

ビス(ブロモアルキン)とジアジドからの Ir 触媒を用いた ポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)の合成

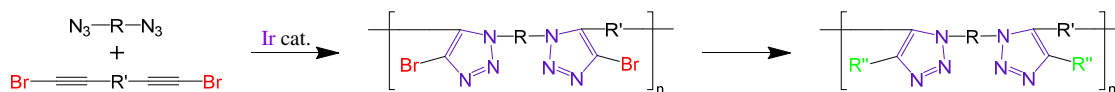
群馬大院理工 ○吉田健人・米山賢

【要旨】

Click 反応の一つであるアジドアルキン環化付加反応では、Ir 触媒を用いると、ブロモアルキンとアジドが反応し、4-ブロモ-1,5-トリアゾールを合成することができる。そのため、ビス(ブロモアルキン)を用いると、反応可能な臭素を含むポリ(4-ブロモ-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、ビス(ブロモアルキン)を1段階の簡便な方法で1,7-オクタジインから合成し、得られたビス(ブロモアルキン)とジアジドを用いて Ir 触媒によるポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)の合成について検討した。その結果、1段階の反応で収率良く得られたビス(ブロモアルキン)とジアジドを1,4-ジオキサン中、窒素雰囲気下、Ir 触媒に $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ を用い、65 °C、24 時間で反応を行うことで、粘度 0.27 dL/g の目的のポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)を収率 98%で得ることができる事が分かった。

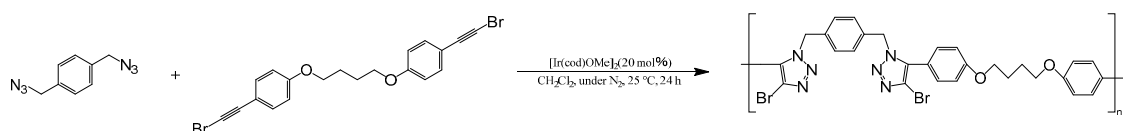
1. 諸言

クリック反応は、特定の分子が穏やかな条件で反応して、高収率で目的の生成物が得られる反応の総称である。その1つにアジドアルキン環化付加反応があり、1,2,3-トリアゾールを容易に合成できる。その際に、Ir 触媒を用いると、反応速度が加速して、1,5-二置換トリアゾールを選択的に得ることができる。さらに、出発物質として臭素を末端に有するアルキンも用いることで、4-ブロモ-1,5-トリアゾールを合成することができ、さらに、その臭素は様々な官能基に変換できる¹⁾。この一連の反応をポリマー合成に応用することで、機能性ポリマーへの展開が期待できる(Scheme 1)。



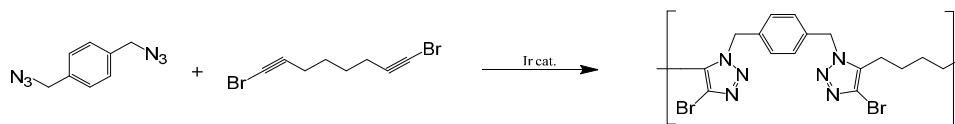
Scheme 1. Synthesis of poly(4-bromo-1,5-triazole) from diazides and bis(bromoalkyne)s using Ir catalyst and their conversion to functionalized polymers

先行研究では、4段階反応で合成したビス(ブロモアルキン)と芳香族ジアジドからの Ir 触媒によるポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)の合成が検討された²⁾(Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of poly(4-bromo-1,5-triazole)

しかし、得られたポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)はその分子量が小さく、重合が十分に進行していなかった。また、用いたビス(ブロモアルキン)は、合成および精製の手順が多く、収率が非常に低いという問題があった。そこで、本研究では、ビス(ブロモアルキン)を1段階の簡便な方法で合成し³⁾、得られたビス(ブロモアルキン)と芳香族ジアジドを用いるポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)の合成について検討した(Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of poly(4-bromo-1,5-triazole) from 1,4-xylylenediazide and 1,8-dibromo-1,7-octadiyne

2. 実験

モノマー合成

1,7-オクタジイン(10 mmol)、*N*-ブロモスクシンイミド(12 mmol)、硝酸銀(10 mol%)、アセトン(30 mL)を窒素雰囲気・遮光下室温で12時間撹拌した。反応後、反応溶液から溶媒を留去して得られた生成物をカラムクロマトグラフィー(アルミナ、展開溶媒：ヘキサン)により精製した。収率：82%。¹H NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 2.26 (m, 2H, Br-C≡C-CH₂-CH₂-), 1.64 (m, 2H, Br-C≡C-CH₂-CH₂-) ppm

ポリマー合成

1,4-キシリレンジアジド(0.535 mmol)、1,8-ジブロモ-1,7-オクタジイン(0.353 mmol)、[Ir(cod)OMe]₂(20 mol%)、1,4-ジオキサン(10 mL)を30 mL ナスフラスコに秤量し、窒素雰囲気下で65 °C、24時間重合した。反応後に懸濁した溶液をメタノールに投入し、沈殿物をろ過した。ろ過物を熱メタノールで洗浄し、減圧乾燥することで目的の生成物を得た。収率：98%、粘度：0.27 dL/g。なお、粘度の測定は硫酸を溶媒として、濃度0.5 g/dL、温度30 °Cで行った。

