T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リビングアニオン重合と高分子結合反応によるシーケンスを制御した多段ブロック共重合体の精密合成
Title(English)	
著者(和文)	松尾悠里
Author(English)	Yuri Matsuo
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10122号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曽根 隆,柿本 雅明,手塚 育志,大塚 英幸,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10122号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

平成 27 年度　学位論文

リビングアニオン重合と高分子結合反応によるシーケンスを制御した多段ブロック共重合体の精密合成

東京工業大学大学院　理工学研究科

有機・高分子物質専攻　石曽根研究室

松尾　悠里

目次

第一章　諸言 1
References 20
第二章　ポリスチレン、ポリ（2-ビニルピリジン)、ポリ（メタクリル酸メチル）からなる連鎖順の異なる ABC 型トリブロック共重合体の精密合成
2-1. はじめに 25
2-2. 実験 31
2-3. 結果と考察 49
2-3-1.活性末端アニオンの反応性 49
2-3-2. ACB および BCA トリブロック共重合体の合成 51
2-3-3. BAC および CAB トリブロック共重合体の合成 57
2-3-4. ABC トリブロック共重合体の合成 61
2-4. 結論 64
References 65
第三章　両末端ブロックの構造や鎖長の異なる ABA'型トリブロック共重合体の精密合成
3-1. はじめに 67
3-2. 実験 72
3-3. 結果と考察 98
3-3-1. 両末端セグメントの構造の異なる ABA'型トリブロック共重合体の合成 98
3-3-1-1. A'BA および A'CA トリブロック共重合体の合成 98
3-3-1-2. BAB'、C'AC、および C'BC トリブロック共重合体の合成 101
3-3-2. 両末端セグメントの鎖長の異なる ABA 型トリブロック共重合体の合成 106
3-3-2-1. ABA、ACA および BCB トリブロック共重合体の合成 106
3-3-2-2. BAB、CAC および CBC トリブロック共重合体の合成 108
3-4. 結論 110
References 111
第四章　電子求引性基を有する反応性の異なるスチレン誘導体を用いたトリブロック共重合体の精密合成
4-1. はじめに 113
4-2. 実験 119
4-3. 結果と考察 150
4-3-1. モノマーおよび活性末端アニオンの反応性 150

4-3-2. ABC 型トリブロック共重合体の合成.....151
4-3-3. BAC 型トリブロック共重合体の合成.....153
4-3-4. CAB 型トリブロック共重合体の合成.....157
4-3-5. ACB 型トリブロック共重合体の合成.....162
4-3-6. BCA 型トリブロック共重合体の合成.....165
4-3-7. BnBr 基を結合点に用いた BCA および B'CA トリブロック共重合体の合成..168
4-3-8. 二元トリブロック共重合体の合成.....170
4-3-9. ポリスチレン誘導体、ポリ（2-ビニルピリジン)、ポリ（メタクリル酸エステル）からなるテトラブロック共重合体の合成.....173
4-3-10. 溶解性試験.....174
4-4. 結論.....177
References.....180
第五章　ポリスチレン、ポリ（2-ビニルピリジン)、ポリメタクリル酸エステル、ポリブチレンオキシドからなる ABCD 型テトラブロック共重合体の精密合成
5-1. はじめに.....183
4-2. 実験.....187
5-3. 結果と考察.....230
5-3-1. BO の重合性と PBO アニオンの安定性と反応性.....230
5-3-1-1. BO の単独重合.....230
5-3-1-2. PBO アニオンの安定性について.....234
5-3-1-3. sequential polymerization 法による PBO 含有ブロック共重合体の合成235
5-3-1-4. 末端 OH 官能基化マクロ開始剤からの BO の重合.....238
5-3-1-5. PBO アニオンと PA 基を有する PS との結合反応の検証.....237
5-3-1-6. 官能基を有する開始剤を用いた BO の重合.....241
5-3-2. PS-*b*-PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体.....247
5-3-3. PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体.....252
5-3-4. THPO-PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体.....255
5-4. 結論.....259
References.....262
第六章　総括.....265
付録.....271

第一章

緒言

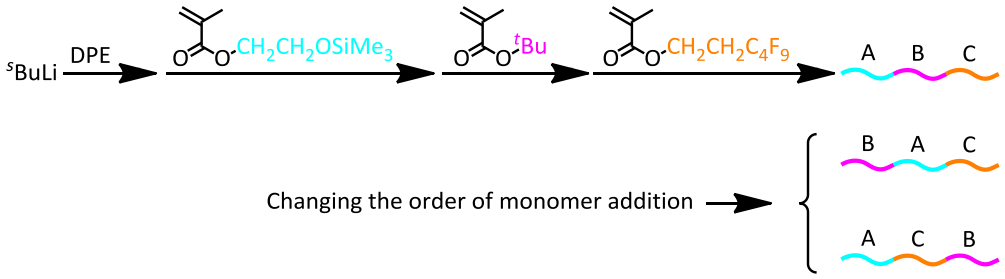
異なる高分子は、一般に熱力学的に非相溶であることが知られており、異なる高分子を混合しても、時間の経過と共に巨視的に、数 μm～数十 μm のオーダーで相分離し十分な材料特性を示すことができない（マクロ相分離)。それに対して、異なる高分子を共有結合で結んだブロック共重合体は分子レベルで nm のオーダーで相分離し（ミクロ相分離と称する)、自己組織化により三次元の周期的なナノ構造を形成する。こうしたミクロ相分離構造を形成したブロック共重合体では、マクロ相分離を防ぎ、各成分の特性を同時に発現することが可能であり、様々なナノ構造材料の合成手段として期待されている。[1-11] 例えば、ポリスチレン-*b*-ポリ（1,3-ブタジエン）-*b*-ポリスチレンのトリブロック共重合体は熱力学的に非相溶な 2 つのポリマー種がミクロ相分離し、その構造はガラス転移温度の高い両末端ポリスチレン（PS）セグメントが物理的架橋点、ガラス転移温度の低いポリ（1,3-ブタジエン）（PB）セグメントがマトリックスとなっている。高い機械的性質や、光学特性を実現し、熱可塑性エラストマーとして工業的規模での生産が行われている。[12]

ブロック共重合体の物性や高次構造を解明するためには、分子量や組成に代表される一次構造が厳密に制御されたブロック共重合体が求められている。そのような構造の明確なブロック共重合体を合成するためには、リビング重合の利用が必須である。リビングアニオン重合に始まり [13,14]、1980 年代にはリビングカチオン重合、Atom Transfer Radical Polymerization（ATRP)、Nitroxide-Mediated Radical Polymerization（NMP)、Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization（RAFT）などに代表されるリビングラジカル重合、さらに遷移金属触媒を用いたリビング重合などが開発されてきた。様々な機構のリビング重合が開発されてきたが、スチレン、1,3-ブタジエン、イソプレン、2-ビ

ニルピリジン、およびメタクリル酸エステル類のリビングアニオン重合は、次の特徴から現時点では、最も優れたリビング重合である。まず第一に、分子量が幅広い範囲（10^3～10^6 g/mol）で制御できる点、次にその分子量分布が非常に狭い点（$1.05 \geq M_w/M_n$）、最後に、モノマーが消費された後も重合活性種が高い活性を持つだけではなく、条件を選べば長時間安定に存在できる点である。これらの特徴は、ブロック共重合体の合成に非常に適しており、実際に、多くの AB ジブロック共重合体、2 成分からなるトリおよびマルチブロック共重合体、そして ABC トリブロック共重合体が対応するモノマーを順にアニオン重合開始剤に加えてリビングアニオン重合させることで合成されてきた。いわゆる逐次添加（sequential polymerization）法である。

アニオン重合において、ブロック共重合体の分子設計と精密合成を行うためには、sequential polymerization 法でのモノマーの添加順序を考慮する必要がある。同程度の反応性を有するモノマーを用いる場合には、モノマーの添加順序に制限はなく、いずれのモノマーの組み合わせと添加順序によってもほぼ全てのブロック共重合体の合成が可能である。それは同程度の反応性を有するモノマーを用いる場合、得られる活性末端アニオンも同程度の反応性を有しているため、いずれの活性末端アニオンからも他方のモノマーの重合が可能である事に起因している。例えば、a と b の 2 種類のモノマー（それらから得られるポリマーを A と B とする）を用いると、連鎖順の異なる AB、BA、ABA、BAB に加え、$(AB)_n$ マルチブロック共重合体が合成できる。さらに三種類のモノマー（a、b、c）を用いると、ABC、ACB そして BAC の三つのトリブロック共重合体を合成することが可能である。例えば、代表的なモノマーであるスチレン（a）、1,3-ブタジエン（b）、イソプレン（c）のアニオン重合における反応性はほぼ同程度である。従って、AB、BA、AC ジブロック共重合体や、ABA、ACA と連鎖順が異なる BAB、CAC トリブロック copolymer も合成できる。さらに ABC、ACB、そして BAC のトリブロック terpolymer もモノマーの添加順を変えるだけで容易に合成される。Mays らは ^{s}BuLi を開始剤として、ベンゼン中でスチレン（a）、

1,3-ブタジエン（b）、1,3-シクロヘキサジエン（c）、イソプレン（d）をそれぞれ順番に添加することで、ABC、BAC、ADC、DAC の 4 種類のトリブロック共重合体の合成を行っている。[15] さらに、これら 4 種類のモノマーを順に添加することで、ABCD テトラブロック共重合体の合成にも成功している。[16] 杉山、長谷川らは反応性が同程度である 3 種類のメタクリル酸エステル誘導体（親水性の 2-ヒドロキシルエチル基（a）、親油性の *tert*-ブチル基（b）、撥水、撥油性の 2-パーフルオロブチルエチル基（c）置換）のリビングアニオン重合によりトリブロック共重合体の合成を行なっている。各メタクリル酸エステルは反応性が同程度であるため、添加順序を変えることで 3 種の ABC、ACB、BAC トリブロック共重合体の合成に成功した。[17] 構造の明確な連鎖順の異なるトリブロック共重合体が合成できたことから、モルフォロジーの探索が可能となり、連鎖順がこれらのポリマーのミクロ相分離構造、溶液中でのミセル構造や表面構造へ大きな影響を与えるという新しい事実を見出している。（Scheme 1- 1.）[18]



Scheme 1- 1. 同程度の反応性を有するモノマーを用いたトリブロック共重合体の合成

しかしながら、異なる反応性を有するモノマーを用いる場合には、活性末端アニオンの求核性と他のモノマーの求電子性が釣り合わないことがあるため、sequential polymerization 法で合成できるブロック共重合体の種類は大きく制限される。[19] ビニルモノマーのアニオンに対する反応性は、π 電子共役系の長さに加えて、α 位置換基の電子求引性の強さに大きく依存している。電子求引性が強くなるほどビニル基の電子密度が下がり、

アニオン種と反応しやすくなるため、より反応性の高いモノマーとなる。一方、活性末端アニオンも同じ α 位置換基を有しており、アニオン上の電子密度が電子求引効果で低下するため、求核性の低いアニオンが生成する。従って、一般的なアニオン重合では、反応性の高いモノマーからは常に求核性が低い活性末端アニオンが生成し、逆もまた同様である。そのため、求核性の低い活性末端アニオンが反応性の低いモノマーのアニオン重合を開始できない問題が生じる。そのような場合には、二段階目の重合で添加された反応性の低いモノマーは重合せず、一段階目の重合で得られたホモポリマーが回収され、目的のブロック共重合体は得られない。

ここで具体的に、反応性の異なるスチレン（St：a）と 2-ビニルピリジン（2VP: b）を用いた sequential polymerization を考えてみる。2VP は St より高い反応性を有し（a < b）、反対に、P2VP の活性末端アニオンは PS の活性末端アニオンより求核性が低いことがわかっている（$A^- > B^-$）。St を適切な開始剤を用いて重合すると、PS の活性末端アニオン A^-が生成する。A^-は B^-よりも求核性が高いため、反応性の高い 2VP を重合することができ、PS-*b*-P2VP（AB）ジブロック共重合体が得られる。それに対して、2VP を重合して得られる求核性が低い P2VP アニオン B^-は、反応性が低い St の重合を定量的に開始できない。実際、2VP を重合した後で St を加えると、P2VP の活性末端アニオンから St が重合するが、すべての P2VP の活性末端アニオンが St を重合することはできず、重合に関与できなかった P2VP ホモポリマーと分子量分布の広い P2VP-*b*-PS ジブロック共重合体が得られる。そして反応しなかった St が回収される。この結果を基に考えると、P2VP-*b*-PS（BA）ジブロック、PS-*b*-P2VP-*b*-PS（ABA）トリブロック、P2VP-*b*-PS-*b*-P2VP（BAB）トリブロック共重合体、さらに$(PS\text{-}b\text{-}P2VP)_n$（$(AB)_n$）マルチブロック共重合体は、St と 2VP を順次添加するリビングアニオン重合法では、合成できないことになる。

ここでさらに St（a）、2VP（b）、およびメタクリル酸メチル（MMA: c）の異なる反応性を持つ 3 種のモノマーを用いたブロック共重合体の合成について考えてみる。Table 1- 1.

