マテリアル先端リサーチインフラ利用報告書
ARIM User's Report

【Release：2025.07.15】　【Update：2025.07.15】

課題データ / Project Data

課題番号 Project Issue Number	22SH0010
利用課題名 Title	熱架橋基をもつフェノールモノマーの合成
利用した実施機関 Support Institute	信州大学 / Shinshu Univ.
機関外・機関内の利用 External or Internal Use	外部利用/External Use
ARIM半導体基盤PF 関連課題 Related to ARIM-SETI	指定なし / No Designation
横断技術領域 Cross-Technology Area	物質・材料合成プロセス/Molecule & Material Synthesis
重要技術領域 Important Technology Area	マルチマテリアル化技術・次世代高分子マテリアル/Multi-material technologies / Next-generation high-molecular materials
キーワード Keywords	酸化重合

利用者と利用形態 / User and Support Type

利用者名（課題申請者） User Name (Project Applicant)	東村 秀之
所属名 Affiliation	岡山理科大学理学部基礎理学科
共同利用者氏名 Names of Collaborators Excluding Supporters in the Hub and Spoke Institutes	
ARIM実施機関支援担当者 Names of Supporters in the Hub and Spoke Institutes	浅尾直樹
利用形態 Support Type	共同研究/Joint Research

利用した主な設備 / Equipment Used in This Project

利用した主な設備 Equipment ID & Name	

報告書データ / Report

概要（目的・用途・実施内容） Abstract (Aim, Use Applications and Contents)	エチニル基を有するフェノールのC-O選択的カップリング反応：エチニル基をポリマーに導入して熱架橋させると、強度や耐熱性などの性能が向上することが知られている。フェノールの酸化重合においてもエチニル基の導入が検討されているが、代表的なCu/ジアミン触媒ではエチニル基のカップリング (Glaserカップリング) が優先するという問題があった。我々はCu/1,4,7-トリイソプロピル-1,4,7-トリアザシクロノナン (Cu(tacn)) 触媒を用いた2-モノ置換フェノール類のC–O選択的酸化重合を達成している。本研究では、本触媒を用いて2-(3-エチニルフェニル)フェノール (EPP) の酸化重合を行った。
実験 Experimental	EPPに対しCu(tacn) (5 mol%)、2,6-ジフェニルピリジン (50 mol%)、MgSO4 (0.75 eq.) をCHCl3 (0.5 M) 中、酸素下室温で24 h反応し、メタノール不溶部として生成物を単離した。
結果と考察 Results and Discussion	EPPの酸化重合を行ったところ、収率97%でポリマーが得られた。本ポリマーは、ジアセチレン構造ピークは全く見られず、エチニル基が完全に保持されていた。EPPのCu(tacn) 触媒重合によりエチニル基をもつポリアリレンオキサイドの直接合成に初めて成功した。Cu(tacn) 触媒では塩基性の酸素錯体が酸性のフェノールと反応するが、エチニル基のC–Hは酸性度が低いため、Glaserカップリングを抑制できたと考えられる。本ポリマーは次世代６G用電子基板材料として有望である。
図・表・数式 Figures, Tables and Equations	
その他・特記事項（参考文献・謝辞等） Remarks(References and Acknowledgements)	

成果発表・成果利用 / Publication and Patents

DOI（論文・プロシーディング）[1] DOI (Publication and Proceedings)	Akiyuki Nakano, Specific Selectivity of Enzyme-Model Catalyst for a Direct Synthesis of Poly(ethynyl-substituted arylene oxide) via Oxidative Polymerization, *Journal of Polymer Science*, **63**, 2299-2307(2025). DOI: doi.org/10.1002/pol.20241089
口頭発表、ポスター発表および、その他の論文 Oral Presentations etc.	
特許出願件数 Number of Patent Applications	0件
特許登録件数 Number of Registered Patents	0件