

# ホウ素 Lewis 酸-Brønsted 酸複合触媒を用いた環境調和型高分子材料の開発

## Development of environmental-friendly polymeric materials using a boron-based Lewis/Brønsted acidic catalyst

広島大学大学院 先進理工系科学研究科 准教授 田中 亮

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Ryo Tanaka

### 要旨

カチオン重合における活性種の対アニオンは、常に活性種の近傍に存在し、その構造が重合挙動に大きく影響すると考えられる。ホウ素 Lewis 酸は自由に設計可能な有機の置換基を持つため、カチオン重合における対アニオンの影響を制御するのに適している。そこで本研究では、我々が以前に開発した、環状構造を有するフルオロアリアルボランを触媒として用いたイソブテンやシクロペンタジエンなどの炭化水素モノマーのカチオン重合を検討した。本触媒はホウ素 Lewis 酸としても Brønsted 酸としても働くため、対アニオンの構造変化に伴う重合挙動の大幅な変化が期待できる。

それぞれの酸触媒反応に対応した開始剤を用いた重合を検討したところ、脱プロトン化を経てカチオン種が発生する系において、活性や立体規則性が上昇する傾向がみられた。本研究で得られた知見は、環状炭化水素モノマーなど、植物由来のモノマーの重合にも適用できる可能性があり、環境調和型ポリマー材料への応用が期待できる。

### 1. 緒言

カチオン重合は、ポリマー末端のカチオンを活性点としてモノマーを付加重合させる手法であり、酸素官能基など炭素カチオンを安定化できる電子供与基を持つモノマーの重合に適している。また、イソブテンやイソプレンのような 1,1-二置換オレフィンを有する炭化水素モノマーも、高重合が可能である。通常、これらの重合においては、希土類遷移金属や典型金属元素を有する Lewis 酸が触媒として用いられる。

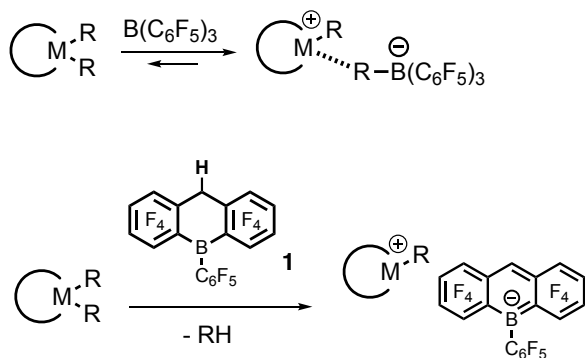
Lewis 酸触媒を用いたイソプレンのカチオン重合においては、 $\beta$  プロトン脱離による停止反応や、環状構造を形成する副反応が併発し、低分子量でガラス転移温度が高いポリマーが得られることが多い<sup>1),2)</sup>。したがって、その工業的利用は、鎖内に少量の二重結合を導入する目的でイソブテンと共重合させるものに限られている。一方、最近、 $B(C_6F_5)_3$  のようなホウ素 Lewis 酸を用いることで、より制御

された重合が進行し、主鎖の二重結合の割合が高い高分子量体が得られることも報告されている<sup>3),4)</sup>。また、シクロペンタジエンのような環状共役ジエンからは、Sn や Zn のような様々な典型金属 Lewis 酸を用いたリビングカチオン重合によって、分子量分布が狭く、高分子量を有するポリマーを合成することができる<sup>5)</sup>。これらの重合においては、Lewis 酸触媒の選択によって重合活性や到達分子量、立体特異性が大幅に変化する。これは、重合途中に対アニオンとして成長ポリマー鎖近傍に存在する対アニオンの構造が影響していると考えられる。環状構造を持つ炭化水素化合物には、植物由来のものも多く存在し、その一部はカチオン重合可能である<sup>6),7)</sup>ため、さらに制御された重合を開発し、多彩なポリマー構造を実現できれば、環境調和型材料の開発にも貢献できる。