に各モノマーと生成する活性末端アニオンの関係を示した。[20,21]

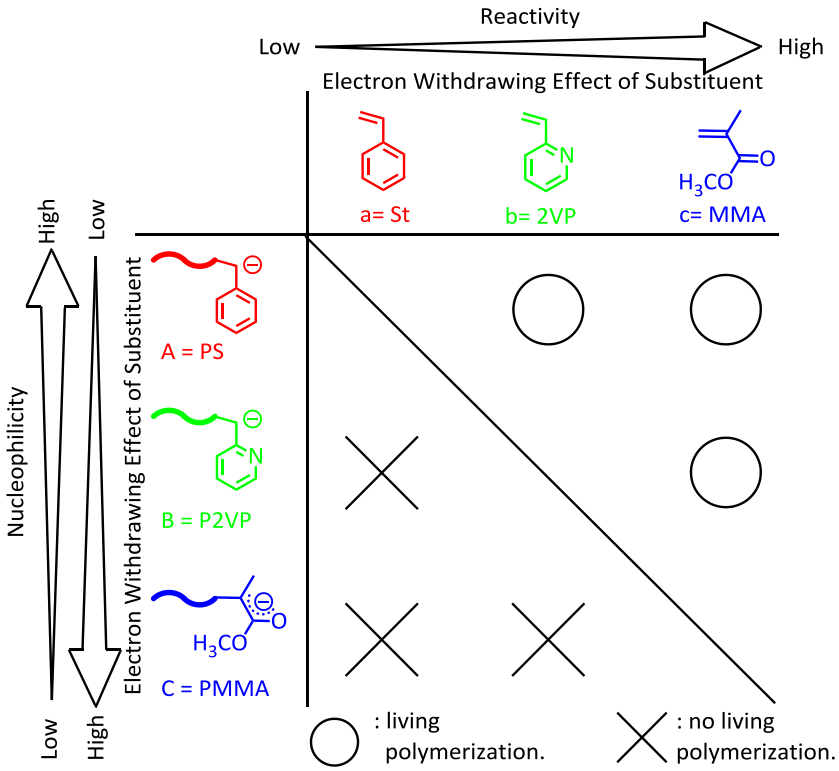


Table 1- 1. モノマーと活性末端アニオンの反応性

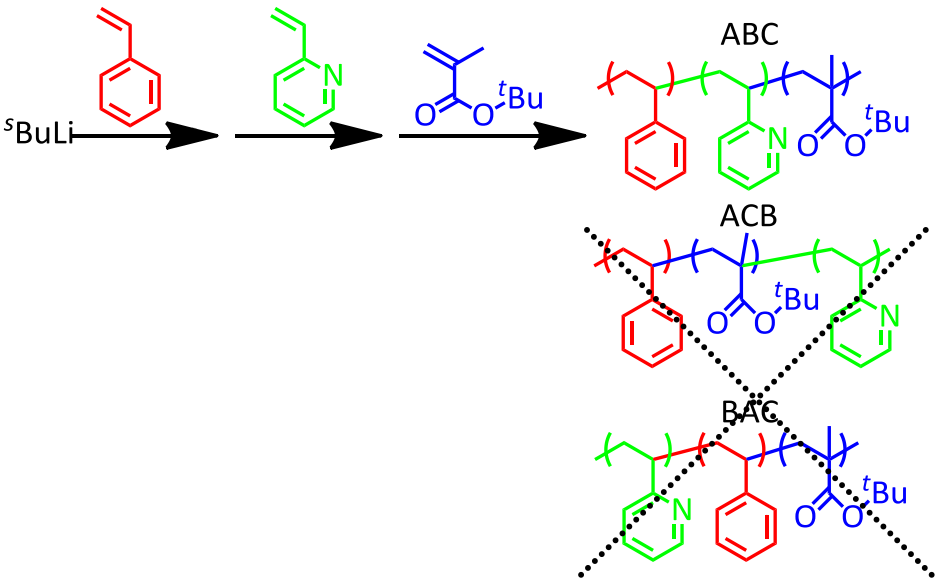
○は、定量的な開始効率でリビング重合が可能な場合、×は重合が進行しない、または重合が定量的には開始しない組み合わせである。これらのモノマーの反応性は St、2VP、MMA の順に高くなり（a < b < c）、反対に生成する活性末端アニオンの求核性は PS アニオン、P2VP アニオン、PMMA アニオンの順に低くなる（$A^- > B^- > C^-$）。求核性の高い PS アニオンは 2VP と MMA の重合を定量的に開始でき、構造の明確な PS-*b*-P2VP（AB）と PS-*b*-PMMA（AC）を合成できる。一方、求核性の低い PMMA アニオンは反応性の低い St や 2VP の重合を開始することはできない。また、中間の求核性を有する P2VP アニオンから反応性の低い St の重合を定量的に開始することはできないが、反応性の高い MMA の

重合は定量的に開始でき、P2VP-*b*-PMMA（BC）ジブロック共重合体が得られる。上記のとおり、P2VP-*b*-PS（BA）、PMMA-*b*-PS（CA）、および PMMA-*b*-P2VP（CB）の 3 種類のジブロック共重合体は合成できないが、逆から見れば上記の 3 種のジブロック共重合体と同じ構造となるため、すべてのジブロック共重合体が合成できることになる。

次に 2 種類のモノマーを用いたトリブロック copolymer の合成について考えてみる。合成できた AB アニオン、AC アニオン、そして BC アニオンに各々モノマーa、a、b を加えてみると、表から明らかなようにいずれも重合ができないことより、目的の ABA、ACA、BCB トリブロック copolymer は合成できない。また連鎖順の異なる BAB、CAC、CBC トリブロック copolymer は最初のジブロック、BA、CA、CB ができないので、やはり合成はできない。

では 3 種類すべてを用いたトリブロック terpolymer の場合を考えてみよう。同じように合成できた AB アニオン、AC アニオン、そして BC アニオンに各々モノマーc、b、a を加えてみると、合成が可能なのは ABC のみであり、ACB および BCA トリブロック terpolymer の合成はできない。また、中央セグメントが A である BAC および CAB トリブロック共重合体も BA および CA ジブロック共重合体アニオンが得られないため、合成することはできない。従って、sequential polymerization 法では PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA（ABC）が合成可能な唯一のトリブロック terpolymer であることがわかる。実際、Stadler らは St、2VP、MMA と同程度の反応性を有するメタクリル酸 *tert*-ブチル（^{t}BMA）を開始剤である ^{s}BuLi に順次添加し、THF 中で重合させることにより、ABC トリブロック共重合体を合成している（Scheme 1- 2.）。[22] この後、Abetz らは同じトリブロック共重合体を様々な組成比で合成し、それらのポリマーを用いて、予想される相分離構造とともに、三元の相図を作成している（Figure 1- 1.）。[23] これによると、P^{t}BMA の体積分率が小さくになるにつれ、モルフォロジーは core-shell シリンダー（P^{t}BMA のマトリクッス中で PS の core を P2VP の shell が覆っている）から共存 core-shell ジャイロイド、準安定な多孔ラメラ構造を経てラ

メラ構造へと変化する。この連鎖順の場合、PS と P2VP の界面の曲率はシリンダーcore からジャイロイド core を経てラメラ層へと減少する。さらに P*t*BMA の体積分率を減少させることで別のジャイロイド構造へと変化する。また、P*t*BMA セグメントを酸で加水分解することで、PS-*b*-P2VP-*b*-ポリメタクリル酸を合成でき、分子内で P2VP とポリメタクリル酸が結合したミセルを作製している。[22] ここで、結合順が異なる他の 2 種のトリブロック terpolymer、PS-*b*-P*t*BMA-*b*-P2VP（ACB）と P2VP-*b*-PS-*b*-P*t*BMA（BAC）は、P*t*BMA アニオンから 2VP が重合できず、P2VP アニオンは St の重合を定量的に開始できないため合成できない（Scheme 1- 2.）。



Scheme 1- 2. 反応性の異なる三種のモノマーを用いたトリブロック共重合体の合成

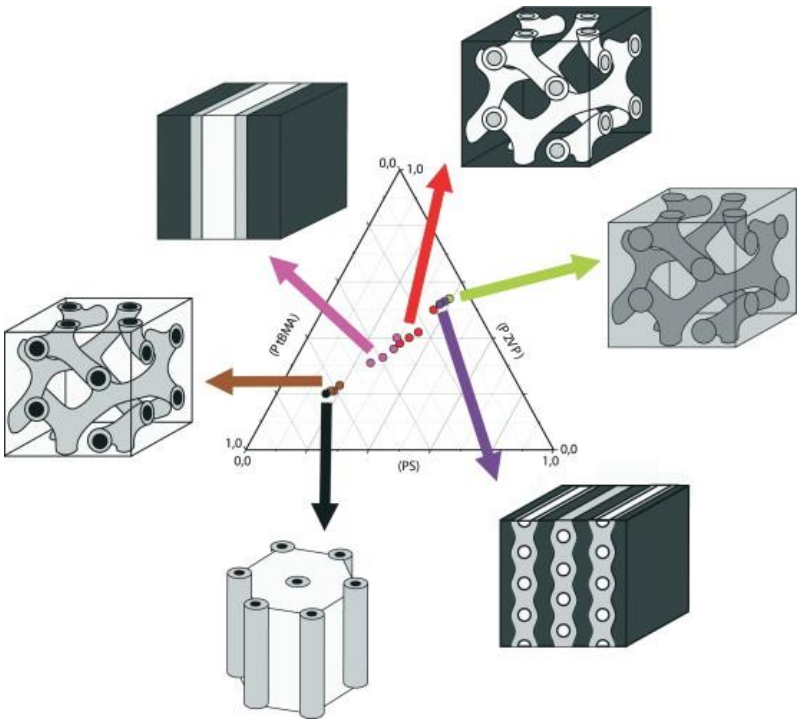


Figure 1- 1. PS-*b*-P2VP-*b*-P*t*BMA トリブロック共重合体の相図

(黒: PS、灰色: P2VP、白: P*t*BMA)[23]

様々な構造の明確なトリブロック terpolymer が sequential polymerization によって合成されているが、用いられるモノマーの反応性は 2 種類であることが多く、同じ反応性を有する 2 種類のモノマーと、それらとは反応性の異なる第三のモノマーから合成されている。例えば、PS-*b*-PB-*b*-P2VP はこの種類のトリブロック共重合体であり、*s*BuLi に St、1,3-ブタジエン、2VP を順に添加し、重合することで合成される。St と 1,3-ブタジエンは同程度の反応性を有するため、連鎖順の異なる、PB-*b*-PS-*b*-P2VP トリブロック共重合体も添加順を変化させることで合成できる。興味深いことに、PS と PB の組成比を約 2 : 1 に固定し、P2VP の組成比を変化させたところ、PS-*b*-PB-*b*-P2VP は P2VP の割合が増加するにつれ、core-shell シリンダーから core-shell ダブルジャイロイド、core-shell ジャイロイドをへてラメラ構造へ変化するのに対し、PB-*b*-PS-*b*-P2VP は P2VP の割合にかかわらず、ラメラ構造を示し、ポリマー鎖の連鎖順がモルフォロジーへ影響を与えることが明らかと

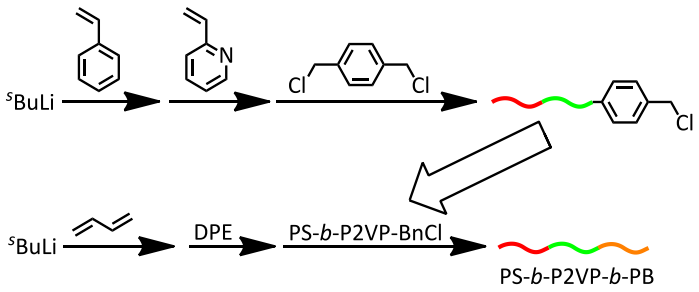
なっている。[24] また、PB の代わりにポリイソプレン（PI）を用いても同様の結果が報告されている。[25-27] 繰り返しにはなるが、これらのトリブロック共重合体のもう一種の連鎖順である PS-*b*-P2VP-*b*-PB と PS-*b*-P2VP-*b*-PI は 2VP の活性末端アニオンから St や 1,3-ブタジエン、 イソプレンを定量的に重合できないために合成できないことを述べておく。

