有機ホウ素ポリマーの創成

中 條 善 樹*

1. は じ め に

有機合成の分野において有機ホウ素化合物は、いろいろな官能基を含む化合物を合成する際の有用な反応中間体としてよく知られている(スキーム1)^{1),2)}。これを高分子に導入することにより、新しいタイプの反応性高分子としての利用が期待できる。すなわち、炭素—ホウ素結合を含む有機ホウ素ポリマーは、有機ホウ素化合物の高分子同族体と考えることができる。

従来、有機ホウ素ポリマーの合成については、その研究が非常に限られていた。Mikhailov らによるトリブチルボランとトリアリルボランの熱異性化による手法が古くから知られているが、この方法では高温を必要とし、得られたポリマーについてもキャラクタリゼーションが行われていなかった³⁾。

一方、ポリジエンなどの高分子中の二重結合にヒドロボレーションを行い導入した有機ホウ素部分を用いて、官能基化する手法も従来から知られていたが、最近 Chung らにより、高分子の側鎖に有機ホウ素ユニットを導入する新しい手法として、有機ホウ素モノマーの Ziegler-Natta 重合⁴⁾や開環メタセシス重合⁵⁾が研究されており、有機ホウ素ユニットが遷移金属触媒の触媒毒とならない点と多彩な反応性を示す点をうまく利用して、例えばポリプロピレンの官能基化⁶⁾に成功するなど、工業的にも興味深い展開が行われている。

これらに対して、主鎖にホウ素原子を含んだ有機ホウ素ポリマーの合成については、ほとんどその報告例がなかった。本稿では、我々が最近開発した新しい重付加反応、ヒドロボレーション重合による有機ホウ素ポリマーの合成について概説し、得られたポリマーの新しいタイプの反応性高分子としての利用例についてもあわせて紹介する。

スキーム 1

2. ヒドロボレーション重合

B-H 種が不飽和結合に付加する、いわゆるヒ

* 京都大学工学部合成化学科(〒606-01 京都市左京区吉田本町)講師。工博。

昭和55年、京都大学大学院工学研究科博士課程修了。56年、名古屋大学工学部助手。57～58年、米国バージニア州立工科大学博士研究員。61年、京都大学講師、現在に至る。専門は高分子合成。＜趣味＞旅行、日本古代史

スキーム 2

ヒドロボレーション反応は、すでに Brown らによって詳細に検討されており、得られたアルキルボランの多彩な反応性から、官能基合成やカップリング反応など、有機合成においては有用な手段として用いられている。ところが、この反応を直接高分子合成に利用した例は、従来はほとんど研究されていなかった。

二官能性のヒドロボランであるモノアルキルボランと、二官能性のオレフィンであるジエン類とを反応させると、ヒドロボレーションの繰り返しにより重付加反応が起こり、主鎖に炭素—ホウ素結合を含む有機ホウ素ポリマーが得られた(スキーム 2)。我々はこの反応をヒドロボレーション重合と名付けた⁷⁾。モノアルキルボランとしてはテキシルボランを用い、種々のジエン類と反応させた結果を表 1 にまとめて示す。

この重合はいわゆる重付加であり、仕込みモノマーの純度やモル比が重要であるが、条件を適当に選べば、分子量数万の有機ホウ素ポリマーを合成することができる。得られたポリマーは通常無色ゴム状であり、クロロホルム、THF、ベンゼンなどの有機溶媒に可溶である。空気に対しては不安定であり、低分子のトリアルキルボランほど激しくはないが、空気中で徐々に分解することがわかった。

ジエン類の代わりにジイン(ジアセチレン)類を用いても、テキシルボランとのヒドロボレーション重合により、やはり対応する有機ホウ素ポリマーが得られた⁸⁾。この場合には末端ジインと内部ジインとで反応性が異なり、前者は枝分かれ構造の多いポリマー(条件によってはゲル)が、後者は二重結合の多く残ったポリマーが生成することがわかった。

