

2-フェニルフェノールの酸化重合における酵素モデル触媒の置換基効果と反応機構

(岡山理大院理¹・信州大院総理工²・茨城大理³) ○中野 晟志¹・浅尾 直樹²・藤澤清史³・東村 秀之¹

Substituent Effect and Reaction Mechanism of Enzyme Model Catalysts in Oxidative Polymerization of 2-Phenylphenol (¹*Graduate School of Science, Okayama University of Science*, ²*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, ³*College of Science, Ibaraki University*) ○Akiyuki Nakano,¹ Naoki Asao,² Kiyoshi Fujisawa,³ Hideyuki Higashimura¹

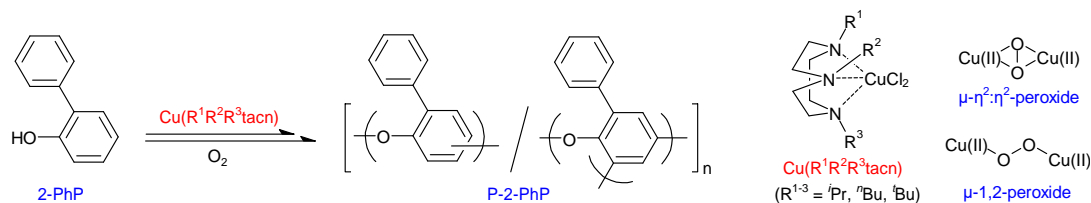
We synthesized a new poly(arylene oxide) with ultra-low dielectric constant from regioselective oxidative polymerization of 2-PhP with an enzyme model ($\text{Cu}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{tacn})$; $\text{R}^{1-3} = \text{Pr}$) catalyst (see below).¹⁾ Recently, we have found that the introduction of one or two bulky tBu group(s) in R^{1-3} can improve catalytic activity and molecular weight of the polymer.²⁾

In the $\text{Cu}(\text{Pr}_3\text{tacn})$ catalysis, a large amount of low molecular weight components with more branched structures was produced, and the reaction rate in the latter stage of polymerization was significantly reduced. However, $\text{Cu}(\text{tBu}^i\text{Pr}_2\text{tacn})$ and $\text{Cu}(\text{tBu}_2^i\text{Bu}^n\text{tacn})$ catalysts reduced such low molecular weight components, greatly improved the reaction rates, and meaningfully increased the M_n to more than 10,000. On the other hand, $\text{Cu}(\text{tBu}_3\text{tacn})$ catalyst produced $\text{C}=\text{O}$ structures via free radicals, resulting in an increase in the low molecular weight component. These data showed that moderate bulkiness of R^{1-3} would be required to maximize the activity and selectivity. Furthermore, the $\text{Cu}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{tacn})$ catalysts have characteristics to form basic oxygen complexes. Since the $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxide}$ complex did not react with phenol,³⁾ the $\text{Cu}(\text{tBu}_3\text{tacn})$ catalyst is speculated to generate the $\mu\text{-}1,2\text{-peroxide}$ complex.

Keywords : Enzyme Model Catalyst; Triazacyclononane; Oxidative Polymerization; 2-Phenylphenol

酵素モデル触媒 ($\text{Cu}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{tacn})$) を用いた 2-PhP の位置選択的酸化重合により、超低誘電率を示す P-2-PhP を合成し¹⁾、 R^{1-3} に嵩高い tBu 基を 1~2 個導入することで、触媒活性を向上させ、ポリマーを高分子量化できることを見出している (下式)²⁾。

$\text{Cu}(\text{Pr}_3\text{tacn})$ 触媒では、分岐構造の多い低分子量成分を生じ、重合後半の反応速度が著しく低下した。一方、 $\text{Cu}(\text{tBu}^i\text{Pr}_2\text{tacn})$ 及び $\text{Cu}(\text{tBu}_2^i\text{Bu}^n\text{tacn})$ 触媒では、低分子量成分を減少させ、反応速度が大幅に向上し、 M_n が 1 万以上に達した。なお $\text{Cu}(\text{tBu}_3\text{tacn})$ 触媒では、フリーラジカルを経由して $\text{C}=\text{O}$ 構造を生じ、低分子量成分が増加した。活性と選択性を最大にするには R^{1-3} に適度な嵩高さが必要である。また、本触媒は塩基性酸素錯体を経由することが特徴である。 $\text{Cu}(\text{tBu}_3\text{tacn})$ 触媒では $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-peroxide}$ 錯体がフェノールと反応しないことから³⁾、 $\mu\text{-}1,2\text{-peroxide}$ 錯体を経由していると推定される。



1) A. Nakano, Y. Tanabe, H. Higashimura, *Polymer* **2021**, 237, 124345.

2) 中野晟志, 浅尾直樹, 藤澤清史, 東村秀之, 日本化学会第 102 春季年会, P3-3am-02 (2022).

3) G. J. Karahalios *et al.*, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1102.