(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公開特許公報(A)　　(11)公開番号
特開2022-113070
(P2022-113070A)
(43)公開日　令和4年8月3日(2022.8.3)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C07C 271/20 (2006.01)		C07C	271/20	CSP	4H006
C08G 65/333 (2006.01)		C08G	65/333		4J005
C07D 249/04 (2006.01)		C07D	249/04	503	

審査請求　未請求　請求項の数　10　　ＯＬ　（全30頁）

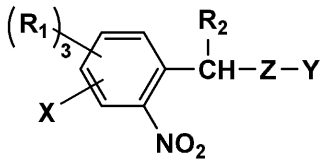
(21)出願番号　特願2021-9195(P2021-9195)
(22)出願日　令和3年1月22日(2021.1.22)

(71)出願人　592218300
学校法人神奈川大学
神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目２７番１号
(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(74)代理人　100106002
弁理士　正林 真之
(74)代理人　100120891
弁理士　林 一好
(72)発明者　山口 和夫
神奈川県横浜市神奈川区六角橋３丁目２７番１号 学校法人神奈川大学内
(72)発明者　中西 淳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　化合物、高分子架橋剤、架橋高分子化合物、樹脂材料及び硬度調整樹脂材料の製造方法

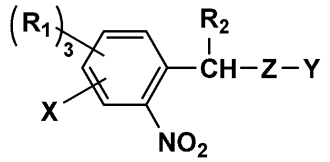
(57)【要約】　（修正有）
【課題】簡便な方法で、硬度を調整することができる樹脂材料、その樹脂材料に用いることができる架橋高分子化合物、その架橋高分子化合物を製造するための高分子架橋剤、その高分子架橋剤に用いることができる化合物、及び硬度調整樹脂材料の製造方法を提供する。
【解決手段】化合物は、式（１）で表される構造を少なくとも１つ備え、ＸおよびＹの少なくとも一方はアミノ基を有し、Ｚは－ＯＣＯＮＨ－、－ＯＣＯＳ－、－ＯＣＯＯ－、－ＮＨ－、－Ｓ－、－Ｏ－、－ＯＣＯ－のいずれかで表される基であり、Ｒ１およびＲ２は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。



(1)

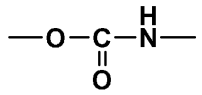
【選択図】
なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表される構造を少なくとも１つ備える、化合物。
【化１】



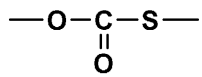
(1)

（前記式（１）中、ＸおよびＹの少なくとも一方はアミノ基を有し、
Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基であり、
R_1およびR_2は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。）
【化２】



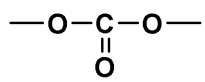
(2)

【化３】



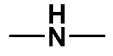
(3)

【化４】



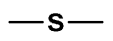
(4)

【化５】



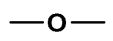
(5)

【化６】



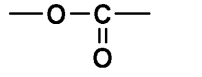
(6)

【化７】



(7)

【化８】

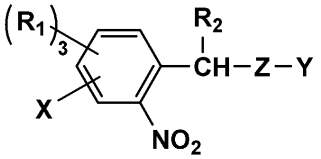


(8)

【請求項２】

下記式（１）で表される構造を少なくとも１つ備え、ＸおよびＹの一方は、クリックケミストリーによる反応を受ける基を有し、ＸおよびＹのもう一方は、アミノ基を有する、化合物。

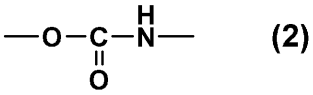
【化９】



(1)

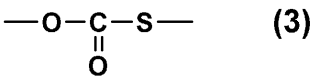
（前記式（１）中、Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基であり、
Ｒ１およびＲ２は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。）

【化１０】



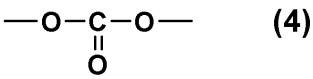
(2)

【化１１】



(3)

【化１２】



(4)

【化１３】



(5)

【化１４】



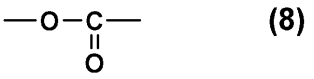
(6)

【化１５】



(7)

【化１６】

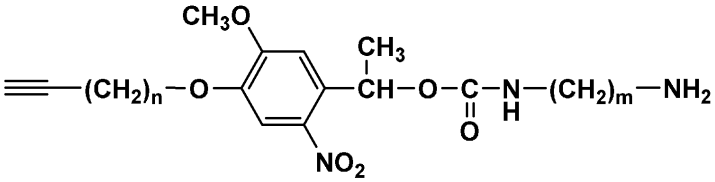


(8)

【請求項３】

下記式（９）で表される化合物。

【化１７】



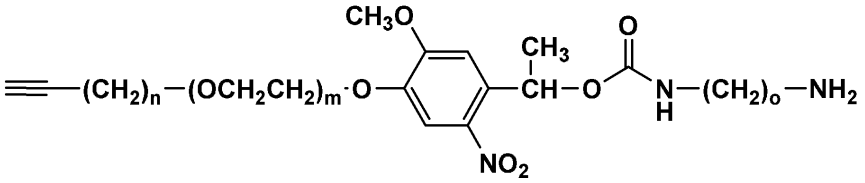
(9)

（前記式（９）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。）

【請求項４】

下記式（１０）で表される化合物。

【化１８】



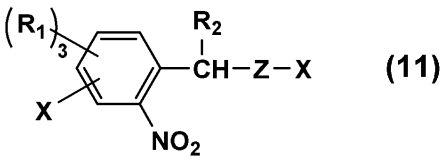
(10)

（前記式（１０）中、ｍ、ｎおよびｏは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。）

【請求項５】

下記式（１１）で表される構造を少なくとも１つ備える、化合物。

【化１９】



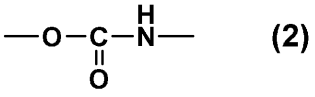
(11)

（前記式（１１）中、Ｘは、アミノ基を有し、

Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基であり、

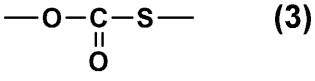
R_1およびR_2は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。）

【化２０】



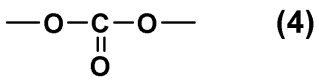
(2)

【化２１】



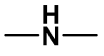
(3)

【化２２】



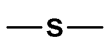
(4)

【化２３】



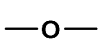
(5)

【化２４】



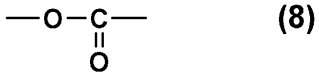
(6)

【化２５】



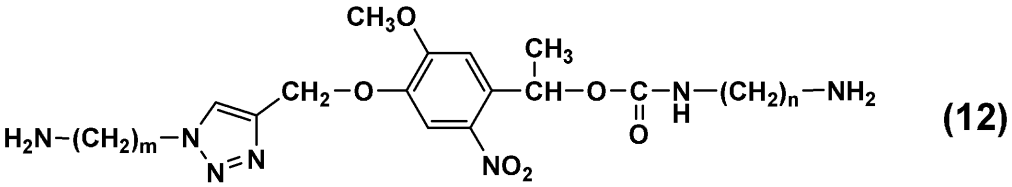
(7)

【化２６】



(8)

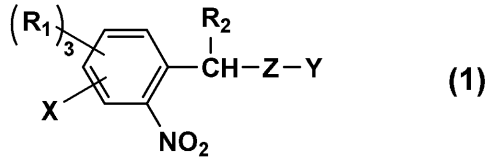
【請求項６】
下記式（１２）で表される化合物。
【化２７】



(12)

（前記式（１２）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。）
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の化合物を含む高分子架橋剤。
【請求項８】
高分子化合物の分子鎖が請求項７に記載の高分子架橋剤により架橋されてなる、架橋高分子化合物。
【請求項９】
請求項８に記載の架橋高分子化合物を含む樹脂材料。
【請求項１０】
請求項９に記載の樹脂材料に光を照射する硬度調整樹脂材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、化合物、高分子架橋剤、架橋高分子化合物、樹脂材料及び硬度調整樹脂材料の製造方法に関する。

【背景技術】
【０００２】
樹脂材料は、現在、各種筐体、幅広い製品に応用されている。このような樹脂材料について、マット、座席、オムツ、生理用品、グリップ等、体に接触するような用途では、使用者ごとに好む硬度が異なる場合がある。例えば、マットレスやクッションでは、硬度の高い高反発種と硬度の低い低反発種は、いずれも人気が高く、使用者によって大きく好みが分かれることもある。
【０００３】
このように、樹脂材料の硬度が好みによって分かれる場合、例えばボールペンのグリップ等で見られるように、メーカーは硬度のバリエーションを揃えることもある。しかしながら、ユーザー自らが樹脂材料の硬度を調整できれば、ユーザーとしては使用感を追求できるし、メーカーとしては硬度のバリエーションを揃える必要もなくなる。そこで、簡便な操作で硬度を制御することができる樹脂材料が求められている。
【０００４】
硬度を変化させることができる樹脂材料として現在応用されているのは、歯科治療、接着剤、パテ、３Ｄプリンターに応用される光硬化性樹脂が挙げられる。例えば、特許文献１は、ポリチオールを鎖伸長剤として使用したチオール基含有ポリウレタンと、多官能アクリル酸エステル及び光重合開始剤からなる組成物が開示されている。また、特許文献１では、このような組成物に光を照射して得られる硬化物は、強靭性と耐熱性に優れることを開示する。
【０００５】
しかしながら、特許文献１に開示されるような光硬化性樹脂では、開始剤を含んでおり、重合反応が早期に進んで硬化するため、ユーザーによって硬度を制御するには適さない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２０２０－００２３２９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明の目的は、簡便な方法で、硬度を調整することができる樹脂材料、その樹脂材料に用いることができる架橋高分子化合物、その架橋高分子化合物を製造するための高分子架橋剤、その高分子架橋剤に用いることができる化合物、及び硬度調整樹脂材料の製造方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
［１］　下記式（１）で表される構造を少なくとも１つ備える、化合物。
【化１】

