



Title	Synthesis of New Polymers Possessing Dense Triazole Backbone by Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition
Author(s)	徐, 琳琳
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85334
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (XU LINLIN)	
Title	Synthesis of New Polymers Possessing Dense Triazole Backbone by Copper(I)-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition (銅 (I) 触媒アジド–アルキン環状付加による高密度トリアゾール骨格を有する新規ポリマーの合成)

Abstract of Thesis

1,2,3-Triazoles are five-membered aromatic compounds and are formed by cycloaddition of azide and alkyne functionalities. 1,2,3-Triazole has a large dipole moment, and acts as a hydrogen bonding acceptor and a ligand for metal ions. On the basis of these unique features of 1,2,3-triazoles, polymers possessing dense 1,2,3-triazole units in their backbone are promising as new functional polymers. In this thesis, new polymers possessing dense triazole backbone have been successfully synthesized by copper(I)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC). The structure and properties of new dense triazole polymers were systematically investigated.

In Chapter 2, a new polyanion with a dense 1,2,3-triazole backbone, poly(AH), was synthesized by CuAAC polymerization of *t*BuAH followed by hydrolysis of the *t*-Bu ester groups. Turbidimetric and potentiometric titration data indicated that poly(AH) was well soluble at pH > 7, the apparent pK_a at which $\alpha = 0.5$ was estimated to be ca. 5.4, which is larger than that of PAA ($pK_a = 4.5$), indicating that poly(AH) is a weaker polyanion than PAA presumably because of the more hydrophobic backbone and linker of poly(AH). On the basis of PGSE NMR data, the hydrodynamic radii of poly(AH)Na were estimated to be ca. 3.4 and 3.7 nm at pH 9.0 and 12.0, respectively, indicating that poly(AH) takes a conformation independent of pH under basic conditions. Since 1,2,3-triazole and carboxylate moieties may act as relatively soft and hard ligands, respectively, adsorption tests were thus performed using poly(AH)Na. The removal ratio (r_{removal}) were 75.10 ± 0.02 , 62.0 ± 0.2 , 89.20 ± 0.02 , and $98.54 \pm 0.03\%$ for Cu^{2+} , Pb^{2+} , Li^+ , and Fe^{3+} , respectively (**Figure 1**). These observations indicate that poly(AH)Na can be used as an adsorbent for metal ions, especially Fe^{3+} ion. The ratio of T_1 values for the ^1H NMR signals in the presence and absence of 0.6 mM Fe^{3+}

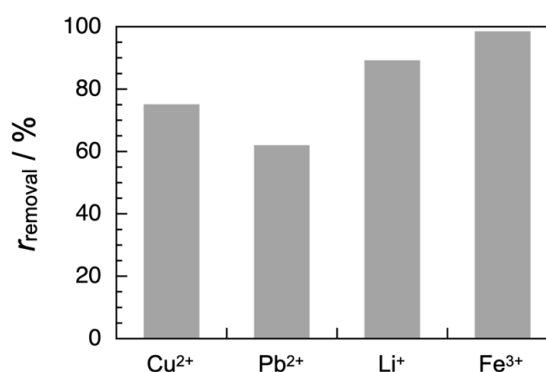


Figure 1. Removal ratio of poly(AH)Na for $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Li}(\text{I})$, and $\text{Fe}(\text{III})$.

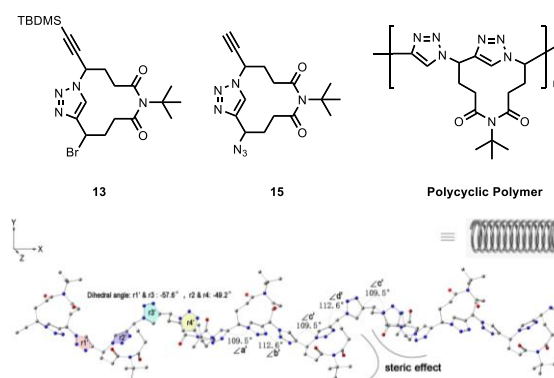


Figure 2. Polycyclic polymer and DFT-optimized conformation for the polycyclic octamer.

indicated that Fe^{3+} ions were adsorbed more preferably onto the 1,2,3-triazole residues.

In Chapter 3, a procedure for constructing of 12-membered cyclic structure **13** has been developed by accidentally. Cyclic dimer **15** was synthesized and a new polycyclic polymer ($M_w = 2.0 \times 10^4$) possessing dense 1,2,3-triazole backbone was successfully synthesized by CuAAC polymerization of **15** (**Figure 2**). The DFT calculation indicated that the polycyclic octamer took a helical conformation presumably because of the bulky 12-membered macrocycle units. An alternating copolymer of *t*-Bu ester and *t*-Bu amide side chains was also successfully synthesized.