Hadjichristidis らは 4 種類以上のモノマーを用いて sequential polymerization 法で一連の多段ブロック共重合体を合成している。[28] まず、ベンジルカリウムを開始剤として St、イソプレン、2VP、エチレンオキシド（EO）の順に重合することで、PS-*b*-PI-*b*-P2VP-*b*-PEO テトラブロック共重合体を合成している。また、St、イソプレン、2VP、*t*BMA、EO を順に重合することで、PS-*b*-PI-*b*-P2VP-*b*-P*t*BMA-*b*-PEO ペンタブロック共重合体の合成にも成功している。モノマーの反応性は St、イソプレン< 2VP < *t*BMA < EO であるため、スチレンとイソプレンの添加順序を入れ替えたテトラブロック共重合体やペンタブロック共重合体も sequential polymerization 法により合成可能である。このほかにも、Liu らはイソプレンと 3 種類のメタクリル酸エステル（*t*BMA、メタクリル酸トリメチルシリロキシルエチル（TMS-HEMA）、メタクリル酸（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル（acetal-DIMA））を順に重合して PI-*b*-P*t*BMA-*b*-P(Si-HEMA)-*b*-P(acetal-DIMA)テトラブロック共重合体を合成したのちに、TMS 基を脱保護し、ケイ皮酸とエステル化し、さらに acetal 部位を酸で Poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate)へと脱保護することで、水中でシリンダー状のミセルを形成することを報告している。[29]

上記のように、様々なトリブロック共重合体やテトラブロック共重合体が sequential polymerization 法により合成され、そのミクロ相分離構造の解析や溶液中でのミセル形成の研究が精力的に行われているが [30-40]、反応性の異なるモノマーを用いてブロック共重合体を合成する場合、限られた連鎖順のブロック共重合体しか合成できない。そのため、異なる反応性を有する複数のモノマーを用いた場合でも任意の連鎖順を持った構造の明確なトリブロック以上の多段ブロック共重合体を合成するには、sequential polymerization に加

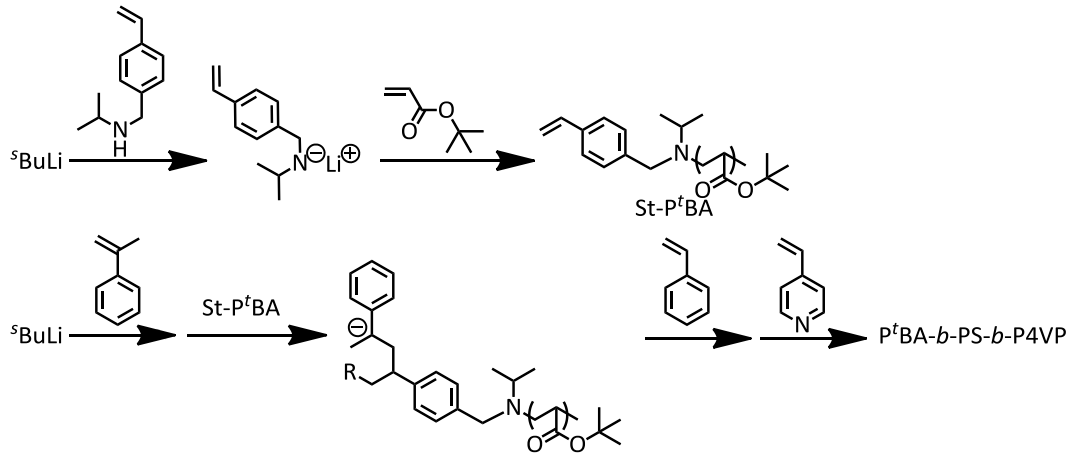
え、新たな方法論が求められる。このことが本論文の主題である。

以下に sequential polymerization では合成困難な連鎖順を有する構造の制御されたトリブロック以上の多段ブロック共重合体の合成例を紹介する。渡辺らは、PS-*b*-P2VP-*b*-PB トリブロック共重合体を Scheme 1- 3.にしたがって合成している。PS や PB の活性末端アニオンから 2VP を重合することはできるが、P2VP の活性末端アニオンからは St や 1,3-ブタジエンを定量的に重合開始できないため、この連鎖順のトリブロック共重合体は sequential polymerization 法では合成できない。この報告では、まず、リビング PS-*b*-P2VP ジブロック共重合体を sequential polymerization で合成したのち、大過剰の *p*-ジクロロキシレンで停止することにより、停止末端に塩化ベンジル（BnCl）基を有する PS-*b*-P2VP-BnCl を合成する。*p*-ジクロロキシレンは 2 官能性の停止剤であるが、-78 °C では各ジブロック共重合体の末端に BnCl 基が 1 つ導入される。次に、^{s}BuLi を開始剤として 1,3-ブタジエンを重合し、1,1-ジフェニルエチレン（DPE）で活性末端をキャップした後に上記で合成した PS-*b*-P2VP-BnCl と THF / ベンゼン混合溶媒中、室温で 24 時間結合反応させることで PS-*b*-P2VP-*b*-PB を合成している。この条件では、一部 PB が二量化するが、前駆体である PS-*b*-P2VP-BnCl は完全に消費され、目的のトリブロック共重合体の合成に成功している。[41] しかしながら、高分子量の PB アニオン（M_n = 89 100 g/mol）を用いると結合効率が低下（約 70%）する。また求核性の低い PMMA アニオンを用いると、BnCl 基と定量的に結合しないことから、使用できるポリマー種や分子量に制限がある。[42]



Scheme 1- 3. PS-*b*-P2VP-*b*-PB トリブロック共重合体の合成

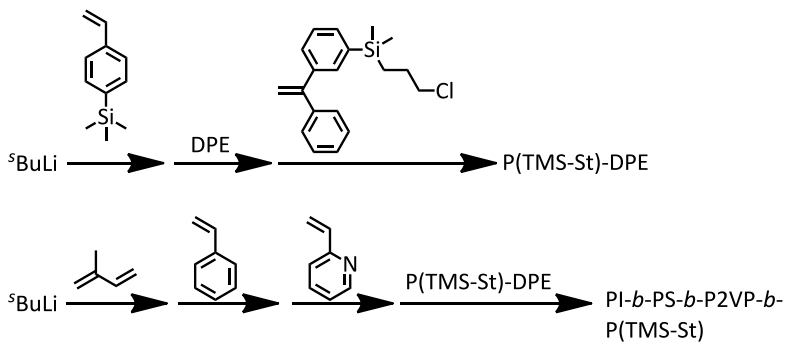
次に、Eisenberg らは、ポリ（アクリル酸 *tert*-ブチル）-*b*-PS-*b*-ポリ（4-ビニルピリジン）トリブロック共重合体を Scheme 1- 4.にしたがって合成した。ポリ（アクリル酸 *tert*-ブチル）（P*t*BA）およびポリ（4-ビニルピリジン）（P4VP）の活性末端アニオンは求核性が低く、St を定量的に重合することはできないため、上記のトリブロック共重合体は sequential polymerization 法では合成できない。はじめに、*N*-イソプロピル-4-ビニルベンジルアミンと *s*BuLi を反応させて合成した St 部位を有する開始剤から *t*BA の重合を行い、開始末端スチリル官能基化 P*t*BA を合成する。続いて、末端スチリル基をオリゴ α-メチルスチリルリチウムでアニオン化し、St、4VP を順に加えてブロック共重合を行い P*t*BA-*b*-PS-*b*-P4VP トリブロック共重合体を合成している。スチリル基のアニオン化により、分子量分布が広くなっており、α-メチルスチレンオリゴマーのアニオンまたは生成したスチリルアニオンが P*t*BA の側鎖エステルや主鎖の α 水素と反応していることが示唆されており、残念ながら完全な制御には至っていない。[43]



Scheme 1- 4. P*t*BA-*b*-PS-*b*-P4VP トリブロック共重合体の合成

松下らは、PI-*b*-PS-*b*-P2VP-*b*-ポリ（4-トリメチルシリルスチレン）を Scheme 1- 5.に示

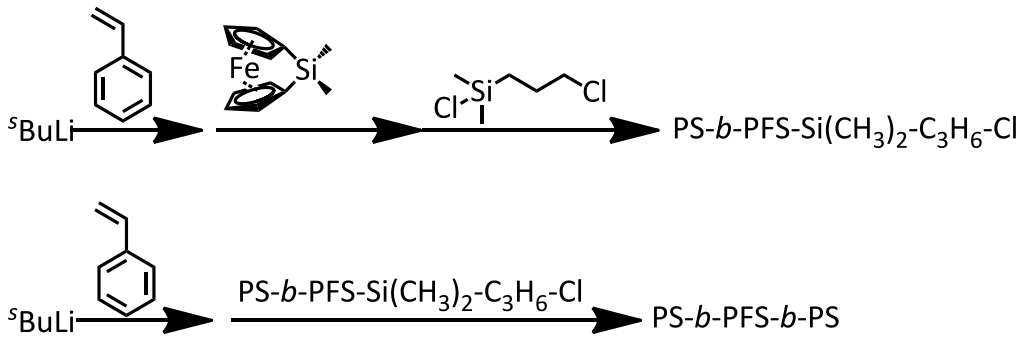
した方法で合成している。この場合も、2VP の活性末端アニオンから St や 4-トリメチルシリルスチレン（TMS-St）の重合を定量的には開始できないため、sequential polymerization 法では合成できない連鎖順である。この方法では、まず、^{s}BuLi を開始剤に、TMS-St を重合し、DPE でキャップした後、アルキルクロリド基を有する DPE で停止する。DPE は単独重合性がないため、DPE アニオンは DPE 部位とは反応することなく、選択的にアルキルクロリド基と反応し、末端に DPE を有する P(TMS-St)が合成される。別途、PI-*b*-PS-*b*-P2VP トリブロック共重合体アニオンを sequential polymerization 法により合成し、末端の P2VP アニオンと P(TMS-St)の末端 DPE の付加反応により、テトラブロック共重合体を合成している。[44] ただ、P2VP アニオンは求核性が低いため、P(TMS-St)鎖末端 DPE との反応は定量的ではない。また DPE の導入の際も、アルキルクロリド基を用いているため、導入できるセグメントは求核性の高いアニオンが生成するポリスチレンやポリジエン類に限られる。



Scheme 1- 5. PI-*b*-PS-*b*-P2VP-*b*-P(TMS-St)の合成

Bellas らは、PS-*b*-ポリ（フェロセニルジメチルシラン）-*b*-PS をリビングアニオン重合と高分子同士の結合反応を用いて Scheme 1- 6.の通りに合成している。^{s}BuLi を開始剤に、St、ジメチルシラ[1]フェロセノファンを順に sequential polymerization することで PS-*b*-ポリ（フェロセニルジメチルシラン）（PFS）アニオンを調製し、クロロ（3-クロロプロピ

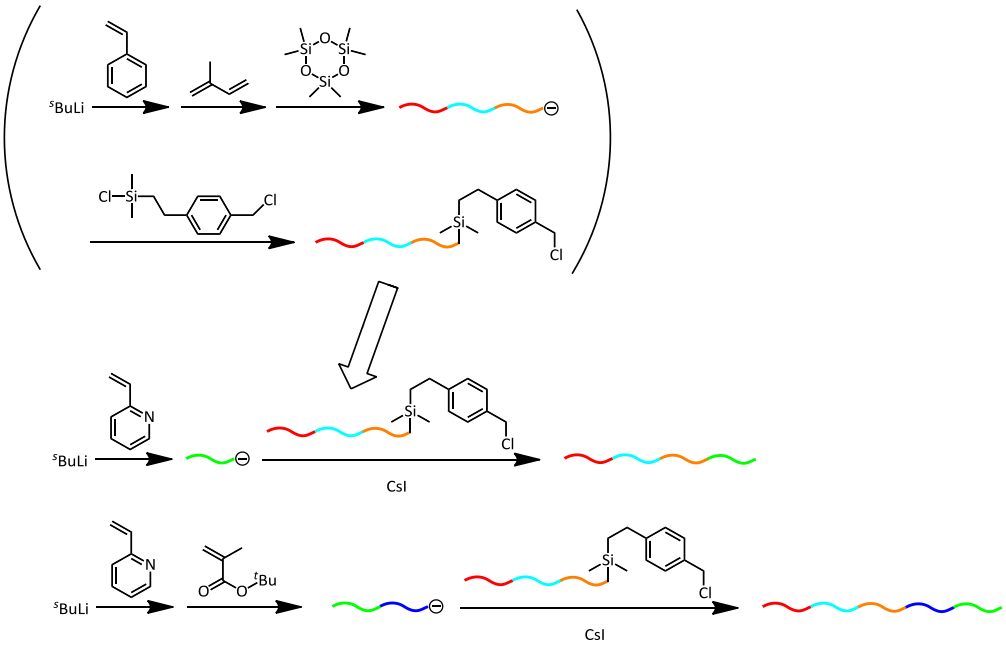
ル）ジメチルシランで停止することで、末端にアルキルクロリド基を導入する。別途調製した PS アニオンとアルキルクロリド基を結合反応させることでトリブロック共重合体を合成している。[45]また、同様の手法で、停止剤にクロロ（クロロメチル）ジメチルシランを用いて、PS-*b*-PI-*b*-P2VP-*b*-ポリ（4-*tert*-ブチルスチレン）テトラブロック共重合体の合成も行っている。[46]停止剤を設計することにより、従来の sequential polymerization 法では合成できなかった連鎖順の多段ブロック共重合体の合成に成功している。しかしながら、メタクリル酸エステル類を用いる場合は、活性末端エノラートアニオンとシリルクロリド基が反応してできるシリルケテンアセタール結合は加水分解されやすく、反対に、エノラートアニオンの求核性が低いために、アルキルクロリド部位とは定量的に結合反応することができず、一般的な汎用性のある方法とは言い難い。