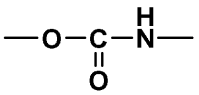


(1)

（前記式（１）中、ＸおよびＹの少なくとも一方はアミノ基を有し、
Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基であり、
R_1およびR_2は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよ

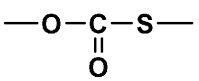
いアルコキシ基である。）

【化２】



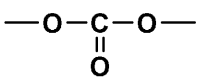
(2)

【化３】



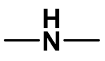
(3)

【化４】



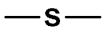
(4)

【化５】



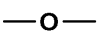
(5)

【化６】



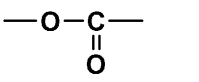
(6)

【化７】



(7)

【化８】

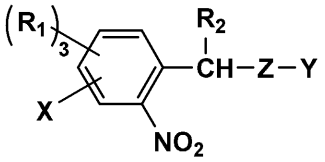


(8)

【０００９】

［２］　下記式（１）で表される構造を少なくとも１つ備え、ＸおよびＹの一方は、クリックケミストリーによる反応を受ける基を有し、ＸおよびＹのもう一方は、アミノ基を有する、化合物。

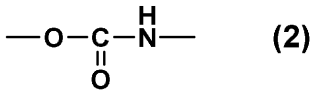
【化９】



(1)

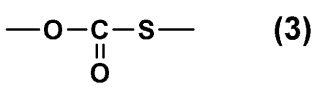
（前記式（１）中、Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基であり、
　Ｒ$_1$およびＲ$_2$は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。）

【化１０】



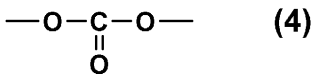
(2)

【化１１】



(3)

【化１２】



(4)

【化１３】



(5)

【化１４】



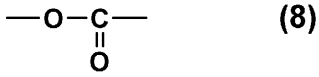
(6)

【化１５】



(7)

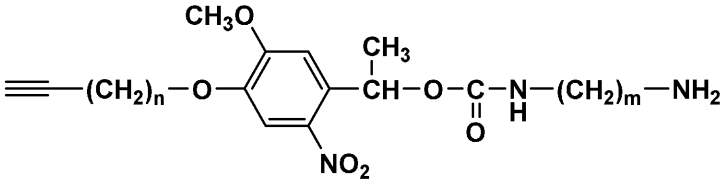
【化１６】



(8)

【００１０】
［３］　下記式（９）で表される化合物。

【化１７】



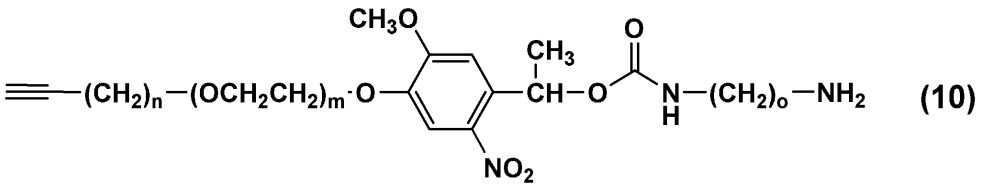
(9)

（前記式（９）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。）

【００１１】

［４］　下記式（１０）で表される化合物。

【化１８】



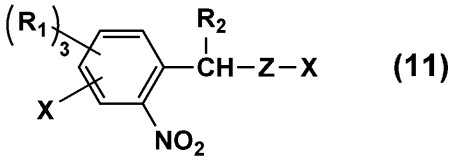
(10)

（前記式（１０）中、ｍ、ｎおよびｏは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。）

【００１２】

［５］　下記式（１１）で表される構造を少なくとも１つ備える、化合物。

【化１９】



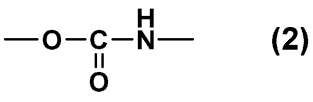
(11)

（前記式（１１）中、Ｘは、アミノ基を有し、

Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基であり、

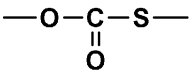
R_1およびR_2は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。）

【化２０】



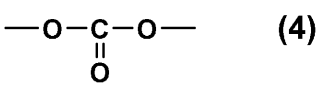
(2)

【化２１】



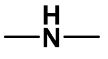
(3)

【化２２】



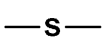
(4)

【化２３】



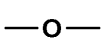
(5)

【化２４】



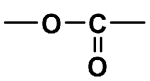
(6)

【化２５】



(7)

【化２６】

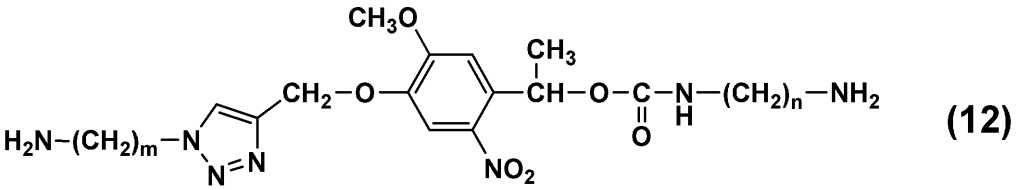


(8)

【００１３】

［６］　下記式（１２）で表される化合物。

【化２７】



(12)

（前記式（１２）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。）

【００１４】

［７］　請求項１～６のいずれか１項に記載の化合物を含む高分子架橋剤。

【００１５】

［８］　高分子化合物の分子鎖が請求項７に記載の高分子架橋剤により架橋されてなる、架橋高分子化合物。

【００１６】

［９］　請求項８に記載の架橋高分子化合物を含む樹脂材料。

【００１７】

［１０］　請求項９に記載の樹脂材料に光を照射する硬度調整樹脂材料の製造方法。

【発明の効果】

【００１８】

本発明によれば、簡便な方法で、硬度を調整することができる樹脂材料、その樹脂材料に用いることができる架橋高分子化合物、その架橋高分子化合物を製造するための高分子架橋剤、その高分子架橋剤に用いることができる化合物、及び硬度調整樹脂材料の製造方

法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

【図１】図１は、紫外光照射前の架橋ポリエチレングリコールをデジタルカメラで撮影した図である。

【図２】図２は、紫外光照射後の架橋ポリエチレングリコールをデジタルカメラで撮影した図である。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は特にこれに限定されない。

【００２１】

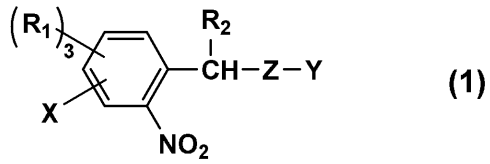
本発明者らは、上述した課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、所定の構造を有する化合物を含む高分子架橋剤により架橋されてなる架橋高分子化合物について、光を照射されることによって徐々に架橋構造が切断される性質を有すること、及びそのような架橋高分子化合物を含んでなる樹脂材料は、光の照射によって硬度を調整することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００２２】

実施形態の化合物は、下記式（１）で表される構造を少なくとも１つ備える化合物である。

【００２３】

【化２８】



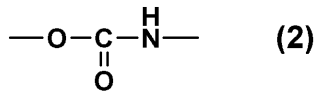
(1)

【００２４】

式（１）中、ＸおよびＹの少なくとも一方はアミノ基を有する。Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基である。Ｒ１およびＲ２は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。

【００２５】

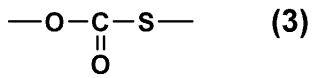
【化２９】



(2)

【００２６】

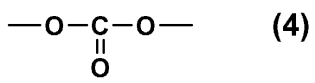
【化３０】



(3)

【００２７】

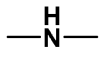
【化３１】



(4)

【００２８】

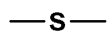
【化３２】



(5)

【００２９】

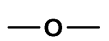
【化３３】



(6)

【００３０】

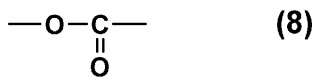
【化３４】



(7)

【００３１】

【化３５】



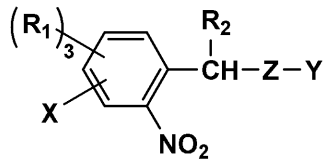
(8)

