

TEMPO 構造を有する熱応答性高分子修飾炭素電極を用いた酸化反応

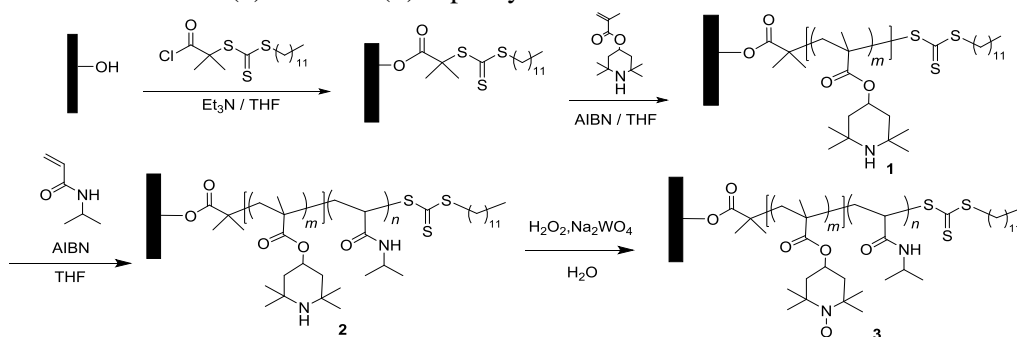
(近畿大院総理工) ○吉田 皓一・石船 学

Oxidation reaction by using thermoresponsive polymer grafted carbon electrode having TEMPO structures (*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*)○Koichi Yoshida, Manabu Ishifune

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) is a typical thermoresponsive polymer, which has a lower critical solution temperature (LCST) in water. Organic substrates are concentrated in the hydrophobic field generated during the phase transition of PNIPAAm in water, and reaction induction and promoting effects are expected. We have recently prepared PNIPAAm based thermoresponsive polymers having additional functionalities and tried to utilize as new reaction tools providing a reaction field of organic substrates in water. In this study graphite was modified with block polymers consisting of PNIPAAm chains and TEMPO units as redox centers (Poly(TEMPOMA)-*block*-PNIPAAm-grafted graphite), and the oxidation reaction of aromatic alcohols ((±)-1-phenyl ethanol) was carried out in the polymer hydrophobic field which was generated on the graphite above LCST.

Keywords : Thermoresponsive polymer; Carbon electrodes; TEMPO; Anodic oxidation

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)は下部臨界共溶温度 (LCST) を有する熱応答性高分子であり、LCST 付近において、水を排除しつつ収縮し、この際にできる疎水場に基質を取り込み、基質が濃縮されることにより反応誘発ならびに反応促進効果が現れるものと推測される。この PNIPAAm に様々な機能性部位を導入した熱応答性高分子の合成し、新たな水中での有機反応場としての応用を検討している¹。本研究ではまず、水酸基を導入した Graphite に RAFT 剤(2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic pentanoyl chloride)を修飾し、TEMPO 前駆体である 2,2,6,6-tetramethylpiperidine methacrylate (TEMPMA)共重合させることにより Poly(TEMPMA)-grafted graphite (**1**)を合成した。続いて、NIPAAm と共重合させることにより Poly(TEMPMA)-*block*-PNIPAAm-grafted graphite (**2**)を合成した。その後、TEMPMA ユニットの *N*-oxyl 化を行い Poly(TEMPOMA)-*block*-PNIPAAm-grafted graphite (**3**)を合成した。この共重合体(**3**)を用いて(±)-1-phenyl ethanol の酸化反応を行った。



¹ 吉田 皓一ら, 第 66 回高分子研究発表会 (神戸) 予稿集, Pa-5 (2020).