

新規な光硬化性シリコンの合成とその特性

Syntheses and Properties of New Photocurable Silicones

井上 陽太郎* 櫻井 芳昭*

Yohtaro Inoue Yoshiaki Sakurai

(2008年6月23日 受理)

Trialkoxysilanes and dialkoxysilanes having maleimide groups were synthesized in the presence of zinc chloride and hexamethyldisilazane. Furan was also introduced to these alkoxysilanes as a protecting group for maleimide moiety. Siloxanes and silsesquioxanes were synthesized through hydrolytic condensation of these alkoxysilanes in tetrahydrofuran in the presence of dilute hydrochloric acid. Their structures were confirmed using NMR and FT-IR. The polymers were soluble in various organic solvents. Thin films of the polymers were formed after removal of the furan protecting group by a deprotection reaction. The resultant films were photocured by irradiation of UV light with no photo radical generator. The photocured films of homopolymers were insoluble in toluene, dichloromethane, acetone, tetrahydrofuran, and dimethylformamide.

キーワード：シロキサン, シルセスキオキサン, マレイミド, 光硬化, 脱保護反応

1. はじめに

ポリシロキサンやシルセスキオキサン [シリカ (SiO_2) とシリコン (R_2SiO) の中間体である ($\text{RSiO}_{1.5}$) 構造を持つ] に代表されるシリコン材料は、室温硬化後、シリコンエラストマーとなることは従来から知られている。今日では、型取り剤、シール剤、コーティング剤 (剥離紙用)、ポッティング (衝撃や振動に耐え、湿気や腐食などの要因を抑えるために、電子回路全体を熱硬化性の樹脂で充填する) 剤、等として広く使用されている¹⁾。室温硬化機構には、ヒドロシリル化反応によって硬化する機構、紫外線によって硬化する機構、水酸基とケイ素原子結合加水分解性基との縮合反応によって硬化する機構などが知られており、それぞれの機構に相当する組成物が開発されてきた²⁾。しかし、紫外線硬化機構を除いて、硬化速度が遅いことから、その硬化速度の改良が求められ、また、紫外線硬化材料でも添加剤 (光重合開始剤、触媒や増感剤) の分解物による毒性や臭気が問題になっている³⁾。

本研究では、毒性や臭気の回避策として、分解物が発生しない機構で光重合が開始するマレイミド基に着目した。マレイミド基の光反応では、光二量化反応とラジカル重合の両方が進行し、その光反応生成物は架橋体となるため、溶剤に不溶となる。このことから、マレイミド基を有するシリコン化合物は、紫外光を照射するだけで容易に光硬化し、その光硬化物は優れた耐薬品性、耐熱性を有することが期待できる。そこで、毒性や臭気を発する添加剤を含まず、光官能基としてマレイミド基を導入したポリシロキサンやシルセスキオキサンを新規合成し、その光化学的特性について検討した。なお、マレイミド基を有するシリコン化合物の合成は、酸触媒を用いてマレイミド基を有するアルコキシシランを加水分解により縮合させる必要がある。しかし、マレイミド基はマイケルアクセプターになるため、酸による付加反応が生じる可能性がある。この付加反応を防ぐために、フランとマレイミドとの反応により oxo-ノルボルネン骨格を形成させることによりマレイミド基を保護し、加水分解を行うことで、目的のマレイミド基を有するシリコン化合物を得た。

* 化学環境部 化学材料系

2. 実験

(1) 測定

赤外線吸収 (IR) スペクトルは Perkin-Elmer (株) 製 Spectrum One を用いて測定した。紫外-可視吸収 (UV-Vis) スペクトルは (株) 島津製作所製 UV-3100PC を使用し、溶媒として蛍光分析用ジクロロメタンを用いた。示差熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) は (株) SII テクノロジー製 TG/DTA320u を使用して測定した。核磁気共鳴 (NMR) スペクトルは日本電子 (株) 製 Lambda-500 を使用し、溶媒として重クロロホルム (CDCl_3) を用い、内部基準は、クロロホルム (CHCl_3 , δ 7.24 ppm) とした。また、重ベンゼン (C_6D_6) を用いた場合は、内部基準は、ベンゼン (C_6H_6 , δ 7.15 ppm) とした。

