

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：35302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05610

研究課題名(和文)人工酵素触媒を用いた精密酸化重合による高性能・高機能な芳香族ポリエーテルの合成

研究課題名(英文) Precision oxidative polymerization catalyzed by an artificial enzyme to synthesize aromatic polyethers with high performances and functions

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：人工酵素触媒によるフェノール類の精密酸化重合法を見出し、新規な芳香族ポリエーテル類を合成してきた。本研究では、本触媒の特徴を最大限に引き出し、本ポリマーの高性能化と機能性の付与を目指す。(A) 2-(2-アダマンチル)フェノールの本酸化重合と再沈殿により新規ポリマーが得られ、超誘電率2.17を示した。(B) 2-エチニルフェノールの本酸化重合により、熱硬化性基を残存させながらMnが約5千のポリマーが得られた。(C) 2-メトキシ-5-シアノフェノールの本酸化重合では、両置換基の共鳴効果によりお互いの欠点を相殺して重合可能となり、push/pull型置換基をもつ新規ポリマーを得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代6G通信システムにおいて高周波での超低遅延性を実現するため、アンテナ配線板の絶縁材料には高熱安定性だけでなく低誘電特性も不可欠となってきた。(A) ポリマーは高いアダマンチル基の導入により、(B) ポリマーは熱硬化-発泡によるポーラス化させれば、高速通信用の低誘電絶縁材料として有望である。またEV用キャパシタでは軽量高容量と急速放電が求められており、(C) ポリマーは電子供与/吸引基の共鳴により高分極を持ち、高容量コンデンサー用高誘電絶縁材料として期待できる。

研究成果の概要(英文)： We found enzyme model-catalyzed precision oxidative polymerization of phenols and thereby have synthesized new aromatic polyethers. The aim of this research is to maximize the characteristics of the catalysts and to provide higher performance and functionalization to the polymers. (A) The polymerization of 2-(2-adamantyl)phenol followed by reprecipitation produced a new polymer with ultra-low dielectric constant of 2.17. (B) By the polymerization of 2-ethynylphenol, a polymer with Mn of ca. 5,000 remaining the thermosetting group was obtained. (C) The polymerization of 2-methoxy-5-cyanophenol, in which the two substituents cancel each drawback through the resonance at the para position, yielded a new polymer with push/pull-type substituents.