Scheme 1- 6. PS-*b*-PFS-*b*-PS の合成

Hadjichristidis らは、Scheme 1- 7.に示す方法を用いて 4 段および 5 段のブロック共重合体の合成に成功している。彼らは *s*BuLi を開始剤として用い、St、イソプレン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン（D_3）を順次添加して重合し、ABC トリブロック terpolymer を合成し、次いで成長鎖末端シラノレートアニオンに 4-クロロメチルフェニルエチニルジメチルクロロシランを反応させることで、停止鎖末端に BnCl 基を選択的に導入した。BnCl 基は CsI により *in situ* でヨウ化ベンジル基に変換し、別に 2VP をリビングアニオン重合

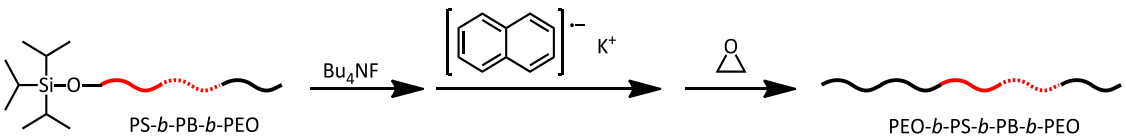
して得たリビングポリマーを結合させることで、PS-*b*-PI-*b*-ポリジメチルシロキサン（PDMS）-*b*-P2VP テトラブロック共重合体の合成に成功した。[47] さらにこの方法を拡張し展開することで、P2VP-*b*-PDMS、P^{t}BMA-*b*-PDMS、PS-*b*-PDMS-*b*-PS、PS-*b*-PI-*b*-PDMS-*b*-P^{t}BMA-*b*-P2VP の合成にも成功した。[48-51] 得られたブロック共重合体の構造は厳密に制御されており、極めて狭い分子量分布を示している。いずれもこの方法でしか合成できず、多様なモルフォロジーが期待できるブロック共重合体である。ただ残念なことに、本手法で用いられる停止剤の選択性は、シラノレートアニオンの場合に限られ、スチレンなどから調製される反応性の高いアニオンとはシリルクロリド基と同時に BnCl 基とも反応し、2 量化してしまう。また、メタクリル酸エステル類を用いる場合には、Bellas らの方法と同じく、加水分解されやすいシリルケテンアセタール結合になるために適用ができないため、汎用性に大きな制限がある。



Scheme 1- 7. PS-*b*-PI-*b*-PDMS-*b*-P2VP と PS-*b*-PI-*b*-PDMS-*b*-P^{t}BMA-*b*-P2VP の合成

Hillmyer らは、開始剤にトリイソプロピルシリル（TIPS）基で保護された OH 基を持つ

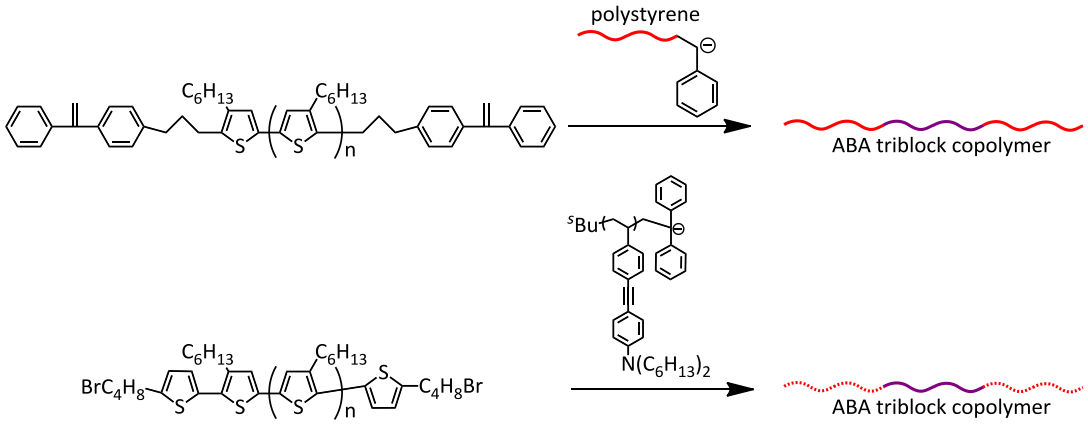
アルキルリチウムを用い、スチレンとブタジエンを順に重合し、末端にエチレンオキシド（EO）を加えることで、TIPSO-PS-*b*-PBO-OH を合成し、停止末端の OH 基を EO の開環重合の開始剤として用いて EO の重合を行うことで、TIPSO-PS-*b*-PB-*b*-PEO を合成し、続いて脱保護により再生した α 末端の OH 基を開始剤に EO をアニオン開環重合することで通常の条件では合成できない連鎖順を持った末端ブロックの鎖長の非対称なテトラブロック共重合体の合成に成功した（Scheme 1- 8.）。[52] また、同様に α 末端の OH 基からの開始反応によって、末端ブロックの鎖長の非対称なポリラクチド-*b*-PS-*b*-PB-*b*-ポリラクチドテトラブロック共重合体の合成も行っている。[53]



Scheme 1- 8. 末端ブロックの鎖長の非対称なテトラブロック共重合体の合成

一方のポリマーセグメント合成にリビングアニオン重合は用いていないが、ごく最近上田、東原らにより、興味深いブロック共重合体の合成が報告された。彼らは Grignard メタセシス重合により両鎖末端に DPE 残基を導入した分子量が制御され分子量分布の狭いポリ（3-ヘキシルチオフェン）（M_n = 7 000 g/mol、M_w/M_n = 1.18）を合成し、次いで PS リビングアニオンを結合付加させることで、ABA トリブロック共重合体の合成に成功した。[54] さらに両末端にアルキルブロマイド基を導入したポリ（3-ヘキシルチオフェン）を合成し、スチレン誘導体のリビングアニオンとの結合反応で ABA 型トリブロック共重合体の合成も行なっている（Scheme 1- 9.）。[55] 導電性を有し剛直な鎖のポリチオフェンセグメントが組み込まれた新しいブロック共重合体であり、物性やモルフォロジーが大いに期待される。現在まで類似例を含めてジブロック共重合体は多数報告されているが、トリブロック共重合体の例は初めてである。汎用性を考えると制限はあるが、様々な応用が期待される方法

である。

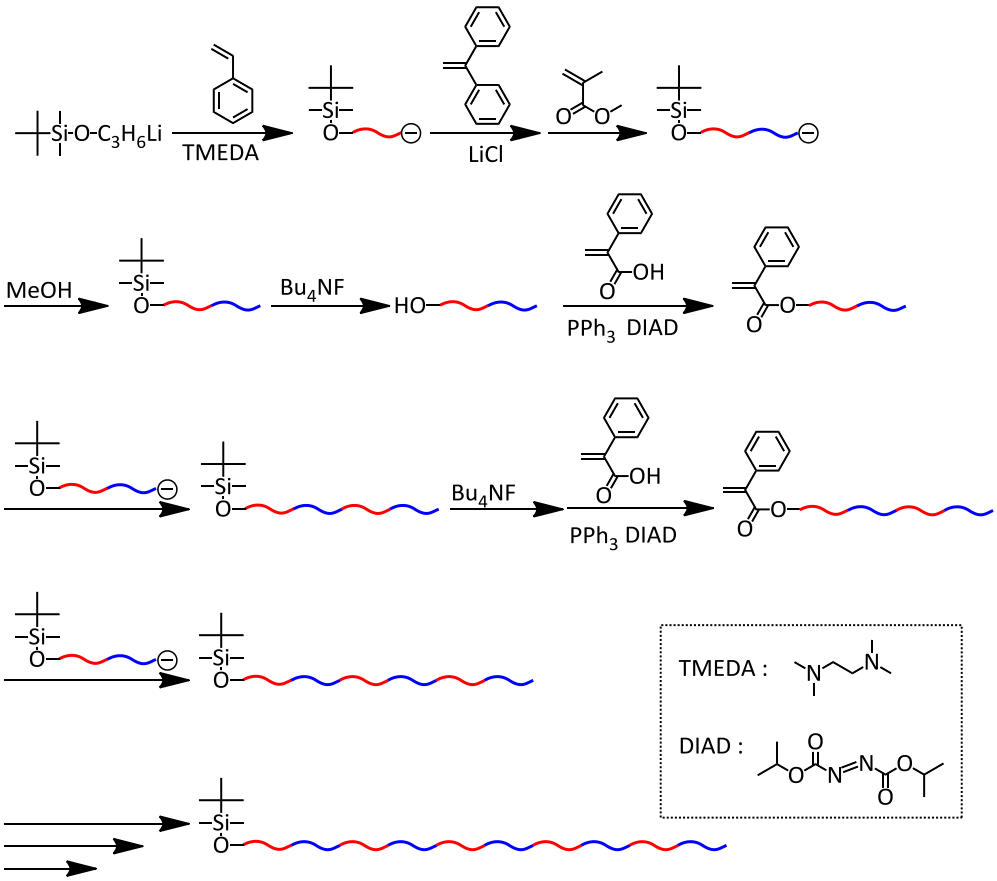


Scheme 1- 9. ポリ（3-ヘキシルチオフェン）を中央セグメントに有する

ABA 型トリブロック共重合体の合成

また、リビングアニオン重合に、ATRP や RAFT 重合などの、制御ラジカル重合やリビングカチオン重合、アジドとアルキンの結合反応に代表されるクリック反応等を組み合わせて、通常のアニオン重合の sequential polymerization では合成できない連鎖順を有するブロック共重合体の合成も報告されているが、分子量分布が広い場合や合成できる分子量に制限がある場合、末端官能基の導入率が低いために結合反応効率が定量的でない場合が多く、リビングアニオン重合法に基づくブロック共重合体の合成に比べて精密合成が達成できているとは言い難い。[56-58]

これから本論文の本題に入るが、平尾らは最近 α 末端官能基化 PS-*b*-PMMA ジブロック共重合体アニオンと特別に分子設計した結合反応を組み合わせた新たな方法を開発することで一連の(PS-*b*-PMMA)$_n$ (AB)$_n$ マルチブロック共重合体の合成に成功した。[59] 合成の概略は Scheme 1- 10.に図示した。



Scheme 1- 10. $(AB)_n$ マルチブロック共重合体の合成

第一段階で、α 末端 3-*tert*-butyldimethylsilyloxyl（SiO）官能基化 PS-*b*-PMMA リビングアニオンを、3-*tert*-butyldimethylsilyloxy-1-propyllithium（SiOPLi）を開始剤に用い、順次 St、DPE（末端キャップのみに用いた)、MMA を加えてリビングアニオン重合することで合成した。得られたポリマーの α 末端 SiO 基は Bu_4NF による脱保護、続いて生成した OH 基と α-フェニルアクリル酸を Mitsunobu 反応によりエステル化することで、定量的に α-フェニルアクリレート（PA）基に変換した。このようにして導入した PA 基は、活性末端アニオンとの結合反応用の反応点として用いる。第二段階では、合成した α 末端 PA 官能基化 PS-*b*-PMMA と上記と同じ方法で別途合成した α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA アニオンと反応させることで、α 末端 SiO 官能基化$(PS\text{-}b\text{-}PMMA)_2$ テトラブロック共重合体が

得られる。生成ポリマーのα末端には再びPA基に変換が可能なSiO基が導入されていることが特徴である。PA基とPMMAアニオンの反応が定量的であることから、繰り返し反応を行うことができ、同じ反応手順をさらに繰り返すことで、一連の(PS-*b*-PMMA)$_3$ヘキサブロック、(PS-*b*-PMMA)$_4$オクタブロック、(PS-*b*-PMMA)$_5$デカブロック共重合体の合成に成功した。この合成法は以下に示すような利点を有している。

1) 官能基を有する開始剤を用いることで、確実にポリマー鎖末端に官能基を導入できる
2) 脱保護およびエステル化が中性条件で進行することから、用いることのできるポリマーの範囲が広い
3) PA基はアクリル酸エステルのα位をフェニル基で置換しているため、反応性の低いメタクリル酸エステル類のポリマーアニオンとも定量的に付加反応が進行し、α位のフェニル基の立体障害からPA基の単独重合性が低いため、1：1で定量的に結合反応が可能である