(2) 試薬

反応溶媒であるベンゼン及びテトラヒドロフラン (THF) はキシダ化学 (株) 製を用い、使用前に水素化リチウムアルミニウムで乾燥後、蒸溜精製したものを使用した。その他の試薬に関しては市販品をそのまま用いた。

(3) 合成

本研究において合成したシロキサン 5-8 およびシル

セスキオキサン 9-14 の合成経路を Fig. 1 に示す。化合物の性状、合成収率 (%) およびスペクトルデータは末尾の Notes にまとめた。N-(ジエトキシメチルシリルプロピル)マレイミド **1**, N-(トリエトキシシリルプロピル)マレイミド **2**, 及びフラン付加体 **3**, **4** は文献記載の方法に従って合成した^{4,5)}。

(A) マレイミドシロキサン 5 の合成

フラン付加体 **3** (3.445 g, 10.118 mmol) をテトラヒドロフラン 15 ml に溶かし、1.3 wt% HCl 水溶液 (0.720 g) を滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌させた。溶媒を減圧溜去させた後、残渣を真空乾燥させることにより、シロキサン **5** を得た。

(B) マレイミドシロキサン共重合体 6-8 の合成

フラン付加体 **3** (3.147 g, 9.243 mmol) およびジエトキシジメチルシラン (0.587 g, 3.961 mmol) をテトラヒドロフラン 15 ml に溶かし、1.3 wt% HCl 水溶液 (0.950 g) を滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌させた。溶媒を減圧溜去させた後、残渣を真空乾燥させることにより目的とするシロキサン **6** を定量的に得た。**7** は、**3** (2.679 g, 7.871 mmol), ジエトキシジメチルシラン (1.169 g, 7.871 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.120 g) から得た。**8** は、**3** (0.582 g, 1.710 mmol), ジエトキシジメチルシラン (3.761 g, 15.39 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液

