

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05890

研究課題名(和文) 嵩高い置換基をもつフェノール類のラジカル制御酸化重合

研究課題名(英文) Radical-Controlled Oxidative Polymerization of Phenols with Bulky Substituents

研究代表者

東村 秀之(Higashimura, Hideyuki)

岡山理科大学・理学部・教授

研究者番号：00562224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族ポリエーテルは電子や通信などの先端技術分野に不可欠な材料であり、その合成法としてはフェノール類の酸化重合が最も低負荷かつ低コストである。当方では人工酵素触媒を用いるラジカル制御酸化重合を見出し、両オルト位に置換基のないフェノールからでも、パラ位で連結したポリエーテルを合成できる。

本研究では、ラジカル制御酸化重合を嵩高い置換基をもつフェノールに拡張し、高機能性ポリエーテルの合成を目指した。その結果、2-フェニルフェノールのラジカル制御酸化重合と再沈殿を組み合わせることにより、500以上の熱安定性をもつ新規ポリエーテルを合成し、数平均分子量を6万以上とすることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、電子部品材料では高集積化と鉛フリーハンダの使用などで高耐熱性が必要になっている。さらに最近では、自動運転や遠隔医療などの高速通信技術を促進するため低誘電性も求められるようになってきた。本研究で得られた芳香族ポリエーテルは、高耐熱性と低誘電性を両立できる材料として有望であるだけでなく、低コスト・低環境負荷な酸化重合で合成できるため次世代高速通信技術の普及にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Aromatic polyethers are indispensable materials in advanced technological fields such as electronics and communication, and as the synthetic method, oxidative polymerization of phenols shows the lowest loading and cost. We developed radical-controlled oxidative polymerization using an artificial enzyme catalyst, by which polyethers with para-linkage can be obtained from phenols with open ortho-position(s).

In this study, we have applied radical-controlled oxidative polymerization to the phenols with bulky substituents, aiming to produce the highly functional polyethers. As a result, we succeeded in synthesizing a novel polyether with thermal stability more than 500 and a number-averaged molecular weight higher than 60,000 via radical-controlled oxidative polymerization of 2-phenylphenol followed by reprecipitation.

研究分野：高分子合成、機能性材料、触媒化学

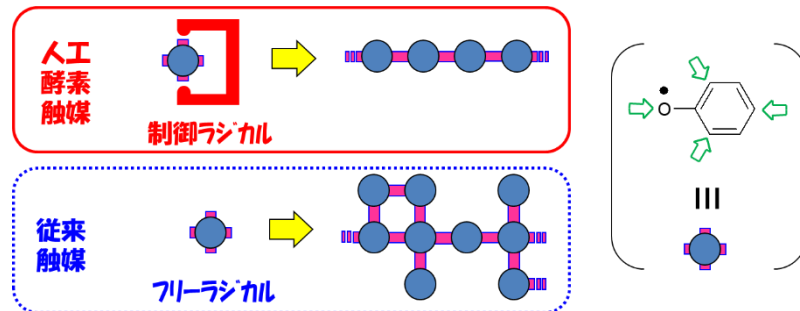
キーワード：芳香族ポリエーテル 酸化重合 人工酵素触媒

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

芳香族ポリエーテルは耐熱性、強度、安定性、誘電特性等に優れ、電子・通信、車両・航空などの先端技術分野に不可欠な材料である。このポリマーの合成法としては、フェノール類の酸化重合が常温反応かつ副生物は水のみであり、最も低負荷・低コストの製法である。2,6-ジメチルフェノールから得られるポリエーテル (P-2,6-Me₂PO) は、エンジニアリングプラスチックの一つとして広く用いられている¹⁾。

しかし従来触媒ではフェノール類のオルト位2つに置換基がないと有用なポリマーが得られなかった。これは反応中間体であるフェノキシラジカルが反応点を4つ持つ(下図)が、従来触媒ではフリーラジカルを生じるため、カップリング選択性を制御できなかったのである。フェノール類の酸化カップリングを触媒で制御するという難題に対して、本提案者は生体酵素がフリーラジカルを発生しないことに着目し、人工酵素触媒を用いた高選択的酸化重合に世界で初めて成功した。従来触媒ではフリーなフェノキシラジカルを発生させるのに対して、人工酵素触媒は制御ラジカルのみを形成できるので、触媒でオルト位の結合を抑制し、直鎖ポリマーを与えることができるのである。この新規な重合法を「ラジカル制御酸化重合法」と名付けた²⁾。