【００３２】

また、他の実施形態の化合物は、下記式（１）で表される構造を少なくとも１つ備え、ＸおよびＹの一方は、クリックケミストリーによる反応を受ける基を有し、ＸおよびＹのもう一方は、アミノ基を有する化合物である。クリックケミストリーによる反応を受ける基として、例えば、アジドと反応するアルキニル基、アルキンと反応するアジド基、チオールと反応するマレイイミド基、マレイイミドと反応するチオール基などを有する基が好ましいが、これらに限られるものではない。

【００３３】

【化３６】



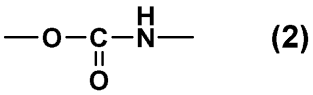
(1)

【００３４】

式（１）中、Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基である。Ｒ$_1$およびＲ$_2$は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。

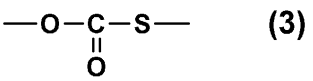
【００３５】

【化３７】



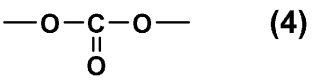
(2)

【００３６】
【化３８】



(3)

【００３７】
【化３９】



(4)

【００３８】
【化４０】



(5)

【００３９】
【化４１】



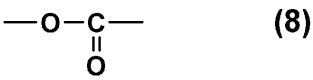
(6)

【００４０】
【化４２】



(7)

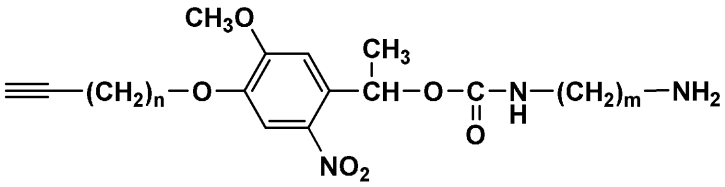
【００４１】
【化４３】



(8)

【００４２】
また、他の実施形態の化合物は、下記式（９）で表される化合物である。
【００４３】

【化４４】



(9)

【００４４】

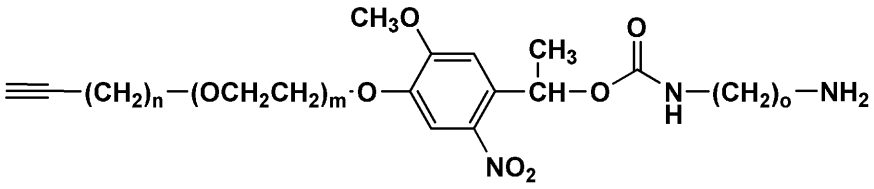
式（９）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。

【００４５】

また、他の実施形態の化合物は、下記式（１０）で表される化合物である。

【００４６】

【化４５】



(10)

【００４７】

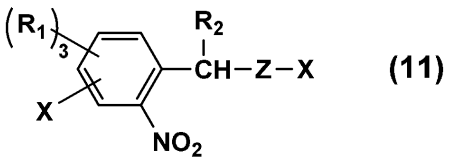
式（１０）中、ｍ、ｎおよびｏは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。

【００４８】

また、他の実施形態の化合物は、下記式（１１）で表される構造を少なくとも１つ備える化合物である。

【００４９】

【化４６】



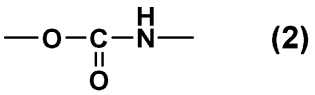
(11)

【００５０】

式（１１）中、Ｘは、アミノ基を有する。Ｚは、下記式（２）～式（８）のいずれかで表される基である。Ｒ１およびＲ２は、それぞれ独立に、水素原子、置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルキル基もしくはシクロアルキル基、又は置換基としてハロゲン原子を有してもよいアルコキシ基である。

【００５１】

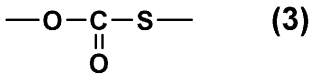
【化４７】



(2)

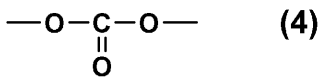
【００５２】

【化４８】



(3)

【００５３】
【化４９】



(4)

【００５４】
【化５０】



(5)

【００５５】
【化５１】



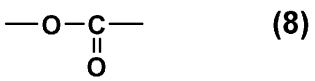
(6)

【００５６】
【化５２】



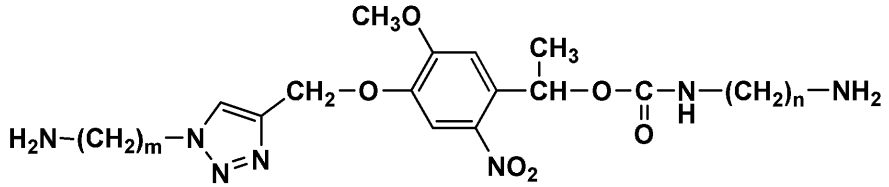
(7)

【００５７】
【化５３】



(8)

【００５８】
また、他の実施形態の化合物は、下記式（１２）で表される化合物である。
【００５９】
【化５４】



(12)

【００６０】
式（１２）中、ｍおよびｎは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。
【００６１】
上記化合物に光が照射されると、ニトロベンジル基の作用によって、Ｚ部位が分解切断される。このようにしてＺ部位が切断されると、架橋構造が消失し、高分子化合物の硬度

が低下する。この反応は、連鎖反応等を伴わない比較的遅い反応であり、容易に制御できる。したがって、照射光の波長や照射強度、照射時間を制御することによって、Ｚ部位の分解切断の反応速度を制御することができ、その分解切断の程度によって、高分子化合物の硬度を制御することができる。

【００６２】

式（１）におけるベンゼン環との結合位置について、Ｘ部位、－ＣＨ（Ｒ２）－Ｚ－Ｙ部位及びニトロ基が結合している位置以外であれば、Ｒ１はいずれの位置に結合してもよい。

【００６３】

Ｒ１およびＲ２におけるアルキル基は、直鎖状のアルキル基でもよいし、分岐状のアルキル基でもよい。また、Ｒ１およびＲ２におけるアルコキシ基は、直鎖状のアルコキシ基でもよいし、分岐状のアルコキシ基でもよい。また、Ｒ１およびＲ２は、後述の環状構造を有してもよい。Ｒ１およびＲ２における炭素数としては、特に限定されず、２５以下であることが好ましく、２０以下であることがより好ましく、１５以下であることが更に好ましく、１２以下であることが特に好ましく、６以下であることが最も好ましい。また、Ｒ１およびＲ２の炭素数としては、例えば、１以上（２以上、４以上、８以上、１０以上、１５以上等）であってもよい。

【００６４】

Ｒ１およびＲ２におけるアルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基は、それぞれ、置換基としてハロゲン原子を有してもよく、有しなくてもよい。Ｒ１およびＲ２が有してもよいハロゲン原子は、特に限定されず、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等であってよい。また、置換するハロゲン原子の数は特に限定されず、例えば、１級炭素に結合した水素原子を、１、２若しくは３つのハロゲン原子に置換してもよく、又は２級炭素に結合した水素原子を、１若しくは２つのハロゲン原子に置換してもよい。

【００６５】

式（１）におけるベンゼン環との結合位置について、Ｒ１、－ＣＨ（Ｒ２）－Ｚ－Ｙ部位及びニトロ基が結合している部位以外であれば、Ｘ部位はいずれの位置に結合してもよい。

【００６６】

≪高分子架橋剤≫

また、上記化合物は、高分子架橋剤として用いることができる。すなわち、実施形態の高分子架橋剤は、上記化合物を含むものである。

【００６７】

≪架橋高分子化合物≫

実施形態の架橋高分子化合物は、高分子化合物の分子鎖が上記高分子架橋剤により架橋されてなるものである。上記高分子架橋剤が高分子化合物の分子鎖を架橋することによって、架橋高分子化合物を製造することができる。

【００６８】

≪樹脂材料≫

本実施形態に係る樹脂材料は、上述した架橋高分子化合物を含むものである。

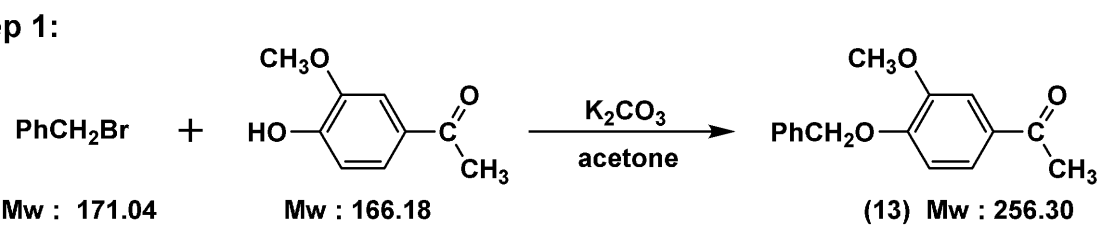
【００６９】

このような樹脂材料は、当該架橋高分子化合物以外に、所望の目的に応じて他の成分を含有することができる。このような成分としては、架橋高分子化合物以外の樹脂、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、核剤、透明化剤、重金属不活性化剤、難燃剤、帯電防止剤、安定剤、加工性改良剤、滑剤、分散剤、着色剤等が挙げられる。