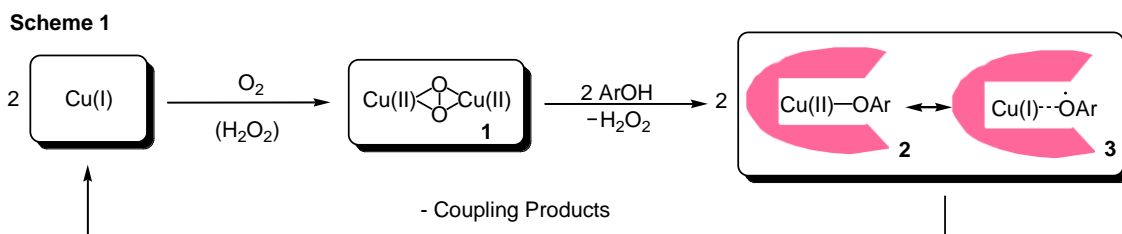
研究分野：高分子合成、レドックス触媒

キーワード：人工酵素触媒 精密酸化重合 芳香族ポリエーテル 超低誘電率 熱硬化性基 push/pull型置換基

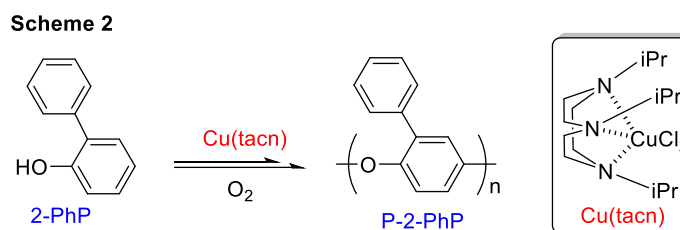
## 1. 研究開始当初の背景

芳香族ポリエーテルは耐熱性・化学安定性・絶縁性等に優れ、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<sup>1)</sup>。この合成法としては、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、最も低環境負荷・低コストの製法である。しかし従来の酸化重合触媒では、両方のオルト位に置換基がないと有用なポリマーが得られず、実用化されているのは2,6-ジメチルフェノールと2,6-ジフェニルフェノールの酸化重合体のみであった<sup>2)</sup>。両オルト位に置換基がない場合、反応中間体であるフェノキシラジカルが反応点を4つ持ち、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。

この問題に対して、本研究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、チロシナーゼ酵素の活性部位のみを模した人工酵素触媒を用いることにより、位置選択的な精密酸化重合を世界で初めて成功した<sup>3)</sup>。本触媒の特徴は、塩基性の酸素錯体(1)を形成できることであり(Scheme 1)、1はフェノール類と酸塩基反応してフェノキソ錯体(2)を与える。2は錯体で制御されたフェノキシラジカル(3)と等価である。3からカップリングが生じるため、触媒錯体の立体効果によりオルト位の結合を抑制し、パラ位選択的に結合を生成するという位置選択性を発現できる。



人工酵素の Cu(tacn)触媒 (Scheme 2) の位置選択性を利用して、2-フェニルフェノール (2-PhP) から、構造制御されたポリ(2-フェニルフェニレンオキサイド) (P-2-PhP) を合成した (2017-19年度科研費 C、17K05890、代表: 東村)<sup>4)</sup>。P-2-PhP は 500°C 以上の高い熱安定性に加えて、誘電率が 2.22@10GHz と全芳香族炭化水素系ポリマーとして最小値を示すことを見出した。また Cu(tacn)触媒を用いたフェノールの酸化重合において、末端停止剤を連続添加することで多分岐をもつポリフェニレンオキサイドを合成でき、誘電率は 2.43@10GHz を示した<sup>5)</sup>。



## 2. 研究の目的

本研究では、人工酵素触媒の選択性制御能を最大限活用し、芳香族ポリエーテルのさらなる高性能化と機能性の付与を目指す。具体的には、(A) P-2-PhP の 1-アダマンチル置換反応および 2-(2-アダマンチル)フェノール (2-sAdP) の酸化重合による高高いアダマンチル基の導入、(B) 人工酵素触媒の反応機構に基づく熱硬化性エチニル基をもつ 2-エチニルフェノール (2-EtP) の酸化重合、(C) push-pull 置換基をもつ 2-メトキシ-5-シアノフェノール (2-MeO-5-CNP) の酸化重合による新規な芳香族ポリエーテルの合成、である。(A) (B) は低誘電絶縁材料として高速通信用電子基板への用途を目指しており、(C) は高誘電絶縁材料として高容量フィルムコンデンサーへの応用が考えられる。

## 3. 研究の方法

### (1) P-2-PhP の 1-adamantyl 置換反応

N<sub>2</sub>置換した 25 mL ニロナスフラスコに P-2-PhP<sup>4)</sup> (繰り返し単位 0.50 mmol)、1-ブromoアダマンタン (tAdBr, 0.50 mmol)、InCl<sub>3</sub><sup>6)</sup> (0.025 mmol) を加え、N<sub>2</sub> でバブリングした CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL) を添加した。室温で 24 h 攪拌しながら反応させた後、メタノールを添加し、ろ過及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥し生成物を得た。

