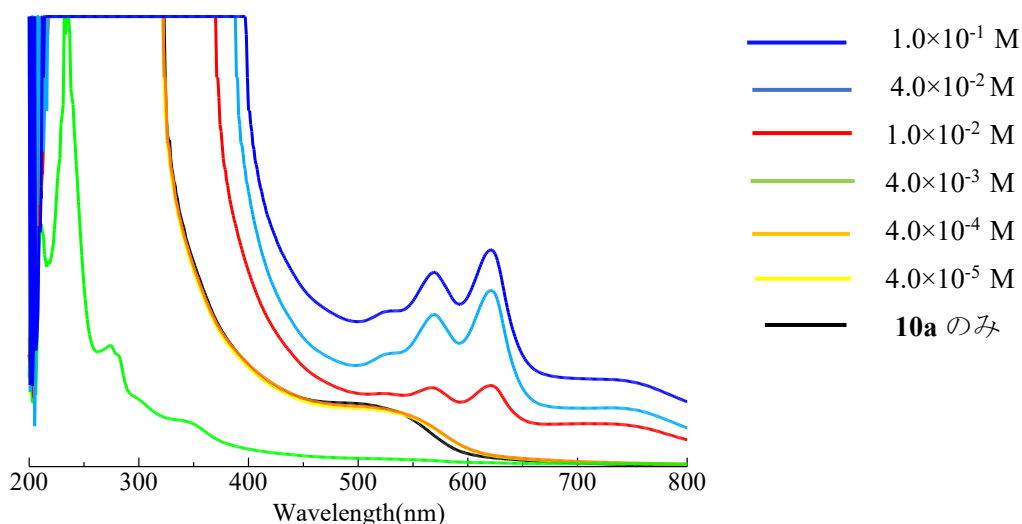
10a の水酸化物イオンとの反応性を調査するために、**10a** の THF 溶液に対し、濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液を添加することで、溶液の色の変化を確認した。

Run	[10a] M	[NaOH aq] M	pH	Color
1	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	12.3	Purple
2	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	11.8	Red
3	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	11.5	Red
4	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	10.5	Red
5	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-4}	9.8	Red
6	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-5}	9.4	Red

10a の THF 溶液 (1.0×10^{-2} M, 1.0 mL) に対して、濃度が 1.0×10^{-1} M ~ 4.0×10^{-5} M NaOH aq (0.1 mL) を添加した。NaOH の濃度が濃くなればなるほど濃い紫色に変色した。



Run 1 Run 2 Run 3 Run 4 Run 5 Run 6
UV-vis 測定を行った結果、NaOH aq を添加することで 575 nm、620 nm に新規のピークが観測された。また NaOH aq の濃度が大きいほど吸光強度が増加した。



< 3-5 > 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-acetate (**EO5CQ**, **10b**), 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-diene-1-ylidene)acetate (**EO7CQ**, **10c**) の合成

・ 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)acetate (**EO5CQ**, **10b**) の合成

Scheme 8 に示す反応経路で行った。

200mL のナスフラスコに 2,5,8,11,14-Pentaoxahexadecan-16-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohex-ylidene)acetate (**9b**)、ベンゼンを 144 mL 取り、還流撹拌させながら、act.MnO₂ を加え、10 分還流撹拌した。反応終了後、act.MnO₂ を濾別し、ベンゼンを減圧留去し、橙黄色粘性液体を得た。¹H NMR で確認したところ (Fig. 43)、目的物と思われるピークが観測できたが、ポリマーのピークも観測され、モノマーを単離することができなかった。また、ポリマー存在下で水溶性を調査した結果、**10b** は水溶性を示さなかった。

・ 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-diene-1-ylidene)-acetate (**EO7CQ**, **10c**) の合成

同様に Scheme 8 に示す反応経路で行った。

200mL のナスフラスコに 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoxadocosan-22-yl-2-cyano-2-(4-oxocyclohexylidene)acetate (**9c**)、ベンゼンを 144 mL 取り、還流撹拌させながら、act.MnO₂ を加え、10 分還流撹拌した。反応終了後、act.MnO₂ を濾別し、ベンゼンを減圧留去し、赤茶色粘性液体を得られた。¹H NMR で確認したところ (Fig. 44)、目的物と思われるピークが観測できたが、ポリマーのピークも観測され、モノマーを単離することが出来なかった。しかし、ポリマー存在下で水溶性を調査した結果、**10c** は水溶性を示したため、クロミック特性の調査を行った。

