

# イオン液体中での芳香族ジアジドと脂肪族ジアルキンの環化付加重合

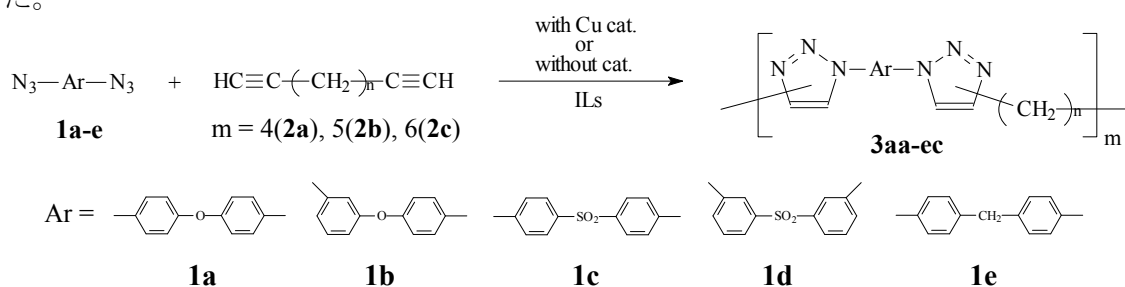
(群馬大院工) 米山賢○盛合那緒

## 1. 要旨

イオン液体中での芳香族ジアジドと脂肪族ジアルキンの環化付加重合によるポリトリアゾールの合成について、銅触媒を用いる場合または銅触媒を用いない場合それぞれ検討した。また、その際に得られるポリトリアゾールの構造を明らかとした。その結果、銅触媒として  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$  を用いた場合には、 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  中、 $105^\circ\text{C}$ 、24 時間反応させることにより 1,4-二置換のトリアゾール環のみを含むポリトリアゾールが選択的に得られた。他方、銅触媒を用いない場合には、 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  中、 $110^\circ\text{C}$  で反応させることにより、1,4-および 1,5-二置換体のトリアゾール環両方を含むポリトリアゾールが得られた。

## 2. 諸言

アジドとアルキンとの環化付加反応により 1,2,3-トリアゾールが形成する。その際、触媒を用いずに加熱すると、生成するトリアゾールは 1,4-異性体と 1,5-異性体を 1:1 含んだ混合物となる<sup>1)</sup>。しかし、Cu(I)触媒を用いると、反応は穏和な条件でしかも位置選択的に進行し、1,4-トリアゾールのみが生成する<sup>2,3)</sup>。ところで、イオン液体(IL)は揮発・分解しにくく、環境調和型溶媒として最近注目されている。これまでにイオン液体を反応場とした環化付加重合により芳香族ジアジドと芳香族ジアルキンとから高分子量のポリトリアゾールが得られることが報告されている。しかし、この際に得られるポリマーは溶解性が低く、その構造を明らかにすることが難しかった。そこで、本研究では芳香族ジアルキンの代わりに脂肪族ジアルキンを用いて、溶解性の高いポリトリアゾールの合成について検討した。また、生成するポリトリアゾールの構造について明らかとした。



## 3. 実験

<ジアジド **1a-e** の合成> 亜硝酸ナトリウム(30mmol)と水 15mL を加え、均一な溶液とした後、氷で冷却し、2N 塩酸 70mL を加えた。攪拌後、ジアミン(9.88mmol)を加え、さらに 1 時間攪拌し、アジ化ナトリウム(41mmol)の水溶液 15mL を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、ろ過により回収したジアジド **1a-e** を水(100mL)で 2 回洗浄し、減圧乾燥した。なお、ジアジド **1a** はヘキサンより、**1c** 及び **1d** はエタノールより再結晶

して精製した。ジアジド **1b** はカラムクロマトグラフィー(展開層: シリカゲル、展開溶媒: ヘキサン)により精製した。ジアジド **1e** は、再結晶することなしにそのまま用いた。

<ポリトリアゾール **3** の合成> ジアジド **1** (0.5mmol) とジアルキン **2** (0.5mmol) を  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$  (0.025mmol) 存在下または触媒を用いずに、イオン液体 5mL 中、所定温度で攪拌した。所定時間後、反応混合物をメタノールに投入し、析出物をろ別し、熱メタノールで洗浄減圧乾燥して、目的のポリマー **3** を得た。

#### 4. 結果と考察

<Cu(I)触媒存在下でのポリトリアゾールの合成> 銅触媒としては、以前報告した芳香族ジアジドと芳香族ジアルキンからのポリトリアゾールの合成の際に高い活性を示した  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$  のみを用いることとした。4,4'-ジアジドジフェニルエーテル **1a** と 1,7-オクタジイン **2a** を用いてポリトリアゾールの合成における重合条件を検討した。4 種類の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム型イオン液体を用いて重合したところ (Table 1)、 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  と  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  でポリマーが得られた。特に  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  では、従来の有機溶媒である DMF 中で合成したポリマーよりも高い粘度のポリマーが得られた。