対アニオンの構造設計によるカチオン重合の制御という観点からは、フルオロアリアル

ボランのような有機の置換基を有する Lewis 酸の利用が有利であると考えられる。実際、縮環構造や共役構造、ひずみのある構造を導入することで、さまざまな Lewis 酸性を持つホウ素化合物が合成されている<sup>8)</sup>。しかし、炭化水素モノマーのカチオン重合において用いられるホウ素 Lewis 酸は  $B(C_6F_5)_3$  に限られており、その構造と重合挙動の関連について検討した研究例はない。

我々は以前に、環状六員環構造を有するフルオロアリアルボラン **1** を新たに合成し、遷移金属アルキル錯体と組み合わせた配位重合への応用を検討した。その結果、**1** は  $B(C_6F_5)_3$  のような他のフルオロアリアルボランと同様の Lewis 酸-塩基反応によるアルキル基の引き抜きだけでなく、10 位のプロトンによる脱アルカン機構によっても金属錯体を活性化し、カチオン性活性種を発生させられることが分かった<sup>9)</sup>。これらの機構で生成するアニオン種の構造は異なっており、特に **1** が脱プロトンして生成するボラタアントラセンアニオンは、従来のホウ素 Lewis 酸から得られる対アニオンの構造と構造が大きく異なっている (Scheme 1)。

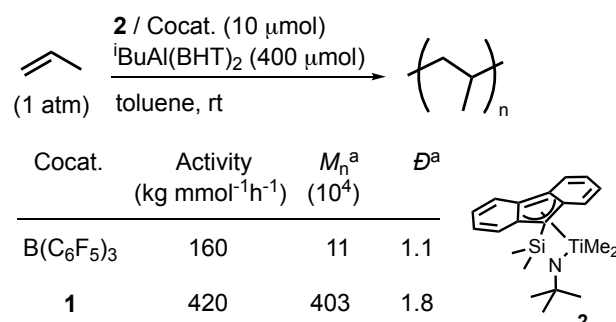


**Scheme 1.** Lewis 酸-塩基反応( $B(C_6F_5)_3$ )および脱アルカン反応(**1**)による遷移金属錯体触媒の活性化機構。

このような2つの活性化機構が共存する理由は、**1** が Lewis 酸性を示すと同時に高い Brønsted 酸性を示すためであると考えている。実際、**1** のホウ素上の Lewis 酸性を表す指標であるフッ化物イオンの親和性(407 kJ/mol)

は  $B(C_6F_5)_3$  の値(440 kJ/mol)よりも小さいが、Brønsted 酸性の強さを表す気相中でのプロトン解離エネルギー (300 kJ/mol) の値は、Meldrum 酸( $pK_a \sim 5$ , 327 kJ/mol)やシクロペンタジエン( $pK_a \sim 16$ , 351 kJ/mol)など、酸性度が高いことで知られる化合物の C-H 結合の解離エネルギーよりも 20 kJ/mol 以上小さいことが、計算化学によって示されている。

このような対アニオンの構造の違いは、遷移金属カチオン上でポリマー鎖が成長する配位重合の挙動に大きな影響を与える。例えば、**1** または  $B(C_6F_5)_3$  をハーフチタノセン錯体 **2** と組み合わせて用いたプロピレン重合における到達分子量は、**1** を用いた方が 40 倍程度大きい (Scheme 2)。このような先行知見から、**1** は遷移金属カチオン種を活性種とする配位重合だけでなく、末端カルボカチオンを活性種とするカチオン重合においても、これまでとは異なる重合挙動を示す可能性があるかと予想した。



<sup>a</sup>Determined by GPC calibrated with polystyrene standards.

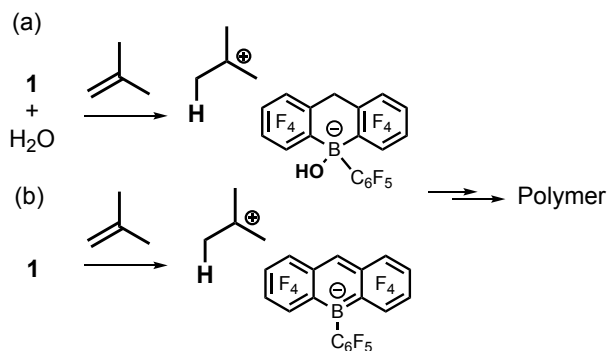
**Scheme 2.** ハーフチタノセン錯体 **2** を用いたプロピレン重合におけるホウ素助触媒の影響。

