

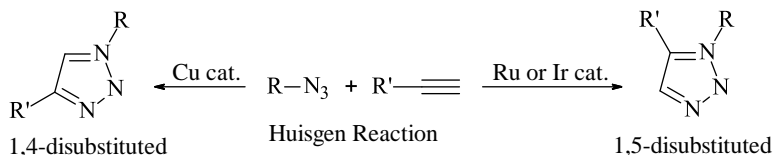
## Ru 触媒を用いた脂肪族ジアジドと脂肪族ジアルキンからの ポリ (1,5-トリアゾール) 合成の検討

(群馬大院理工) 米山 賢・山延 健○宮田彩美

### 【要旨】

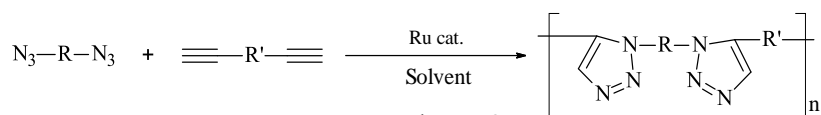
Ru 触媒を用いた脂肪族ジアジドと脂肪族ジアルキンからのポリ (1,5-トリアゾール) の合成を検討した。p-キシリレンジアジドと 1,7-オクタジンの重合において、溶媒として低分子反応で用いられているベンゼンをトルエンに換えることにより、より高い反応温度 90 °C で重合が可能となり、より分子量の高い目的のポリマー (粘度 : 0.73 dl/g) を収率 96% で得る事ができた。さらに、構造の異なるジアジドやジアルキンの組み合わせにより重合を行い、同様に目的のポリマーが得られたが、用いるモノマーの構造による明確な傾向は観察されなかった。

【緒言】クリック反応は、温和な条件で高い収率と高い選択性で目的の生成物を与える有機合成反応の総称であり、その基質適用範囲が広いという特徴を持っている。このクリック反応の一つに Huisgen 環化付加反応がある。この反応では、アジドとアルキンとから二置換トリアゾールが生成するが、その際に Cu 触媒を用いると 1,4-二置換トリアゾールを、Ru 触媒または Ir 触媒を用いると 1,5-二置換トリアゾールを<sup>2,3)</sup>選択的に合成できる (Scheme 1)。



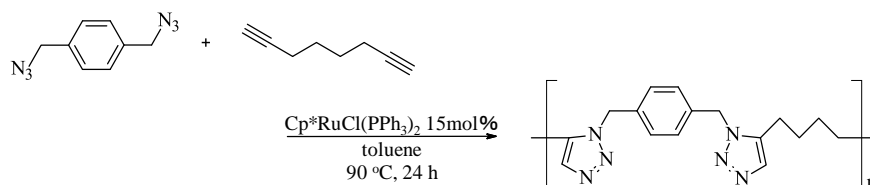
Scheme 1

当研究室では、これらの反応が高分子合成へ応用可能と考え、モノマーに芳香族化合物と脂肪族化合物を組み合わせ、それらの重合について様々な角度より検討を行ってきた。その結果、Cu 触媒として Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br を用いることにより芳香族ジアジドと脂肪族ジアルキンとからポリ (1,4-トリアゾール) を [bmim][PF<sub>6</sub>] 中で選択的に合成できることを、さらに、Ru 触媒として Cp\*RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Cp\*:1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl) を用いると同じモノマーの組み合わせからポリ (1,5-トリアゾール) を合成できることを明らかとしている。しかしながら、Ru 触媒により得られるポリマーの分子量は低く、反応が十分に進行しているとは言い難かった。そこで、本研究では、これまでの研究で用いられていた芳香族ジアジドより反応性の高いと考えられる脂肪族ジアジドを用いてポリ (1,5-トリアゾール) の合成について検討した (Scheme 2)。



Scheme 2

**【実験】**p-キシリレンジアジド (0.5 mmol)、1,7-オクタジイン (0.6 mmol)、Cp\*RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.075 mmol) (Cp\* : 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl) を計りとり、トルエン (10 mL) を加え、窒素雰囲気下、90 °C で 24 h 攪拌することにより重合を行った。反応溶液をメタノールに投入し、沈殿物を濾過した後、熱メタノールで洗浄し、減圧乾燥をすることで生成物を得た。



