

ジアルキンと反応系中で生成するジアジドを活用した

ポリトリアゾールの合成

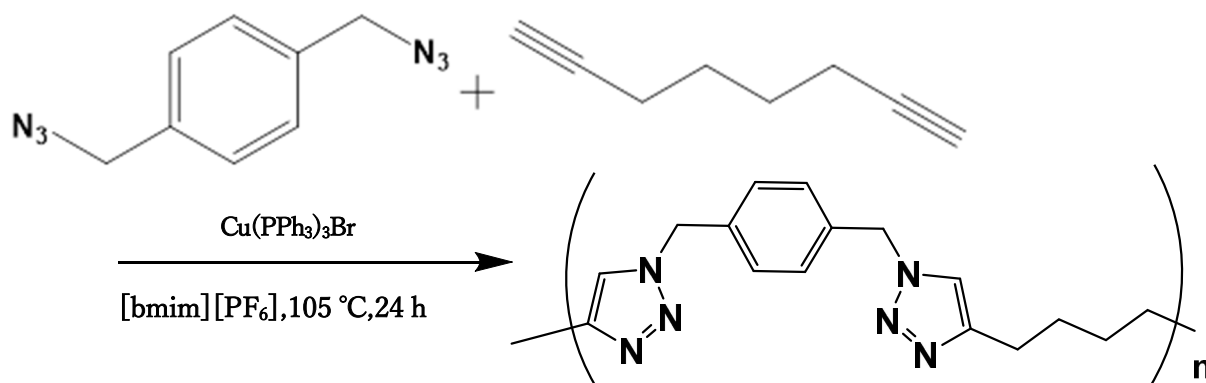
群馬大院理工 ○齋藤克和、山延健、米山賢

要旨

当研究室では、クリック反応の一種であるアジドアルキン環化付加反応を高分子合成に活用し、ポリトリアゾールを位置選択的に合成することに成功している。その際のモノマーとして安定性の乏しいジアジドが用いられていた。本研究では、ジアジドを用いずにより簡便で安全なポリトリアゾールの新規合成方法の条件検討を行った。その結果、1,7-オクタジインとキシレンジブロミドをそれぞれ 3 mmol に、アジ化ナトリウムを 12 mmol、触媒としてヨウ化銅(I)を 5 mol % 用いて DMF 中 100 °C で反応させることで固有粘度 0.19 dL/g のポリ(1,4-トリアゾール)が収率 77 % で得ることが分かった。

1. 緒言

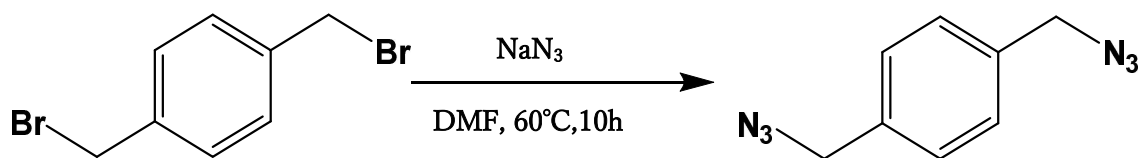
トリアゾールの合成方法として Huisgen 環化付加反応が知られているが、この反応では、1,4-トリアゾールと 1,5 トリアゾールの二種類の構造異性体が生成してしまい、反応選択性がない。近年、この反応に銅(I)触媒を用いることにより、1,4-二置換体トリアゾールのみを合成出来ることが報告され、この反応は代表的なクリック反応と呼ばれている。当研究室では、このクリック反応の高分子合成への応用を検討し、ポリ(1,4-トリアゾール)の合成に成功している (Scheme 1¹⁾)。



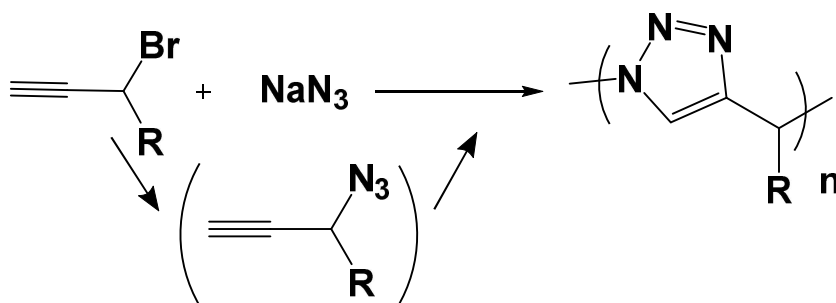
Scheme 1. Synthesis of poly(1,4-triazoles)

しかし、この重合においてモノマーとして用いているジアジドは、相当するジブロモ化合物をアジ化ナトリウムと反応させて事前に合成しておく必要があり手間が掛かる (Scheme 2²⁾)。また、ジアジド化合物の安定性は低く、さらに爆発性を有しているため保存方法などに注意する必要がある。このようなジアジド化合物モノマーの特性を考慮すると、このモノマーを用いたポリトリア