## (2) 人工酵素触媒によるフェノール類の酸化重合

O<sub>2</sub>置換した 25 mL ニロナスフラスコに Cu(tacn) (0.060 mmol) を入れ、フェノール類(1.2 mmol)、ジフェニルエーテル (160 mg)、2,6-ジフェニルピリジン (0.60 mmol)、所定溶媒 (2.4 g) の混合溶液を加えた。所定温度で激しく攪拌して所定時間反応させた後、濃塩酸及びメタノールを加え、ろ過及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥して生成物を得た。なおフェノール類として、2-sAdP、2-EtP、2-MeO-5-CNP の他に、比較のため 3-シアノフェノール (3-CNP)、2-メトキシフェノール (2-MeOP) でも本反応を行った。

## (3) 従来触媒によるフェノール類の酸化重合

触媒として (N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Cu(tmed), 0.030 mmol (Cu 0.060 mmol 相当))を用いて、2,6-ジフェニルピリジン (0.60 mmol)を加えなかった以外は(2)と同様に、2-EtP の酸化重合を行った。

## 4. 研究成果

### (A) 高いアダマンチル基の芳香族ポリエーテルへの導入

芳香族ポリエーテルにアダマンチル基を導入することで、熱安定な脂肪族基の効果だけでなく、成形体における分子間空隙形成の効果により超低誘電率化を目的とする。

まず P-2-PhP の側鎖 Ph 基へ tAdBr (繰り返し単位に対して当量) を InCl<sub>3</sub>触媒 (5mol%) で反応させた (Scheme 3a)。得られた白色ポリマー (P-2-tAdPhP) の <sup>1</sup>H-NMR (Fig.1) より、tAd 基の導入率は 21%であり、収率は 98%であった。原料 P-2-PhP の M<sub>n</sub>は 17,100、M<sub>w</sub>は 68,000、10%加熱減量温度 (T<sub>d10</sub>)は 527°Cであったが、生成物 P-2-tAdPhP の M<sub>n</sub>は 19,600、M<sub>w</sub>は 86,300、T<sub>d10</sub>は 501°Cであった。分子量は tAd 基置換により幾分か高くなり、tAd 基は脂肪族基としては熱安定性が高いため T<sub>d10</sub>は依然 500°Cを越えている。今後、P-2-tAdPhP の誘電率の測定を行いたい。

Scheme 3

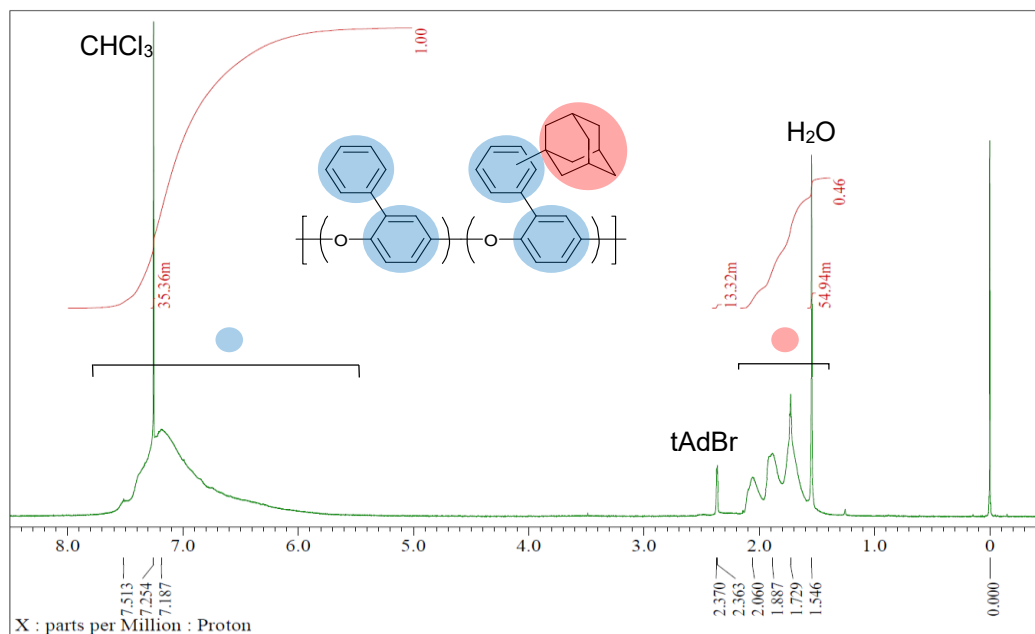
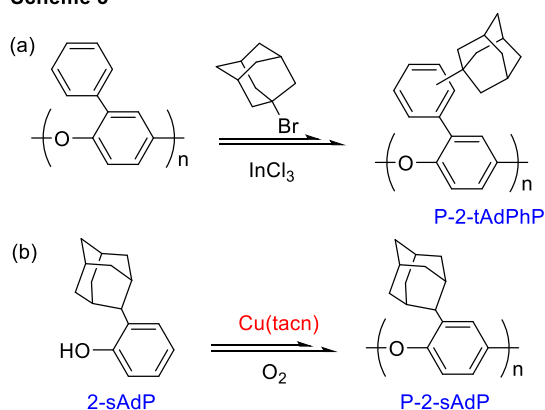