そこで本研究では、ホウ素触媒 **1** と様々な開始剤を組み合わせた系を用いたイソブテンやシクロペンタジエンなどの炭化水素モノマーのカチオン重合を検討し、ボラタアントラセンアニオンがカチオン重合に与える影響について調査した。

## 2. 結果と考察

まず、カチオン重合が有効である代表的な

炭化水素モノマーとして、イソブテンの重合を検討した。イソブテンは、 $B(C_6F_5)_3$ とカルボン酸開始剤を組み合わせた系を用いて低温で重合することで、高分子量体を合成できることが知られている<sup>10)</sup>。モノマー触媒比 500:1 の条件で、開始剤を加えずに  $-50^\circ C$  で重合を行ったところ、数平均分子量が 25 万程度の高分子量体が得られた。分子量分布は 2 程度で、単一の活性種から重合が進行していることが示唆された。ポリマー収量と分子量から推定した開始剤効率は非常に低いが、これは  $B(C_6F_5)_3$ /カルボン酸系と同様の傾向である。

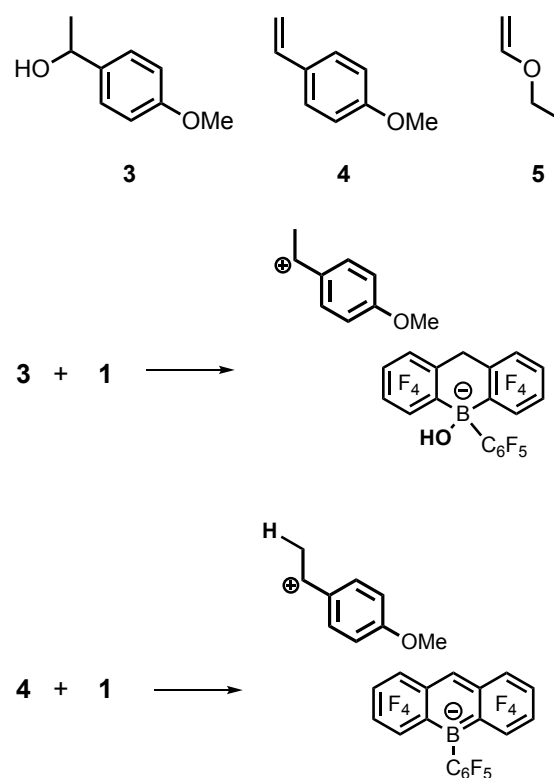


**Figure 1.** 環状ホウ素触媒 **1** を用いたカチオン重合において予想される反応機構。

一般に、ホウ素 Lewis 酸を用いたカチオン重合においては、開始剤を加えない重合の場合、系中に微量に含まれる水と触媒が反応して発生したプロトンが重合を開始させるとされている(**Figure 1(a)**)。本系においても、同様の活性化機構で重合が進行している可能性が高いが、**1** が Brønsted 酸として直接プロトンを放出し、モノマーと反応することで重合が開始する機構も考えられる(**Figure 1(b)**)。(**a**)の機構で重合を進行させ得る  $B(C_6F_5)_3$  を用いた場合、開始剤なしでは全くポリマーが得られなかったため、水が関わらない反応機構についても考慮する必要があると考えた。

そこで、重合機構に関する詳しい知見を得るため、開始剤の影響を調査した。ここでは、Lewis 酸-塩基反応を経てベンジルカチオン種を生成するアルコール **3** と、プロトン

化によってカチオン種を生成する *p*-メトキシシスチレン(**4**)およびエチルビニルエーテル(**5**)を検討した。**3** とホウ素 Lewis 酸 **1** を 1:1 の割合で混合した重ベンゼン溶液は濃赤色を呈し、<sup>11</sup>B NMR スペクトルにおいては、典型的な 4 配位のボラート種に帰属できる 2 ppm 付近に主生成物のシグナルが観測された。これらの結果は、**3** のヒドロキシ基がホウ素 Lewis 酸によって引き抜かれ、ベンジルカチオンが発生したことを示している。



