

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新規合成方法の開発

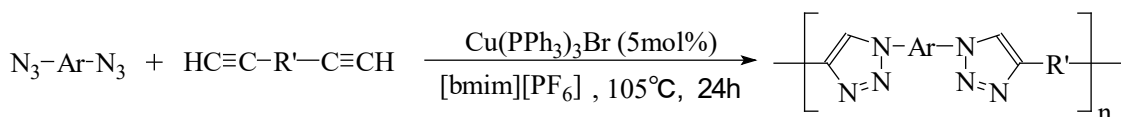
(群馬大院理工) ○齋藤克和, 山延健, 米山賢

【要旨】

Click 反応の段表的な例であるアジド-アルキン環化付加反応を高分子合成に活用することで、ジアジドとジインとから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。しかしながら、その際に用いるジアジドは長期安定性に乏しい。本研究では、ジアジドを用いずに、キシリレンジブロミドとアジ化ナトリウムから系中でジアジドを生成させる簡便で安全なポリトリアゾールの新規合成方法について検討し、キシリレンジブロミドと脂肪族ジアルキン (3 mmol) に対して、アジ化ナトリウムを 12 mmol、ヨウ化銅(I)を 10 mol %用いて DMF 中 100 °Cで反応させることで固有粘度 0.12~0.23 dL/g のポリ(1,4-トリアゾール)が収率 45~90 %で得られることが分かった。

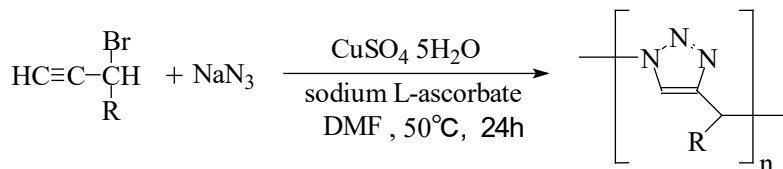
【緒言】

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同時に生成する Huisgen 環化付加反応に対して、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が合成できることが報告され、この反応は代表的な Click 反応となっている。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 1)¹⁾。



Scheme 1. Synthesis of poly(1,4-triazoles) from diazides and dialkynes

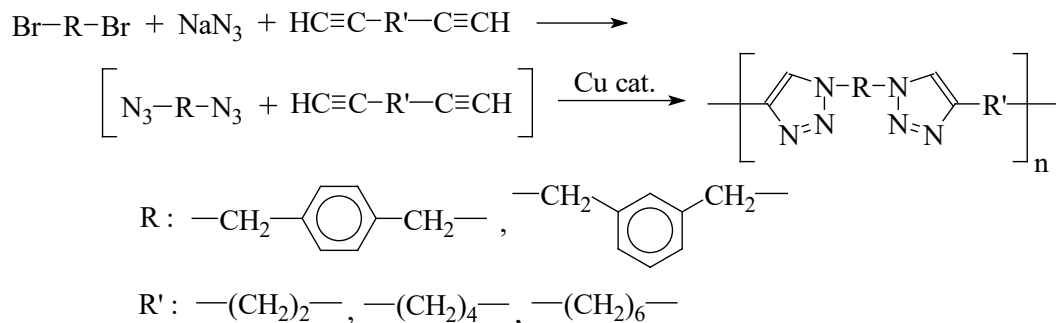
この重合で用いているジアジドは、長期安定性が低く、爆発性を有しているため、その合成や保存に対して注意を要する。そのため、ジアジドをモノマーとして用いるポリトリアゾールの合成は、安全性の考慮や合成されるポリトリアゾール構造の点で制限を受ける可能性がある。ジアジドを用いずに系中でアジドを生成するポリ(1,4-トリアゾール)の合成が近年報告された (Scheme 2)²⁾。



Scheme 2. Synthesis of poly(1,4-triazoles) from bromoalkynes and NaN₃

この合成方法では、ブロモアルキンとアジ化ナトリウムから系中でアジドが生成している。この反応は二官能性モノマー同士の重合に適応することが可能であり、より安全で簡便なポリ(1,4-トリアゾール)の合成方法になることが期待される。

本研究では、ジブロミド、アジ化ナトリウム、脂肪族ジアルキンから銅触媒を用いたポリ(1,4-トリアゾール)の合成について検討を行った(Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of poly(1,4-triazoles) from dibromides, NaN₃, and dialkynes

【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)、ヨウ化銅 (10mol%)を秤量し、DMF(8mL)を加えて、窒素下 100℃で 24 h 撹拌した。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ポリ(1,4-トリアゾール)を得た。収率: 90%、固有粘度: 0.20 dL/g (H₂SO₄)

【結果と考察】

ジブロミドとして 1,4-キシレンジブロミドを、脂肪族アルキンとして 1,7-オクタジインを選択し、ポリ(1,4-トリアゾール)合成の種々の条件について検討を行った。