Fig.1 P-2-tAdPhP の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)

次に 2-sAdP の人工酵素 Cu(tacn)触媒による酸化重合をアニソール溶媒中、50°Cで 120h 行なったところ (Scheme 3b)、収率 87%で淡橙色生成物が得られた。本生成物の FT-IR スペクトル (Fig.2) より、モノマーの O-H 伸縮ピークがほぼ消失していることから、C-O カップリング構造をもつ新規ポリマー P-2-sAdP であることが分かった。M<sub>n</sub>は 3,500、M<sub>w</sub>は 19,700、T<sub>d10</sub>は 435°Cと分子量および熱安定性はやや低かった。この酸化重合を 10 倍にスケールアップし、得られたポリマーをさらにクロロホルム/メタノール (5/1 重量比) で再沈殿したところ、M<sub>n</sub>は 9,600、M<sub>w</sub>は 30,300、T<sub>d10</sub>は 437°Cにそれぞれ向上した。この P-2-sAdP のパウダー誘電率を測定したところ、

2.17@10GHz と超低誘電性を示すことが判明した。今後、成形体での誘電率測定が望まれる。

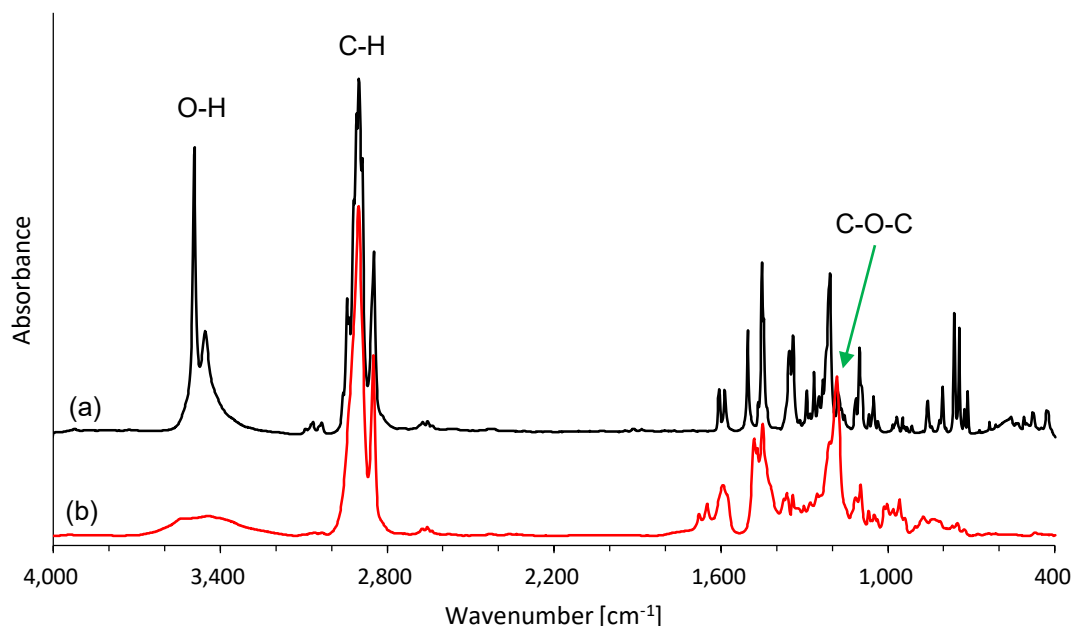
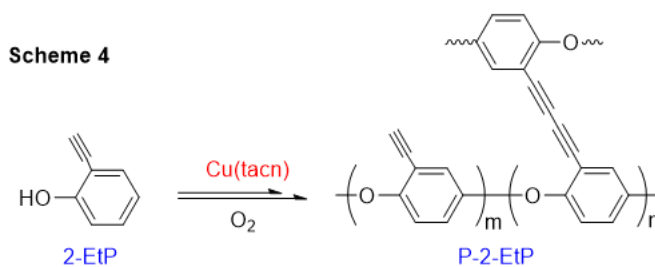