Table 1 Synthesis of polytriazoles in various ionic liquids or DMF with  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ <sup>a)</sup>

Solvents	Yield(%)	$\eta_{\text{inh}}(\text{dL/g})$ <sup>b)</sup>
$[\text{bmim}][\text{Cl}]$	0	—
$[\text{bmim}][\text{Br}]$	trace	—
$[\text{bmim}][\text{BF}_4]$	45	0.12
$[\text{bmim}][\text{PF}_6]$	43	0.54
DMF	78	0.41

a) Polymerization conditions: 4,4'-diazidodiphenyl ether(0.5mmol), 1,7-octadiyne(0.5mmol),  $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$  0.025mmol) at 100°C for 18h under nitrogen. b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 30°C

この  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  を用いて、反応温度 60~120°C を検討したところ (Fig. 1)、収率は 110°C まで 50% とほぼ一定の値をとり、それ以上の温度で減少した。収率が 50% に留まっているには、生成したポリマーの分子量分布が広く、低分子量のオリゴマー部分は反応後

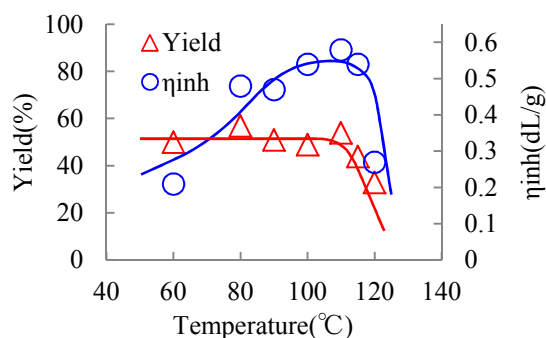


Figure 1 Effect of temperature on polymerization in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  for 18h

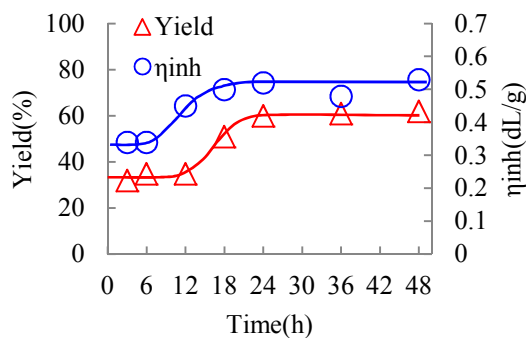


Figure 2 Effect of time on polymerization in  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  at 105°C

の処理過程で取り除かれてしまったためと考えられる。粘度は 110°C で最も高い値 (0.58dL/g) となり、それ以上の温度では急激に減少した。これは、反応温度が 1,7-オクタジイン **2a** の沸点 (135°C) に近く、重合系からモノマーが蒸発してしまい、十分に反応が

進行しなかったことが考えられる。反応温度が 110°C をわずかに越えると、重合に悪影響を与えることから、温度変動による影響を最小とするように、以降の重合温度は 105°C とした。105°C で 3-48h 重合したところ (Fig. 2)、収率は 12h までは低く、12-24h で急激に上昇して 60% となった。粘度も 6-12h の間で急激に上昇する以外は収率と同様な傾向を示した。

以上より得られた最適重合条件 ([bmim][PF<sub>6</sub>] 中 105°C、24h) で、5 種類の芳香族ジアジド **1a-e** と 3 種類の脂肪族ジアルキン **2a-c** を用いて重合を行った (Table 2)。その結果、

Table 2 Synthesis of various polytriazoles in [bmim][PF<sub>6</sub>] with Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sup>a)</sup>

diazides	<b>2a</b>		<b>2b</b>		<b>2c</b>	
	Yield (%)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b)</sup>	Yield (%)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b)</sup>	Yield (%)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b)</sup>
<b>1a</b>	60	0.52	72	0.65	54	0.73
<b>1b</b>	76	0.25	83	0.95	88	0.77
<b>1c</b>	68	0.26	87	0.21	72	0.48
<b>1d</b>	65	0.64	77	0.24	73	0.28
<b>1e</b>	42	0.19	58	0.09	48	0.08

a) Polymerization conditions: diazides (0.5 mmol), dialkynes (0.5 mmol), Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br (0.025 mmol), ionic liquids (5 mL) at 105°C for 24h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30°C