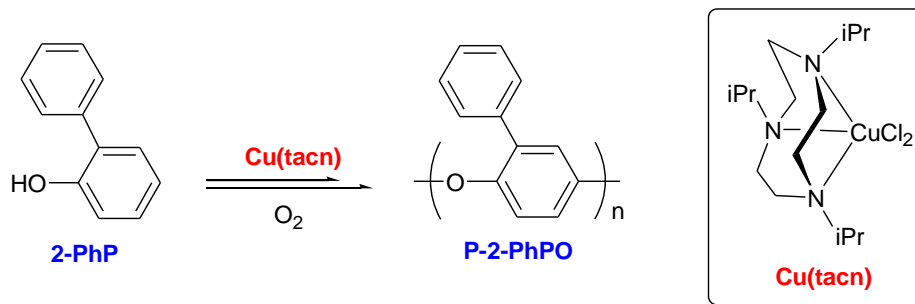


人工酵素触媒を用いたラジカル制御酸化重合により、両オルト位に置換基のない結晶性ポリエーテル³⁾や、2,5-ジメチルフェノールから300°C以上の融点を持つポリエーテル⁴⁾を合成することができた。しかし、これらのポリマーは結晶性のため、本重合法では高分子量化することができず、製品化を断念した。

2. 研究の目的

本研究では、ラジカル制御酸化重合法の基盤技術を確立しながら、嵩高い置換基をもつフェノールモノマーに拡張し、低誘電などの高機能を有する非晶性ポリエーテルの合成を目指す。芳香族ポリエーテルは、主鎖が芳香族でありながらエーテル結合で共役が切断されているため、高い耐熱性と伴に誘電率が低いという特性を持つ。さらに嵩高い置換基を導入することにより、主鎖どうしのパッキングを阻害し、ポリマー分子間の空隙を大きくなることで、誘電率をいっそう低減できると考えた。

本研究報告書では、嵩高い基として熱安定性にも優れたフェニル基にフォーカスし、2-フェニルフェノール (2-PhP) の人工酵素触媒 (Cu(tacn)) によるラジカル制御酸化重合の検討結果を述べる。本重合法により、非晶性のポリ(2-フェニルフェニレンオキサイド) (P-2-PhPO) を合成でき、再沈殿との組み合わせで高分子量化することにも成功した。



3. 研究の方法

1) 原料物質と分析条件

Cu(tacn)は既報に従い合成し³⁾、その他の試薬は市販品を用いた。モノマーの転化率は高速液体クロマトグラフィー (日立 L-2000 システム, YMC-Pack ODS-AM, メタノール/水) を用いて内部標準法で求めた。ポリマーの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC, 島津 SPD-10AVP, K-806L+K-807L, クロロホルム) により、ポリスチレン換算値として数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) を算出した。ポリマーの10%加熱減量温度 (T_{d10}) は熱減量分析 (島津 DTG-60, N₂ 下 10°C/min) により測定した。ポリマーの構造はフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR, Nicolet iS50, KBr 法) で分析した。

2) 酸化重合

ここでは2-PhPのラジカル制御酸化重合の典型例を示す。モノマー2-PhP (1.2 mmol) に対して人工酵素触媒 Cu(tacn) (0.06 mmol) を用い、塩基として2,6-ジフェニルピリジン (Ph₂Py, 0.6 mmol), 内部標準としてジフェニルエーテル (Ph₂O, 0.16 g) 共存下、溶媒 (2.4 g) 中で、O₂ (1atm) 下、40°Cで激しく攪拌させて反応した。重合終了後に、濃塩酸数滴とメタノール約30 mLを加え、ポリマーを沈殿化させた。得られたポリマーをろ過し、メタノールで洗浄し、60°Cで減圧乾燥させて単離した。