**Figure 2.** カチオン重合開始剤 **3**, **4** とホウ素触媒 **1** との反応。

一方、**4** とホウ素 Lewis 酸 **1** の混合溶液は薄い赤紫色を呈し、<sup>11</sup>B NMR スペクトルにおいては、34-42 ppm にブロードなシグナルが観測された。このことは、**1** から **4** へのプロトンの移動に伴って、**3** と **1** の反応で得られるものと同じ構造のベンジルカチオン種と、ボラタアントラセン対アニオンが生成したことを示唆している(**Figure 2**)。これらの結果から、開始剤の種類は、対アニオンの構造に対応していることが分かった。

これら2種類の開始剤を**1**と組み合わせて、イソブテン重合を再検討した。通常Lewis酸-塩基機構で活性化できる**3**を用いた場合、溶液色は赤色となり、ベンジルカチオン種の生成は確認できたが、ポリマーは全く得られなかった。一方、**4**を用いると重合が進行し、分子量18000のポリマーが得られた(**Table 1**)。これらの結果から、**1**を用いたイソブテンの重合においては、脱プロトン化によって得られるカチオン種からの重合(**Figure 1(b)**)が支配的であり、対アニオンの構造の違いによって重合挙動が明らかに異なることがわかった。

**Table 1.** **1**を用いたイソブテンのカチオン重合における開始剤の影響。

Initiator	Yield (%)	$M_n^a$ ( $10^4$ )	$\mathcal{D}^a$
<b>3</b>	0	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
<b>4</b>	9	1.8	1.9

<sup>a</sup> Determined by GPC calibrated with PS standards.

<sup>b</sup> Not determined.

次に、イソプレンの重合を検討した。アルコール**3**を開始剤、**1**を触媒として用い、として0°Cで重合を行ったところ、 $B(C_6F_5)_3$ を用いた場合と比べて収率は低下したが、主鎖二重結合の残存率や1,4規則性は上昇した(**Table 2**)。また、分子量分布は大幅に狭くなった。これらの重合挙動の違いは、**1**と $B(C_6F_5)_3$ のLewis酸性度の差によって説明できる。開始剤として**4**を用いた場合にも重合は進行し、主鎖二重結合の残存率が同等のポリマーが得られた。**3**と比較すると、ポリマーの分子量はやや大きく、分布は広がったが、これは開始反応速度の差によるものと考えている。**1**および**3**を用いた重合で温度を-30°Cまで下げるとポリマーはほとんど得られなかったが、二重結合の残存率は77%まで

上昇した。また、 $^1H$  NMR スペクトルにおける、開始剤由来のポリマー末端と主鎖構造の積分比から求めた分子量は、GPCで求めた分子量とほぼ一致しており、この重合中には連鎖移動反応がほとんど起こらなかったことが分かった。

**Table 2.** **1**および $B(C_6F_5)_3$ を用いたイソプレンのカチオン重合における開始剤の影響。

Initiator	Yield (mg)	$M_n^a$ ( $10^3$ )	$\mathcal{D}^a$	1,4 <sup>b</sup> (mol%)	C=C <sup>b</sup> (mol%)
<b>3</b>	20	2.6	1.3	89	70
<b>3<sup>c</sup></b>	143	3.3	2.4	84	56
<b>4</b>	22	3.6	1.6	86	72
<b>3<sup>d</sup></b>	trace	2.9	1.5	92	77

<sup>a</sup> Determined by GPC calibrated with PS standards.

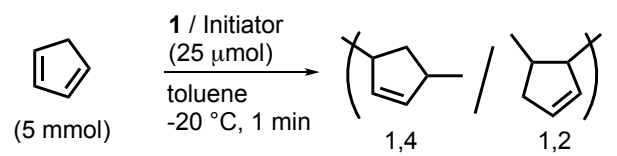
<sup>b</sup> Determined by  $^1H$  NMR. <sup>c</sup>  $B(C_6F_5)_3$  was as a catalyst.

<sup>d</sup> Reaction was performed at -30°C.