Fig.2 (a)2-sAdP および(b)P-2-sAdP の FT-IR スペクトル

(B) 反応性基をもつ芳香族ポリエーテルの合成

エチニルフェノール類の酸化重合において、従来触媒では水素引き抜きによるフリーラジカル反応を生じるため、ジアセチレンを与えることが知られている。一方、人工酵素触媒では **Scheme 1** のように、フェノール類と酸素錯体の酸塩基反応後に酸化反応を生じるため、フェノール性 O-H (pKa~10) が反応し、エチニル基の C-H (pKa~25) は反応しないという官能基選択性が期待できる。2-EtP を Cu(tacn) 触媒を用いてトルエン中 40°C で 144h 酸化重合したところ、褐色ポリマーが収率 26% で得られ、 $M_n$  は 4,000、 $M_w$  は 10,800 を示した。本ポリマーの FT-IR (**Fig.3b**) から、モノマーの O-H 伸縮ピー



を失ったことが確認された。また、 $M_n$  は 4,000、 $M_w$  は 10,800 を示した。本ポリマーの FT-IR (**Fig.3b**) から、モノマーの O-H 伸縮ピー

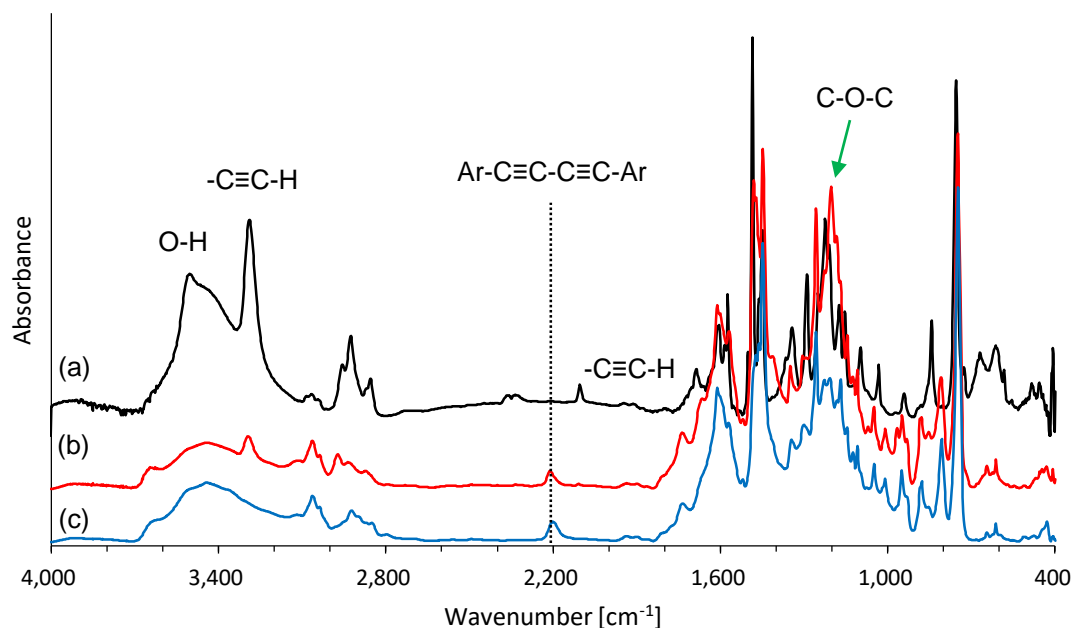


Fig.3 (a)2-EtP、(b)Cu(tacn)触媒重合体、(c)Cu(tmed)触媒重合体の FT-IR スペクトル

クが減少して C-O-C 伸縮ピークが観測され、また  $-C\equiv C-C\equiv C-$  ピークが検出されるものの  $-C\equiv C-H$  伸縮ピークが残存していた。本ポリマーはジアセチレン構造を幾分含むポリフェニレンオキサイド (P-2-EtP) であると推定される (Scheme 4)。一方、Cu(tmed) 触媒重合では、24h で褐色ポリマーを収率 14% で与え、 $M_n$  は 2,400、 $M_w$  は 7,900 となり、 $-C\equiv C-H$  伸縮ピークが全く消失していた (Fig.3c)。