3) 再沈殿

ポリマー 0.5 g をクロロホルム 25 g に溶解させ、激しく攪拌させながらメタノール5gを加え、再沈殿させた。得られたポリマーをろ過し、メタノールで洗浄した。この操作を2回繰り返した後、60°Cで減圧乾燥させて単離した。

4. 研究成果

1) 人工酵素触媒と従来触媒の比較

2-PhPの酸化重合について、人工酵素触媒を従来触媒と比較した。なお従来触媒としては、(N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine)₂Cu₂(OH)₂Cl₂ (Cu(tmed)) を用いた。結果を Table 1 に示す。

人工酵素触媒 (Run 1) を用いると、72hでモノマー転化率が91%となり、収率83%で白色ポリマーが得られた。本ポリマーはクロロホルムに完溶し、M_nは5,700と分子量は低かったものの、T_{d10}は約500°Cと高い熱安定性を示すことが判明した。一方、従来触媒 (Run 2) では、24hでモノマー転化率が100%に達したが、収率95%で赤褐色ポリマーを与えた。このポリマーのM_nは7,300と若干高かったが、T_{d10}は430°Cと熱安定性は大きく低下した。

Table 1 2-PhP 酸化重合における触媒の比較*1

Run	触媒	反応時間 (h)	モノマー転化率 (%)	ポリマー収率 (%)	ポリマー色	ポリマー M _n	ポリマー M _w	ポリマー T _{d10} (°C)
1	Cu(tacn)	72	91	83	白色	5,700	41,000	498
2	Cu(tmed)	24	100	95	赤褐色	7,300	480,000	430

*1 2-PhP(1.1mmol), 触媒(Cuとして0.06mmol), Ph₂Py(0.6mmol), Ph₂O(0.12g), トルエン(2.4g)をO₂(1atm)下、40°Cで激しく攪拌した。

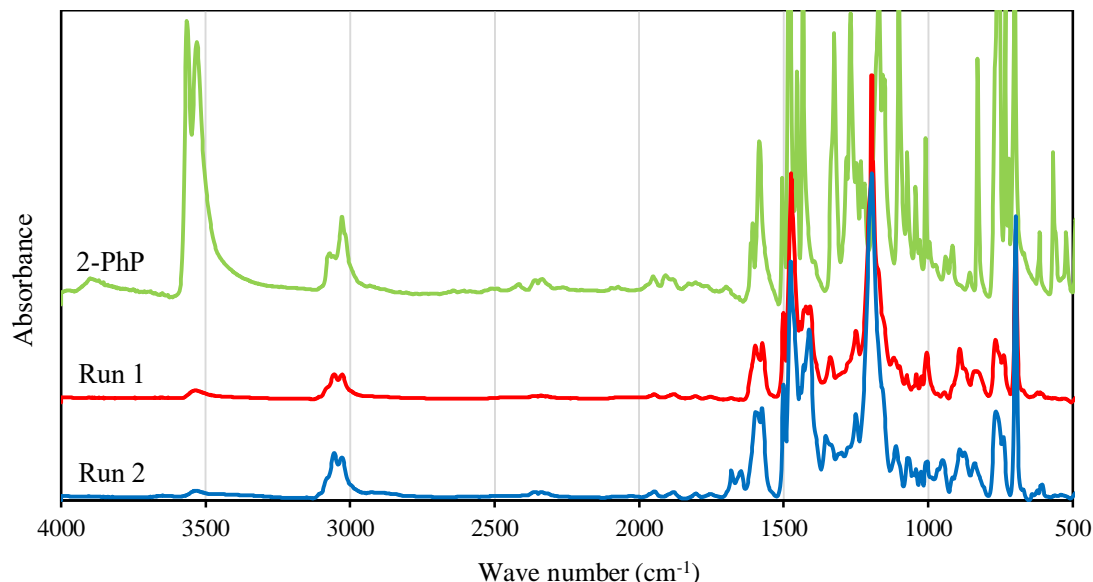
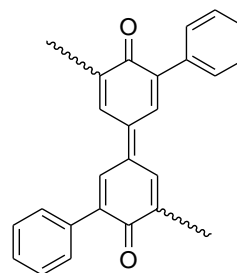