3. 結果と考察

ビス(ブロモアルキン)モノマーとして用いる1,8-ジブロモ-1,7-オクタジインは、1,7-オクタジインに *N*-ブロモスクシンイミドを反応させることで、収率82%で得られた。その構造確認は¹H NMR および FT-IR 測定により行った (Figure 1, 2)。¹H NMR 測定では、アルキン末端のプロトンピークが消失し、FT-IR 測定では、C-Br のピークが観察されたことから、目的の1,8-ジブロモ-1,7-

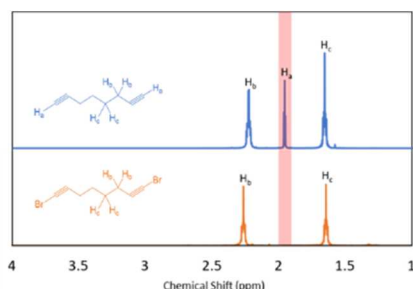


Figure 1. ¹H NMR spectra of 1,7-octadiyne and 1,8-dibromo-1,7-octadiyne

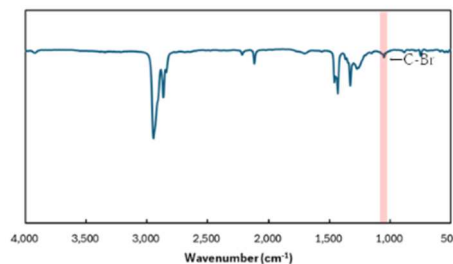


Figure 2. IR spectrum of 1,8-dibromo-1,7-octadiyne

目的の1,8-ジブロモ-1,7-

オクタジインが合成されていることが確認された。

合成した 1,8-ジブロモ-1,7-オクタジインと別途合成した 1,4-キシリレンジアジドを用いて Ir 触媒によるポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)の合成を検討した。

まず、先行研究で溶媒として用いていたジクロロメタン中での重合では、収率 90%で粘度 0.20 dL/g

のポリマーが得られ、先行研究の結果よりも良好な値となった。しかし、ジクロロメタンの沸点は約 40 °Cであり、高温での重合の検討が行えないため、ジクロロメタンに代わる溶媒としてトルエン、クロロホルム、1,4-ジオキサンをそれぞれ用いて重合を行った (Table 1)。トルエンを用いた重合では得られたポリマーの収率、粘度が共に低いのに対して、クロロホルムと 1,4-ジオキサンを用いた重合では収率、粘度が共に高い値となった。重合温度の検討を考慮し、最も沸点の高い 1,4-ジオキサンを溶媒として以降の重合で用いることとした。

次に、重合温度を 35 °Cから 85 °Cと変化させて重合を行った (Figure 3)。得られたポリマーの収率は、いずれも 90%以上の高い値を示し、粘度は 65 °Cで最も高い値 (0.27 dL/g)となった。

そこで、重合温度を 65 °Cとして、重合時間を 3 時間から 48 時間と変化させて重合を検討したところ、収率はいずれの時間でも 90%以上の高い値を示し、粘度は 24 時間で最も高い値 (0.27 dL/g)を示した (Figure 4)。よって、重合時間は 24 時間を最適とした。

次に、溶媒の 1,4-ジオキサン量をモノマー 0.353 mmol に対して 4 mL から 16 mL と変化させて重合を行った (Figure 5)。得られたポリマーの収率と粘度共に 10 mL までは増加し、10 mL 以上では減少した。溶媒が 10 mL 以下では、モノマーに対して少なかったために攪拌が上手くできず、10 mL 以上では、モノマーに対して溶媒が多く、分子の衝突回数が減り、反応が遅くなった

Table 1. Polymerization of 1,8-dibromo-1,7-octadiyne and 1,4-xylylenediazide in various solvents ^{a)}

Solvents	Yield (%)	Viscosity (dL/g) ^{b)}
CH ₂ Cl ₂	90	0.20
Toluene	28	0.09
CHCl ₃	97	0.13
1,4-Dioxane	97	0.14

a) 1,4-xylylenediazide(0.353 mmol), 1,8-dibromo-1,7-octadiyne (0.353 mmol), [Ir(cod)OMe]₂(20 mol%), solvent(10 mL) at 35 °C for 24 h under N₂

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

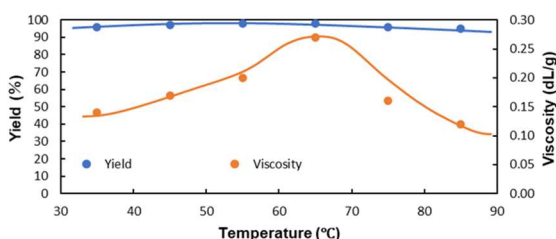


Figure 3. Effect of temperature on polymerization of 1,8-dibromo-1,7-octadiyne and 1,4-xylylenediazide