環状ジエンを用いたカチオン重合も検討した。**3**を開始剤として用いた場合のシクロペンタジエンの重合は高活性で進行し、 $B(C_6F_5)_3$ から得られるものとほぼ同様の立体規則性を持つポリマーを与えた(**Table 3**)。一方、*p*-メトキシスチレンと同じく、プロトン化を経てカチオン種を生成するエチルビニルエーテル(**5**)を開始剤として用いた場合でも重合は高活性で進行し、1,4-規則性や分子量が若干高いポリマーが得られた。本重合においても、イソプレンの重合の場合と同じく、 $^1H$  NMR スペクトルおよびGPCから求めた分子量はほぼ一致しており、重合中に連鎖移動は起こらなかったことが分かった。シクロペンタジエンのカチオン重合における立体特異性は、カチオン性アリル末端に対して次のモノマーが反応する際の選択性によって説明できるので、異なる開始剤を用いた際の重合挙動の違いは、対アニオンの立体効果の違い

が影響したと考えている。

**Table 3. 1** を用いたシクロペンタジエンのカチオン重合における開始剤の影響。



Initiator	Yield (%)	$M_n^a$ ( $10^4$ )	$\bar{D}^a$	1,4 / 1,2 <sup>b</sup> (mol%)
<b>3</b>	>99	2.0	3.9	53 : 47
<b>5</b>	>99	8.5	2.4	60 : 40

<sup>a</sup> Determined by GPC calibrated with PS standards.

<sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR.

### 3. まとめと今後の展望

以上、我々が新たに開発した環状ホウ素化合物 **1** を触媒として用いた炭化水素モノマー類のカチオン重合を検討した。プロトン化によって活性種を発生させる開始剤と **1** を組み合わせた場合において、従来系である  $B(C_6F_5)_3$  を用いた重合とは異なる重合挙動が見られ、ホウ素対アニオンの構造設計が配位重合だけでなく、カチオン重合にも有効であることが分かった。

今回の検討では、特に共役ジエンモノマーの到達分子量や立体規則性にボラタベンゼンアニオンの構造が大きく影響することを見出したが、それ以外の重合特性、たとえばリビング性についても、ホウ素触媒の構造制御で獲得可能であると考えている。また、対アニオンの構造が重合挙動の変化を生む理由の解明が課題として残っている。今後は **1** のさらなる誘導体化による触媒開発や、計算化学による反応機構の解明を行い、ボラタベンゼンアニオンを用いた新たな制御カチオン重合の開発に取り組む予定である。

### 謝辞

本研究は広島大学大学院先進理工系科学研究科 応用化学プログラム 高分子化学研究室で実施しました。研究室を主宰する塩野毅

教授・中山祐正准教授・学生諸氏に感謝致します。また、本研究をご支援くださいました公益財団法人 京都技術科学センター、一部のホウ素化合物をご提供くださいました東ソー・ファインケム株式会社に深く御礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) Kaszás, G.; Puskás, J. E.; Kennedy, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *39*, 119.
- 2) Ouardad, S.; Deffieux, A.; Peruch, F. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2065.
- 3) Kostjuk, S. V.; Ouardad, S.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Absalon, C.; Puskas, J.; Ganachaud, F. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1372.
- 4) Ouardad, S.; Deffieux, A.; Peruch, F. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1874.
- 5) Ouchi, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6586.
- 6) Kobayashi, S.; Lu, C.; Hoyer, T. R.; Hilmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7960.
- 7) Nishida, T.; Satoh, K.; Nagano, S.; Seki, T.; Tamura, M.; Li, Y.; Tomishige, K.; Kamigaito, M. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 1178.
- 8) Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 75.
- 9) Nakashima, T.; Nakayama, Y.; Shiono, T.; Tanaka, R. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 865.
- 10) Mitu, S.; Baird, M. C. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2039–2044.

### 研究成果発表

- 1) “環状ホウ素 Lewis 酸触媒を用いた共役ジエン類のカチオン重合”, 田中 亮, 中一正悟, 中山 祐正, 塩野 毅, 第 71 回高分子学会年次大会, 2022 年 5 月 27 日, 3E04.
- 2) “新規 Brønsted 酸性ホウ素触媒を用いたカチオン重合”, 中一正悟, 中山 祐正, 塩野 毅, 田中 亮, 第 68 回高分子研究発表会(神戸), 2022 年 7 月 15 日(予定).