Fig. 1 モノマー (2-PhP) およびポリマー (Run 1, 2) のFT-IR スペクトル

モノマーとこれらポリマーのFT-IRスペクトルをFig. 1に示す。モノマー (2-PhP) では3529および3566cm⁻¹にO-H伸縮ピークが見られたが、これらピークはポリマー (Run 1, 2) ではほぼ消失していることから、主にC-Oカップリングが生じていることが分かる。またC-H変角領域では両ポリマーとも、一置換構造由来の696および763 cm⁻¹と1,2,4-三置換構造由来の827および889cm⁻¹にピークが観測されることから、主たる構造は2-フェニル-1,4-フェニレンオキサイドであると推定される。なおポリマー (Run 1) にはC=O伸縮領域にはピークが見られなかったが、ポリマー (Run 2) では1657および1676 cm⁻¹にピークが観測され、右図のジフェノキノン構造を含むと同定される。



従来触媒 (Run 2) ではフリーなフェノキシラジカルを経由するため C-C カップリングを生じ、ポリマー中にジフェノキノン構造が生成したと思われる。一方、人工酵素触媒 (Run 1) では制御ラジカルを経由するため、C-O カップリングが高選択的に生じ、高い熱安定性を示す P-2-PhPO が得られたと考えられる。ただし、P-2-PhPO の M_n は 5,700 と低く、機械強度を発現させるには少なくとも数万くらいまで高分子量化が必要である。

2) 人工酵素触媒系における反応溶媒の検討

人工酵素触媒による 2-PhP の酸化重合につき、P-2-PhPO の分子量の向上を目的として、反応溶媒を検討した結果を Table 2 に示す。

反応溶媒として、ポリマーを溶解させるために芳香族溶媒が好ましく、人工酵素触媒が高選択性を示すためには低極性溶媒が好ましい³⁾ため、ここでは誘電率 2.3~2.6 のメチル置換ベンゼン類を検討した。具体的にはヘミメリテン (Run 3)、*o*-キシレン (Run 4)、*p*-キシレン (Run 5)、メシチレン (Run 6) を用いたが、 M_n および T_{d10} に大きな差は見られなかった。

Table 2 人工酵素触媒による 2-PhP 酸化重合における反応溶媒の検討^{*1}

Run	反応溶媒 (誘電率 ^{*2})	反応 時間 (h)	モノマー 転化率 (%)	ポリマー 収率 (%)	ポリマー 色	ポリマー M_n	ポリマー M_w	ポリマー T_{d10} (°C)
3	ヘミメリテン (2.64)	144	96	90	白色	8,300	160,000	520
4	<i>o</i> -キシレン (2.57)	144	96	91	白色	7,700	110,000	517
1	トルエン (2.39)	72	91	83	白色	5,700	41,000	498
5	<i>p</i> -キシレン (2.28)	144	96	90	白色	8,000	330,000	508
6	メシチレン (2.27)	240	96	87	白色	6,200 ^{*3}	280,000 ^{*3}	515

^{*1} 2-PhP (1.1mmol), Cu(tacn) 触媒 (0.06mmol), Ph₂Py (0.6mmol), Ph₂O (0.12g), 反応溶媒 (2.4g) を O₂ (1atm) 下, 40°C で激しく攪拌した。 ^{*2} 20°C における比誘電率。 ^{*3} 若干不溶部があり、可溶部のみ測定した。

3) 再沈殿の適用検討

そこで再沈殿により低分子成分をカットすることで高分子量化を検討することとした。ここでは M_w が大きく高分子量成分が多くなる傾向を示した *p*-キシレンを反応溶媒に選んだ。前記の *p*-キシレン溶媒系 (Run 5) を 8 倍スケールで大量合成した (Run 7) ところ、336h でモノマー転化率 97% となり、収率 87% で白色ポリマーが得られた。ポリマーの M_n は 7,700, M_w は 120,000, T_{d10} は 509°C であった。