ジエンとジインを組み合わせたヒドロボレーション共重合についても検討しており、対応する有機ホウ素ポリマーが得られている⁹⁾。

3. 有機ホウ素ポリマーの反応

先に述べたように、ヒドロボレーション重合により合成した有機ホウ素ポリマーはトリアルキルボランの高分子同族体と考えられ、新しいタイプ

表 1 テキシルボランと種々のジエン類とのヒドロボレーション重合^{a)}

Run	ジ エ ン	$\bar{M}_n^{b)}$	$\bar{M}_w^{b)}$
1		19,000	27,700
2		18,400	27,400
3		19,000	29,200
4		9,400	16,900
5		1,200	2,600
6		1,900	4,500
7		1,900	3,200
8		5,100	11,200
9		7,600	15,400

a) 重合はジエンの 1 モル/l THF 溶液に 0 °C でテキシルボランを加えて行った。

b) GPC(乾燥 THF, ポリスチレン基準)

スキーム 3

の反応性高分子としての利用が期待できる。実際スキーム 3 にまとめたように種々の反応により、ポリアルコール、ポリケトン、シアノ基含有ポリマーなど、様々な官能基を有する高分子へと変換することができた。

ジエン類とテキシルボランのヒドロボレーション重合により得られた有機ホウ素ポリマーを一酸化炭素と反応させ、その後過酸化水素—アルカリ系で酸化処理すると、三級アルコールを繰り返し単位とするポリマーが生成した¹⁰⁾。この反応はスキーム 4 に示すような、高分子主鎖のホウ素から炭素原子への転移をとまなう機構で進行していると考えられる。表 2 にこの反応の温度効果をまとめたが、高温では選択的にポリアルコールが生成するが、低温ではテキシル基の転移が不充分となり、ポリアルコールの他にポリケトンセグメン

スキーム 4

トも生成することがわかった。種々のジエン類を用いてヒドロボレーション重合を行い、その後一酸化炭素との反応と酸化的処理によりポリアルコールを合成した結果を表3にまとめるが、いずれの場合も対応するポリマーが高収率で得られている。出発の有機ホウ素ポリマーと生成物のポリアルコールの分子量の比較より、この変換反応、すなわち高分子主鎖の転移反応は、主鎖の切断をあまりともなわずに効率よく起こっていることがわかる。

表2 有機ホウ素ポリマーと一酸化炭素の反応

Run	反応条件	組成 ^{f)}		$\bar{M}_n$ ^{g)}	収率 ^{h)} (%)
		アルコール	ケトン		
1	50°C 15 h, 120°C 5 h ^{a)}	100	0	4,080	82
2	50°C 15 h ^{b)}	50	50	2,500	80
3	r.t. 18 h ^{b)}	32	68	2,500	61
4	0°C 15 h ^{b)}	34	66	590	67
5	-25°C 40 h ^{c)}	—	—	ポリマー生成せず	0
6	50°C 15 h ^{d)}	35	65	3,900	n.d. ⁱ⁾
7	50°C 15 h ^{e)}	—	—	ゲル化	—

a) 50°C, CO 圧25 kg/cm², 15 h のち120°C, 5 h.

b) CO 圧20~25 kg/cm².

c) CO 圧30~35 kg/cm².

d) CO 圧30~35 kg/cm², 1 等量の水を添加.

e) エチレングリコールなし.

f) ¹H-NMR より計算.

g) GPC(THF, ポリスチレン換算).

h) メタノール/水 (2/1)に再沈澱後の単離収率.

i) 計算せず.

表3 種々の有機ホウ素ポリマーからのポリアルコールの合成^{a)}

Run	R	有機ホウ素ポリマー		ポリアルコール	
		$\bar{M}_n$ ^{b)}	$\bar{M}_n$ ^{c)}	$\bar{M}_w$ ^{c)}	収率 ^{d)} (%)
1	—(CH ₂) ₄ —	19,500	4,080	13,500	82
2	—(CH ₂) ₆ —	20,500	4,200	9,600	60
3	— —	14,600	2,990	7,650	74
4	—CH ₂ — —CH ₂ —	9,300	5,400	12,300	77
5	—CH ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₂ —	1,520	1,280	2,200	24
6	—CH ₂ O(CH ₂) ₄ OCH ₂ —	2,280	1,620	2,800	59
7	—CH ₂ O((CH ₂) ₂ O) ₃ CH ₂ —	3,200	2,200	3,720	47
8	—CH ₂ O OCH ₂ —	6,800	1,940	3,700	39
9	—CH ₂ O + OCH ₂ —	11,700	2,320	4,400	89

a) 反応は0.1 ml エチレングリコール存在下, オートクレーブ中 CO 圧20~25 kg/cm²で行った.

b) GPC(乾燥 THF, ポリスチレン換算).

c) GPC(THF, ポリスチレン換算).

d) メタノール/水(2/1)に再沈澱後の単離収率.