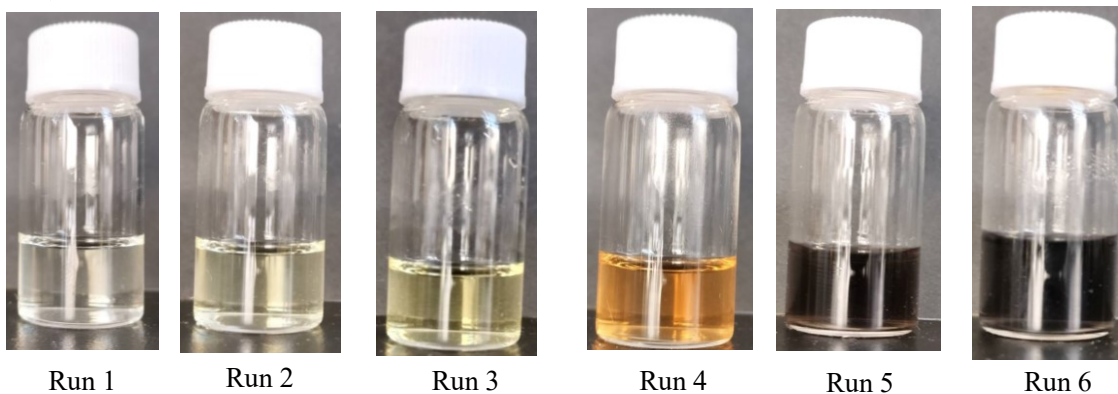
また側鎖が長くなるとより不安定になり、重合してしまうと考えられ、単離することが困難であることが明らかとなった。

< 3-6 > 2,5,8,11,14,17,20-Heptaoadocosan-22-yl 2-cyano-2-(4-oxocyclohexa-2,5-diene-1-ylidene) acetate (**EO7CQ**, **10c**) の水酸化ナトリウム水溶液の濃度変化によるクロミック特性の調査

10c の水酸化物イオンとの反応性を調査するために、**10c** の水溶液に対し、濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液を添加することで、溶液の色の変化を確認した。

Run	[10c] M	[NaOH aq] M	pH	Color
1	1.0×10^{-2}	—	—	Clear
2	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-5}	9.5	Yellow
3	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-4}	9.9	Yellow
4	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-3}	10.6	Orange
5	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	11.8	Purple
6	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	12.3	Purple

10c の水溶液 (1.0×10^{-2} M, 3.0 mL) に対して、濃度が 1.0×10^{-1} M ~ 4.0×10^{-5} M NaOH aq (0.3 mL) を添加した。NaOH の濃度が濃くなればなるほど濃い紫色に変色した。



ポリマー存在下ではあるものの、**10c** の水溶液がクロミック特性を示したことから、新たな pH 指示薬としての応用が期待できると考えられる。

第 4 章

総括

本研究では、CQM 類のクロミック材料としての応用を目的として、シアノ基とアルコキシカルボニル基を有するキノンメチド類の合成とそのクロミック特性の評価を行った。

- EtCQ、EO3CQ は CQM と同様に THF 溶液中で塩基性条件下で変色し、また CQM よりも塩基性に対しての反応性が高いことを確認できた。
- EtCQ、EO3CQ は濃度の増加に伴い、吸収波長が長波長へと移行し、EtCQ は青色、EO3CQ は紫色へと変色することが確認できた。
- EO5CQ、EO7CQ の合成については、側鎖が長くなるとともにモノマーの不安定性が増し重合してしまうため、モノマーの単離が困難であることが明らかとなった。
- EO7CQ は、ポリマー存在下でも水溶性を示し、また、クロミック特性も示したことから新たな pH 指示薬としての応用に期待ができることが明らかとなった。

参考文献

- 1) John A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 129-131.
- 2) Iwatsuki, S.; Itoh, T.; Ishiguro, K. *Macromolecules*. **1987**, 20, 939-944.
- 3) Iwatsuki, S.; Itoh, T.; X. S. Meng, *Macromolecules*. **1993**, 26, 1213.
- 4) Itoh, T.; Fujinami, H.; Yamahata, M.; Konishi, H.; Kubo, M.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 1501.
- 5) Itoh, T.; Wanibe, T.; Iwatsuki, S.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34, 963.
- 6) Paul G. McCracken.; Judy L. Bolton.; Gregory R. J. Thatcher. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1820.
- 7) 森田健介 平成 17 年度 三重大学大学院修士論文
- 8) 内山 隼 令和元年度 三重大学大学院修士論文

謝辞

本研究において、実験手順・測定結果の考察など様々な点でフォローして下さった久保雅敬教授、宇野貴浩准教授、田村雅史技官に心から感謝致します。また、同期らの支えに感謝しています。