【００７０】

このような樹脂材料の用途としては、特に限定されず、ベースとなる高分子化合物の種類に応じて、容器、筐体、包装、ケース、内装品、バス・トイレ、電子部品、建築材料、車両・船舶の部品、家具、寝具、雑貨、被覆、食器、玩具、楽器、パイプ、フィルム、レンズ、衛生用品、機械部品、フィルム等、あらゆる用途に用いることができる。

【００７１】
≪硬度調整樹脂材料の製造方法≫
本実施形態に係る硬度調整樹脂材料の製造方法は、上述した樹脂材料に光を照射することにより行う。
【００７２】
上述した樹脂材料が光を照射されると、式（１）で表される構造が分解されて、架橋構造が切断される。光の照射量が多いほど、架橋構造の切断数が増加するため、樹脂材料の硬度が低下する。したがって、光の照射量について、照射時間などによって単位時間あたりの照射量で制御することで、樹脂材料の硬度を制御することができる。
【００７３】
樹脂材料に照射する光の波長としては、特に限定されないが、式（１）で表される構造に応じて適宜選択され、例えば２００ｎｍ以上３００ｎｎ未満であってよい。また、式（１）で表される構造のうち、ベンゼン環が波長３００ｎｍ以上４００ｎｍ以下の光を吸収するものであれば、樹脂材料に照射する光の波長は、２００ｎｍ以上４００ｎｍ以下であってよい。
【００７４】
なお、上記の化合物、高分子架橋剤、架橋高分子化合物、樹脂材料及び硬度調整樹脂材料の製造方法は、以上で述べた具体的な例に何ら限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲において、適宜変更を加えることができる。
【実施例】
【００７５】
以下、実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。
【００７６】
＜化合物１の合成＞
化合物１は、式（１）で表される構造を少なくとも１つ備える。化合物１では、ＸおよびＹの一方は、クリックケミストリーによりアジドと反応するアルキニル基又はアルキンと反応するアジド基を有し、ＸおよびＹの他方は、アミノ基を有する。
【００７７】
［Ｓｔｅｐ１：化合物（１３）の合成］
３００ｍＬナスフラスコに、４－ｈｙｄｒｏｘｙ－３－ｍｅｔｈｏｘｙａｃｅｔｏｐｈｅｎｏｎｅを９．５１ｇ（５７．２ｍｍｏｌ）、アセトンを７０ｍＬ、炭酸カリウム水溶液を７．９２ｇ（５７．３ ｍｍｏｌ）入れ、室温で３０分撹拌した。そして、臭化ベンジルを９．７９ｇ（５７．２ｍｍｏｌ）入れ、８０℃で３時間還流しながら撹拌した。次に、濃縮し、水を１００ｍＬ入れ、抽出（クロロホルム、１００ｍＬ×４ｔｉｍｅｓ）を行ない、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ろ液を濃縮し、酢酸エチルとヘキサンにより再結晶を行い、吸引ろ過、真空乾燥して、白色固体を得た。
【００７８】
【化５５】



【００７９】
得られた化合物（１３）の収量及び同定結果を以下に示す。
・収量　１１．３ｇ（４３．９ｍｍｏｌ，７７％）

・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
　δ：２．５４（３Ｈ，ｓ）　－Ｃ（Ｏ）Ｃ$\underline{Ｈ_3}$
　　３．９５（３Ｈ，ｓ）　－ＯＣ$\underline{Ｈ_3}$
　　５．２３（２Ｈ，ｓ）　－ＯＣ$\underline{Ｈ_2}$
　　６．８８～６．９０（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）　Ａｒ－$\underline{Ｈ}$
　　７．３１～７．５５（７Ｈ，ｍ）　Ａｒ－$\underline{Ｈ}$

【００８０】

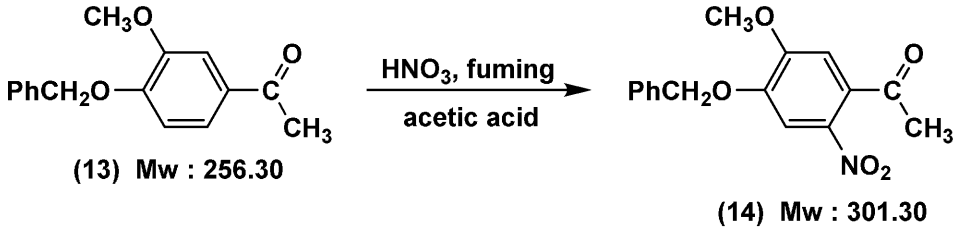
［Ｓｔｅｐ２：化合物（１４）の合成］

氷浴にて、３００ｍＬナスフラスコに、化合物（１３）を１０．６ｇ（４１．３ｍｍｏｌ）、酢酸を１００ｍＬ、発煙硝酸を１０ｍＬ加え、終夜攪拌した。その後、氷水を２００ｍＬ加え、吸引ろ過し、酢酸エチルとヘキサンにより再結晶を行い、吸引ろ過、真空乾燥して、黄色固体を得た。

【００８１】

【化５６】

Step 2:



(13) Mw : 256.30　　(14) Mw : 301.30

【００８２】

得られた化合物（１４）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　７．２３ｇ（２４．０ｍｍｏｌ，５８％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
　δ：２．４９（３Ｈ，ｓ）　－Ｃ（Ｏ）Ｃ$\underline{Ｈ_3}$
　　３．９８（３Ｈ，ｓ）　－ＯＣ$\underline{Ｈ_3}$
　　５．２２（２Ｈ，ｓ）　－ＯＣ$\underline{Ｈ_2}$
　　６．７６（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－$\underline{Ｈ}$
　　７．３５～７．４６（５Ｈ，ｍ）　Ａｒ－$\underline{Ｈ}$
　　７．６７（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－$\underline{Ｈ}$

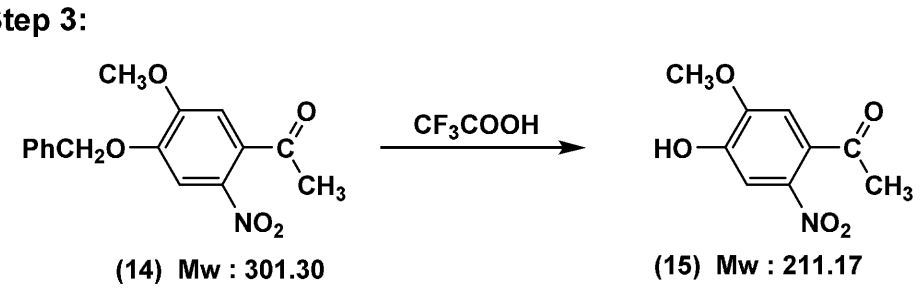
【００８３】

［Ｓｔｅｐ３：化合物（１５）の合成］

３００ｍＬナスフラスコに、化合物（１４）を６．２５ｇ（２０．７ｍｍｏｌ）、ＣＦ$_3$ＣＯＯＨを６５ｍＬ加え、室温にて終夜攪拌した。次に、濃縮し、５％炭酸水素ナトリウム水溶液を８０ｍＬ、２Ｎ塩酸を３０ｍＬ入れ、抽出（酢酸エチル、１００ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）を行い、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ろ液を濃縮し、酢酸エチルとヘキサンにより再結晶を行い、吸引ろ過、真空乾燥し、黄色固体を得た。

【００８４】

【化５７】



【００８５】

得られた化合物（１５）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　３．２４ｇ（１５．３ｍｍｏｌ，７４％）

・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ

δ：２．４９（３Ｈ，ｓ）　－Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_{3}$

４．０２（３Ｈ，ｓ）　－ＯＣＨ$_{3}$

５．９３（１Ｈ，ｓ）　－ＯＨ

６．８０（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－Ｈ

７．６７（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－Ｈ

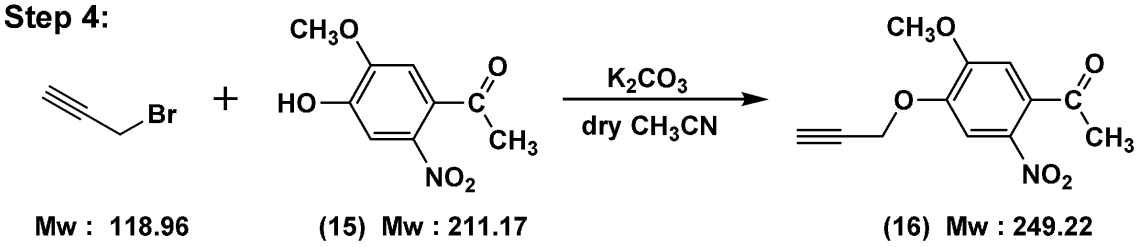
【００８６】

［Ｓｔｅｐ４：化合物（１６）の合成］

窒素雰囲気下にした１００ｍＬ二口ナスフラスコに、化合物（１５）を０．２１０ｇ（０．９９４ｍｍｏｌ）、超脱水アセトニトリルを１０ｍＬ、炭酸カリウムを０．１８７ｇ（１．３５ｍｍｏｌ）加え、室温で１時間撹拌後、３－ｂｒｏｍｏ－１－ｐｒｏｐｙｎｅ（沸点８９℃）を０．１００ｍＬ（０．１５７ｇ、１．３２ｍｍｏｌ）入れ、１００℃で３時間還流しながら撹拌した。次に、濃縮し、水を５０ｍＬ、２Ｎ塩酸を５ｍＬ加え、抽出（クロロホルム、５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ)し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を濃縮し、真空乾燥し、黄色固体を得た。