このような利点を有するPA基と活性末端アニオンの結合反応を利用し、本論文では、第二章でsequential polymerization法では合成できない連鎖順を有する、PS-*b*-PMMA-*b*-P2VPおよびP2VP-*b*-PS-*b*-PMMAトリブロック共重合体の合成へ応用する。第三章ではsequential polymerizationでは合成できない5種のABA'、ACA'、BAB'、CAC'そしてCBC'トリブロック共重合体の合成に成功したことを報告する。ここでA'（またはB'、C'）とA（またはB、C）はモノマーと活性末端アニオンの反応性が同程度であるが、A（またはB、C）とはポリマー構造が異なる。AとA'はStとその誘導体であるα-メチルスチレン（αMS）、BとB'は2VPと4-ビニルピリジン（4VP）、CとC'はMMAと*t*BMAのポリマーである。さらに、官能基を有するPoly(2-*tert*-butyldimethylsilyloxyethyl methacrylate)（P(Si-HEMA)）、P(acetal-DIMA)、そしてPoly(ferrocenylmethyl methacrylate)（PFMMA）セグメントもC'セグメントとして用いた。次に第四章ではアニオン反応性が大きく異なるパラ位に電子求引性基を有するスチレン類を用いて、ACB、およびBACタイプのトリブロッ

ク共重合体の合成を行った。Aはポリスチレン、Bは Poly(2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline) と Poly(*N*-[(4-ethenylphenyl)methylene]cyclohexamine)、Cは Poly(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl 4-vinylbenzoate) と Poly(4-cyanostyrene)である。スチレン誘導体であるBとCのモノマーの反応性は、それぞれ2VPとMMAの反応性におおよそ相当する。従って、活性末端アニオンの反応性は、Aアニオン> Bアニオン> Cアニオンの順となり、モノマーの反応性はa < b < cである。また、パラ位に置換された電子求引性基は、モノマーと活性末端アニオンの反応性に大きな影響を及ぼすだけでなく、カルボン酸やアルデヒド基の保護基でもあるので、ブロック共重合体合成後に再生が可能であり、機能性ブロック共重合体の合成経路としても興味深い。第五章では、4種類の反応性を有するモノマーから構成される、ABCDテトラブロック共重合体を任意の連鎖順で精密合成した。AはPS、BはP2VP、Cはポリ（メタクリル酸エステル）、Dはポリ（1,2-ブチレンオキシド）（PBO）である。BOは開環重合性を示す環状モノマーであり、St、2VP、メタクリル酸エステルなどのビニルモノマーとは大きく反応性が異なり、通常のsequential polymerization 法では導入できるセグメントの位置に大きな制限がある。これまでに、すべて反応性の異なるモノマーからテトラブロック共重合体を合成した例はなく、本合成法の高い汎用性が示される。第六章では本研究を総括し、今後の展開を述べた。

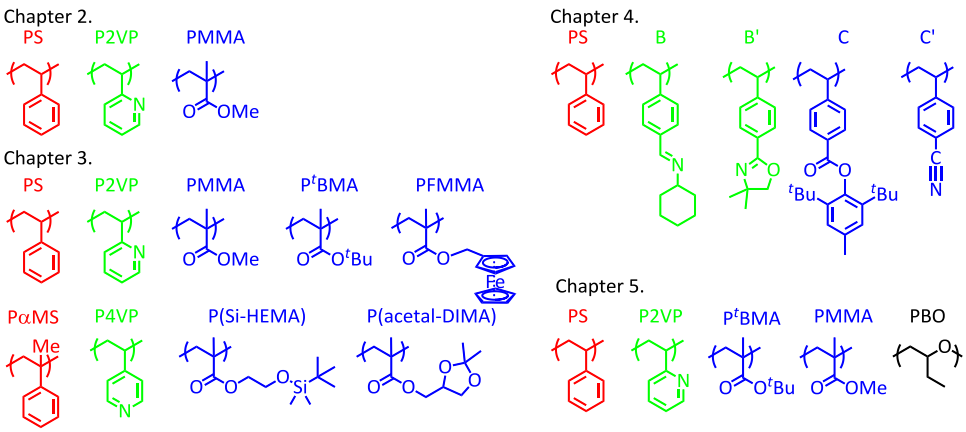


Figure 1- 2. 本研究で用いたポリマーセグメント

References

(1) Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer.* **2003**, *44*, 6725.

(2) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Avgeropoulos, A. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 725.

(3) Hoeben, F. J. M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.

(4) Abetz, V.; Simon, P. W. In *Block Copolymers I SE - 4*; Abetz, V., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2005; Vol. 189, pp 125.

(5) O'Reilly, R. K. In *Complex Macromolecular Architectures*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd: Singapore, 2011; pp 527.

(6) Hasegawa, H. In *Complex Macromolecular Architectures*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds.; John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd: Singapore, 2011; pp 569.

(7) Kuo, C.-C.; Liu, C.-L.; Chen, W.-C. In *Complex Macromolecular Architectures*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd: Singapore, 2011; pp 593.

(8) Lecommandoux, S. In *Complex Macromolecular Architectures*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd: Singapore, 2011; pp 623.

(9) Yokoyama, H.; Sugiyama, K. In *Complex Macromolecular Architectures*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd: Singapore, 2011; pp 717.

(10) Wyman, I.; Liu, G. In *Complex Macromolecular Architectures*; Hadjichristidis, N.,

Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd : Singapore, 2011; pp 739.

(11) Chavis, M. A.; Schwartz, E. L.; Ober, C. K. In *Complex Macromolecular Architectures*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds.; John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd: Singapore, 2011; pp 763.

(12) Cooper, W. In *Stereo Rubbers*; Saltman, W. M., Ed.; Wiley: New York, 1977; pp 21.

(13) SZWARC, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.

(14) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.

(15) Misichronis, K.; Rangou, S.; Ashcraft, E.; Kumar, R.; Dadmun, M.; Sumpter, B. G.; Zafeiropoulos, N. E.; Mays, J. W.; Avgeropoulos, A. *Polymer.* **2013**, *54*, 1480.

(16) Tsoukatos, T.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Hong, K.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2002**, *35* , 7928.

(17) Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Sakano, Y.; Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Polym. J.* **1999**, *31*, 983.

(18) Tanaka, Y.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Ribbe, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Polym. J.* **1999**, *31*, 989.

(19) Hsieh, H.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996.

(20) Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Chemistry, P.; May, R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6964.

(21) Hirao, A.; Matsuo, Y.; Oie, T.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Gröschel, A. H.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6345.

(22) Giebele, E.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3815.

(23) Ludwigs, S.; Böker, A.; Abetz, V.; Müller, A. H. E.; Krausch, G. *Polymer.* **2003**, *44*,

6815.

(24) Huckstadt, H.; Gopfert, A.; Abetz, V. *Polymer.* **2000**, *41*, 9089.

(25) Mogi, Y.; Kotsuji, H.; Kaneko, Y.; Mori, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5408.

(26) Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; do Carmo Goncalves, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2636.

(27) Lyatskaya, Y. V; Birshtein, T. M. *Polymer.* **1995**, *36*, 975.

(28) Ekizoglou, N.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2166.

(29) Li, Z.; Liu, G. *Langmuir* **2003**, *19*, 10480.

(30) Matsushita, Y.; Choshi, H.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1053.

(31) Shibayama, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H. *Macromolecules* **1982**, *15*, 274.

(32) Mogi, Y.; Mori, K.; Kotsuji, H.; Matsushita, Y.; Noda, I.; Han, C. C. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5169.

(33) Mogi, Y.; Nomura, M.; Kotsuji, H.; Ohnishi, K.; Matsushita, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6755.

(34) Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3080.

(35) Breiner, U.; Krappe, U.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1051.

(36) Suzuki, J.; Seki, M.; Matsushita, Y. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* , 4862.

(37) Gohy, J.-F.; Willet, N.; Varshney, S.; Zhang, J.-X.; Jerome, R. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2001**, *40*, 3214.

(38) Jiang, S.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6171.

(39) Lei, L.; Gohy, J.-F.; Willet, N.; Zhang, J.-X.; Varshney, S.; Jerome, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1089.

(40) Ludwigs, S.; Schmidt, K.; Krausch, G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2376.

(41) Watanabe, H.; Shimura, T.; Kotaka, T.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6338.

(42) Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A. *Polymer.* **2002**, *43*, 7125.

(43) Liu, F.; Eisenberg, A. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2003**, *42*, 1404.

(44) Takano, A.; Soga, K.; Asari, T.; Suzuki, J.; Arai, S.; Saka, H.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8216.

(45) Bellas, V.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1415.

(46) Bellas, V.; Rehahn, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 320.

(47) Takahashi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4859.

(48) Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6993.

(49) Bellas, V.; Iatrou, H.; Pitsinos, E. N.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5376.

(50) Fragouli, P. G.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 514.

(51) Fragouli, P.; Iatrou, H.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3938.

(52) Touris, A.; Lee, S.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 768.

(53) Touris, A.; Chanpuriya, S.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5551.

(54) Higashihara, T.; Ohshimizu, K.; Hirao, A.; Ueda, M. *Macromolecules.* **2008**, *41*, 9505.

(55) Fujita, H.; Michinobu, T.; Tokita, M.; Ueda, M.; Higashihara, T. *Macromolecules.*

2012, *45*, 9643.

(56) Lin, W.; Fu, Q.; Zhang, Y.; Huang, J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4127.

(57) Yamauchi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kohler, N.; Knoll, K. *Polymer.* **2002**, *43*, 3563.

(58) Reinicke, S.; Schmalz, H. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *289*, 497.

(59) Sugiyama, K.; Oie, T.; Ei-Magd, A. A.; Hirao, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403.

第二章

ポリスチレン、ポリ（2-ビニルピリジン)、ポリ（メタクリル酸メチル）からなる連鎖順の異なるABC型トリブロック共重合体の精密合成

2-1. はじめに

分子量や組成が厳密に制御されたブロック共重合体はその興味深いミクロ相分離構造やミセル形成の観点から様々な研究が行なわれている。そのような一次構造の明確なブロック共重合体は、リビングアニオン重合法で 2 種類またはそれ以上のモノマーを適切な開始剤に順に添加し、重合することで合成されている（sequential polymerization 法)。リビングアニオン重合法を用いて、一次構造の明確なブロック共重合体の合成を設計する場合、用いるモノマーの反応性は必ずしも同程度ではないため、モノマーの添加順序を考慮する必要がある。反応性が同程度のモノマーの場合、初めに加えたモノマーの活性末端アニオンは次に加えるモノマーの重合を開始でき、その反対の順番でも同じように重合は進行する。したがって、そのようなモノマー間ではお互いに重合を開始できるため、AB や BA ジブロック共重合体だけでなく、ABA トリブロック共重合体、ABAB テトラブロック共重合体、$(AB)_n$ マルチブロック共重合体も sequential polymerization 法により合成することができる。3 種類のモノマーを用いる場合は、ABC だけでなく、ACB と BAC トリブロック共重合体もモノマーを順に加えることで簡単に合成することができる。実際に、杉山らは、反応性の近い 3 種のメタクリル酸エステル類を用いることで、任意の順序を有する ABC トリブロック共重合体の合成に成功している。[1,2]

それに対して、反応性の異なるモノマーを用いる場合は、モノマーの添加順序が重要で

ある。通常、置換基の電子求引効果はモノマーと活性末端アニオンの両方に影響を及ぼすため、より低い反応性のモノマーからはより高い求核性の活性末端アニオンが生成し、反対に高い反応性のモノマーからは低い求核性の活性末端アニオンが生じる。そのため、求核性の低い活性末端アニオンが反応性の低いモノマーの重合を開始できない深刻な問題がしばしば引き起こされる。したがって、反応性の低いモノマーをはじめに重合し、続いてより反応性の高いモノマーを重合する必要がある。例えば、スチレン（St）とメタクリル酸メチル（MMA）でブロック共重合体を合成する場合には、まず、St を重合し、次に MMA を重合することで、PS-*b*-PMMA ジブロック共重合体が合成できる。逆の順序で加えた場合には、MMA の重合で得られる活性末端アニオンは、通常の条件下では St の重合を全く開始できないので、PMMA ホモポリマーのみが得られる。このことから、PMMA-*b*-PS ジブロック共重合体、PS-*b*-PMMA-*b*-PS トリブロック共重合体、$(PS\text{-}b\text{-}PMMA)_n$ マルチブロック共重合体は St と MMA の sequential polymerization 法では合成できない。

