

新規に合成したビス（ブロモアルキン）モノマーからの Ir 触媒重合による後修飾部位を持つポリマーの合成

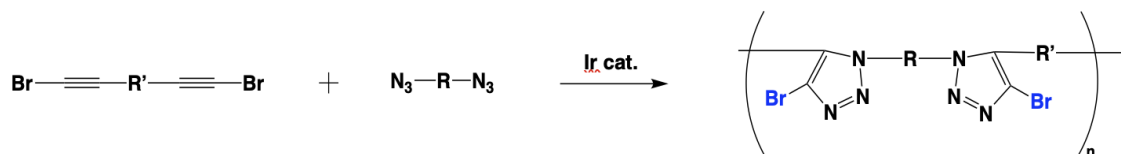
群馬大院理工 ○五嶋丈・山延健・米山賢

【要旨】

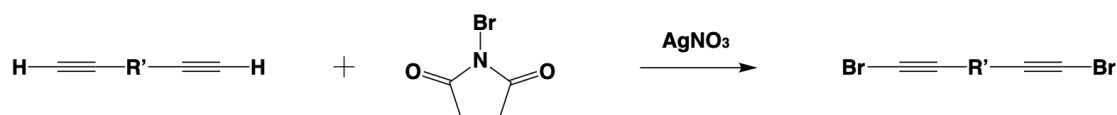
Click 反応を応用した高分子の合成が検討され、ポリトリアゾールの効率的な合成経路が確立されてきている。Click 反応の一つであるアジドアルキン環化付加反応は、Ir 触媒を用いると、ブロモアルキンが反応し、4-ブロモ-1,5-トリアゾールを合成することができる。更に、ビス(ブロモアルキン)モノマーを使用すると、反応可能な臭素を含むポリ(1,5-トリアゾール)を合成できると期待される。本研究では、新規なビス(ブロモアルキン)モノマーを合成し、Ir 触媒重合による臭素を含むポリ(1,5-トリアゾール)の合成への展開を検討した。その結果、新規のモノマー(ビス(ブロモアルキン))を 4-bromophenol と 1,4-dibromobutane から 4 段階での反応で合成できた。このモノマーを用いて 1,4-xylylenediazide と CH_2Cl_2 中、窒素雰囲気下、Ir 触媒に $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ (20 mol %) を用い、室温で 24 h 反応を行うことで、固有粘度 0.07 dL/g の目的のポリ(1,5-トリアゾール)を収率 86 %で得ることができた。

1. 諸言

Click 反応は、シートベルトが「カチッ」と繋がるように 2 つの分子が簡単に強固な結合を作り、目的物のみを高収率で与える反応の総称であり、K. B. Sharpless らは、そのような反応を扱う分野を「クリックケミストリー」と提唱した¹⁾。Click 反応を応用した高分子の合成が検討され、効率的な合成方法が確立されてきている。Click 反応の一つであるアジドアルキン環化付加反応は、銅触媒を用いると 1,4-二置換トリアゾールを^{2,3)}、ルテニウム触媒とイリジウム触媒を用いると 1,5-二置換トリアゾールを合成することができる^{4,5)}。イリジウム触媒を用いた場合には、ブロモアルキンも反応し、4-ブロモ-1,5-トリアゾールを合成することができる⁶⁾。更に、ビス(ブロモアルキン)モノマーを使用すると、反応可能な臭素を含むポリ(1,5-トリアゾール)を合成でき(式 1)、このポリマーは後修飾が可能になると考えられる。この際に必要なビス（ブロモアルキン）モノマーは市販されていない。本研究では、ビス(ブロモアルキン)モノマーを新規に合成し(式 2)、Ir 触媒重合による新規重合法への展開を図った。



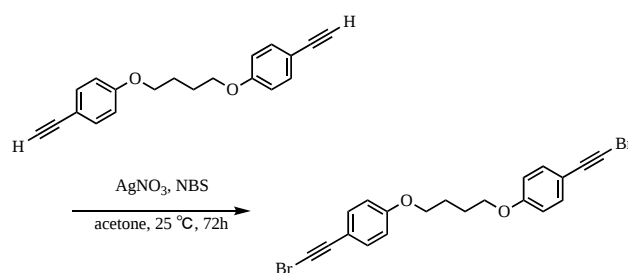
Scheme 1. Ir-catalyzed polymerization from bisbromoalkyne and diazide



