

2-メトキシ-5-シアノフェノール酸化重合体の合成と構造

(岡山理大院理) ○武智 士門・中野 晟志・東村 秀之

Synthesis and structural analysis of a polymer by oxidative polymerization of 2-methoxy-5-cyanophenol (*Graduate School of Science, Okayama University of Science*) ○Shimon Takechi, Akiyuki Nakano, Hideyuki Higashimura

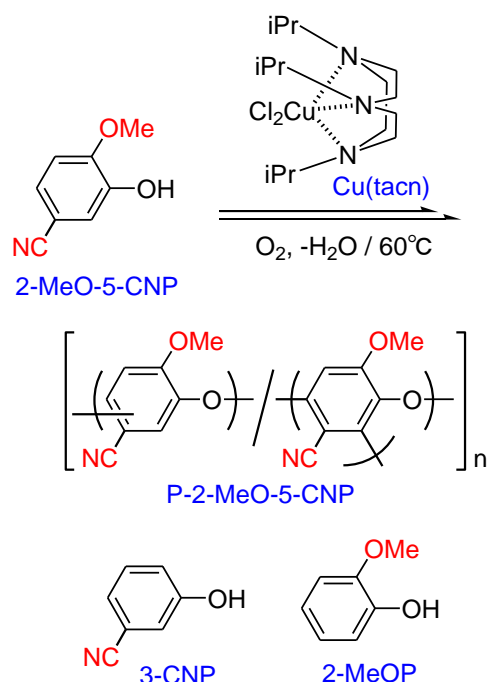
We reported highly-selective oxidative polymerization of 2,5-dimethylphenol by a copper/triazacyclononane catalyst.^[1] In this study, the catalyst was applied to 2-methoxy-5-cyanophenol, which has 2- and 5-substituents by electron donating and withdrawing groups, respectively, and hence, a pale yellow polymer was obtained in 78% yield. Since the polymerization of 3-cyanophenol did not occur and that of 2-methoxyphenol gave a red-brown insoluble product, the both substituents of 2-methoxy-5-cyanophenol would offset each defect of the substituents.

The present polymer was soluble in DMF and had M_n of 15700. In the FT-IR spectra, disappearance of O-H peak indicated formation of C-O structures. From $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ analysis, the polymer had linear 1,4-phenylene oxide units as the main structure, but 1,2,4-branch structures would be contained.

Keywords : Cu/triazacyclononane ; Oxidative Polymerization ; 2-Methoxy-5-cyanophenol

酵素モデルの Cu(tacn)触媒 (右図) を用いた 2,5-dimethylphenol の高選択的酸化重合を報告している^[1]。今回 2-位に電子供与基、5-位に電子求引基をもつ 2-MeO-5-CNP に本触媒を適用したところ、淡黄色のポリマーが収率 78% で得られた。比較として、3-CNP は高酸化電位のため全くポリマーが得られず、2-MeOP は Cu にキレート配位するためと思われるが赤褐色の不溶物を与えた。2-MeO-5-CNP は 2 つの置換基がお互いの欠点を相殺して重合反応が可能になったと考えられる。

本ポリマーは DMF に可溶で、数平均分子量は 15700 を示した。FT-IR から O-H 伸縮ピークがほぼ消失しており、C-O 構造を形成していると考えられる。 $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ からは、1,4-直鎖構造がメインであるが、1,2,4-分岐構造を少量含むと推定された。



[1] H. Higashimura *et al.*, *Macromol Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1121.