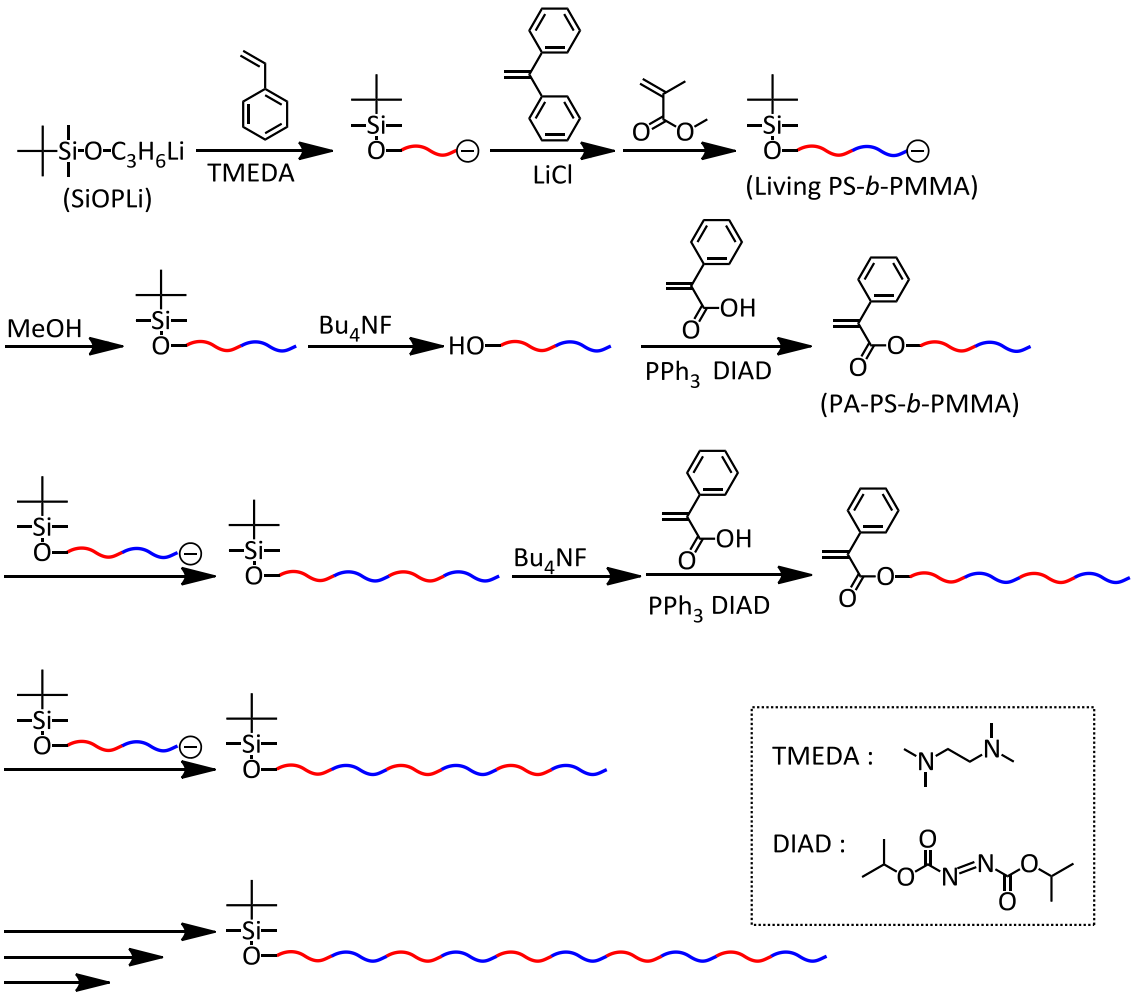
これに対して、一次構造の明確な ABC 型トリブロック共重合体、PS-*b*-ポリ（2-ビニルピリジン）（P2VP）-*b*-ポリ（メタクリル酸 *tert*-ブチル）（P^{t}BMA）とポリ（1,3-ブタジエン）（PB）-*b*-P2VP-*b*-P^{t}BMA は、St または 1,3-ブタジエン、2VP、^{t}BMA をこの順番で ^{s}BuLi に加えてリビングアニオン重合することで合成できる。[3–9] さらに、Hadjichristidis らは sequential polymerization 法により、ポリイソプレン（PI）-*b*-P2VP-*b*-ポリエチレンオキシド（PEO）と PI-*b*-P2VP-*b*-P^{t}BMA トリブロック共重合体、PI-*b*-P2VP-*b*-P^{t}BMA-*b*-PEO テトラブロック共重合体の合成に成功している。[10,11] 繰り返しになるが、上記のポリマーにおいては、連鎖順の異なるトリおよびテトラブロック共重合体はモノマーの添加順序を変えても合成することはできない。

Sequential polymerization 法では合成が難しいブロック共重合体を合成するために、Hadjichristidis らは塩化ベンジル（BnCl）基とシリルクロリド基を有する新たな 2 官能性停止剤である、2-（クロロメチルフェニル）エチルジメチルクロロシランを用いた方法を報

告している。ポリジメチルシロキサン（PDMS）またはそのブロック共重合体の活性末端シラノレートアニオンがこの停止剤のシリルクロリド部位と選択的に反応し、ω 末端に BnCl 基を導入できるように設計されている。得られた ω 末端 BnCl 官能基化 PDMS またはブロック共重合体は、ビニルモノマー類から得られたホモポリマーおよびブロック共重合体の活性末端アニオンと容易に反応し、様々な PDMS セグメントを含むブロック共重合体が合成される。実際に、PDMS-*b*-P2VP、PDMS-*b*-P*t*BMA、PS-*b*-PDMS-*b*-PS、PS-*b*-PI-*b*-PDMS-*b*-P2VP、PS-*b*-PI-*b*-PDMS-*b*-P*t*BMA-*b*-P2VP が合成されている。[12–15] ここに挙げた新規に合成されたブロック共重合体は、sequential polymerization 法では合成できない。しかしながら、ここで用いられている 2 官能性新規停止剤は St や 2VP、MMA 等のビニルモノマーから生成する活性末端アニオンとは選択的かつ定量的な結合反応ができないために、汎用性の観点からは大きな制限と問題がある。

最近、本研究室では、building block として α 末端官能基化 PS-*b*-PMMA アニオンを利用して、リビングアニオン重合法と特別に分子設計した結合反応を組み合わせた合成法を開発し、複数の PS-*b*-PMMA セグメントを有する一連のマルチブロック共重合体の合成に成功した。[16] Scheme 2- 1.に合成の概要を載せる。第一段階では、3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシ-1-プロピルリチウム（SiOPLi）を開始剤として用い、St と MMA を順番にリビングアニオン重合することで、α 末端 3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシ（SiO）-官能基化 PS-*b*-PMMA アニオンを合成する。重合停止後に α 末端 SiO 基は反応点である α-フェニルアクリレート（PA）基へ変換する。第二段階では、得られた α 末端 PA 官能基化 PS-*b*-PMMA と、別途上記と同様の方法で合成した α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA アニオンと反応し、$(PS\text{-}b\text{-}PMMA)_2$ テトラブロック共重合体を合成する。2 つの反応は定量的に進行するため、同じ反応を繰り返すことができ、$(PS\text{-}b\text{-}PMMA)_3$ ヘキサブロック、$(PS\text{-}b\text{-}PMMA)_4$ オクタブロック、$(PS\text{-}b\text{-}PMMA)_5$ デカブロック共重合体の合成に成功している。これらの新規マルチブロック共重合体はいずれも計算通りの分子量、組成比と狭い分子量分布を有する、

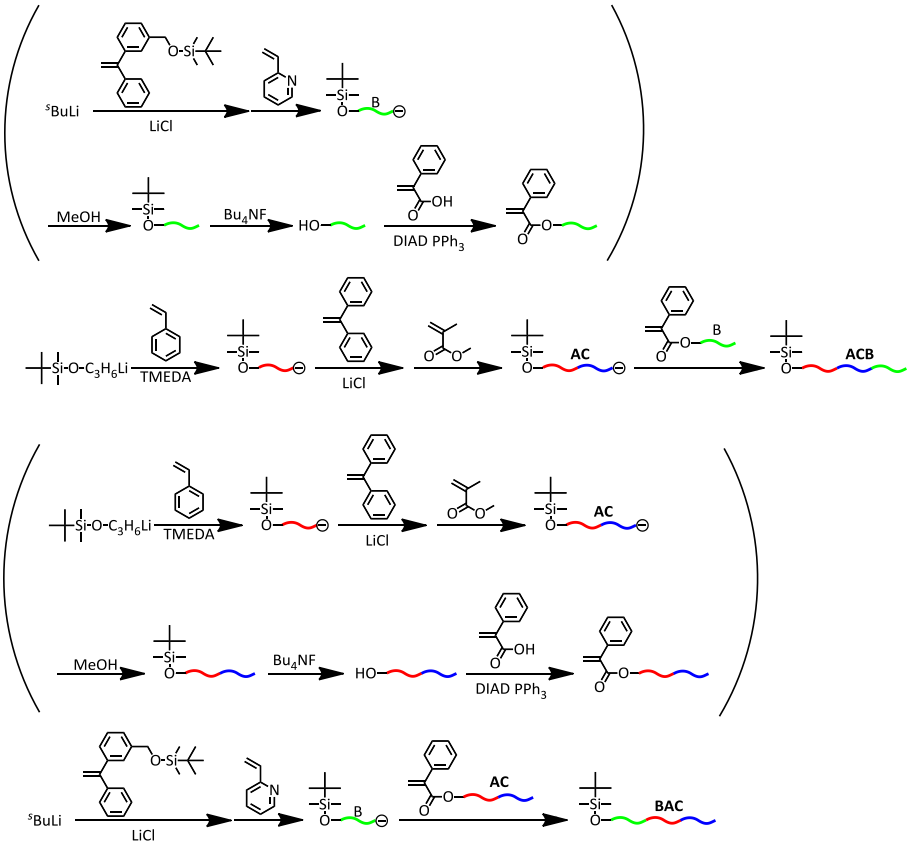
一次構造の明確なブロック共重合体である。sequential polymerization 法では形成できない、PMMA 末端と PS セグメントの結合が PMMA 活性末端エノラートアニオンと PS の α 末端の PA 基との結合反応により達成された。このことから、sequential polymerization では困難なその他のポリマー鎖の結合にもこの結合反応が有用であることが予想される。



Scheme 2- 1. (PS-*b*-PMMA)$_n$ マルチブロック共重合体の合成

本章では、上記のリビングアニオン重合と特別に分子設計した結合反応を組み合わせた方法を応用し、3 種類の反応性の異なるモノマー、St、2VP、MMA を用い、あらかじめ開始末端に PA 基を導入した AB ジブロック共重合体あるいは単独重合体を用意し、単独ポリ

マーあるいは AB ジブロック共重合体の活性末端アニオンと結合反応することで、sequential polymerization 法では合成できない任意の連鎖順を有する ABC トリブロック共重合体の一般的な精密合成の確立を目的とする。以降簡単のため、A = ポリスチレン、B = ポリ（2-ビニルピリジン）、C = ポリ（メタクリル酸メチル）として議論を進める。本章で合成対象とするトリブロック共重合体は、活性末端アニオンに順次モノマーを添加する方法では合成困難である ACB 型、BAC 型である。さらにこの 2 種のブロック共重合体の合成には、ここで提唱する合成法を用いると、それぞれ 2 種類の合成経路が考えられるため、以下に示す 4 種類のトリブロック共重合体の精密合成を検討する。^{1}H NMR 測定により末端 SiO 基から分子量の見積もりが可能となり、官能基変換と結合反応によりさらなるセグメントの導入も可能となるため、リビングポリマーの α 末端に SiO 基を導入して結合反応を行った。



Scheme 2- 2. ABC および BAC トリブロック共重合体の合成

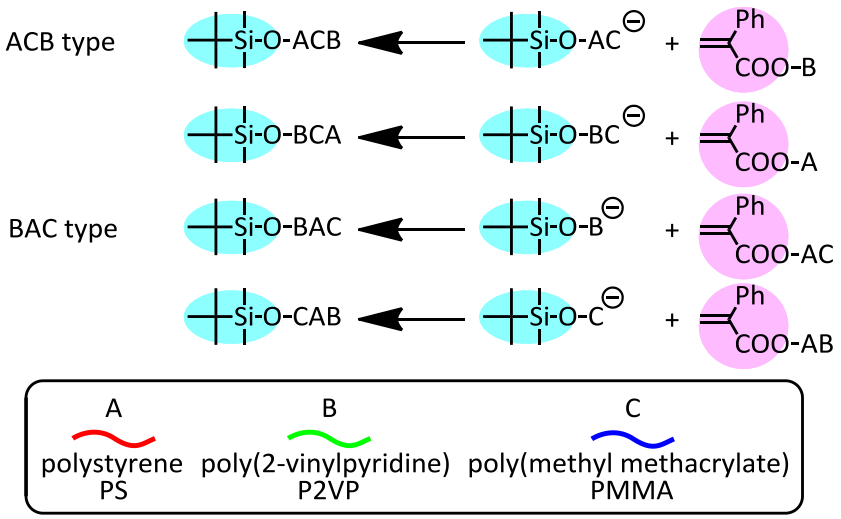


Figure 2- 1. ACB および BAC トリブロック共重合体の合成ルート概略

2-2. 実験

2-2-1. 試薬と溶媒

(a) 試薬

特に記述のない場合は市販一級品をそのまま用いた。

・^{s}BuLi

市販品の ^{s}BuLi（シクロヘキサン溶液、Aldrich、または関東化学）を高真空下でアンプルに封じた後、脱水ヘプタンで希釈し用いた。正確な濃度は物質量を正確に把握しているSt（THF 溶液）を用いて分子量分布の狭い（$M_w/M_n \leq 1.05$）PS を合成し、SEC 測定において標準ポリスチレンを用いて算出した数平均分子量から、逆算して決定した。