Scheme 2. Synthesis of bis(bromoalkene) monomers

2. 実験

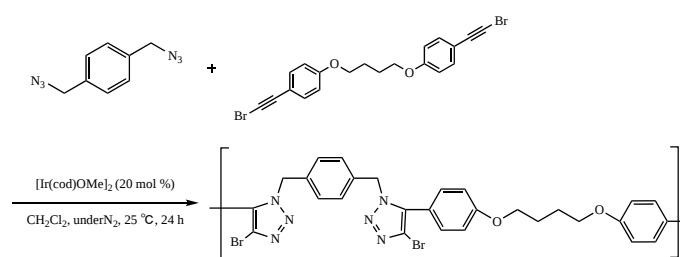
30 mL ナス型フラスコに 4-bromophenol と 1,4-dibromobutane から 3 段階での反応で合成した 1,4-bis(4-ethynylphenoxy)butane 0.0694 g (0.239 mmol)、N-bromosuccinimide (NBS) 0.170 g (0.956 mmol)、



Scheme 3. Synthesis of bis(4-bromoethynylphenoxy)butane

AgNO₃ 0.017 g (0.100 mmol)、acetone 2.1 mL を計り取り、室温で 72 h 撹拌した。溶媒を留去し、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー(アルミナ、展開溶媒: CH₂Cl₂: hexane = 3 : 7、R_f 値 : 0.62)で精製し、黄白色の粉末結晶を得た (収率 : 56 %) (式 3)。

100 mL ナス型フラスコに 1,4-xylylenediazide 0.0671 g (0.353 mmol)、1,4-bis(4-bromoethynylphenoxy)butane 0.158 g (0.353 mmol)、[Ir(cod)OMe]₂ 0.117 g (20 mol %)、CH₂Cl₂ 10 mL を計り取り、窒素雰囲気下、25 °C



Scheme 4. Synthesis of polytriazole prepared from 1,4-xylylenediazide and 1,4-bis(4-bromoethynylphenoxy)butane

で 24 h 撹拌した。反応溶液を MeOH に投入し、析出したポリマーをろ過した後 MeOH で洗浄し、減圧乾燥することで生成物を得た (収率 : 86 %)(式 4)。

3. 結果と考察

新規のモノマー(ビス(ブロモアルキン))の合成は、4-bromophenol と 1,4-dibromo-butane から4段階での反応で検討した。1段階目の反応では、4-bromophenol に塩基である K_2CO_3 を作用させフェノキシドにした後に、1,4-dibromobutane と求核置換反応させることで 1,4-bis(4-bromophenoxy)butane を収率 72 % で合成した。2段階目の反応では、2-methyl-3-butyne-2-ol と 1段階目で合成した 1,4-bis(4-bromophenoxy)butane を bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride 触媒および CuI(I) 触媒を用いた菌頭クロスカップリング反応させることによって、アセチレン結合を有する 1,4-bis[4-(3-methyl-3-hydroxy-1-butyryl)phenoxy]butane を収率 28 % で合成した。3段階目の反応では、2段階目で合成した 1,4-bis[4-(3-methyl-3-hydroxy-1-butyryl)phenoxy]butane でアルキル基の末端保護基となっているアセトンを加水分解によって除去し、1,4-bis(4-acetylene-phenoxy)butane を収率 91 % で合成した。なお、生成物の構造の確認は、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルにより行った。

末端アルキンを臭素化する 4段階目の反応は、N-ブロモスクシンイミドによる通常条件(室温で 24 h)では十分に進行せず、反応時間の検討を行った。その結果、72 h 反応させ、カラムクロマトグラフィーで精製することで目的のビス(ブロモアルキン)が収率 56 % で得られた。