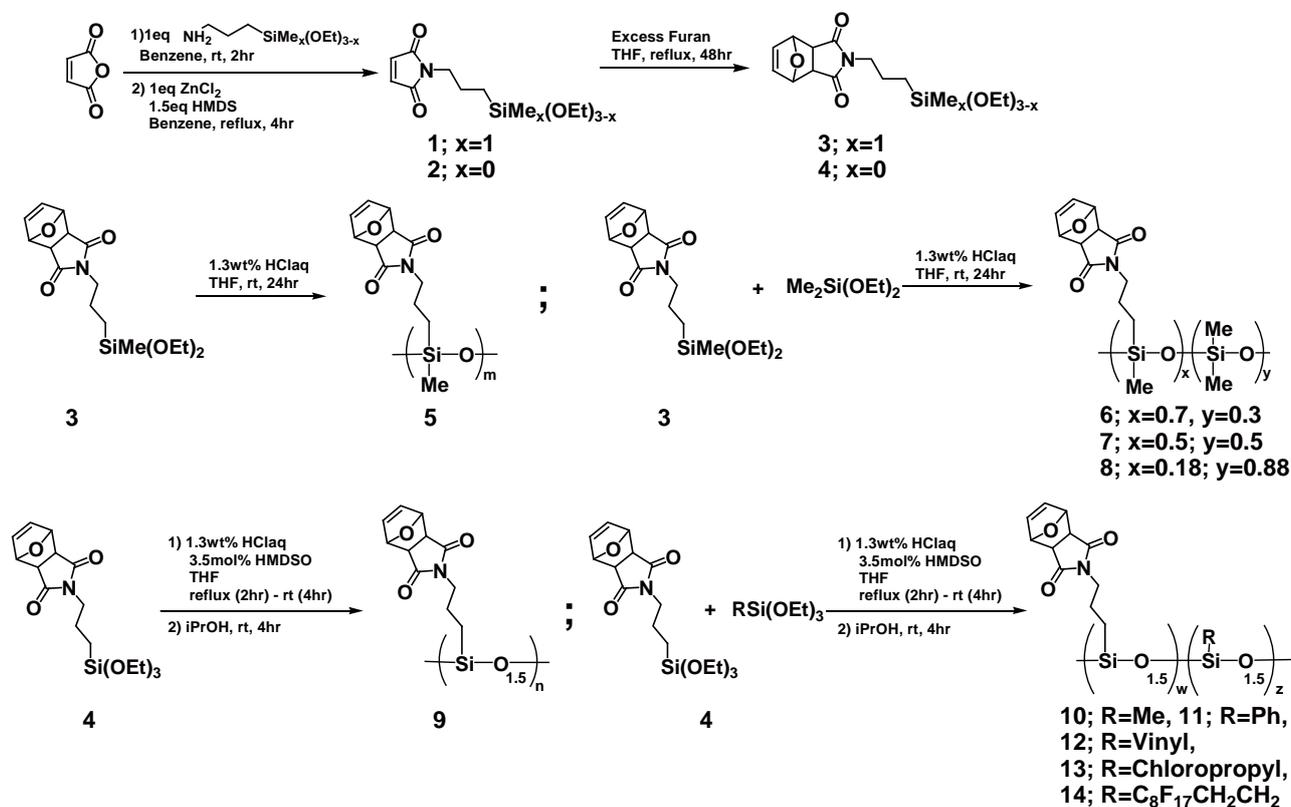


Fig. 1 Preparation of monomers **1-4**; Polymerization of siloxanes **5-8**, and silsesquioxanes **9-14**.

液 (1.220 g) から合成し, 1 : 4.5 の共重合体として得た.

(C) マレイミドシルセスキオキサン **9** の合成

フラン付加体 **4** (2.878 g, 7.542 mmol) をテトラヒドロフラン 15 ml に溶かし, 1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO, 44 mg, 0.271 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 1 ml を加え, 1.3 wt% HCl 水溶液 (0.815 g) を滴下した. 滴下後 2 時間加熱還流させ, 室温で 2 時間攪拌した. 更にイソプロパノール 10 ml を加え, 4 時間室温で攪拌した. 溶媒を減圧溜去した後, 真空乾燥させることによりシルセスキオキサン **9** を得た.

(D) マレイミドシルセスキオキサン共縮合体 **10-14** の合成

フラン付加体 **4** (1.950 g, 5.277 mmol) およびメチルトリエトキシシラン (0.941 g, 5.277 mmol) をテトラヒドロフラン 20 ml に溶かし, HMDSO (61 mg, 0.376 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 1 ml を添加した. 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.142 g) を滴下した後, 2 時間加熱還流させ, 室温で 2 時間攪拌させた. 更にイソプロパノール 10 ml を加えて 4 時間室温で攪拌させた. 溶媒を減圧溜去した後, 真空乾燥させることにより目的とするシルセスキオキサン共縮合体 **10** を得た. **11** は, **4** (1.886 g, 5.104 mmol), フェニルトリエトキシシラン (1.227 g, 5.104 mmol), HMDSO (59 mg, 0.364 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.104 g) から得た. **12** は, **4** (1.779 g, 4.814 mmol), ビニルトリエトキシシラン (0.916 g, 4.814 mmol), HMDSO (56 mg, 0.343 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.041 g) から得た. **13** は, **4** (3.027 g, 8.192 mmol), 3-クロロプロピルトリエトキシシラン (1.973 g, 8.192 mmol), HMDSO (95 mg, 0.585 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.771 g) から得た. **14** は, **4** (1.779 g, 4.814 mmol), ヘプタデシルフルオロデシルトリエトキシシラン (2.944 g, 4.814 mmol), HMDSO (56 mg, 0.343 mmol), 1.3 wt% HCl 水溶液 (1.041 g) から得た.

(4) 脱保護反応によるシロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **19-24** の調製

サンプル管にシロキサン **5** (0.625 g) を入れ, 160 °C の乾燥オープン中で 4 時間加熱させることにより, **15** を収率 85 % で得た (15 % の出発原料 **5** が残存した).

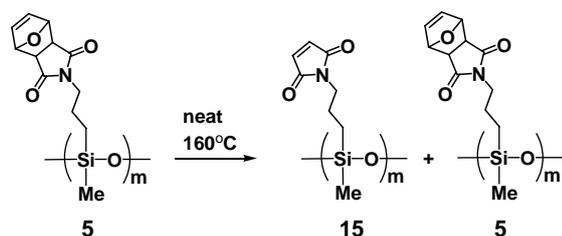


Fig. 2 Deprotection reaction of **5**.

Table 1 Reaction conditions of deprotection reaction.

Reactant	Product	Reaction Time (hr)	Ratio ^{a)} (Product : Reactant)
5	15	4	85:15
6	16	2	99 : <1
7	17	2	98 : 2
8	18	2	99 : <1
9	19	4	98 : 2
10	20	4	98 : 2
11	21	4	92 : 2
12	22	4	98 : 2
13	23	4	89 : 11
14	24	4	99 : <1

a) Ratio was determined by integral ratio of ¹HNMR.