まず、銅触媒として Click 反応で良く用いられているオクタジイン硫酸銅五水和物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせを用いて、60～140℃で重合を行った。その結果、反応温度を 60℃から上昇させると生成したポリマーの収率が増加し、100℃で最も高い収率(63%)が得られ、さらに温度を上昇させると収率が低下した。一方、分子量の指標となる固有粘度は、80℃で最も高い値(0.07 dL/g)が得られ、反応温度を上昇させると低下した。これは、100℃を超えると、不安定なジアジド化合物の分解反応が進行しているためと考えられる。そのため、収率が一番高かった 100℃を最適温度として、さらに触媒量について検討した (Table 1)。還元剤のアスコルビン酸ナトリウムの量を 5 mol%に固定し、銅触媒である硫酸銅五水和物の量(5～50 mol%)を増やして重合を行った。その結果、硫酸銅五水和物の量(5～50%)を増やすと、収率(13～98%)が増加したが、固有粘度は低いままであった(0.03～0.07 dL/g)。これは、硫酸銅五水和物の銅(II)イオンを銅(I)イオンに還元させる還元剤(アスコルビン酸ナトリウム)の量が足りていないと考え、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 0～40 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(0.03 dL/g)。そのため、この反応系では、硫酸銅五水和物に対してアスコルビン酸ナトリウムを加えても触媒活性のある一価の銅イオンを生成しにくいと考えられる。

Table 1 Synthesis of poly(1,4-triazoles) with $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and sodium L-ascorbate ^{a)}

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mol%)	Sodium L-ascorbate (mol%)	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
5	5	13	0.03
10	//	32	0.04
30	//	73	0.07
50	0	98	0.10
//	5	98	0.06
//	10	91	0.03
//	20	86	0.03
//	40	59	0.03

a) monomers : 3mmol, NaN_3 : 12mmol, DMF : 12mL, 100°C for 24h under N_2 .

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H_2SO_4 at 30°C.

そこで、初めから触媒活性のある一価の銅イオンとして入手が容易な銅(I)触媒(塩化銅(I)、臭化(I)、ヨウ化銅(I))を用いて重合を行った (Table 2)。いずれの銅(I)化合物を触媒として用いた重合でも、硫酸銅五水和物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせを用いた重合と比べて、固有粘度が上昇した。その中でもヨウ化銅(I)を用いると、収率と固有粘度が最大の 85 %と 0.18 dL/g となった。これは、銅触媒(I)と結合している 17 属原子(Cl、Br、I)の電気陰性度が大きく影響しており、電気陰性度の小さいヨウ素原子は静電的な引力が弱く、溶媒中に活性な銅(I)イオンが乖離し易く、反応を効率的に進めたと考えられる。

Table 2 Synthesis of poly(1,4-triazoles) with Cu(I) catalysts ^{a)}

Cu(I) catalysts	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
CuCl	38	0.12
CuBr	65	0.15
CuI	85	0.18

a) monomers : 3mmol, NaN_3 : 12mmol, DMF : 12mL, Cu cat. : 5mol%, 100°C for 24h under N_2 .

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H_2SO_4 at 30°C.

次に溶媒の検討を行った結果、DMF、DMAc、DMSO を用いた場合、高収率(85~86%)かつ高い固有粘度(0.15~0.18 dl/g)でポリ(1,4-トリアゾール)が得られた。その中でもDMF を用いた際に一番高い収率(86 %)且つ一番高い固有粘度(0.20dl/g)で目的のポリマーが得られた。さらに、ポリトリアゾール合成の先行研究ではトルエン及びキシレンを使用して重合を行っていたので、トルエンとキシレンを用いて重合を行った。その結果、トルエンを用いた際、収率 8 %と非常に低い値となり、キシレン使用した重合でも収率

は低いままであった。トルエンやキシレンの様な無極性溶媒を使用した際に収率が低くなったのは、反応系中で起こるブロモ基からアジド基への置換反応が、toluene や xylene 中で起きにくいためと考えられる。以上の結果より、収率と固有粘度の両方の値の高さを考慮し、DMSO を最適溶媒とした。

Table 3 Synthesis of poly(1,4-triazoles) in various solvents ^{a)}

Solvents	Yield (%)	η inh (dL/g) ^{b)}
DMF	86	0.18
DMAc	86	0.15
NMP	72	0.09
DMSO	85	0.19
Toluene	8	—
Xylene	21	0.15

a) monomers : 3mmol, NaN₃ : 12mmol, solvents : 12mL, CuI : 10mol%, 100°C for 24h under N₂.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

以上の結果より、反応温度が 100°C、銅触媒として:CuI を 10 mol %、溶媒として DMSO が最適条件であった。

この最適条件を用いて、2 種類のジプロミドと 3 種類の脂肪族ジアルキンとからポリ(1,4-トリアゾール)の合成を行った (Table 4)。その結果、粘度 0.11~0.23 dL/g のポリ(1,4-トリアゾール)を 45~90%で得られることが分かった。

Table 4 Synthesis of various poly(1,4-triazoles) ^{a)}

Dibromides \ Dialkynes	—(CH ₂) ₂ —	—(CH ₂) ₄ —	—(CH ₂) ₆ —
—CH ₂ —  —CH ₂ —	81%, 0.11dL/g	85%, 0.19dL/g	90%, 0.20dL/g
—CH ₂ —  —CH ₂ —	64%, 0.16dL/g	45%, 0.12dL/g	64%, 0.23dL/g

a) monomers : 3mmol, NaN₃ : 12mmol, DMF : 8mL, CuI : 10mol%, 100°C for 24h under N₂. Viscosities were measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

【結論】

本研究では、これまでのジアジドの代わりにジプ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、それが脂肪族ジアルキンと反応する事でポリトリアゾールを生成する新規な合成方法を開発することができた。

【参考文献】

- [1] The thesis for the master course of Ayami Miyata, Gunma Univ. (2020).
- [2] A. Hashizume, T. Nakamura, and T. Sato, *Polymer*, **54**, 3448 (2013).