Scheme 3

**【結果と考察】** モノマーとして p-キシリレンジアジドと 1,7-オクタジインを用いて様々な条件で重合を行った。重合溶媒として当研究室でこれまで芳香族化合物と脂肪族化合物のモノマーの組み合わせにおいて用いられていたイオン液体[bmim][PF<sub>6</sub>]では、ポリマーを得る事が出来なかったが、低分子の反応で用いられているベンゼン<sup>4)</sup>では、粘度 0.07 dl/g のポリマーが収率 77% で得られた。

また、低分子の報告で低い反応性のアルキンがアジドに対して 1.5 倍量用いられていることから<sup>4)</sup>、この重合においてもモノマー比の検討を行った。両モノマーをモル比 1 : 1 で用いた時と比べて、反応性の低いジアルキンモノマーを多く用いると、収率は変化しなかったが、得られるポリマーの粘度は上昇し、ジアルキンモノマーを 1.2 当量用いた際に最大の粘度のポリトリアゾールが得られた(Figure 1)。

溶媒をベンゼンに変えると収率および粘度が上昇したことから、さらに異なる溶媒を用いて重合を行った。その結果、収率はベンゼンで最も高く 83% となったが、粘度はトルエンを用いた際には 0.76 dl/g と最も高い値となった(Table 1)。そのため、反応が十分に進行し分子量の高いポリマーが合成できるトルエンを以降の重合で

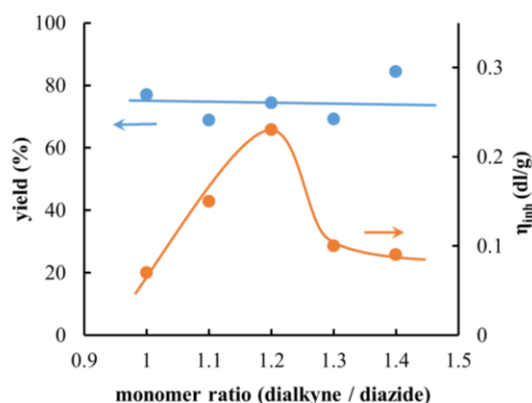


Figure 1 Effect of monomer ratio on polymerization in benzene at 80 °C for 24 h

Table 1 Effect of solvents on polymerization<sup>a)</sup>

| solvents                 | yield (%) | η <sub>inh</sub> (dl/g) <sup>b)</sup> |
|--------------------------|-----------|---------------------------------------|
| benzene                  | 83        | 0.54                                  |
| toluene                  | 58        | 0.76                                  |
| xylene                   | 54        | 0.51                                  |
| DMAc                     | 40        | 0.55                                  |
| DMF                      | 4         | —                                     |
| NMP                      | 11        | —                                     |
| [bmim][PF <sub>6</sub> ] | trace     | —                                     |

a) Polymerization conditions : p-xylylenediazide (0.5 mmol), 1,7-octadiyne (0.6 mmol), Cp\*RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.075 mmol, 5 mol%), solvent (10 ml) at 80°C for 24 h  
 b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C

は用いる事とした。

なお、トルエンを用いた重合により得られた生成物の構造確認を  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにより行った(Figure 2)。その結果、1,5-トリアゾールに帰属される特徴的なピークが 143 ppm に観測されたが、1,4-トリアゾールに帰属される特徴的なピークは観測されず、ポリ(1,5-トリアゾール)が選択的に合成できている事が確認された。