【００８７】

【化５８】



【００８８】

得られた化合物（１６）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　０．２２９ｇ（０．９１９ｍｍｏｌ，９２％）

・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ

δ：２．５１（３Ｈ，ｓ）　－Ｃ（Ｏ）ＣＨ$_{3}$

２．６１～２．６２（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）　ＣＨ≡Ｃ－

３．９８（３Ｈ，ｓ）　－ＯＣＨ$_{3}$

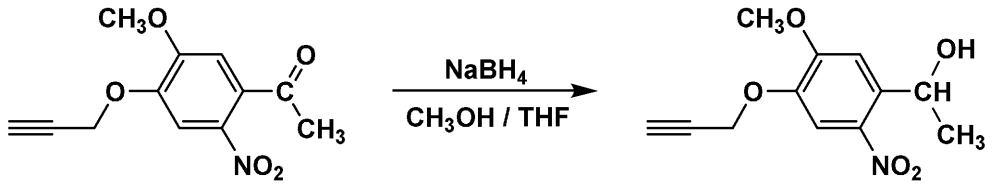
４．８６～４．８７（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝５．５Ｈｚ）　－ＣＨ$_{2}$Ｏ－

６．７８（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－Ｈ

７．８０（１Ｈ，ｓ）Ａｒ－Ｈ

【００８９】
［Ｓｔｅｐ５：化合物（１７）の合成］
１００ｍＬナスフラスコに、化合物（１６）を０．１２３ｇ（０．４９４ｍｍｏｌ）、テトラヒドロフランを１０ｍＬ、メタノールを２０ｍＬ加えた後、さらに、氷浴中で撹拌しながら、少量ずつ水酸化ホウ素ナトリウムを０．１２９ｇ（３．４１ｍｍｏｌ）加え、氷浴にて３時間撹拌した。その後濃縮し、水を５０ｍＬ、２Ｎ塩酸を５ｍＬ加え、抽出（クロロホルム、５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ろ液を濃縮し、真空乾燥し、黄色固体を得た。
【００９０】
【化５９】

Step 5:

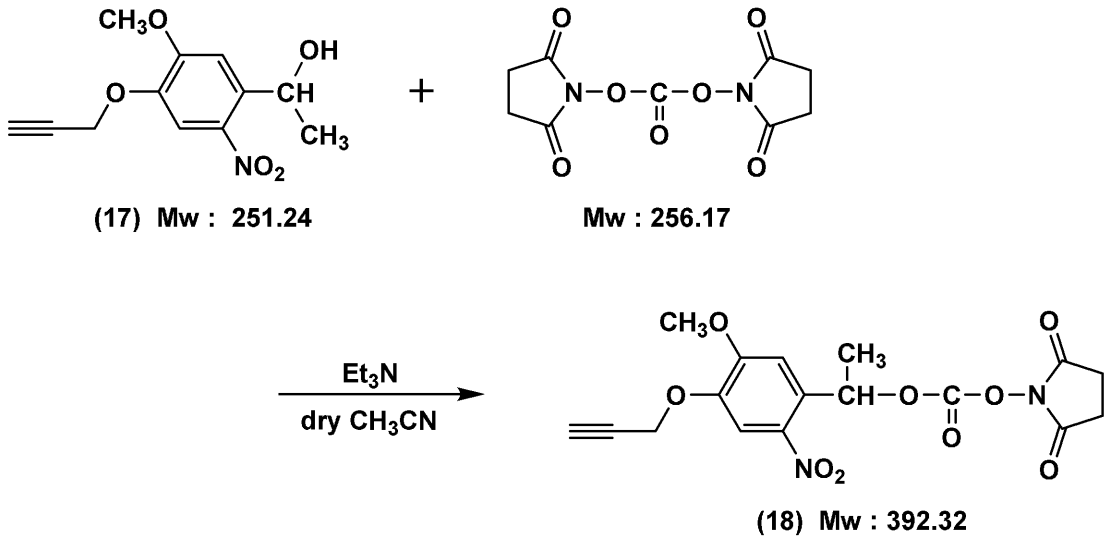


(16) Mw : 249.22　　(17) Mw : 251.24

【００９１】
得られた化合物（１７）の収量及び同定結果を以下に示す。
・収量　０．１２３ｇ（０．４９０ｍｍｏｌ，９９％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
δ：１．５５～１．５７（３Ｈ，ｍ）　－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_{3}$
２．２５～２．２６（１Ｈ，ｍ）　－Ｏ$\underline{\mathrm{H}}$
２．５７～２．５８（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）　Ｃ$\underline{\mathrm{H}}$≡Ｃ－
４．００（３Ｈ，ｓ）　－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_{3}$
４．８２～４．８３（２Ｈ，ｍ）　－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_{2}$Ｏ－
５．５８～５．５９（１Ｈ，ｍ）　－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}$－
７．３４（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－$\underline{\mathrm{H}}$
７．７５（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－$\underline{\mathrm{H}}$
【００９２】
［Ｓｔｅｐ６：化合物（１８）の合成］
窒素雰囲気下で、１００ｍＬナスフラスコに、化合物（１７）を０．０８７９ｇ（０．３５０ｍｍｏｌ）、アセトニトリルを８ｍＬ、炭酸ジ（Ｎ－スクシンイミジル）を０．２５０ｇ（０．９７７ｍｍｏｌ）、トリエチルアミンを０．１４５ｍＬ（０．１０５ｇ、１．０４ｍｍｏｌ）を加え、室温で５時間撹拌した。その後濃縮し、水を３０ｍＬ、２Ｎ塩酸を５ｍＬ加え、抽出（クロロホルム、５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）し、有機相を洗浄（飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、１００ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を濃縮し、褐色固体を得た。
【００９３】

【化６０】

Step 6:



【００９４】

得られた化合物（１８）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　０．１３７ｇ（０．３４９ｍｍｏｌ，９９％）

・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ

δ：１．７６～１．７８（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）　－ＣＨ$_3$

２．５９～２．６０（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．２Ｈｚ）　ＣＨ≡Ｃ－

２．８１（４Ｈ，ｓ）　－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－（ｓｕｃｃｉｎｉｍｉｄｙｌ）

４．０６（３Ｈ，ｓ）　－ＯＣＨ$_3$

４．８３～４．８４（２Ｈ，ｍ）　－ＣＨ$_2$Ｏ－

６．５０～６．５５（１Ｈ，ｑ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）　－ＣＨ－

７．１１（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－Ｈ

７．８３（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－Ｈ

【００９５】

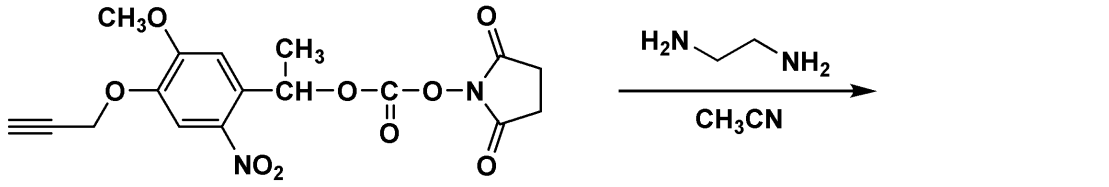
［Ｓｔｅｐ７：化合物（１９）の合成］

２０ｍＬ二口ナスフラスコに、エチレンジアミン１．５４ｇ（２５．６ｍｍｏｌ）を加え室温にて攪拌させた。その後、化合物（１８）０．１００ｇ（０．２５６ｍｍｏｌ)をアセトニトリル５．０ｍＬに溶かし、滴下ロートにより６０分かけて滴下させた。滴下終了後、減圧留去（２５℃）によりエチレンジアミンを取り除いた。その後、水を５０ｍＬ、２Ｎ塩酸を６ｍＬ加え、抽出（クロロホルム、５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）し、得られた水相に１Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を１０ｍＬ加え、抽出（クロロホルム、５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）した。さらに、得られた有機相の濃縮物に、再度、蒸留水を５０ｍＬ、２Ｎ塩酸を３ｍＬ加え、抽出（クロロホルム、５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）した後、得られた水相に１Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を１０ｍＬ加え、抽出（クロロホルム、５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）を行い、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を濃縮し、黄色粘体を得た。

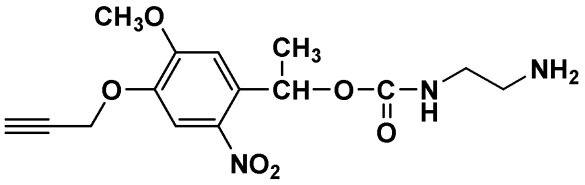
【００９６】

【化６１】

Step 7:



(18) Mw : 392.32



(19) Mw : 337.33

【００９７】

得られた化合物（１９）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　０．０４０ｇ（０．１１９ｍｍｏｌ、４６％）

・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ

δ＝１．２６～１．４０（２Ｈ，ｂｒ）　ＣＨ$_2$－Ｎ<u>Ｈ$_2$</u>

１．６０（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）　ＣＨ－Ｃ<u>Ｈ$_3$</u>

２．５８（１Ｈ，ｔ）　－Ｃ－<u>Ｃ</u><u>Ｈ</u>

２．８１（２Ｈ，ｍ）　ＮＨ－Ｃ<u>Ｈ$_2$</u>－ＣＨ$_2$

３．１７～３．２２（２Ｈ，ｂｒ）　ＣＨ$_2$－Ｃ<u>Ｈ$_2$</u>－ＮＨ$_2$

３．９７（３Ｈ，ｓ）　－ＯＣ<u>Ｈ$_3$</u>

４．８１（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）　Ｃ－Ｃ<u>Ｈ$_2$</u>－Ｏ

５．２６（１Ｈ，ｂｒ）　Ｃ（Ｏ）－Ｎ<u>Ｈ</u>－ＣＨ$_2$

６．３９（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）　Ａｒ－Ｃ<u>Ｈ</u>（ＣＨ$_3$）－Ｏ

７．０５（３Ｈ，ｓ）　Ａｒ－<u>Ｈ</u>

７．７５（２Ｈ，ｓ）　Ａｒ－<u>Ｈ</u>

【００９８】

＜化合物２の合成＞

化合物２は、式（１）で表される構造を少なくとも１つ備える。化合物２では、ＸおよびＹの一方は、クリックケミストリーによりアジドと反応するアルキニル基又はアルキンと反応するアジド基を有し、ＸおよびＹの他方は、アミノ基を有する。式（１０）で表される化合物（化合物（１０））を基本骨格とし、ｍ、ｎおよびｏは、それぞれ独立に、１以上２５以下の整数である。

【００９９】

［Ｓｔｅｐ１：化合物（２０）の合成］

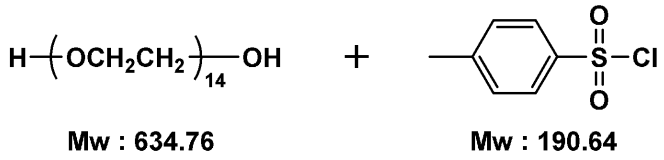
２００ｍＬ二口ナスフラスコに、ポリエチレングリコール６００を１０．３ｇ（１７．１ｍｍｏｌ）加え、塩化パラトルエンスルホニル２９．７ｇ（１５６ｍｍｏｌ）、トリメチルアミン塩酸塩３．４２ｇ（３５．８ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン１７．４ｇ（１７２ｍｍｏｌ）、乾燥テトラヒドロフラン７０ｍＬを加え、窒素雰囲気下、０℃にて４０分撹拌した後、室温にてさらに２日間撹拌した。その後、反応溶液を濃縮し、水２５０ｍＬを加え、抽出（クロロホルム、１５０ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）し、有機相を飽和塩化ナトリウム水溶液２００ｍＬで３回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を濃縮した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、シリカ高さ４ｃｍ、直径６．５ｃｍ、ヘキサン：酢酸エチル＝１：１→クロロホルム：ｍｅｔｈａｎｏｌ＝９

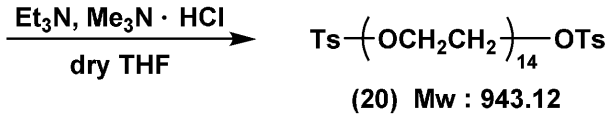
：１）で単離精製し、濃縮し、真空乾燥して、茶色粘体を得た。

【０１００】

【化６２】

Step 1:





【０１０１】

得られた化合物（２０）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　１０．９ｇ（１２．０ｍｍｏｌ、７０％）

・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ

δ＝２．４５（６Ｈ，ｓ）

＝３．５８～３．７０（５２Ｈ，ｍ）

＝４．１６（４Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ）

＝７．３５（４Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ）

＝７．８０（４Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．２Ｈｚ）

【０１０２】

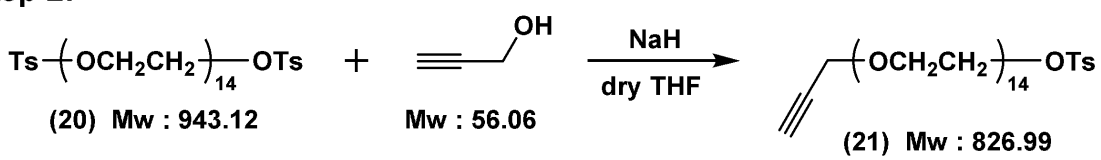
［Ｓｔｅｐ２：化合物（２１）の合成］

２００ｍＬ二口ナスフラスコに、水素化ナトリウム５７０ｍｇ（１４．３ｍｍｏｌ）を加え、乾燥テトラヒドロフラン１０ｍＬで溶解し、２－プロピン－１－オール６．８４ｇ（１２２ｍｍｏｌ）を乾燥テトラヒドロフラン５０ｍｌで溶解して得た溶液を滴下し、窒素雰囲気下、０℃にて１時間撹拌した。ここに、化合物（２０）１０．９ｇ（１２．０ｍｍｏｌ）を乾燥テトラヒドロフラン２０ｍｌに溶解した溶液を滴下し、窒素雰囲気下、室温にて４８時間撹拌した。その後、反応溶液を濃縮し、水２００ｍＬを加え、抽出（クロロホルム、１００ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）した。得られた有機相を、飽和塩化ナトリウム水溶液１００ｍＬで３回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ろ液を濃縮した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、シリカ高さ１５ｃｍ、直径５ｃｍ、クロロホルム：メタノール＝９：１）で精製し、濃縮し、真空乾燥して茶色粘体を得た。

【０１０３】

【化６３】

Step 2:



【０１０４】

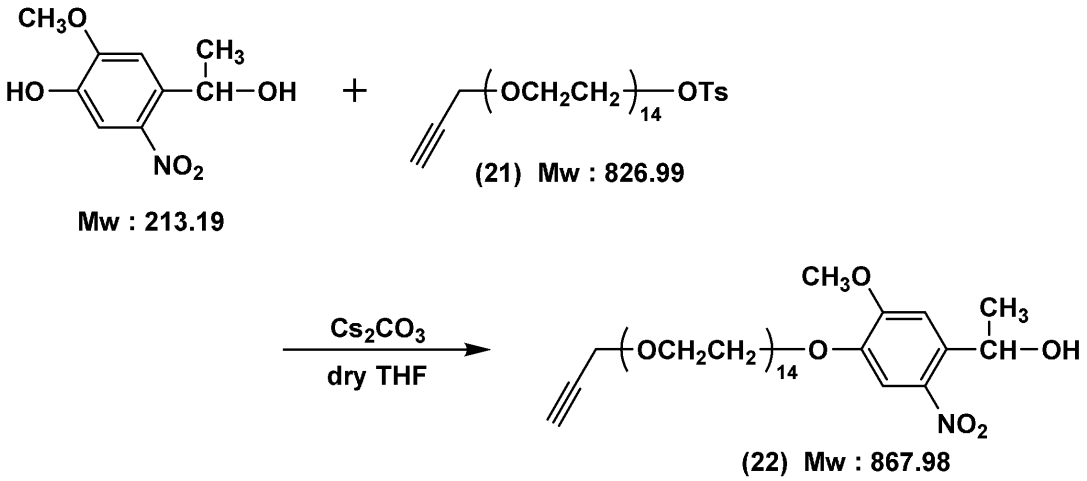
得られた化合物(２１)の収量及び同定結果を以下に示す。なお、回収した化合物（２０

）の５０％には、両末端にアルキニル基を導入した副生成物が含まれているが、下記に示す収量及び収率は、この副生成物を除いた値である。この副生成物は、下記Ｓｔｅｐ３のクロマトグラフィーにて除去した。
・収量　３．９２ｇ（５．１８ｍｍｏｌ、３６％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
　δ＝２．４４（１Ｈ，ｍ）
　　３．６２～３．７１（５０Ｈ，ｍ）
　　２．８０（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ，５．０Ｈｚ）
　　４．２１（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）
　　７．３４（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．０Ｈｚ）
　　７．８０（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝８．４Ｈｚ）

【０１０５】
［Ｓｔｅｐ３：化合物（２２）の合成］
　窒素置換した３００ｍＬ二口ナスフラスコの中で、1-(4-hydroxy-5-methoxy-2-nitrophenyl)ethanol　２．５８ｇ（１２．１ｍｍｏｌ）、炭酸セシウム７．６１ｇ（２３．４ｍｍｏｌ）を乾燥Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド８０ｍＬに溶解した。混合物を室温で２時間攪拌した後、化合物（２１）７．０４ｇ（９．３２ｍｍｏｌ）を添加し、８０℃で２４時間攪拌した。その後、反応溶液に、水２００ｍＬを加え、抽出（ジクロロメタン１００ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）し、有機相を飽和塩化ナトリウム水溶液１００ｍＬで３回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ろ液を濃縮した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、シリカ高さ１３ｃｍ、直径５ｃｍ、ヘキサン：酢酸エチル＝１：１→クロロホルム：メタノール＝９：１）で単離精製し、濃縮し、真空乾燥して茶色粘体を得た。

