

銅/2-置換ピリジン類触媒による *o*-cresol の酸化カップリング重合

○相羽誉礼<sup>1</sup>、小田三都郎<sup>1</sup>、大岡千洋<sup>1</sup>、安藤慎治<sup>2</sup>、芝崎祐二<sup>3</sup>、東原知哉<sup>4</sup>、上田充<sup>4</sup>、陳文章<sup>5</sup>  
 名市工研<sup>1</sup>、東工大物質<sup>2</sup>、岩手大理工<sup>3</sup>、山形大院有機<sup>4</sup>、台湾大<sup>5</sup>

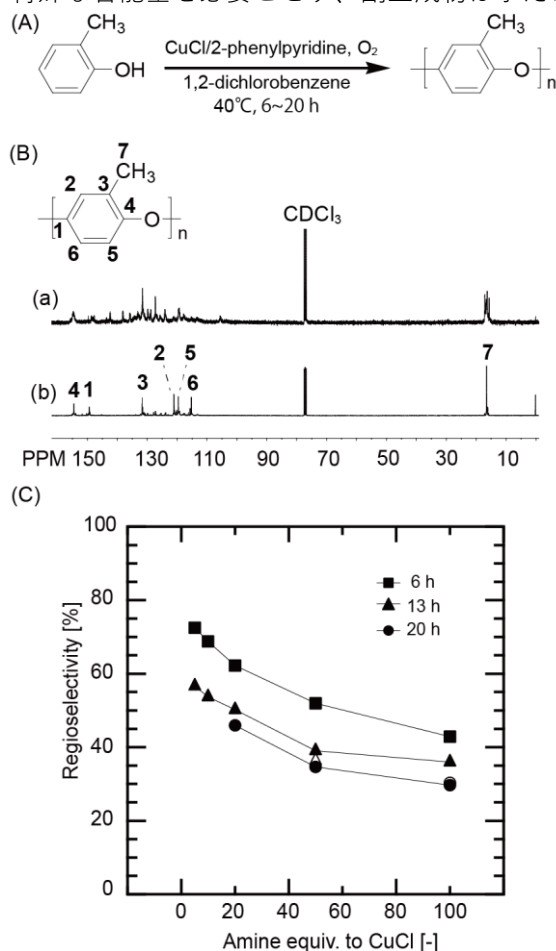
## &lt; 緒言 &gt;

エンジニアリングプラスチックとして知られる PPE は、2,6-dimethylphenol の酸化カップリング重合によって合成される。酸化カップリング重合は、特殊な官能基を必要とせず、副生成物は水だけのクリーンな重合である。酸化カップリング重合が他のフェノール類に対しても適用可能であれば、市場拡大に繋がると考えられる。本研究では、新たなモノマーとして期待される *o*-cresol に対して銅/2-置換ピリジン類を触媒として利用し酸化カップリング重合を行い(Figure 1(A))、得られたポリマーの分子量、反応位置選択性、熱物性を評価した。

## &lt; 結果と考察 &gt;

重合は 1,2-dichlorobenzene 中で、Cu 触媒及び配位子 (pyridine、2-methylpyridine、2-propylpyridine、2-amylpyridine、2-(*p*-tolyl)pyridine、2-phenylpyridine) を利用し行った。まず、配位子の選定を行った。<sup>13</sup>C NMR におけるメチル基のピークに対して、想定される三連子の DFT 計算から見積もられる化学シフト値によってピーク分離をし、それらの面積比から反応位置選択性を評価したところ、pyridine は最も反応位置選択性が低く、2-alkylpyridine 類は若干の構造制御が可能であるがアルキル鎖長の影響は見られなかった。対して、2-phenylpyridine 及び 2-(*p*-tolyl)pyridine は反応位置選択性が高いことが分かった。そこで、これらの配位子を利用した際の反応時間と配位子添加量が得られるポリマーの構造に与える影響を詳細に調査した。

結果として、<sup>13</sup>C NMR において直鎖状の構造が主のピークとなり (Figure 1(B))、反応位置選択性が 72.5 %、数平均分子量 2600 のポリマーを得ることに成功した。また、重合時間の経過とともに分岐や架橋構造を形成すること及び配位子添加量の減少が反応位置選択性を向上させることが明らかとなった (Figure 1(C))。これらのポリマーは 5%重量減少温度が最大 406 °C、ガラス転移温度が最大 151 °Cであり、分子量と反応位置選択性との相関が伺えた。



**Figure 1**(A) Oxidative coupling polymerization of *o*-cresol. (B)<sup>13</sup>C NMR spectra of poly(*o*-cresol)s ((a) pyridine and (b) 2-phenylpyridine ligands). (C) Correlation between regioselectivity and amine equivalent of poly(*o*-cresol)s using the 2-phenylpyridine ligand.

### Polymerization of *o*-cresol via oxidative-coupling reaction using Cu/pyridine derivatives catalysts

Motohiro Aiba<sup>1</sup>, Mitsuo Oda<sup>1</sup>, Chihiro Ooka<sup>1</sup>, Shinji Ando<sup>2</sup>, Yuji Shibasaki<sup>3</sup>, Tomoya Higashihara<sup>4</sup>, Mitsuru Ueda<sup>4</sup>, Wen-Chang Chen<sup>5</sup> (<sup>1</sup>Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku Nagoya 456-0058, Japan. <sup>2</sup>School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S1-20 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan. <sup>3</sup>Department of Chemistry & Biological Sciences, Faculty of Science & Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8511, Japan. <sup>4</sup>Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan. <sup>5</sup>Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, No. 1, Sec. 4, Roosevelt Road, Taipei, 10617, Taiwan)

<sup>1</sup>Tel: +81-52-654-9932, Fax: +81-52-654-6788, E-mail: aiba.motohiro@nmiri.city.nagoya.jp