トルエンはベンゼンより沸点が高いことから、これまでの  $80^\circ\text{C}$  よりも高い温度での重合を検討した(Figure 3)。収率は  $80^\circ\text{C}$  から  $90^\circ\text{C}$  に変えると上昇するが、 $100^\circ\text{C}$  では低下してしまっただけで、 $110^\circ\text{C}$  では収率は再び高くなるが、この際の生成物はそれまで溶けていた溶媒に溶けにくくなり、目的以外の反応が起こっているものと考えられる。ただし、 $110^\circ\text{C}$  で得られたポリマーの低い溶解性のために構造解析が出来ず、その詳細は現在のところ不明である。得られたポリマーの粘度は、 $80^\circ\text{C}$  と  $90^\circ\text{C}$  で大きな変化が見られなかったが、 $100^\circ\text{C}$  で低下してしまっただけで、 $110^\circ\text{C}$  で再び高くなるが、この際の生成物はそれまで溶けていた溶媒に溶けにくくなり、目的以外の反応が起こっているものと考えられる。ただし、 $110^\circ\text{C}$  で得られたポリマーの低い溶解性のために構造解析が出来ず、その詳細は現在のところ不明である。得られたポリマーの粘度は、 $80^\circ\text{C}$  と  $90^\circ\text{C}$  で大きな変化が見られなかったが、 $100^\circ\text{C}$  で低下してしまっただけで、 $110^\circ\text{C}$  で再び高くなるが、この際の生成物はそれまで溶けていた溶媒に溶けにくくなり、目的以外の反応が起こっているものと考えられる。従って、高い収率でより高い粘度のポリマーを得るには、 $90^\circ\text{C}$  が最適である事が分かった。

続いて、溶媒であるトルエンの量について検討を行った(Figure 4)。なお、いずれの溶媒量においても、重合開始直後は重合系が均一であったが、開始 5 分程で生成物が析出し不均一となった。重合はそのまま 24 h 行った。トルエンの量を変更させても生成するポリマーの収率はほぼ一定であったが、その粘度は 10 mL のとき最も高い値 (0.73 dl/g) となった。

さらに、市販されている Ru 触媒を用いて重合を検討した(Table 2)。その結果、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{cod})$ 、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を用いた場合には低収率でしかポリマーが得られなかったが、 $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$  を用いた場合のみ高収率で目的のポリマーが生成し、重合反応でも低分子の反応と同様な触媒効果を示した。

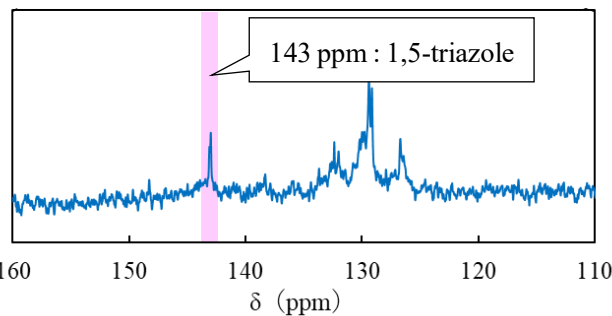


Figure 2  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) of polytriazole prepared in toluene at  $80^\circ\text{C}$  for 24h

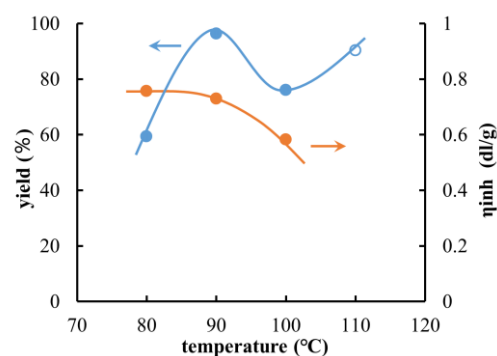


Figure 3 Effect of reaction temperature on polymerization in toluene

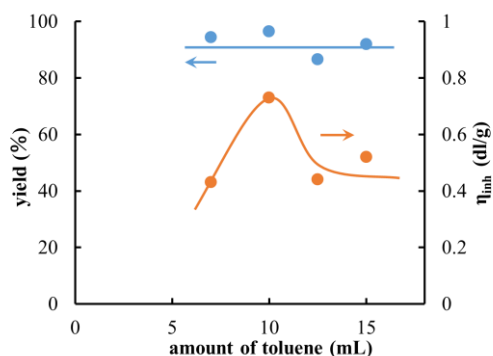


Figure 4 Effect of solvent amount on polymerization of diazide (0.5 mmol) and dialkyne (0.6 mmol) in toluene at  $90^\circ\text{C}$

