人工酵素触媒による 2-フェニルフェノール酸化重合体とその構造 解析

(岡山理大院理 ¹・岡山理大理 ²) ○中野 晟志 ¹・中岡 由実 ²・谷口 奨馬 ²・東村 秀 フ ¹・²

A polymer obtained from oxidative polymerization of 2-phenylphenol by an artificial enzyme catalyst and its structural analysis (¹Graduate School of Science, Okayama University of Science, ²Faculty of Science, Okayama University of Science) Okiyuki Nakano, ¹ Yumi Nakaoka, ² Shoma Taniguchi, ² Hideyuki Higashimura^{1,2}

Oxidative polymerization of phenols is an environmentally benign method for synthesis of aromatic polyether, but it was difficult to control the coupling selectivity of 2- and/or 6-unsubstituted phenols. We found out Cu/triazacyclononane derivative catalyst as an artificial enzyme, ¹⁾ and thereby, the polymer of 2-phenylphenol (2-PhP) was successfully obtained. ²⁾ The polymer would have highly thermal stability and low dielectric constant, expected to application to insulating materials for high speed communication devices.

In this work, we performed oxidative polymerization of 2-PhP- d_5 and analysis of the polymer by DEPT in 13 C-NMR etc. to focus on clarifying the main chain structure. As a result, the obtained polymer possessed C-O coupling structures, and however, contained not only linear structures but also branching and bending ones. Form analyzing the polymers of 2-PhP fractionated in molecular weight, the component with higher molecular weights seems to have smaller amounts of branching and bending structures.

Keywords: oxidative polymerization; 2-phenylphenol; artificial enzyme catalyst

フェノール類の酸化重合は低環境負荷な芳香族ポリエーテルの合成法であるが、両オルト位に置換基が無い場合は結合選択性の制御が難しかった。当方では、高い結合選択性を持つ人工酵素触媒として銅/トリアザシクロノナン誘導体錯体 (Cu(tacn)) を見出しており 1 、該触媒により 2 -フェニルフェノール (2 -PhP) の酸化重合体を合成している 2 。本酸化重合体は高耐熱性と低誘電性を併せ持つと予想され、高速通信デバイス用絶縁材料としての用途が期待される。

今回、2-PhPのフェニル基を重水素化した 2-PhP- d_5 の酸化重合を行い、 13 C-NMR 分析 - DEPT 法等を用いて、重合体の主鎖にフォーカスした構造解析を行った。その結果、本酸化重合体は C-O 結合構造を持つが、直鎖構造だけでなく分岐構造や屈曲構造も含むことが判明した。また、2-PhPの酸化重合体を分子量分画して構造解析したところ、高分子量成分は分岐や屈曲の構造が少ないことが示唆された。詳細は当日報告する予定である。

$$\begin{array}{c} Ph \\ HO \end{array} \qquad \begin{array}{c} Cu(tacn) \\ \hline O_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} Ph \\ +O \end{array} \qquad \begin{array}{c} Ph \\ +O$$

- 1) H. Higashimura et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8529.
- 2) 中野晟志, 玉置星都, 東村秀之, 日本化学会第 100 春季年会(2020), 2D4-08.