別途合成した 1,4-xylylenediazide 0.671 g (0.353 mmol) と bis(4-bromoethynylphenoxy)-butane 0.158 g (0.353 mmol) に対して CH_2Cl_2 を 10 mL, 38 mL と変えて、窒素雰囲気下、Ir 触媒[Ir(cod)OMe_2] (20 mol %)、室温で 24 h 反応を行った。溶媒量が 38 mL の際は、収率 3 % であったが、溶媒量を 10 mL に減少させたところ、収率は 86 % と高くなった。また、その際の粘度は、溶媒量 10 mL での生成物で 0.07 dL/g を示したが、剛直な構造を持つポリトリアゾールの以前の研究結果(0.04~0.76 dL/g)⁷⁾と比較して、その粘度は低く、分子量が低いオリゴマーの生成に留まっていた。分子量が低い原因として、モノマー同士の衝突頻度が少ないため反応が十分に進行しなかったと推測される。今後、ポリマー合成における更なる条件検討が必要である。

重合の進行を FT-IR 測定により確認し、上記で得られたポリマーの FT-IR スペクトルを図 1 に示す。得られたポリマーでは、原料のアルキン末端の臭素のピーク(1017 cm^{-1})とアジドのピーク(2100 cm^{-1})が消失し、新たにトリアゾールのピーク($1250, 1600\text{ cm}^{-1}$)が観察されたことにより、目的のポリトリアゾールが生成していることが確認された。

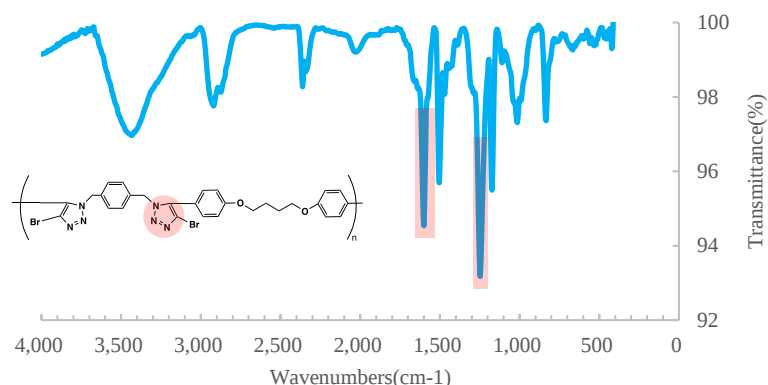


Fig.1. FT-IR spectrum of polytriazole prepared from 1,4-xylylenediazide and 1,4-bis(4-bromoethynylphenoxy)butane in CH_2Cl_2 at 25 °C for 24 h under N_2 with 20 mol% of $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$

4. 結論

Bis(bromoalkyne) モノマーである 1,4-bis(4-bromoethynylphenoxy)butane の合成について、4-bromophenol と 1,4-dibromobutane からの 4 段階合成を検討した。4 段階目の合成では、3 段階目で合成したモノマーの末端アルキンに N-ブロモスクシンイミドを用いて臭素化し、末端に臭素有する 1,4-bis(4-bromoethynylphenoxy)butane を収率 56 % で合成した。得られたジアルキン bis(4-bromoethynylphenoxy)butane を用いてジアジド 1,4-xylylenediazide との重合における重合条件を検討した。その結果、Ir 触媒 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ を 20mol% 用いて、モノマー 0.353 mmol を、 CH_2Cl_2 (10 mL) 中で反応させると、固有粘度 0.07 dl/g の目的のポリトリアゾールが収率 86 % で得られた。

5. 参考文献

- 1) R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.*, 357-396 (1961).
- 2) Vsevolod V. Rostovtsev, Luke G. Green, Valery V. Fokin, and K. Barry Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2596-2599 (2002).
- 3) Christian W. Tornøe, Caspar Christensen, and Morten Meldal, *J. Org. Chem.*, 67, 3057-3064 (2002).
- 4) Li Zhang, Xinguo Chen, Peng Xue, Herman H. Y. Sun, Ian D. Williams, K. Barry Sharpless, Valery V. Fokin, and Guochen Jia, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15998-15999 (2005).
- 5) E. Rasolofonjatovo, S. Theeramunkong, A. Bouriaud, S. Kolodych, M. Chaumontet, and F. Taran, *Org. Lett.*, 15, 4698-4701 (2013).
- 6) E. Rasolofonjatovo, S. Theeramunkong, A. Bouriaud, S. Kolodych, M. Chaumontet, and F. Taran, *Org. Lett.*, 15, 4698-4701 (2013).
- 7) The thesis for the master course of Ayami Miyata (2020).