【０１０６】
【化６４】

Step 3:



【０１０７】
　得られた化合物（２２）の収量及び同定結果を以下に示す。
・収量　４．３３ｇ（５．５６ｍｍｏｌ、＞９９％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
　δ＝１．５５（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．３Ｈｚ）
　　２．４４（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．３Ｈｚ）
　　２．５５（１Ｈ，ｍ）
　　３．６３～３．７３（６４Ｈ，ｍ）

３．９１（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．７Ｈｚ）
３．９８（３Ｈ，ｓ）
４．２０（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝２．３Ｈｚ）
４．２４（２Ｈ，ｍ）
５．５６（１Ｈ，ｍ）
７．３１（１Ｈ，ｓ）
７．６５（１Ｈ，ｓ）

【０１０８】

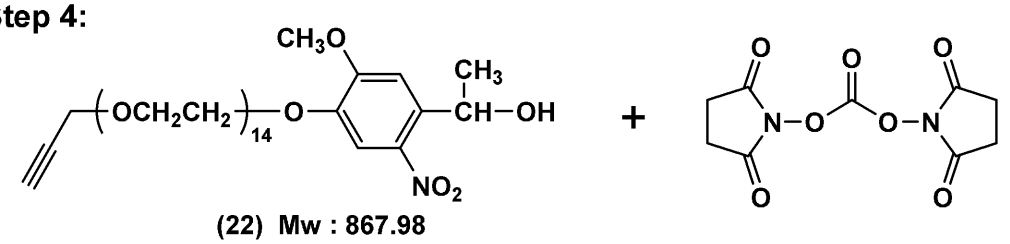
［Ｓｔｅｐ４：化合物（２３）の合成］

窒素置換した３００ｍＬ二口ナスフラスコの中で、化合物（２２）３．９６ｇ（５．１１ｍｏｌ）、炭酸ジ（Ｎ－スクシンイミジル）１．９５ｇ（７．６１ｍｏｌ）、トリエチルアミン２．５３ｇ（２５．５ｍｍｏｌ）を乾燥アセトニトリル（１００ｍＬ）に溶解し、混合物を室温で６０時間攪拌した。その後、反応物を濃縮し、反応物をクロロホルム１５０ｍＬで溶かし、蒸留水２００ｍＬを加え、２Ｎ塩酸を酸性になるまで加え、水相と有機相に分離させた。得られた水相にクロロホルム１５０ｍＬを加え有機相を抽出する操作を２回繰り返した。得られた有機相を飽和塩化ナトリウム水溶液１５０ｍＬで２回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ろ液を濃縮した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、シリカ高さ１３ｃｍ、直径５ｃｍ、ヘキサン:酢酸エチル＝１：１→クロロホルム：メタノール＝１３：１）で単離精製し、濃縮し、真空乾燥し、減圧留去して茶色粘体を得た。

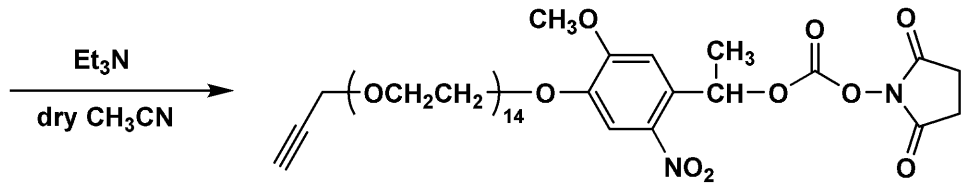
【０１０９】

【化６５】

Step 4:



(22) Mw : 867.98



(23) Mw : 1009.06

【０１１０】

得られた化合物（２３）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　３．６６ｇ（３．９９ｍｍｏｌ、７８％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
δ＝１．７６（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．３Ｈｚ）
２．４４（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．３Ｈｚ）
２．８０（４Ｈ，ｓ）
３．６４～３．７４（５３Ｈ，ｍ）

３．９１（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．７５Ｈｚ）
４．０４（３Ｈ，ｓ）
４．２０（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）
４．２９（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝５．０Ｈｚ）
６．５０（１Ｈ，ｍ）
７．０１（１Ｈ，ｓ）
７．７２（１Ｈ，ｓ）

【０１１１】

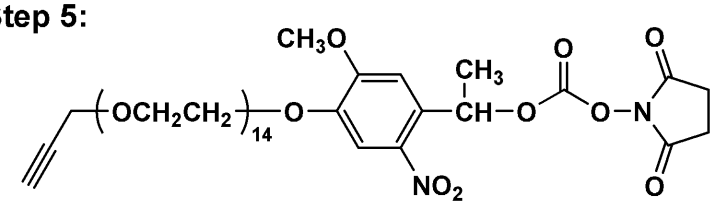
［Ｓｔｅｐ５：化合物（２４）の合成］

窒素置換した３００ｍＬ二口ナスフラスコの中で、化合物（２３）２．８４ｇ（２．７０ｍｍｏｌ）、Ｎ－Ｂｏｃ－エチレンジアミン６７５ｍｇ（４．２１ｍｍｏｌ)、トリエチルアミン１．３７ｇ（１３．４ｍｍｏｌ）を乾燥テトラヒドロフラン（８０ｍＬ）に溶解した。混合物を室温で２４時間撹拌した。その後、減圧留去（４０℃）により溶媒を除去し、水２００ｍＬを加え、抽出（クロロホルム１００ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ）し、有機相を飽和塩化ナトリウム水溶液２００ｍＬで３回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ろ液を濃縮した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、シリカ高さ＝１５ｃｍ、直径＝６．０ｃｍ、クロロホルム：メタノール＝１３：１））により精製し、濃縮し、真空乾燥して黄色粘体を得た。

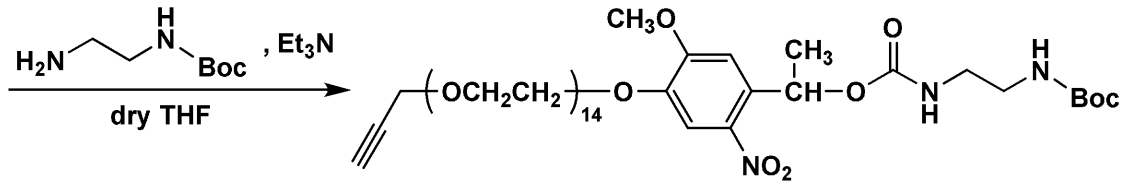
【０１１２】

【化６６】

Step 5:



(23) Mw : 1009.06



(24) Mw : 1054.19

【０１１３】

得られた化合物（２４）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　２．８２ｇ（２．６７ｍｍｏｌ、９８％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
δ＝１．４３（９Ｈ，ｓ）
１．５８（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．３Ｈｚ）
２．４３（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）
３．２９（３Ｈ，ｍ）
３．６４～３．７２（５５Ｈ，ｍ）
３．８９（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ）
３．９５（３Ｈ，ｓ）
４．２１（２Ｈ，ｄ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）

４．２３（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝４．８Ｈｚ）
４．８５（１Ｈ，ｂｒ）
５．３３（１Ｈ，ｂｒ）
６．３８（１Ｈ，ｍ）
７．００（１Ｈ，ｓ）
７．６５（１Ｈ，ｓ）

【０１１４】

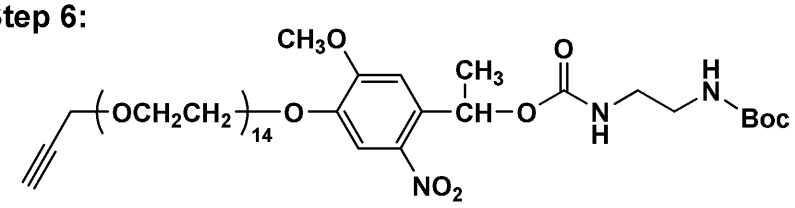
［Ｓｔｅｐ６：化合物（２５）の合成］

２００ｍＬナスフラスコに、化合物（２４）１．１６ｇ（１．１０ｍｍｏｌ）を入れ、ジオキサン１８ｍＬで溶解させ、４Ｍ塩酸１８ｍＬを加え、室温で６０分攪拌した。その後、減圧留去（６０℃）を３時間行い、濃縮した。得られた濃縮物をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、シリカ高さ１５ｃｍ、直径３．０ｃｍ、クロロホルム：メタノール＝１３：１＋トリエタノールアミン１％）、濃縮した。得られた濃縮物に、水２００ｍＬを加え、抽出（クロロホルム１００ｍＬ×３ｔｉｍｅｓ；１回目の抽出の際に５％ＮａＨＣＯ３でｐＨ９に調整）、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、濃縮し、真空乾燥して、茶色粘体を得た。

