

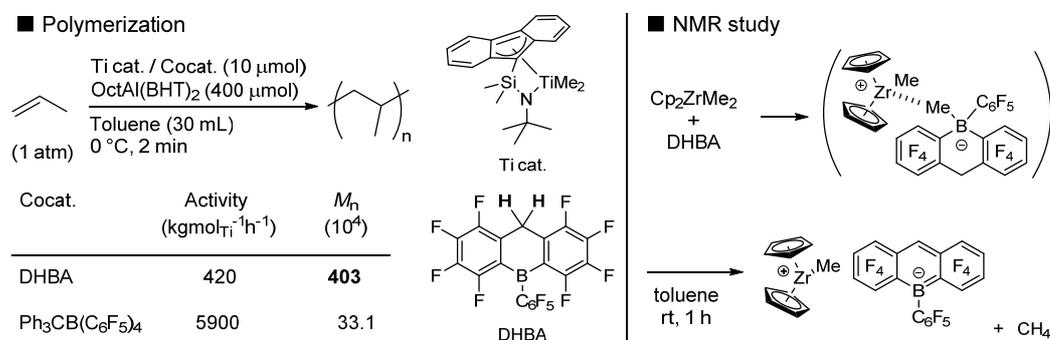
フッ素化ジヒドロボラアントラセンを助触媒として用いた配位重合

(広島大院先進理工) ○田中 亮・中島 智哉・中山 祐正・塩野 毅
 Coordination polymerization using fluorinated boradihydroanthracene as a cocatalyst
 (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*)
 ○Ryo Tanaka, Tomoya Nakashima, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono

Fluorinated dihydroboraanthracene (DHBA) was newly synthesized and applied as a hydrocarbon-soluble activator of group 4 coordination polymerization catalysts. Highly acidic proton at 10-position of DHBA can be abstracted by LiTMP to give lithium borataanthracenide. Although its Lewis acidity was lower than that of $B(C_6F_5)_3$, DHBA successfully activated $Me_2Si(Flu)(N^tBu)TiMe_2$ catalyst and gave ultrahigh molecular weight ($>10^6$) polypropylene. NMR studies revealed that DHBA first react with dimethylzirconocene as a conventional Lewis acid like $B(C_6F_5)_3$ to give the ion pair of zirconium cation and methylborate anion. The following deprotonation produces non-coordinating borataanthracene anion, which would be an origin of high propagation rate of propylene polymerization.

Keywords : Coordination polymerization, Cocatalyst, Borataanthracene anion

フルオロアリアルボランの 2 枚のアリアル基がメチレンで接続されたフッ素化ジヒドロボラアントラセン(DHBA)を新規に合成した。DHBA の 10 位のプロトンの酸性度は高く、LiTMP と DHBA とを反応させると脱プロトン化によってリチウムボラタアントラセニドが得られる。DHBA は $B(C_6F_5)_3$ よりも低い Lewis 酸性を示すが、 $Me_2Si(Flu)(N^tBu)TiMe_2$ 錯体と組み合わせたプロピレン重合においては、従来の助触媒を用いた場合と比較して 1 桁以上分子量が高いポリマーが得られた¹⁾。NMR を用いて Cp_2ZrMe_2 と DHBA の反応を追跡すると、反応初期にまず DHBA が Lewis 酸として Zr 上のメチル基を引き抜いた後、徐々に脱プロトン化を起こしてボラタアントラセンアニオンとジルコニウムカチオンのイオン対が生成することが分かった。非配位性のボラタアントラセンアニオンが生成することにより、高分子量体が得られたと考えている。



1) T. Nakashima, Y. Nakayama, T. Shiono, R. Tanaka, *ACS Catal.* doi: 10.1021/acscatal.0c04758.