ポリケトンを選択的に得る手法として、ヒドロボレーション重合により合成した有機ホウ素ポリマーをシアニドアニオンと反応させ、トリフルオロ酢酸無水物を加えた後酸化的処理を行うと、対応するポリケトンが得られることがわかった¹¹⁾。

更に、有機ホウ素ポリマーを塩基存在下、ジクロロメチルメチルエーテルと反応させ、その後酸化的処理すると、先の一酸化炭素の反応と同じ生成物のポリアルコールが得られた。ヒドロボレーション重合で種々のジエン類を用いることにより、比較的温和な条件で対応する種々の構造のポリアルコールを合成することができる¹²⁾。

有機ホウ素ポリマーは、ピリジン環やフラン環などの安定な芳香環を開環することもできる。例えば、6-ブromo-2-リチオピリジンとの反応では、スキーム5に示す機構により転移反応が起こり、ピリジン環が開環して、結果的にシアノ基を含むポリマーへと変換することができた¹³⁾。同様に、フリルリチウムとの反応では、フラン環の開環をともなつて、一級アルコールと三級アルコールとともに繰り返し単位にもつポリマーが得られた¹⁴⁾。

これらの官能基を含むポリマーは、通常の高分子合成手法ではいずれも合成困難なものであり、ヒドロボレーション重合により合成した有機ホウ素ポリマーの反応性高分子としての有用性がわかる。先に述べたトリアルキルボランの反応の多様性を考えると、有機ホウ素ポリマーをいわゆる高分子プレカーサーとして用いることにより、スキーム3にまとめた以外にも種々の官能基が導入できる可能性があり、反応性高分子としての今後の展開が期待される。

4. ハロボレーション重合

ホウ素化合物の不飽和結合への付加反応としては、ヒドロボレーションの他、ホウ素—ハライド結合が末端アセチレンに付加する、いわゆるハロボレーション反応が知られている。そこで二官能性の末端ジエン類と三臭化ホウ素との反応を行ったところ、有機ホウ素ハライドを繰り返し単位とする含ホウ素ポリマーが生成し、我々はこの反応をハロボレーション重合と名付けた(スキーム6)¹⁵⁾。

等モルの末端ジエンと三臭化ホウ素とのハロボレーション重合では、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶の茶褐色固体が高収率で得られた。結果の一部を表4に示すが、種々のジエン類から対応するポリ(有機ホウ素ハライド)が合成できる。

得られたポリマーは有機ホウ素ポリマーとしての特性を示し、反応性高分子として利用できるが、それに加えて、その骨格中にホウ素—ハライド(臭素)結合を有しており、例えばスキーム7にまとめたようなB—Br結合の特性に基づく種々の反応を行うことができた。特にTHFの開環は、ルイス酸特有のものである。従来ルイス塩基のポリマーは例えばポリアミンなどよく知られていたが、ポリルイス酸はその例が非常に限られており、ハロボレーション重合により生成するポリマ

スキーム 6

表4 種々のジエン類と三臭化ホウ素のハロボレーション重合

Run	ジエン	$\frac{[\text{ジエン}]}{[\text{BBr}_3]}$	収率 ^{a)} (%)	$\bar{M}_n^b$	$\bar{M}_w^b$
1	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	1.01	86	6,740	32,400
2	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$	1.01	91	7,230	26,600
3	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$	1.00	92	990	1,660
4	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$	1.00	69	700	1,370

a) エタノールへの再沈澱後の単離収率。

b) GPC(クロロホルム、ポリスチレン換算)。

スキーム 7

ーは、その数少ない例の一つである。

5. ポリ(シクロジボラザン)

先に述べたヒドロボレーション重合において、ジエン類の代わりにジシアノ化合物を用いるとB-N四員環であるシクロジボラザン骨格を繰り返し単位とする含ホウ素ポリマーが合成できた¹⁶⁾。イソフタロニトリルと t -ブチルボランとの反応で考えられる機構をスキーム 8 に示すが、このヒドロボレーション重合では、まずシアノ基の三重結合へのモノアルキルボランのヒドロボレーション