ジアジド **1e** を除く、いずれのジアジド **1a-d** やジアルキン **2a-c** から目的のポリトリアゾール **3aa-dc** が収率 52-88%、固有粘度 0.21-0.95 dL/g で得られた。ジアジド成分での電子的寄与を見ると、電子供与性置換基を持つ **1a-b** ではより高分子量のポリトリアゾールが生成した (0.25-0.95 dL/g)。なお、ジアジド **1e** から得られたポリマー **3ea-ec** の粘度はいずれも低かった (0.08-0.19 dL/g)。その原因として、ジアジド **1e** は再結晶することなしに重合に用いていることが大きく影響している。最後に、得られたポリマー **3** 中のトリアゾール環の結合位置を <sup>13</sup>C NMR により確認したところ、1,4-二置換体のみであった。そのため、今回の重合において Cu(I) 触媒を使うことにより位置選択的に反応が進行していることが分かった。

<無触媒条件下でのポリトリアゾールの合成> 銅触媒を用いずに **1a** または 4,4'-ジアジドジフェニルスルホン **1c** と **2a** または 1,9-デカジン **2c** のポリトリアゾールの合成を行った (Table 3)。4 種類のイオン液体中で、[bmim][Cl] と [bmim][Br] では全くポリマーが得られないのに対して、[bmim][BF<sub>4</sub>] や [bmim][PF<sub>6</sub>] では目的のポリマーが得られた。特に、**1c** と **2c** を [bmim][PF<sub>6</sub>] 中で反応させることにより、粘度 0.77 と高分子量のポリトリアゾールが得られた。

次に、この [bmim][PF<sub>6</sub>] を用いて反応温度 (90-140°C) を検討した (Fig. 3)。収率は、90~100°C で増加し、一旦 100~110°C で一定となり、それ以上の温度で再び増加した。粘度は、105~110°C で急激に増加し、110°C で最も高い値 (0.33 dL/g) となった。しかし、120°C

以上の温度ではポリマーが測定溶媒である硫酸に溶解しにくく、見かけ上粘度が減少した。これは高温で反応させることにより、目的以外の反応が起こり、架橋構造を生成

Table 3 Synthesis of various polytriazoles in [bmim][BF<sub>4</sub>] or [bmim][PF<sub>6</sub>] without Cu catalysts<sup>a)</sup>

Diazides	Solvents	2a		2c	
		Yield (%)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b)</sup>	Yield (%)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b)</sup>
1a	[bmim][Cl]	trace	—		
	[bmim][Br]	trace	—		
	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	18	—	5	—
	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	4	—	trace	—
1c	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	52	0.12	48	0.14
	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	59	0.13	57	0.77

a) Polymerization conditions: diazides(0.5mmol), dialkynes(0.5mmol), Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br(0.025mmol), ionic liquids(5mL), at 105°C for 24h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30°C

してしまったためと考えられる。以上より、重合温度としては 110°C が適していることが分った。なお、得られるポリマーのトリアゾール環の結合位置を <sup>13</sup>C NMR により確認したところ、1,4-および 1,5-二置換体の両方を有しており、銅触媒を用いないと位置選択性が低いことが分かった。

## 5. 結論

芳香族ジアジドと脂肪族ジアルキンを用いてイオン液体中での環化付加重合によるポリトリアゾールの合成について検討した。イオン液体として [bmim][PF<sub>6</sub>] を用いると、Cu(I)触媒存在下または無触媒条件下いずれの場合でも目的のポリトリアゾールが得られた。さらに、Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br 触媒を用いた場合には 105°C、24h 反応して得られるポリマー中のトリアゾール環は 1,4-二置換体のみであり、この重合では、高い位置選択性により反応が進行していることがわかった。また、銅触媒を用いない場合には、重合にはより高い 110°C を必要とし、得られるポリマー中のトリアゾール環が 1,4-および 1,5-二置換体の両方であることから、位置選択性の低い反応で重合が進行していることがわかった。

## 6. 参考文献

- 1) R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 357.
- 2) H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004.
- 3) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2596.

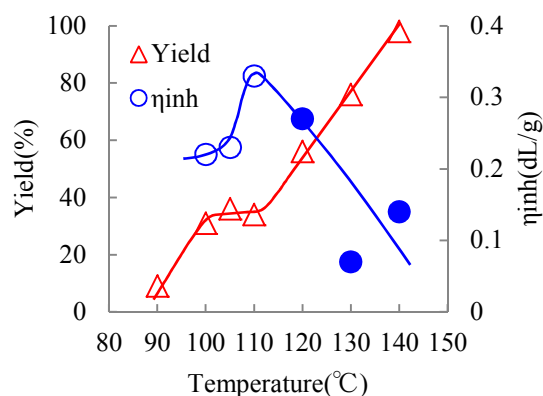


Fig. 3 Effect of temperature on polymerization [bmim][PF<sub>6</sub>] for 24h