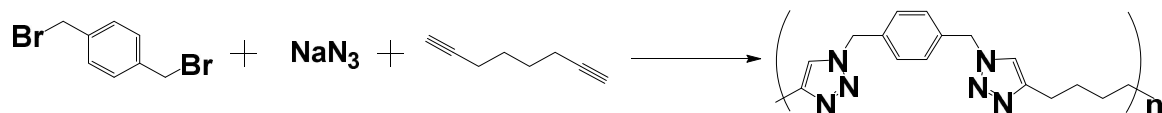
ゾールの合成は色々と制限を受ける可能性がある。近年、式3のようなポリ(1,4-トリアゾール)の合成経路が報告された³⁾。この合成方法では、アジド化合物をモノマーとして使用せず、代わりにブロミド化合物とアジ化ナトリウムを使用することでアジドが系中で生成し、これがアルキン基と反応することでポリトリアゾールが生成する。この合成方法が十分二置換モノマーでも適応可能だと考えられるため、本研究では、モノマーとしてジブロミド化合物、アジ化ナトリウム、ジアルキンをを用いるポリ(1,4-トリアゾール)のより安全で簡便な新規合成方法の最適条件の検討を行った(Scheme 4)。



Scheme 2. Synthesis of 1,4-xylenediazide



Scheme 3. Synthesis of polytriazoles⁴⁾



Scheme 4. New synthetic path for polytriazoles

2. 実験

1,4-キシレンジブロミド(3 mmol)、1,7-オクタジイン(3 mmol)、アジ化ナトリウム(12 mmol)、硫酸銅五水和物(0.1 mmol)、アスコルビン酸ナトリウム(3.5 mmol)を秤量し、DMF(12 ml)を加えて、窒素下 100°Cで 24 h 攪

拌した。その後反応溶液を水に投入し、析出したポリマーを濾過した後に熱 MeOH で洗浄し、減圧乾燥をすることで目的の生成物を 0.23 g で得た。固有粘度：0.07 dL/g

Table 1. synthesis of polytriazoles at various temperature^{a)}

Reaction temp. (°C)	Yield(%)	Viscosity(dL/g)
60	0	0
80	14	0.07
90	24	0.06
100	63	0.04
120	20	0.03
140	0	0

3. 結果と考察

モノマーとして 1,4-キシレンジ

a) α, α' -dibromo-p-xylene (3 mmol), 1,7-octadiyne(3 mmol), NaN₃ (12 mmol), CuSO₄ · 5H₂O (0.1 mmol), sodium L-ascorbate (3.5 mmol), DMF (12 mL) under N₂. b) measured at a concentration of 0.5 g/dL in H₂SO₄ at 30 °C.

ブロミド(3 mmol)、1,7-オクタジイン(3 mmol)、アジ化ナトリウム(12 mmol)を、そして、触媒として硫酸銅五水和物(0.1 mmol)、アスコルビン酸ナトリウム(3.5 mmol)を用いて、60 °C～140 °Cの範囲でポリ(1,4-トリアゾール)の合成を検討した。その結果を Table 1 に示す。反応温度を 60 °Cから上昇させると、収率と分子量の目安となる固有粘度の両方の値が増加し、100°Cで最も高い収率(63 %)と、80 °Cで最も高い固有粘度(0.07 dL/g)

となった。さらに温度を上げると徐々に収率と固有粘度が低下していった。以上の結果より、反応温度を上げることで重合速度が上昇し収率が高くなるが、

100 °C以上の温度では、用いたモノマー分解してしまい収率が低下したと考えられる。しかしながら、いずれの温度でも、得られるポリマーの固有粘度は低く、重合反応が十分に進行していないと考えられる。これは、活性な銅触媒の量が不足していると推測した。そこで反応温度を 100 °Cとして銅触媒の量について検討を行った (Table 2)。まず、アスコルビン酸ナトリウムの量を一定にして、硫酸銅五水和物の量を 5mol %～60 mol %と変化させて重合を行った。得られたポリマーの固有粘度は、いずれの量でも低かった (0.02～0.06 dL/g)。これは、活性な銅触媒を再生させる還元剤

Table 2. synthesis of polytriazoles with various amount of copper(II) sulfate pentahydrate^{a)}

CuSO ₄ · 5H ₂ O (mol %)	Sodium L- ascorbate (mol %)	Yield (%)	Viscosity (dL/g)
5	10	13	0.03
6.6	10	16	0.06
10	10	32	0.04
13	10	43	0.04
16	10	50	0.07
20	10	42	0.03
30	10	73	0.07
40	10	57	0.06
50	10	102	0.06
60	10	68	0.02
50	20	98	0.03
50	30	70	0.03
50	40	59	0.02

a) α , α' -dibromo-p-xylene (3 mmol), 1,7-octadiyne(3 mmol), NaN₃ (12 mmol), DMF (12 mL) at 100°C under N₂.
b) measured at a concentration of 0.5 g/dL in H₂SO₄ at 30 °C.