スキーム 8

ン反応が起こり、ついで、生成したイミノボラン種の二量化により、シクロジボラザン骨格(B-N四員環構造)が形成されるものと思われる。

ボランモノマーとしてはモノアルキルボラン、ジアルキルボランなど種々のものを用いることができ、それぞれ対応するポリ(シクロジボラザン)が合成できる。表 5 にモノアルキルボラン類として t -ブチルボランを用いた場合の重合の結果を示すが、芳香族ジシアノ化合物との重合では高分子量のポリマーを与えるが、脂肪族ジシアノ化合物では、低分子量のオリゴマーしか得られなかった。

これに対して、ジアルキルボラン類を用いた場合には、芳香族、脂肪族ジシアノ化合物ともに、高分子量のポリ(シクロジボラザン)が高収率で得

表 5 種々のジシアノ化合物と t -ブチルボランのヒドロボレーション重合^{a)}

Run	ジシアノ化合物	$\frac{[t\text{-BuBH}_2\text{NMe}_3]}{[\text{C}\equiv\text{N}]}$	$\bar{M}_n^b)$	$\bar{M}_w^b)$	収率 ^{c)} (%)
1		1.55	7,590	27,200	96
2		1.94	3,280	12,000	84
3		1.73	6,440	21,400	93
4 ^{d)}		0.89	810	1,380	—
5 ^{d)}		1.65	300	400	—
6 ^{d)}		0.93	780	990	—
7 ^{d)}		1.03	750	1,710	—

a) 重合はジグライム中100°C 1時間で行った。

b) GPC, ポリスチレン換算。

c) エタノール/水(1/1)に再沈澱後の単離収率。

d) 単離せずに GPC を測定。

スキーム 9

られた¹⁷⁾。ジアルキルボランの精製単離が難しい場合には、ジアルキルテキシルボランからの2,3-ジメチル-2-ブテンの脱離を行わせ、ジアルキルボランを *in-situ* で発生させてジシアノ化合物とのヒドロボレーション重合を行う方法(スキーム9)も可能であり、単離したジアルキルボランを用いた場合と同様の構造をもつポリ(シクロジボラザン)が合成されている¹⁸⁾。

得られたポリマーは、先のジエン類から合成した有機ホウ素ポリマーとは異なり、空気、水に対して分解することなく全く安定であった。例えばポリシクロジボラザンの THF 溶液に空気をバブリングしても、その前後で分子量に全く変化がなかった。

ポリ(シクロジボラザン)を得る別の方法として、アリルボレーション重合もあげられる¹⁹⁾。これはスキーム10に示すようにアリル-ホウ素結合のシアノ基への付加反応を利用したものであり、やはりイミノボラン種の二量化を経ていると考えられる。トリアリルボランを用いたアリルボレーション重合の結果を表6に示すが、この他、トリメタリルボランやジアルキルアリルボラン、更に

スキーム 10

ジアルキルメタリルボランなどを用いても、種々のジシアノ化合物とのアリルボレーション重合により、それぞれ対応するポリ(シクロジボラザン)が高収率で合成できる。

これらポリ(シクロジボラザン)を加熱焼成すると、条件、ポリマーの構造にもよるが、数%~40%の残さが残ることがわかった。今後、焼成条件等を検討することにより、含ホウ素無機物の前駆体としての利用が示唆され興味深い。

このようにヒドロボレーション重合では、ジエン類とジシアノ化合物が、アルキルボラン類との反応で違った構造の含ホウ素ポリマーを与えることがわかったが、最近これらを組み合わせて、ジエン及びジシアノ化合物のテキシルボランとのヒドロボレーション共重合を行ったところ、有機ホウ素ユニットとシクロジボラザンセグメントをもとに有するブロックポリマーが得られることが明らかとなった²⁰⁾。

6. お わ り に

以上、我々の開発したヒドロボレーション重合、ハロボレーション重合、そしてアリルボレーション重合という新しい高分子合成手法を用いて、炭素-ホウ素結合を主鎖に有する新規の有機