このポリマー (Run 7) について、良溶媒をクロロホルムとし、貧溶媒をメタノールとして、上述した方法で再沈殿を行った。その結果、白色ポリマーが回収率 37% で得られ、 M_n は 65,000 まで高分子量化し、 T_{d10} は 524°C と極めて高い熱安定性を示した。この GPC チャートを Fig. 2 に示すが、分子量 10,000 以下の成分が除去されたため、 M_n の大幅向上が達成できたことが分かる。

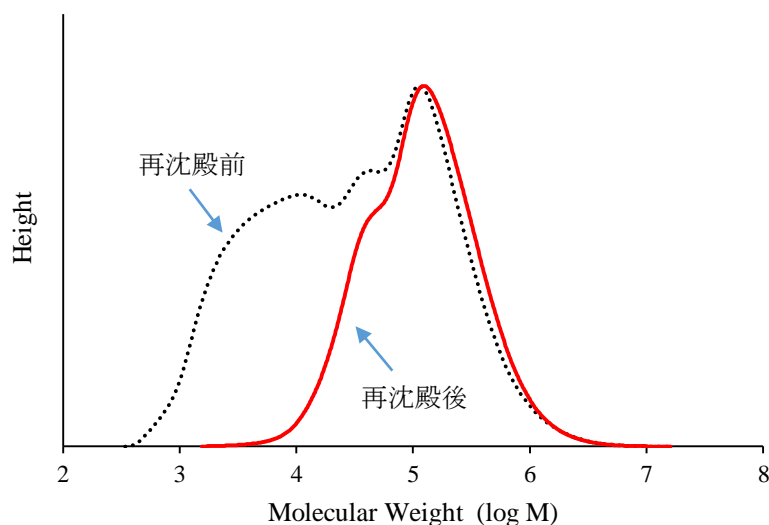


Fig. 2 再沈殿前後の GPC チャート

4) まとめ

嵩高い置換基をもつフェノール 2-PhP について、人工酵素触媒によるラジカル制御酸化重合を行った後に、再沈殿で低分子量成分をカットすることにより、 M_n を 65,000 まで高分子量化し、 T_{d10} を 524°C と高熱安定性を示す P-2-PhPO を合成することに成功した。実用化されている芳香族ポリエーテル P-2,6-Me₂PO は T_{d10} が 440°C であり、P-2-PhPO は極めて高い熱安定性をもつと言える。

本研究の P-2-PhPO は高耐熱性と低誘電性を両立できることが特徴であり、自動運転や遠隔医療などに必要な高速通信用電子材料として有望である。また低コスト・低環境負荷な酸化重合で合成できるため、高速通信技術の普及や汎用化にも貢献すると期待できる。

今後は P-2-PhPO の実用性を実証するため、フィルムを作製して強度や誘電率の測定を行う予定である。(令和 2 年度特別電源所在県科学技術振興事業 (岡山県) に採択され、本事業において P-2-PhPO の実用化を目指すことになっている。)

引用文献)

- 1) Hay, A. S. et al., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 1998, 36, 505.
- 2) Higashimura, H. and Kobayashi, S., Oxidative Polymerization, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, P1-31 (2016).
- 3) Higashimura, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 8529.
- 4) Higashimura, H. et al. Macromol. Rapid Commun., 2000, 21, 1103.
- 5) Altshuller, A. P. J. Phys. Chem., 1954, 58, 392.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中野晟志、玉置星都、東村秀之
2. 発表標題 2-フェニルフェノールの精密酸化重合における高分子量化
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会（2020）（口頭A講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野晟志、玉置星都、東村秀之
2. 発表標題 2-フェニルフェノールの精密酸化重合における高分子量化
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会（2020）（ATPポスター）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野晟志、玉置星都、田中陸雄、東村秀之
2. 発表標題 人工酵素触媒による2-フェニルフェノールの精密酸化重合
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会 徳島大会（ポスター）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hideyuki Higashimura	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 35
3. 書名 Synthesis of Poly(aromatic)s II: Enzyme-Model Complexes as Catalyst, Chapter 10 in Enzymatic Polymerization towards Green Polymer Chemistry (Green Chemistry and Sustainable Technology)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----