なお, 反応の進行は ¹HNMR によって追跡し, 収率は ¹HNMR の積分比から求めた. **16-24** は同様に, それぞれ対応する **6-14** から調製した. Fig. 2 に, **5** から **15** を得る反応を示す.

3. 結果および考察

(1) フラン保護基の脱保護反応

マレイミド基を保護したフランは加熱により容易に脱離することが知られている⁶⁾. 脱保護させるために, 化合物 **5-14** を無溶媒, 160 °C で加熱したところ, それぞれ 85 ~ 99 % の収率でフランが脱離した. 反応条件および収率を Table 1 に示す. **5** と **11** に関しては, 収率の向上を目的として, 160 °C で長時間 (10 hr) 加熱を続けたが, 収率は向上せず熱により硬化し不溶化した. また, 生成物と残存した反応物の分離が困難であったため, 以下 (2) ~ (4) 節での考察に関しては混合物のまま行った. 例えば, **15** は, **15** が 85 %, **5** が 15 % の混合物を, 同様に, **19** は, **19** が 98 %, **9** が 2 % の混合物を意味する.

(2) マレイミドシロキサン, シルセスキオキサンの光反応性

塩化メチレン中, 紫外-可視スペクトルを測定したところ, シロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **16-24** はいずれもマレイミド基に由来する吸収が 300 nm 付近に観察された.

そこで **15** の 5 wt% THF 溶液を KRS 板に塗布し 70 °C で 10 分間乾燥後, 紫外光 (280 nm<) を 10 分間照射した. 光照射前は粘稠性のある液体であったが, 光照射により固化した. **15** の光照射前後の IR スペクトルを比較したところ (Fig. 3), 3100 cm⁻¹ にあるマレイ

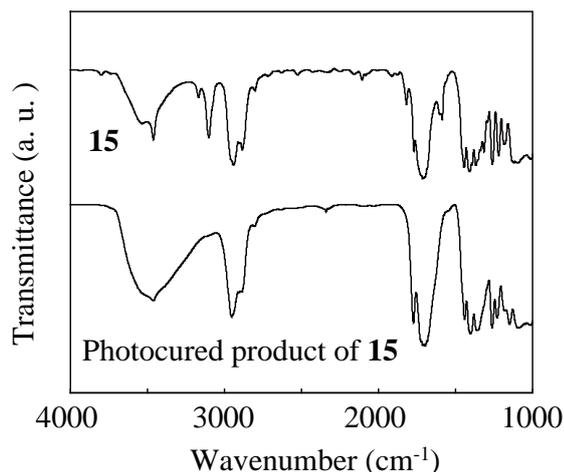


Fig. 3 IR Spectra of **15** and photocured product of **15**.

ミド基の不飽和炭素-水素結合に由来する吸収が消失し、さらにマレイミド基のカルボニル吸収が 1694 cm^{-1} から不飽和結合の消失により 1714 cm^{-1} へと高波数側にシフトした。これは、Fig. 4 に示すように紫外光照射により励起状態を経て、1,4-ビラジカルを形成し、架橋や重合が生じていることを示している⁷⁻¹³。さらに、紫外光照射後、 3500 cm^{-1} 付近に大きな吸収が観察され、水酸基が生じていることが示唆された。

(3) 光硬化物の耐薬品性

ガラス上にシロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **19-24** の $10\text{ wt}\%$ THF 溶液を塗布、乾燥後、紫外光照射により、いずれもマレイミド基の光反応が進行し硬化した。ガラス上の光硬化物の耐薬品性（トルエン CH_2Cl_2 、アセトン、THF、DMF）を検討したところ、共重合体 **16-18** の光硬化物は、ほとんどの溶媒に対して溶解したが、**15** は **5** が 15% 残存しているにもかかわらず、全ての溶媒に対して溶解しなかった。シルセ