・3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシ-1-プロピルリチウム（SiOPLi）

市販品（FMC Corporation Lithium Division 、シクロヘキサン溶液）を高真空下でアンプルに封じた後、脱水ヘプタンで希釈し用いた。正確な濃度は次のように求めた。この開始剤に *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）を添加し、St を重合した。得られた PS の数平均分子量を SEC から求め、その値から正確な SiOPLi の物質量と濃度を計算した。

・*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）

市販品を CaH_2 存在下から減圧蒸留し、次いで高真空下で 2～3 mol%　ジブチルマグネシウム存在下（ヘプタン溶液）から蒸留し、ヘプタンにより希釈したものを使用した。

・塩化リチウム（LiCl）

市販特級品を乳鉢で粉砕して真空オーブンで 200 °C で終夜乾燥し、さらに高真空下で 130 °C のオイルバスで 3 日間加熱して乾燥し、脱水 THF にて 0.1～0.3 M に希釈して使用

した。

・1,1-ジフェニルエチレン（DPE）

市販一級品を CaH_2 存在下で数時間攪拌後、減圧蒸留した。さらに高真空下で約 1 mol% の ^{n}BuLi を加えて赤色を呈することを確認した後に蒸留し、脱水 THF で希釈して用いた。

・スチレン（St）

市販品を 5%NaOH 水溶液、水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムにより一晩乾燥し、次いで CaH_2 存在下で数時間攪拌後、減圧蒸留した。 次に *tert*-ブチルベンゼンと混合し、高真空下で 2～3 mol%のジブチルマグネシウム存在下から蒸留精製することで、St の *tert*-ブチルベンゼン溶媒（約 3.0 M）を得た。

・2-ビニルピリジン（2VP）

市販品を CaH_2 存在下で数時間攪拌後、減圧蒸留した。さらに高真空下で CaH_2 と約 3 mmol%のトリオクチルアルミニウム（ヘプタン溶液）存在下から蒸留精製した後、脱水 THF で約 1.0 M に希釈し用いた。

・メタクリル酸メチル（MMA）

市販品を 5%NaOH 水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥し、次いで CaH_2 存在下で一晩攪拌後、減圧蒸留した。次いで高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、さらに 2～3 mol%のトリエチルアルミニウム（ヘプタン溶液）を加え、淡黄色を呈することを確認してから蒸留した後、脱水 THF で約 1.0 M に希釈し用いた。

・メタクリル酸 *tert*-ブチル（^{t}BMA）

市販品を 5%NaOH 水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥し、次いで CaH_2 存在下で一晩攪拌後、減圧蒸留した。次いで高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、さらに 2〜3 mol%のトリオクチルアルミニウム（ヘプタン溶液）を加え、淡黄色を呈することを確認してから蒸留した後、脱水 THF で約 1.0 M に希釈し用いた。

(b) 溶媒

特に記述のない場合は市販一級品をそのまま用いた。

・テトラヒドロフラン（THF）

市販一級品に細かく切ったナトリウム片を加え窒素気流下で数時間還流する。ナトリウム片を取り除いたのち、$LiAlH_4$ 存在下で再び数時間還流した後に蒸留し、三方コック付き容器内に窒素気流下で保存した。また、重合溶媒に用いた THF は、真空ラインにおいてナトリウムナフタレン存在下から trap-to-trap 法により蒸留して精製した。

・ヘプタン

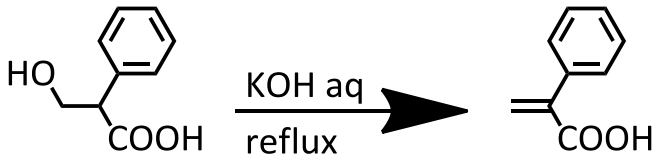
市販一級品を濃硫酸存在下で一晩攪拌した後、デカンテーションにより濃硫酸を除き、五酸化二リンで乾燥後、少量の ^{s}BuLi と DPE を加え窒素気流下で還流し、溶液が橙色を呈することを確認した後に蒸留した。さらに高真空下で 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム存在下から trap-to-trap 法により蒸留して、試薬の希釈に用いた。

・*tert*-ブチルベンゼン

市販品を濃硫酸、水、NaOH 水溶液、水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。次いで、CaH_2 存在下で数時間攪拌後、減圧蒸留した。

2-2-2. α-フェニルアクリル酸の合成

過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[17]

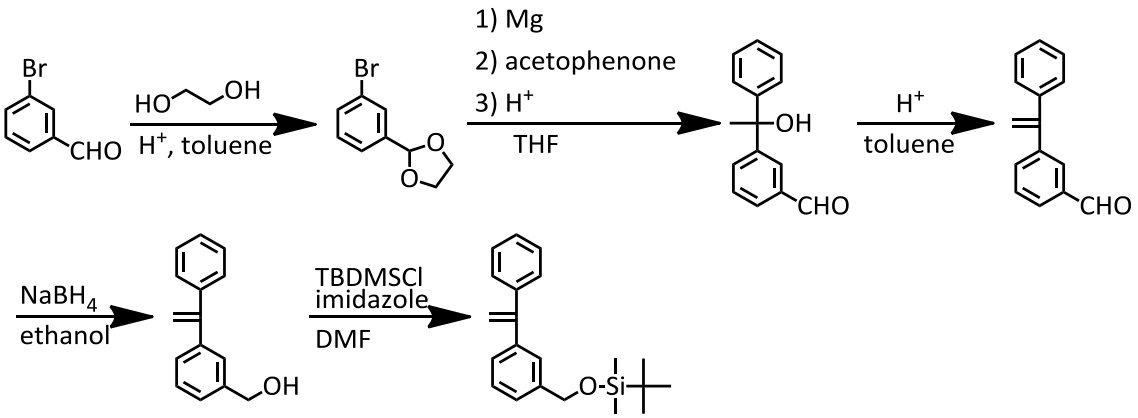


^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 13.2-10.2 (br, 1H, COO*H*), 7.89-7.31 (m, 5H, Aromatic), 6.56 (s, 1H, C=CH_2), 6.04 (s, 1H, C=CH_2)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ref. $CDCl_3$ (δ = 77.1 ppm)) δ = 172.1 (*C*OOH), 140.8 (*C*=CH_2), 136.2 (C=*C*H_2), 129.4, 128.5, 128.4, 128.2 (Aromatic)

2-2-3. 1-（3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル）-1-フェニルエチレン（DPE-TBDMSOM）の合成

過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[18]



^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.28-7.21 (m, 9H, Aromatic), 5.41 (s, 2H, =CH_2), 4.69(s, 2H,-CH_2-O-), 0.87 (s, 9H, -(CH_3)$_3$), 0.03 (s, 6H, -Si-(CH_3)$_2$)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 77.1 ppm)) δ = 150.5 (*C*=CH_2), 141.9, 141.8, 128.7, 128.5, 128.1, 127.2, 126.7, 125.9 (Aromatic), 114.3 (C=*C*H_2), 65.3 (-*C*H_2-O-), 26.3 (-C-(*C*H_3)$_3$), 18.8 (-*C*-(CH_3)$_3$), -4.8 (-Si-(*C*H_3)$_2$)

2-2-4. ACB（PS-*b*-PMMA-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の合成

以下、重合反応と結合反応は高真空下（10^{-6} mmHg)、ブレークシール法を用いて行い、反応容器をあらかじめ 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム（ヘプタン溶液）で洗浄したものを用いた。その他の反応は窒素気流下で行った。

2-2-4-1. α 末端 PA 官能基化 B（PA-P2VP）の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 P2VP（SiO-B）の合成

^{s}BuLi 0.155 mmol（0.141 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.212 mmol、LiCl 0.492 mmol（0.342 M、0.794 M、混合 THF 溶液）と THF 9.1 mL を-78 °C で加え、25 分反応させた。次に 2VP 21.5 mmol（1.08 M、THF 溶液）を-78 °C で加え 60 分反応させた。その後、少量のメタノールで反応を停止した。重合溶液を濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させポリマーを回収した後、エタノールに溶解させ、ヘキサンへの再沈殿を 2 回行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 2.07 g 収率 91%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-8.0 (m, N=C*H*), 7.1-6.1 (m, Aromatic), 2.2-1.3 (m, main chain), 0.80 (s, 9H, C(*CH*$_3$)$_3$), 0.04 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$).

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-B の末端の SiO 基を脱保護することで末端に OH 基を有する HO-B の合成を行なった。窒素置換した 100 mL 二口ナス型フラスコに SiO-B 1.95 g（SiO 基: 0.104 mmol）を量り取り、窒素気流下にて脱水 THF 20.0 mL を室温で加えて完全に溶解させた。次にテトラブチルアンモニウムフルオリド（Bu_4NF）の 1.0 M THF 溶液 6.50 mL（6.50 mmol）を室温で攪拌しながら加え、16 時間反応させた。その後少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応に用いた溶媒を減圧留去し、大量のヘキサンに沈殿させポリマーを回収した。さ

らに、ポリマーをエタノールに溶解させ、ヘキサンへの再沈殿を 2 回行った。得られたポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.72 g 収率 88%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-8.0 (m, N=C*H*), 7.0-6.1 (m, Aromatic), 2.2-1.1 (m, main chain)

(c) α 末端 OH 基との α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-B の合成）

HO-B の α 末端の OH 基をエステル化することで α 末端に PA 基を有する PA-B の合成を行なった。窒素置換した 100 mL ナス型フラスコに HO-B 1.60 g（OH 基: 0.0851 mmol）、トリフェニルホスフィン（PPh_3）1.41 g（7.68 mmol）、α-フェニルアクリル酸 0.83 g（5.61 mmol）を量り取り、室温で脱水 THF 20.0 mL を加えて完全に溶解させた。続いて 0 °C でジイソプロピルアゾジカルボキシレート（DIAD）1.19 g（5.89 mmol）を滴下し、その後に室温で 16 時間反応させた。反応後、少量のメタノールを加え反応溶液を濃縮し、エタノール / ヘキサンによる再沈殿を 4 回繰り返した後、以下に述べる方法でさらなる精製を行った。10 cm 程度に切った透析膜（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）の一端をクリップで留め、ポリマーを 10 mL の THF に溶解させたものを中に注ぐ。さらに中の溶液が漏れないようにもう一端をクリップで留め、その状態で 1000 mL ビーカーに満たした THF 中に入れ、攪拌する。約 5 時間毎に溶媒を新しいものに替え、3〜4 度同様の操作を繰り返す。このようにして低分子化合物のみを透析によって除去し、ポリマーの精製を行った。続いてベンゼンからの凍結乾燥を室温で 4 度繰り返し行いポリマーを精製した。収量 1.35 g 収率 84%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-8.0 (m, N=C*H*), 7.1-6.1 (m, Aromatic), 5.76 (d, 1H, C=*C*H_2), 2.2-1.1 (m, main chain)

2-2-4-2. α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA-*b*-P2VP（SiO-ACB）トリブロック共重合体の合成

SiOPLi 0.106 mmol（0.106 M、ヘプタン溶液）に 0 °C で TMEDA 0.401 mmol（0.365 M、ヘプタン溶液）を加えた後、St 8.14 mmol（2.71 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を 0 °C で激しく攪拌しながら加え 30 分重合させた。続いて-78 °C で DPE 0.153 mmol、LiCl 0.315 mmol（0.0161 M、0.00332 M、混合 THF 溶液）を加え 15 分放置した後、MMA 5.37 mmol（1.03 M、THF 溶液）を激しく攪拌しながら加え-78 °C で 30 分重合した。合成した重合溶液に-78 °C で PA-B 0.0165 mmol（M_n = 18 800 g/mol、0.31 g、0.00229 M、THF 溶液）を加えた。-40 °C で 17 時間反応させた後、少量のメタノールで反応を停止した。重合溶液を濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させポリマーを回収した。得られたポリマーは目的の ACB トリブロック共重合体の他、過剰に加えた未反応の PS-*b*-PMMA（AC）ジブロック共重合体および、重合反応途中に失活した PS が含まれているため、THF / ジエチルエーテル / ヘキサン（20 mL / 100 mL / 50 mL）で分別沈殿を行ない、目的のポリマーのみを単離した。続くベンゼンからの凍結乾燥により、ポリマーを精製した。収量 0.26 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.5-8.1 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.8-3.5 (m, O-CH_3), 2.5-1.4 (m, -CH_2-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 1.1-0.8 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 0.90 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.02 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