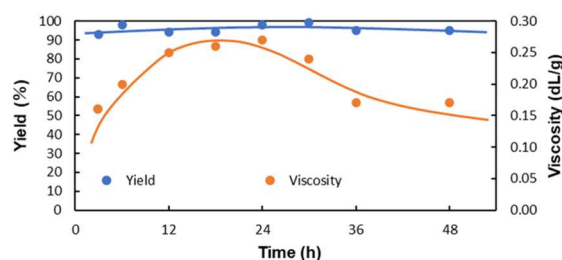


Figure 4. Effect of time on polymerization of 1,8-dibromo-1,7-octadiyne and 1,4-xylylenediazide

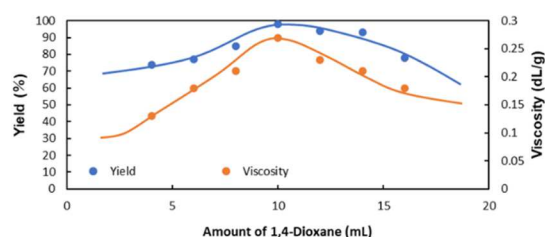


Figure 5. Effect of amount of 1,4-dioxane on polymerization of 1,8-dibromo-1,7-octadiyne and 1,4-xylylenediazide

めに、収率、粘度が共に低い値になったと考えられる。この結果から、以降の実験では溶媒量 10 mL を用いることとした。

触媒である $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ の量について、モノマーに対して 5 mol% から 30 mol% と変えて重合したところ、収率、粘度共に 20 mol% までは増加していき、20 mol% 以上ではほとんど変化しなかった (Figure 6)。このことから、触媒量としては最低限 20 mol% 必要であることが分かった。

最後に、得られた生成物の構造を確認するために FT-IR 測定を行い (Figure 7)、 1700 cm^{-1} に $\text{C}=\text{N}$ 結合の、 1200 cm^{-1} に $\text{C}-\text{N}$ 結合のピークが観察されたことから、トリアゾール環が形成していることが分かった。また、 1050 cm^{-1} に $\text{C}-\text{Br}$ のピークも観察されたことから、ポリマー内に臭素が導入できていることも確認され、今回得られた生成物が目的のポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)であることが分かった。

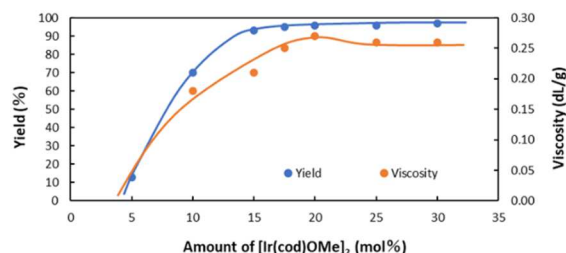


Figure 6. Effect of amount of $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ on polymerization of 1,8-dibromo-1,7-octadiyne and 1,4-xylylenediazide

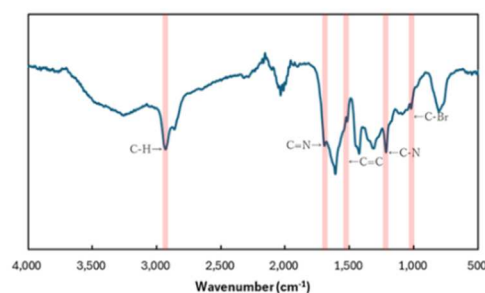


Figure 7. IR spectrum of polymer prepared from 1,4-xylylenediazide and 1,8-dibromo-1,7-octadiyne in 1,4-dioxane at $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h under N_2 with 20 mol% of $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$

4. 結論

ビス(プロモアルキン)モノマーとして用いた 1,8-ジブロモ-1,7-オクタジインの合成について、1,7-オクタジインと *N*-ブロモスクシンイミドの 1 段階反応を検討した。その結果、アルキン末端に臭素を有する 1,8-ジブロモ-1,7-オクタジインが収率 82% で得られた。芳香族ジアジドである 1,4-キシリレンジアジドと合成した 1,8-ジブロモ-1,7-オクタジインを用いて Ir 触媒による重合を様々な条件により検討し、重合温度が $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、重合時間が 24 時間、溶媒として 1,4-ジオキサンを 10 mL 用い、触媒である $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$ をモノマーに対して 20 mol% を用いることが最適であることを見出し、この最適条件により、目的のポリ(4-ブロモ-1,5-トリアゾール)が収率 98%、粘度 0.27 dL/g で得られることが分かった。

5. 参考文献

- 1) Evelia Rasolofonjatovo, Sewan Theeramunkong, Alexandra Bouriaud, Sergii. Kolodych, Manon Chaumontet, and Frédéric Taran, *Org. Lett.*, **15**(18), 4698-4701 (2013)
- 2) The thesis for the master course of Joe Goshima (2023).
- 3) Jie Zhang, Jing Zhi Sun, Anjun Qin, and Ben Zhong Tang, *Macromolecules*, **52**(8), 2949-2955 (2019)