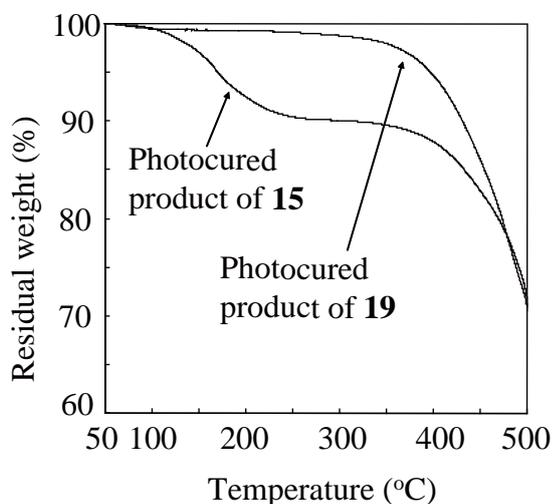


Fig. 5 Thermo gravimetry curve of photocured product of **15** and **19** at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ in air.

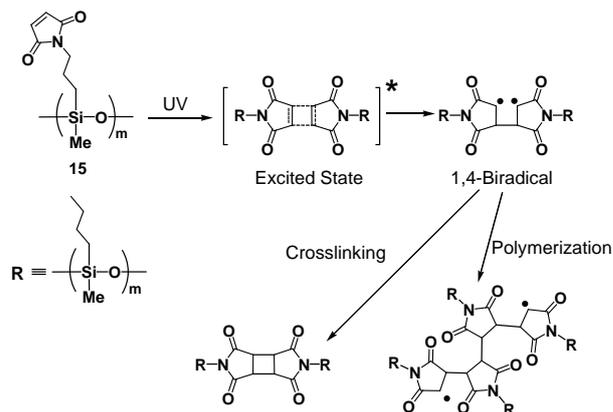


Fig. 4 Mechanism of photochemical reaction of **15**.

スキオキサン **19-24** の光硬化物も同様に上記有機溶媒に不溶であり、優れた耐薬品性を示すことが明らかとなった。

(4) 光硬化物の熱的性質

シロキサン **15-18** およびシルセスキオキサン **19-24** の $30\text{ wt}\%$ THF 溶液をそれぞれテフロン板上に塗布、乾燥後、紫外光照射により硬化させた。それぞれの光硬化物に対して、空气中熱重量分析を行った。Fig. 5 に **15** および **19** の光硬化物の熱重量分析の結果を示す。脱保護反応において 15% 保護基が残存した **15** は $100\text{ }^\circ\text{C}$ から $200\text{ }^\circ\text{C}$ にかけてフランの脱離に伴う重量減少が観察された。同様に、保護基が残存した **21**, **23** もフランの脱離に伴う重量減少が観察された。一方、残存した保護基が 2% であった **19** の光硬化物の熱重量分析から $300\text{ }^\circ\text{C}$ 付近までの重量減少はほとんどなく 2% 以下であることがわかった。同様に、ほぼ定量的にフランが脱離した **16-18** および **20**, **22**, **24** も $300\text{ }^\circ\text{C}$ 付近までの重量減少はほとんどなく安定であることが認められた。なお、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ を越えると発熱反応により、急速に重量減少が生じた。

4. まとめ

フランで保護されたマレイミド基を有するシロキサン及びシルセスキオキサンを加水分解縮合により合成後、無溶媒 $160\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱することにより容易にフランが脱離し、目的とする化合物を良好な収率で得た。さらに、ガラス上に製膜したマレイミド基をもつシロキサンおよびシルセスキオキサンに紫外光を照射することにより光重合開始剤なしで容易に光硬化し、特にシロキサン **15** およびシルセスキオキサン誘導体 **16-24** の光硬化物は有機溶媒には不溶で、優れた耐薬品性を示した。また、ほぼ定量的にフランが脱離した光硬化