表6 種々のジシアノ化合物とトリアリルボランのアリルボレーション重合^{a)}

Run	ジシアノ化合物	収率 ^{b)} (%)	$\bar{M}_n$ ^{c)}	$\bar{M}_w$ ^{c)}	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	m-NC-C ₆ H ₄ -CN	78	14,000	25,700	1.84
2	p-NC-C ₆ H ₄ -CN	89	5,900	11,000	1.86
3	NC(CH ₂) ₂ CN	79	4,500	9,200	2.04
4	NC(CH ₂) ₃ CN	78	5,500	12,000	2.18
5	NC(CH ₂) ₄ CN	81	6,300	13,600	2.16
6	NC(CH ₂) ₅ CN	93	8,900	18,000	2.02
7	NC(CH ₂) ₆ CN	85	9,000	20,400	2.27
8	NC(CH ₂) ₈ CN	89	11,900	24,600	2.07

a) 重合はバルク 0°Cで行った。

b) エタノール/水(1/1)に再沈澱後の単離収率。

c) GPC(THF, ポリスチレン換算)。

ホウ素ポリマーが合成できることを示したが、得られたポリマーは、それ自身新規の構造を有する高分子材料として利用できる可能性の他、新しいタイプの反応性高分子、いい換えると官能基を含むポリマーの高分子前駆体として利用することができる有用な高分子であることがわかった。

従来は、高分子といえはその安定性が非常に重要であった。これに対して最近、環境問題などの観点から、不安定あるいは分解性の高分子が注目されている。有機ホウ素ポリマーは一般的には空気に対して不安定であるが、見方を変えると、非常に反応性に富んでいるとも考えられ、その高い反応性を利用することにより、官能基を含む新規の機能性高分子材料の合成が期待できる。反応性高分子として今後の発展が楽しみなポリマーの一つであり、本稿がその一助になれば幸いである。

文 献

- 1) Brown, H. C.: Hydroboration, W. A. Benjamin, Inc., New York (1962)
- 2) Pelter, A., Smith, K., Brown, H. C.: Borane Reagents, Academic Press, London (1988)
- 3) Mikhailov, B. M., Tutorskaya, F. B. *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 1127 (1959)
- 4) 例えば Ramakrishnan, S., Berluche, E., Chung, T. C.: *Macromolecules*, **23**, 378 (1990)
- 5) 例えば Ramakrishnan, S., Chung, T. C.: *Macromolecules*, **23**, 4519 (1990)
- 6) Chung, T. C., Rhubright, D.: *Macromolecules*, **24**, 970 (1991)
- 7) Chujo, Y., Tomita, I., Hashiguchi, Y., Tanigawa, H., Ihara, E., Saegusa, T.: *Macromolecules*, **24**, 345 (1991)
- 8) Chujo, Y., Tomita, I., Hashiguchi, Y., Saegusa, T.: *Macromolecules*, **25**, 33 (1992)
- 9) Chujo, Y., Tomita, I., Saegusa, T.: *Polym. Bull.*, **27**, 375 (1992)
- 10) Chujo, Y., Tomita, I., Hashiguchi, Y., Saegusa, T.: *Macromolecules*, **24**, 3010 (1991)
- 11) Chujo, Y., Tomita, I., Hashiguchi, Y., Saegusa, T.: *Polym. Bull.*, **25**, 1 (1991)
- 12) Chujo, Y., Tomita, I., Saegusa, T.: *Polym. Bull.*, **26**, 165 (1991)
- 13) 森本正雄, 富田育義, 中條善樹, 三枝武夫: 日本化学会第63春季年会(東大阪)(1992)
- 14) Morimoto, M., Chujo, Y., Saegusa, T., Tomita, I.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **41**, 308 (1992)
- 15) Chujo, Y., Tomita, I., Saegusa, T.: *Macromolecules*, **23**, 687 (1990)
- 16) Chujo, Y., Tomita, I., Murata, N., Mauermann, H., Saegusa, T.: *Macromolecules*, **25**, 27 (1992)
- 17) Tomita, I., Morimoto, M., Asano, T., Chujo, Y., Saegusa, T.: 2nd Pacific Polymer Conference, Preprints, p 66 (1991)
- 18) Morimoto, M., Chujo, Y., Saegusa, T., Tomita, I.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **40**, 1861 (1991)
- 19) Chujo, Y., Tomita, I., Saegusa, T.: *Macromolecules*, **25**, 3005 (1992)
- 20) Morimoto, M., Chujo, Y., Saegusa, T., Tomita, I.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **41**, 307 (1992)

×

×

×

×

×