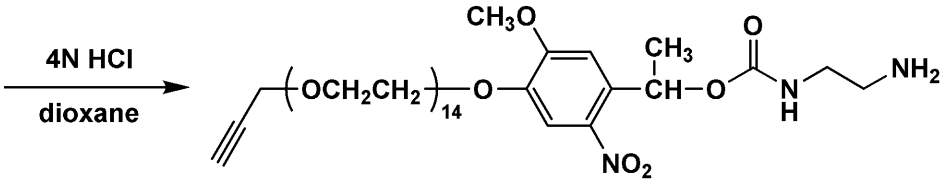
【０１１５】

【化６７】

Step 6:



(24) Mw : 1054.19



(25) Mw : 954.07

【０１１６】

得られた化合物（２５）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　０．３８３ｇ（２．６７ｍｍｏｌ、３７％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ３／ＴＭＳ）４００ＭＨｚ
δ＝１．６０（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）
２．４５（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝２．４Ｈｚ）
３．０８（１Ｈ，ｂｒ）
３．４５（２Ｈ，ｂｒ）
３．３６～３．６９（５４Ｈ，ｍ）
３．８８（２Ｈ，ｍ）
４．０２（３Ｈ，ｓ）
４．２０～４．２５（４Ｈ，ｍ）
６．３８（１Ｈ，ｔ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）
７．０１（１Ｈ，ｂｒ）

７．２１（１Ｈ，ｓ）
７．６４（１Ｈ，ｓ）

【０１１７】

＜化合物３の合成＞

化合物３は、式（１１）で表される構造を少なくとも１つ備える。化合物３では、Ｘにアミノ基を有する。

【０１１８】

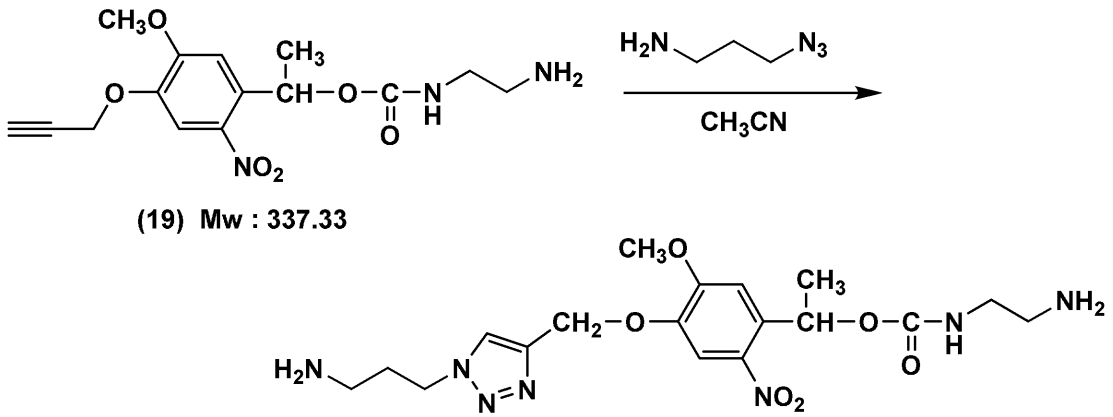
［Ｓｔｅｐ１：化合物（２６）の合成］

５０ｍＬ二口ナスフラスコに、化合物（１９）０．１００ｇ（０．３００ｍｍｏｌ）、３－アジドプロピルアミン０．０３０ｇ（０．３００ｍｍｏｌ）、臭化銅（Ｉ）０．０８６ｍｇ（０．６００ｍｍｏｌ）、アセトニトリル３０ｍＬを加え、窒素化室温にて３時間撹拌させた。その後、濃縮し、ジクロロメタン５０ｍＬに溶解させ、０．０６５ＭのＥＤＴＡ－Ｎａ水溶液１００ｍＬで５回洗浄して臭化銅（Ｉ）を取り除き、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過し、ろ液を濃縮し、黄色粘体を得た。

【０１１９】

【化６８】

Step 1:



【０１２０】

得られた化合物（２６）の収量及び同定結果を以下に示す。

・収量　０．０６０ｇ（０．１１９ｍｍｏｌ、４３％）
・^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$／ＴＭＳ）３００ＭＨｚ
δ＝１．４８（２Ｈ，ｂｒ）　ＣＨ$_2$－Ｎ$\underline{\mathrm{H}}_2$
１．５９（３Ｈ，ｄ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）　ＣＨ－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_3$
２．７４（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ）　ＣＨ$_2$－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$－ＣＨ$_2$
３．１９（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）　ＮＨ$_2$－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$－ＣＨ$_2$
３．９５（５Ｈ，ｍ）　Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_3$Ｏ，ＮＨ－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$－ＣＨ$_2$
４．５０（２Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ）　Ｎ－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$－ＣＨ$_2$
５．３０（４Ｈ，ｍ）　Ｃ－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$－Ｏ，ＣＨ$_2$－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}_2$－ＮＨ$_2$
６．３８（１Ｈ，ｑ，Ｊ＝６．４Ｈｚ）　Ａｒ－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}$（ＣＨ$_3$）－Ｏ
７．０３（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－$\underline{\mathrm{H}}$
７．６９（１Ｈ，ｓ）　Ｎ－Ｃ$\underline{\mathrm{H}}$－Ｃ
７．７４（１Ｈ，ｓ）　Ａｒ－$\underline{\mathrm{H}}$

【０１２１】

＜化合物（２６）で架橋されたポリエチレングリコールの合成＞

１．５ｍＬエッペンチューブに、Ｎ－ｓｕｃｃｉｎｉｍｉｄｙｌ修飾8-armポリエチ

レングリコール４ｍｇ（０．２６ｍｍｏｌ）（日油株式会社製、SUNBRIGHT HGEO-150GS）を加え、ＨＥＰＥＳ緩衝液１５μＬに溶解させた。次いて、異なる１．５ｍＬエッペンチューブに化合物（２６）３ｍｇを加え、ＨＥＰＥＳ管溶液１５μＬに溶解させた。次いで、疎水化したガラス上に、Ｎ－ｓｕｃｃｉｎｉｍｉｄｙｌ修飾ポリエチレングリコール（日油株式会社製、SUNBRIGHT HGEO-150GS）の溶液を１０μＬ滴下した後、その溶液の上に化合物（２６）の溶液を１５μＬ滴下し、室温で１時間反応させて架橋ポリエチレングリコールを得た。

【０１２２】

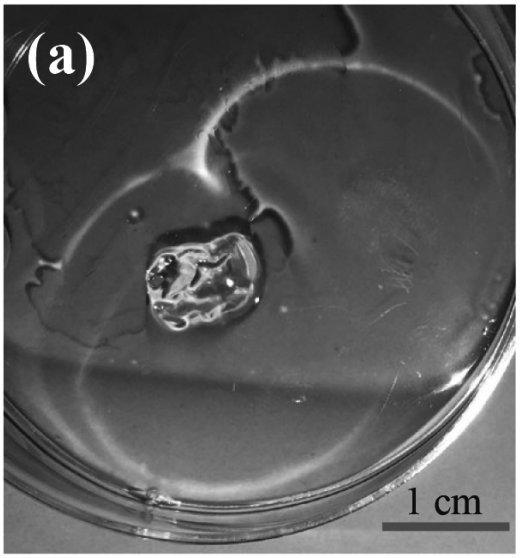
次いで、得られた架橋8-armポリエチレングリコールを波長365nmの紫外光40Jで照射した。図１は、紫外光照射前の架橋ポリエチレングリコールをデジタルカメラで撮影した図である。図２は、紫外光照射後の架橋ポリエチレングリコールをデジタルカメラで撮影した図である。

【０１２３】

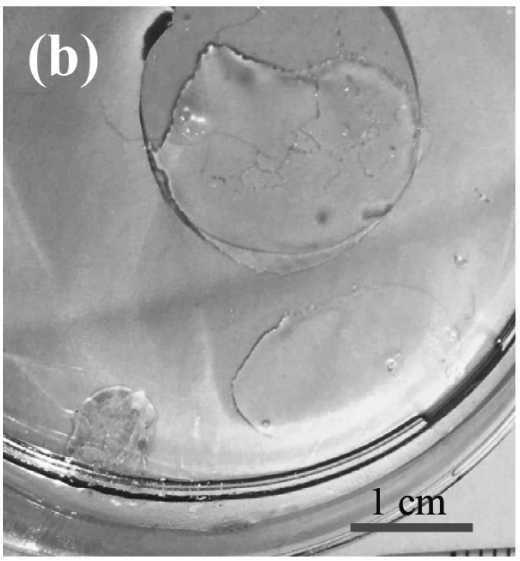
得られた架橋8-armポリエチレングリコールを波長365nmの紫外光40Jで照射すると、ピンセットでつまむと崩れるほどゲルは軟化した。また、溶液は黄色く呈色し、光分解反応による架橋剤のゲルからの溶出が示唆された。

【図面】

【図１】



【図２】



フロントページの続き

茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　山本 翔太
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内

Ｆターム（参考）　4H006　AA01 AB49 AC56 BB15 RA10 RB04
4J005　AA04 AA14 BD05