物は熱重量分析から、300 °C までの耐熱性を有することが明らかになった。

参考文献

- 1) 信越化学工業株式会社：特開平 10-182975.
- 2) ジーイー東芝シリコン株式会社：特開 2005-162974.
- 3) 岡崎栄一：東亜合成グループ研究年報，**9** (2006) p.13.
- 4) P. R. Reddy, S. Kondo, T. Toru and Y. Ueno: *J. Org. Chem.*, **62** (1997) p.2652.
- 5) R. M. Shaltout and D. A. Loy: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80** (1999) p.195.
- 6) R. Gheneim, C. P. Berumen and A. Gandini: *Macromolecules.*, **35** (2002) p.7246.
- 7) J. Put and F. C. De Schryver: *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) p.137.
- 8) F. C. De Schryver, N. Boens and G. Smets: *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) p.2652.
- 9) F. C. De Schryver, W. J. Feast and G. Smets: *J. Polymer. Sci. A-1.*, **8** (1970) p.1687.
- 10) F. C. De Schryver, N. Boens and G. Smets: *J. Polymer. Sci. A-1.*, **10** (1972) p.1939.
- 11) C. E. Hoyle, S. C. Clark, K. Viswanathan and S. Jonsson: *Photo-chem. Photobio. Sci.*, **2** (2003) p.1074.
- 12) K. Viswanathan, S. C. Clark, C. W. Miller, C. E. Hoyle and S. Jonsson and L. Shao: *Polym. Prep.*, **39** (2) (1988) p.644.
- 13) J. Sonntag, D. Beckert, W. Knolle and R. Mehnert: *J. Radiat. Phys. Chem.*, **29** (1988) p.8.

Notes

合成した化合物 1-24 の収率およびスペクトルデータを以下に記す。

- 1) 無色透明液体。収率：73 %。¹HNMR(C₆D₆) δ 0.06(s, 3H), 0.54(t, 2H), 1.15(t, 6H), 1.68–1.75(m, 2H), 3.37(t, 2H), 3.61(q, 4H), 5.69(s, 2H) ppm. IR(neat): 3464, 3099, 2973, 2930, 2882, 1709, 1408, 1107, 1078, 953, 827 cm⁻¹.
- 2) 無色透明液体。収率：80%。¹HNMR(C₆D₆) δ 0.62(t, 2H), 1.14(t, 9H), 1.81–1.87(m, 2H), 3.39(t, 2H), 3.75(q, 6H), 5.67(s, 2H) ppm. IR(neat): 3465, 3099, 2975, 2929, 2888, 1771, 1708, 1407, 1104, 960, 829 cm⁻¹.
- 3) 淡黄色透明液体。収率：45%。¹HNMR(C₆D₆) δ 0.08(s, 3H), 0.62(t, 2H), 1.12(t, 6H), 1.80–1.86(m, 2H), 2.01(s, 2H), 3.50(t, 2H), 3.63(q, 4H), 4.89(s, 2H), 5.52(s, 2H) ppm. IR(neat): 3457, 3086, 2974, 2928, 2881, 1772, 1699, 1400, 1152, 1105, 1077, 956, 878 cm⁻¹.
- 4) 淡黄色透明液体。収率：85 %。¹HNMR(C₆D₆) δ 0.71(t, 2H), 1.15(t, 9H), 2.01(s, 2H), 3.52(t, 2H), 3.77(q, 6H), 4.88(s, 2H), 5.53(s, 2H) ppm. IR(neat): 3452, 2974, 2928, 2886, 1770, 1698, 1399, 1152, 1107, 1078, 956, 875 cm⁻¹.
- 5) 淡黄色粘稠性固体。収率：98 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.01–0.08, 0.42–0.49, 1.40–1.51, 2.81, 3.41, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3457, 3086, 2974, 1772, 1699, 1400, 1105, 1077, 956, 878, 803 cm⁻¹.
- 6) 淡黄色粘稠性液体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.02–0.11, 0.43, 1.53, 2.81, 3.41, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3457, 3089, 2958, 1771, 1694, 1403, 1260, 1094, 1015, 800 cm⁻¹.
- 7) 淡黄色液体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.02, 0.42, 1.53, 2.81, 3.41, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3457, 3089, 2961, 1771, 1694, 1436, 1402, 1361, 1260, 1047 cm⁻¹.
- 8) 淡黄色液体。収率：97 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.04–0.07,