Table 3. synthesis of polytriazoles with various amount of copper(I) sulfate pentahydrate^{a)}

	Cu cat. (mol %)	Yield(%)	Viscosity(dL/g)
CuCl	1	0	0
	3	59	0.12
	5	62	0.12
	7	66	0.13
	10	66	0.15
	20	41	0.13
	30	77	0.12
CuBr	1	0	0
	3	33	0.11
	5	38	0.12
	10	66	0.15
	20	41	0.13
	30	77	0.12
CuI	1	77	0.19
	3	85	0.18
	5	77	0.19
	10	85	0.18
	20	57	0.16
	30	98	0.18

a) α , α' -dibromo-p-xylene (3 mmol), 1,7-octadiyne (3 mmol), NaN₃ (12 mmol), DMF (12 mL) at 100°C under N₂.
b) measured at a concentration of 0.5 g/dL in H₂SO₄ at 30 °C.

のスコルビン酸ナトリウムの量が足りないためと考え、硫酸銅五水和物の量を 50 mol %に固定し、アスコルビン酸ナトリウムの量を 10 mol %~40 mol %に変化させて重合を行った。しかし、得られたポリマーの固有粘度は、いずれも低いままであった(0.02~0.03 dL/g)。これは、活性な銅触媒種を生成する初めの過程に問題があると考え、触媒活性のある銅(I)イオンを含む触媒(塩化銅(I)、臭化銅(I)、ヨウ化銅(I))を用いて重合を行った(Table 3)。その結果、硫酸銅五水和物とアスコルビン酸ナトリウムの混合触媒を用いた重合と比べて固有粘度が上昇した(0.12~0.19 dL/g)。その中でも、でヨウ化銅(I)を 5 mol %用いると固有粘度が最大の 0.19 dL/g となった。この際の銅(I)触媒の活性は、ヨウ化銅(I)が一番高く、次に、臭化銅(I)、塩化銅(I)の順であった。この触媒活性の違いは、原子半径の違いが作用していると考えられる。つまり、半径の大きなヨウ素原子では電荷密度が小さく、溶媒中で銅(I)イオンを電離しやすくなり、銅(I)イオン自体が触媒作用を発揮しやすくなったためと考えられる。

最後に、ヨウ化銅(I)を 5 mol %用いて合成したポリマーの構造確認を FT-IR により行った(Figure 1)。その結果、合成したポリマーのスペクトル(緑色)ではトリアゾール環由来(C-N : 1145 cm^{-1})のピークが観測され、重合が進行していることが分かった。それと共に、ジアジド由来のピーク(N_3 : 2100 cm^{-1})が観測されており、反応系中においてジアジドを生成していることも分かった。しかしながら、その強度は大きく、系中に多くのアジド基が残っており、重合がまだ不十分であることが分かる。

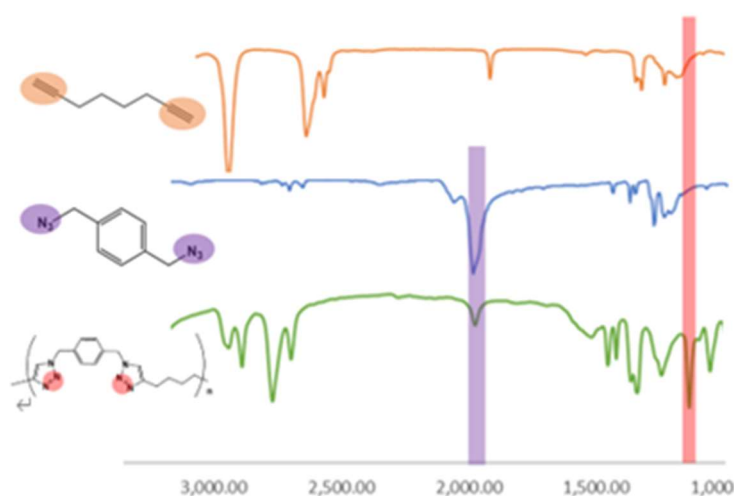


Figure 1. IR spectra of 1,7-octadiyne, α, α' -diazide-p-xylene, and poly(1,4-triazole)

4. 結論

本研究では、これまでのジアジドの代わりにジブロミド化合物とアジ化ナトリウムを用いることで、系中でジアジドを発生させてポリトリアゾールを合成する新規な方法の開発を目指し、1,4-キシレンジブロミド、1,7-オクタジイン、アジ化ナトリウムを用いて反応条件の検討を様々行った。その結果、触媒としてヨウ化銅(I)を 5 mol %用いて 100°Cで重合を行うことで目的の1,4-(ポリトリアゾール) (固有粘度 0.19 dL/g)が収率：63%で得られた。しかし、得られた1,4-(ポリトリアゾール)中には FT-IR 測定よりアジド基が多く残存していた。

5. 参考文献

- 1) Master Thesis, Ayami Miyata (2019)
- 2) C. Lang, et al, Polymer Chemistry, 4, 5456-5462 (2013)
- 3) L. Mancuso, et al., Chem. Eur. J., 20, 17541-17551 (2014)