なお TG-DTA にて、Cu(tacn) 触媒品には 203°C と 268°C に発熱ピークが観測されたが、Cu(tmed) 触媒品には観測されなかった。以上から、人工酵素触媒は完全ではないが O-H/ $-C\equiv C-H$  選択性が発現することが実証できた。熱硬化時に発泡させれば低誘電率化も可能である。

### (C) push-pull 置換基をもつ芳香族ポリエーテルの合成

2 位に電子供与の MeO 基、5 位に電子吸引の CN 基をもつ 2-MeO-5-CNP の人工酵素触媒による酸化重合を検討した。2-MeO-5-CNP を Cu(tacn) 触媒を用いてニトロベンゼン中、60°C で 219h 反応させたところ、淡黄色生成物が収率 78% で得られ、 $M_n$  は 14,900、 $M_w$  は 19,400 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 カップリングした P-2-MeO-5-CNP であると考えられる (Scheme 5)。ただし  $^{13}C$ -NMR (Fig.4) から主には直鎖構造であるが、分岐構造を持ち、対応する尾末端構造も観測された。今後、選択性の向上を検討する予定である。

なお比較として、3-CNP を 528h 反応させたがメタノール沈殿物は得られなかった。また 2-MeOP を 144h 反応させると収率 88% で赤褐色の溶媒不溶物が得られたが、FT-IR から O-H 伸縮ピークが減少しておらず C-C カップリング生成物と推定される。3-CNP の 3-CN 基は電子吸引性により酸化されにくくし、また 2-MeOP の 2-MeO 基は制御ラジカル **3** (Scheme 1) で Cu に配位するため C-O カップリングを起りにくくしていると思われる。しかし、2-MeO-5-CNP においては、これら push-pull 効果で相互の欠点を相殺させているため、P-2-MeO-5-CNP を合成することができたと考えられる。また push-pull 効果により高分極も期待され、高誘電率絶縁材料としても期待できる。