- 043–0.48, 1.56, 2.81, 3.42–3.43, 5.24, 6.48 ppm. IR(KBr): 3461, 3086, 2962, 1773, 1705, 1400, 1261, 1095, 803 cm⁻¹.
- 9) 淡黄色粘稠性固体。収率：96 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.07, 0.55, 1.14, 1.60, 2.82, 3.44, 4.14, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3461, 3086, 2962, 1773, 1705, 1400, 1261, 1095, 803 cm⁻¹.
- 10) 淡黄色粘稠性固体。収率：96 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.08, 0.57, 1.15, 1.64, 2.82, 3.44, 4.16, 5.23, 6.48 ppm. IR(KBr): 3453, 3087, 2972, 1771, 1694, 1404, 1271, 1097 cm⁻¹.
- 11) 白色固体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.05, 0.57, 1.41, 1.64, 2.79, 3.43, 5.20, 6.47, 7.35, 7.61 ppm. IR(KBr): 3453, 3074, 3051, 3011, 2947, 1771, 1698, 1404, 1134, 878 cm⁻¹.
- 12) 淡黄色粘稠性固体。収率：98 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.08, 0.58, 1.18, 1.64, 2.82, 3.44, 4.03, 5.22, 5.91–6.02, 6.48 ppm. IR(KBr): 3453, 3061, 3013, 2974, 2951, 1771, 1694, 1407, 1366, 1096, 878 cm⁻¹.
- 13) 淡黄色液体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.10, 0.60, 0.75, 1.19, 1.69, 1.83, 2.83, 3.51, 3.72–3.80, 4.18, 6.68 ppm. IR(KBr): 3453, 3093, 2941, 2890, 1772, 1697, 1405, 1117, 877 cm⁻¹.
- 14) 白色固体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.08, 0.59, 0.86, 1.15, 1.62, 2.10, 3.47, 4.17, 6.66 ppm. IR(KBr): 3462, 3104, 2946, 1819, 1772, 1713, 1444, 1147 cm⁻¹.
- 15) 淡黄色粘稠性液体。収率：85 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.03–0.09, 0.44–0.50, 1.59, 3.46, 6.67 ppm. IR(KBr): 3461, 3101, 2940, 2883, 1770, 1705, 1443, 1409, 1097, 1010, 829 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 300 nm (ε = 525).
- 16) 淡黄色液体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.04, 0.44, 1.57, 3.47, 6.66 ppm. IR(KBr): 3352, 3462, 3101, 2959, 1770, 1704, 1408, 1261, 1077, 1018, 827 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 300 nm (ε = 374).
- 17) 淡黄色液体。収率：98 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.03, 0.43, 1.54, 3.45, 6.66 ppm. IR(KBr): 3463, 3101, 2961, 1771, 1705, 1408, 1261, 1083, 1023, 804 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 300 nm (ε = 310).
- 18) 淡黄色液体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.05, 0.45–0.48, 1.54–1.58, 3.44–3.49, 6.66 ppm. IR(KBr): 3467, 3102, 2963, 1771, 1713, 1048, 1261, 1067, 804 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 300 nm (ε = 156).
- 19) 淡黄色粘稠性固体。収率：98 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.06, 0.56, 1.13, 1.61, 3.47, 4.14, 6.66 ppm. IR(KBr): 3458, 3098, 2943, 2890, 1770, 1703, 1408, 1091, 1057, 830 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 300 nm (ε = 587).
- 20) 淡黄色粘稠性液体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.08, 0.56, 1.16, 1.61, 3.47, 4.18, 6.67 ppm. IR(KBr): 3461, 3102, 2971, 2939, 2890, 1771, 1705, 1409, 1119, 829 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 300 nm (ε = 352).
- 21) 淡黄色固体。収率：92 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.06, 0.65, 1.60, 3.48, 6.63, 7.35, 7.61 ppm. IR(KBr): 3459, 3093, 3071, 2944, 1770, 1704, 1408, 1134, 1091, 828 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 264 nm (ε = 545), 300 nm (ε = 378).
- 22) 淡黄色粘稠性液体。収率：98 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.07, 0.57, 1.14, 1.60, 3.47, 4.21, 5.89–6.00, 6.66 ppm. IR(KBr): 3461, 3102, 3060, 2955, 2890, 1771, 1704, 1601, 1118 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 299 nm (ε = 525).
- 23) 淡黄色粘稠性液体。収率：89 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.09, 0.60, 0.75, 1.19, 1.69, 1.83, 3.51, 3.72–3.80, 4.18, 6.68 ppm. IR(KBr): 3458, 3102, 2941, 1770, 1702, 1409, 1116, 1072, 1022, 828 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 300 nm (ε = 320).
- 24) 淡黄色粘稠性液体。収率：99 %。¹HNMR(CDCl₃) δ 0.08, 0.59, 0.86, 1.15, 1.62, 2.10, 3.47, 4.17, 6.66 ppm. IR(KBr): 3462, 3104, 2946, 1819, 1772, 1713, 1444, 1147 cm⁻¹. λ_{max}(CH₂Cl₂): 296 nm (ε = 340).