最後に  $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$  の量について検討した(Figure 5)。触媒量が増加するにつれて得られる歩のマーの収率も増加し、15 mol%以上ではほぼ定量的にポリマーが得られた。粘度は触媒量 12.5 mol%、15 mol%で同程度の高い値を示した。従って、収率及び粘度の値が高い 15 mol%で最適な触媒量であることが分かった。

Table 2 Effect of Ru catalysts on polymerization<sup>a)</sup>

| catalysts                                 | yield(%) | $\eta_{\text{inh}}$ (dl/g) <sup>b)</sup> |
|---|----------|--|
| $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$  | 96       | 0.73                                     |
| $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$           | 25       | 0.08                                     |
| $\text{RuCl}_2(\text{cod})$               | 10       | —  |
| $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | 4        | —  |

a) Polymerization conditions :

p-xylylenediazide (0.5 mmol or 1.0 mmol), 1,7-octadiyne (0.6 mmol or 1.2 mmol), Ru catalyst (15 mol%), toluene (10 mL or 20mL) at 90 °C for 24 h

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 30 °C

p-キシリレンジアジドと 1,7-オクタジインの重合において明らかとなった最適条件で構造の異なるジアジドやジアルキンの組み合わせによる重合を検討した(Table 3)。p-キシリレンジアジドと 1,7-オクタジインの組み合わせ以外では収率は 50%程度に低下した。ただし、ジアジドの結合位置やジアルキンの鎖長の変化により生成するポリマーの収率および粘度に明確な傾向は見られなかった。今後、さらに検討が必要であると考えられる。

**【結論】** p-キシリレンジアジドと 1,7-オクタジインをモノマーとしてポリ(1,5-トリアゾール)の選択的合成について検討したところ、ジアジドとジアルキンのモル比が 1:1.2 において、溶媒にトルエンを、触媒に  $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$  を 15 mol% 用い、90°C で 24 h 反応させることにより目的のポリ(1,5-トリアゾール)を合成する事ができ、その際の収率および粘度はそれぞれ 96%、0.73 dl/g であった。また、同条件で様々な構造のモノマーからもポリ(1,5-トリアゾール)が得られたが、その収率は低かった。

#### 【参考文献】

- 1) V. V. Rostovtsev et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2596 (2002).
- 2) B. C. Boren et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8923 (2008).
- 3) E. Rasolofonjatovo et al., *Org.Lett.* **15**, 4698 (2013).
- 4) L. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15998 (2005)

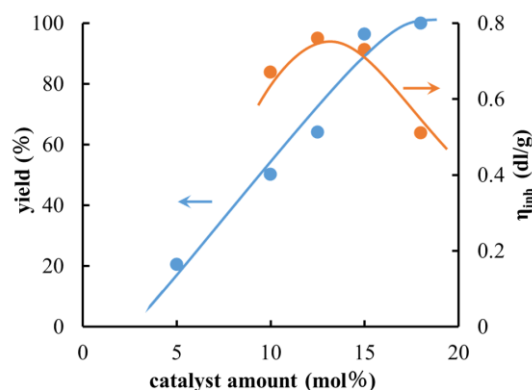


Figure 5 Effect of catalyst amount on polymerization in toluene at 90 °C

Table 3 Polymerizations under optimum condition

| diazide | dialkyne | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$ |  | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$ |  |
|---------|----------|---|--|---|--|
|         |          | Yield (%)   | $\eta_{\text{inh}}$ (dl/g) <sup>a)</sup> | Yield (%)   | $\eta_{\text{inh}}$ (dl/g) <sup>a)</sup> |
|         |          | 96 %  | 0.73 dl/g <sup>a)</sup>                  | 51 %  | 0.11 dl/g <sup>a)</sup>                  |
|         |          | 65 %  | 0.26 dl/g <sup>a)</sup>                  | 53 %  | 0.62 dl/g <sup>a)</sup>                  |

a) Measured at a concentration of 0.5 g/dl in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 30°C