Scheme 5

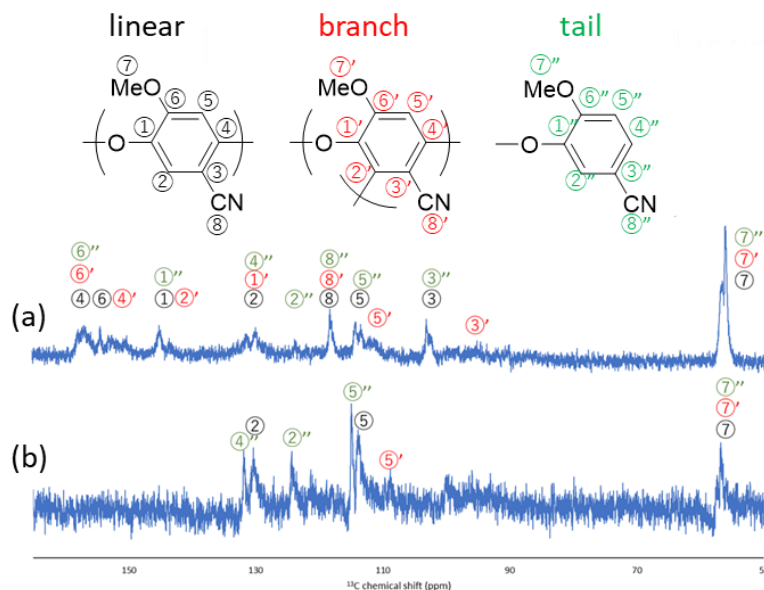
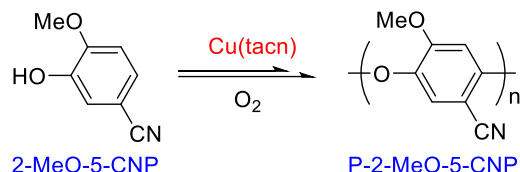


Fig.4 P-2-MeO-5-CNP の (a)  $^{13}C$ -NMR スペクトル、(b) DEPT 法 ( $90^\circ$ ) スペクトル (DMSO- $d_6$ )

### 引用文献

- 1) H. Higashimura, "Oxidative Polymerizaion" in Routledge Resources Online: Polymers, Polymeric Materials, and Polymer Technology, Taylor & Francis Group, in press.
- 2) A. S. Hay, et al. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1998**, *36*, 505.
- 3) H. Higashimura, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8529.
- 4) A. Nakano, et al. *Polymer* **2021**, *237*, 124345.
- 5) A. Nakano, et al. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 420.
- 6) P. Mosset, R. Grée, *Synlett* **2013**, *24*, 1142.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakano Akiyuki, Tanabe Yoichi, Higashimura Hideyuki	4. 巻 237
2. 論文標題 A new poly(arylene oxide) with an extremely low dielectric constant as a fully aromatic hydrocarbon-type polymer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124345 ~ 124345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124345	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakano Akiyuki, Kubota Yuto, Osaka Noboru, Higashimura Hideyuki	4. 巻 51
2. 論文標題 Enzyme Model-catalyzed Oxidative Copolymerization of Phenol while Continuously Adding an Endcap to Multi-branched Poly(phenylene oxide) Showing Low Dielectric Constant	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 420 ~ 423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210797	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7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, 田中陸雄, 田邊洋一, 東村秀之
2. 発表標題 人工酵素触媒を用いた2-フェニルフェノールの酸化重合による新規ポリアリレンオキサイドの合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中野晟志, 橋口翔, 田邊洋一, 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 2021年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中野晟志, 浅尾直樹, 藤澤清史, 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とポリマーの高分子量化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武智士門, 谷口奨馬, 中野晟志, 東村秀之
2. 発表標題 酵素モデル触媒を用いた2,5-ジ置換フェノール酸化重合体の合成
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野晟志, 浅尾直樹, 藤澤清史, 東村秀之
2. 発表標題 酵素モデル触媒による2-フェニルフェノール酸化重合の反応機構
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武智士門, 中野晟志, 東村秀之
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中野晟志, 浅尾直樹, 藤澤清史, 東村秀之
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Higashimura Hideyuki	4. 発行年 2024年
2. 出版社 Taylor & Francis Group	5. 総ページ数 -
3. 書名 'Oxidative Polymerizaion' in Routledge Resources Online: Polymers, Polymeric Materials, and Polymer Technology, Routledge	

〔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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関