In Chapter 4, the interaction of polycyclic polymers with PdCl_2 was investigated by ^1H NMR. In the presence of PdCl_2 , ^1H NMR spectra showed broader signals as well as new signals assignable to the complexed 1,2,3-triazole and methine protons at lower magnetic fields (**Figure 3**). When excess PPh_3 was added to the mixture of polycyclic polymer and PdCl_2 , the signals due to complexed species disappeared, indicating that the coordination of PPh_3 to PdCl_2 caused dissociation of the polymer complex. On the basis of the 2D DOSY data, the

coordination of polycyclic polymer to PdCl_2 made the polymer take a more compact conformation. As the temperature was increased, the ^1H NMR signals due to the complexed state became less significant. Assuming that the 1,2,3-triazole moiety in macrocycle and PdCl_2 ion form a two-to-one complex for simplicity, the K_{app} values were roughly estimated. Based on the van't Hoff plot, the difference in Gibbs energy between the free and complexed states was estimated to be ca. 12 kJ mol^{-1} .

In conclusion, a new polyanion and a new polycyclic polymer possessing dense 1,2,3-triazole backbone were successfully prepared by CuAAC polymerization, and the interaction of the polyanion with metal ions and of polycyclic polymers with PdCl_2 were investigated. Taking advantage of unique property of 1,2,3-triazole, these polymers exhibit interesting properties. Hence, this work should provide access to new triazole-based functional materials.

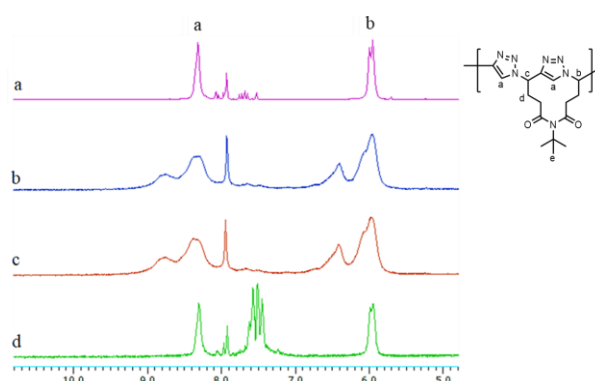


Figure 3. Interaction of the dense 1,2,3-triazole polycyclic polymer with palladium dichloride.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (LINLIN XU)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	橋爪 章仁
	副 査	教授	青島 貞人
	副 査	教授	高島 義徳

論文審査の結果の要旨

1,2,3-トリアゾールは3つの窒素原子と2つの炭素原子からなる芳香族五員環化合物で大きな双極子を有する。本研究では、トリアゾール残基の構造的特徴に着目し、新たな機能性ポリマーとして、高分子主鎖中に高密度に1,2,3-トリアゾールを有する新規ポリマーの銅(I)触媒アジド・アルキン環化付加 (CuAAC) による合成を調査した。また、得られた新規ポリマーの特性評価も行った。

最近、当研究室で設計・合成された種々の溶媒に可溶な高密度トリアゾールポリマーである、ポリ(4-アジド-5-ヘキシシン酸 *t*-ブチル) の *t*-ブチルエステルが容易に加水分解できることに着目し、新しいポリアニオンであるポリ(4-アジド-5-ヘキシシン酸) (poly(AH)) を高収率で合成した。Poly(AH) の基本的特性を評価するために電位差滴定と濁度滴定を行った結果、このポリマーの見かけの pK_a を 5.4 と決定し、また pH 4 以下で不溶であることも明らかとした。Poly(AH) は金属への配位能を示す 1,2,3-トリアゾールとカルボン酸を多数有しているため、poly(AH) の金属吸着能を調査した。その結果、poly(AH) は Fe(III) イオンと Li(I)イオンを強く吸着することがわかった。

連鎖制御高分子の合成は、近年の高分子合成における最重要課題の一つである。CuAAC を用いると、段階的な高分子合成が可能であり、異なるモノマーから連鎖制御高分子を容易に合成できる。そこで、本研究では、*t*-ブチルエステルと *t*-ブチルアミドを有するヘテロダイマーを合成し、そのヘテロダイマーを CuAAC 重合することにより交互共重合体の合成を試みた。その過程で、当初の予想に反し、環状ダイマーを定量的に得た。得られた環状ダイマーの CuAAC 重合により、特徴的な構造を有するポリ環状ポリマーを高収率で合成した。さらに、このポリ環状ポリマーは、ジメチルスルホキシド中で二塩化パラジウムと相互作用し、コンホメーション変化を起こすことも明らかにした。

以上、本研究では、高密度トリアゾール骨格を有する新規ポリマーを合成し、そのキャラクターゼーションと機能化について詳細に調査した。これらの研究は、高密度トリアゾールポリマーが新規機能性ポリマーとして有望であることを示し、今後新たな分野への展開が期待される。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。