2-2-5. BCA（P2VP-*b*-PMMA-*b*-PS）トリブロック共重合体の合成

2-2-5-1. α 末端 PA 官能基化 A（PA-PS）の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 PS（SiO-A）の合成

SiOPLi 0.412 mmol（0.142 M、ヘプタン溶液）に 0 °C で TMEDA 1.52 mmol（0.691 M、

ヘプタン溶液）を加えた後、St 38.0 mmol（2.48 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を 0 °C で激しく攪拌しながら加え 30 分重合させた。その後、少量のメタノールで反応を停止した。重合溶液を濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させポリマーを回収した。続いて、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 3.76 g 収率 95%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.4 (m, Aromatic), 2.2-1.2 (m, C*H*$_2$-C*H*), 0.91 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), 0.01 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

以下に示す官能基変換反応は 2-2-4-1.に記した方法により合成した。以下では用いた試薬、条件、精製方法について示す。

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-A 3.76 g（SiO 基: 0.392 mmol）

Bu_4NF 15.0 mL（1.00 M、THF 溶液）

脱水 THF 20.0 mL

窒素気流下　室温　16 時間

収量 3.76 g 収率 100%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.5 (m, Aromatic), 3.4 (s, HO-C*H*$_2$-), 2.2-1.2 (m, C*H*$_2$-C*H*)

(c) α 末端 OH 基との α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-A の合成）

HO-A 3.76 g（OH 基: 0.392 mmol）

α-フェニルアクリル酸 1.89 g（12.8 mmol）

PPh_3 3.52 g（13.4 mmol）

DIAD 2.59 g（12.8 mmol）

脱水 THF 30.0 mL

窒素気流下　室温　15 時間

反応後のポリマーの精製は THF / メタノールによる再沈殿を 3 回行った。続くベンゼンからの凍結乾燥を室温で 4 回繰り返すことでポリマーを精製した。収量 3.76 g 収率 100%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.5 (m, Aromatic), 6.14, 5.74 (d, 2H, C=CH_2), 2.2-1.2 (m, CH_2-CH)

2-2-5-2. α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PMMA-*b*-PS（SiO-BCA）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.116 mmol（0.0967 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.205 mmol、LiCl 0.432 mmol（0.0932 M、0.196 M、混合 THF 溶液）を-78 °C で加え、30 分反応させた。次に 2VP 10.8 mmol（1.13 M、THF 溶液）を-78 °C で加え 1 時間反応させた。続いて ^{t}BMA 0.437 mmol（0.0840 M、THF 溶液）を-78 °C で加え 40 分反応させた後、MMA 8.60 mmol（1.09 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、30 分反応させた。重合溶液を約 9%程度、重合装置の側管に分けとり、-78 °C で PA-A 0.0326 mmol（M_n = 9 190 g/mol、0.299 g、0.00904 M、THF 溶液）を加えた。-40 °C で 24 時間反応させた後、少量のメタノールで反応を停止した。重合溶液を濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させポリマーを回収した。得られたポリマーは目的の BCA トリブロック共重合体の他、過剰に加えた未反応の BC（P2VP-*b*-PMMA）ジブロック共重合体および、重合反応途中に失活した P2VP が含まれているため、分取用 SEC によりこれらを分別し、目的のポリマーのみを単離した。続くベンゼンからの凍結乾燥により、ポリマーを精製した。収量 0.13 g 収率 7.5%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-8.0 (m, N=C*H*), 7.2-6.3 (m, Aromatic), 3.7-3.3 (m, O-C*H*$_3$), 2.2-1.4 (m, -C*H*$_2$-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-), 1.1-0.8 (m, -CH$_2$-C(C*H*$_3$)-), 0.90 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), -0.08 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

2-2-6. BAC（P2VP-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

2-2-6-1. α 末端 PA 官能基化 AC ジブロック共重合体（PA-PS-*b*-PMMA）の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA ジブロック共重合体（SiO- AC）の合成

2-2-4-2.に示す方法と同様に SiO-AC を合成した。以下に使用した試薬量を示す。

SiOPLi 0.210 mmol（0.131 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.771 mmol（0.514 M、ヘプタン溶液）

St 19.8 mmol（2.71 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.291 mmol、LiCl 0.840 mmol（0.0161 M、0.0464 M、混合 THF 溶液）

MMA 20.2 mmol（0.927 M、THF 溶液）

重合溶液を濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させポリマーを回収した。得られたポリマーには重合途中に失活した PS が混入していたため、THF / ジエチルエーテル / ヘキサン（10 mL / 150 mL / 150 mL）の系による分別沈殿を行ない、目的の SiO-AC のみを単離した。続いて、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 4.04 g 収率 97%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.3-6.3 (m, Aromatic), 3.5-3.3 (m, O-C*H*$_3$), 2.2-1.4 (m, -C*H*$_2$-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-), 1.1-0.5 (m, -CH$_2$-C(C*H*$_3$)-), 0.90 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), -0.12 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

以下に示す官能基変換反応は 2-2-4-1.に記した方法により合成した。以下では用いた試薬、条件、精製方法について示す。

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-AC 3.92 g（SiO 基: 0.158 mmol）

Bu_4NF 10.0 mL（1.00 M、THF 溶液）

脱水 THF 40.0 mL

窒素気流下　室温　23 時間

収量 3.59 g 収率 92%

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.3 (m, Aromatic), 3.6-3.4 (m, O-C*H*$_3$), 2.3-1.4 (m, -C*H*$_2$-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -C*H*$_2$-C(CH_3)-), 1.1-0.5 (m, -CH_2-C(C*H*$_3$)-)

(c) α 末端 OH 基との α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AC の合成）

HO-AC 3.70 g（OH 基: 0.154 mmol）

α-フェニルアクリル酸 1.48 g（10.0 mmol）

PPh_3 2.58 g（9.81 mmol）

DIAD 2.16 g（10.7 mmol）

脱水 THF 40.0 mL

窒素気流下　室温　60 時間

反応後のポリマーの精製は THF / メタノールによる再沈殿を 3 回行った。続くベンゼンからの凍結乾燥を室温で 4 回繰り返すことでポリマーを精製した。収量 3.33 g 収率 97%

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.3-6.4 (m, Aromatic), 6.13, 5.72 (d, 2H, C=C*H*$_2$), 3.6-3.3 (m, O-C*H*$_3$), 1.9-1.4 (m, -C*H*$_2$-C*H*-), 1.8-1.1 (m,

-C*H*$_2$-C(CH$_3$)-), 1.1-0.8 (m, -CH$_2$-C(C*H*$_3$)-)

2-2-6-2. α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PS-*b*-PMMA（SiO-BAC）トリブロック共重合体の合成

開始末端に SiO 基を有する P2VP アニオンの合成は 2-2-4-1.と同様に行った。以下に試薬量を示す。

^{s}BuLi 0.0847 mmol（0.770 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.208 mmol、LiCl 0.482 mmol（0.0945 M、0.219 M、混合 THF 溶液）

2VP 10.1 mmol（1.00 M、THF 溶液）

溶液の一部を重合装置の側管に分け、PA-AC 0.0246 mmol（M_n = 24 300 g/mol、0.598 g、0.00220 M、THF 溶液）を-78 °C で加えた。加えて数秒後に溶液の色が黒赤色から透明へと変化したため、黒赤色になるまで側管の溶液を加えた（側管に約 53%残した）。-78 °C で 15 時間反応させた後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液を濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のポリマーの他に小過剰用いた未反応の SiO-B を含むため、THF / エタノール / ヘキサンを用いた分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.66 g 収率 73%

^{1}H NMR (300 MHz, CDCl$_3$, ref.CHCl$_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-8.0 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.5-3.3 (m, O-C*H*$_3$), 2.2-1.4 (m, -C*H*$_2$-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-), 1.1-0.8 (m, -CH$_2$-C(C*H*$_3$)-), 0.90 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), -0.09 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

2-2-7. CAB（PMMA-*b*-PS-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の合成

2-2-7-1. α 末端 PA 官能基化 PS-*b*-P2VP ジブロック共重合体（PA-AB）の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-P2VP ジブロック共重合体（SiO-AB）の合成

SiOPLi 0.223 mmol（0.131 M、ヘプタン溶液）に 0 °C で TMEDA 0.771 mmol（0.514 M、ヘプタン溶液）を加えた後、St 20.1 mmol（2.72 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を 0 °C で激しく攪拌しながら加え 20 分重合させた。続いて-78 °C で DPE 0.291 mmol、LiCl 0.745 mmol（0.0194 M、0.0497 M、混合 THF 溶液）を加え 15 分放置した後、2VP 21.7 mmol（1.19 M、THF 溶液）を激しく攪拌しながら加え-78 °C で 1 時間重合した。その後少量のメタノールを加え反応を停止した。重合溶液を濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。回収したポリマーを再度 THF へ溶解させヘキサンで再沈殿した。得られたポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 4.16 g 収率 95%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.4-6.2 (m, Aromatic), 2.3-1.4 (m, main chain), 0.84 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.03 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$).

2-2-4-1.と同様に官能基変換反応を行った。以下では用いた試薬、条件、精製方法について示す。

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-AB 4.14 g（SiO 基: 0.211 mmol）

Bu_4NF 12.0 mL（1.00 M、THF 溶液）

脱水 THF 40.0 mL

窒素気流下　室温　19.5 時間

収量 3.89 g 収率 94%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.4-6.2 (m,

Aromatic), 2.3-1.4 (m, main chain)

(c) α 末端 OH 基との α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AB の合成）

HO-AB 3.85 g（OH 基: 0.197 mmol）

α-フェニルアクリル酸 2.38 g（16.2 mmol）

PPh_3 4.21 g（15.9 mmol）

DIAD 3.65 g（18.0 mmol）

脱水 THF 40.0 mL

窒素気流下　室温　24 時間

ポリマーの精製は以下に示す手順で行った。まずポリマーを少量の THF に完全に溶解させ、エタノールを 30～40 mL 加え、1000 mL ビーカー中の大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。30 分程攪拌させデカンテーションを行った。以上の操作を 4～5 回繰り返すことで精製した。さらにベンゼンからの凍結乾燥を室温で 4 回繰り返すことで精製を行った。収量 3.84 g 収率 100%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.4-6.2 (m, Aromatic), 5.81 (d, 1H, C=CH_2), 2.3-1.6 (m, main chain)

2-2-7-2. α 末端 SiO 官能基化 PMMA-*b*-PS-*b*-P2VP（SiO-CAB）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0797 mmol（0.0797 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.171 mmol、LiCl 0.396 mmol（0.0950 M、0.220 M、混合 THF 溶液）を-78 °C で加え、35 分反応させた。次に MMA 9.03 mmol（0.951 M、THF 溶液）を-78 °C で加え 45 分反応させた後、PA-PS-*b*-P2VP 0.0237 mmol（M_n = 22 300 g/mol、0.529 g、0.00215 M、THF 溶液）を-78 °C

で加え、-40 °C で 21 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のポリマーの他に小過剰用いた未反応の SiO-PMMA を含むため、THF / アセトン / ヘキサンを用いた分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.67 g 収率 83%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-8.0 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.6-3.3 (m, O-CH_3), 2.2-1.4 (m, -CH_2-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 1.1-0.7 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 0.90 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.05 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

2-2-8. PMMA アニオンを用いた 2VP の重合、および P2VP アニオンを用いた MMA の重合

(a) PMMA アニオンを用いた 2VP の重合

2-2-7-2.と同様の手順で PMMA アニオンを合成した。次に-78 °C で 2VP を加え、90 分重合した。続いてメタノールで反応を停止した。用いた試薬量を下記に示す。

^{s}BuLi 0.198 mmol（0.180 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.298 mmol（0.0195 M、THF 溶液）

LiCl 0.655 mmol（0.262 M、THF 溶液）

MMA 8.46 mmol（1.04 M、THF 溶液）

2VP 9.21 mmol（1.15 M、THF 溶液）

(b) P2VP アニオンを用いた MMA の重合

2-2-4-1.と同様の手順で P2VP アニオンを合成した。次に MMA を-78 °C で加え、40 分重合した。続いてメタノールで反応を停止した。用いた試薬量を下記に示す。

^{s}BuLi 0.207 mmol（0.180 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.318 mmol、LiCl 0.628 mmol（0.0174 M、0.0343 M、混合 THF 溶液）

2VP 9.55 mmol（1.15 M、THF 溶液）

MMA 8.25 mmol（1.04 M、THF 溶液）

2-2-9. ABC（PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

MMA を重合する前に P2VP アニオンに ^{t}BMA を添加する場合、しない場合で 2 種類の ABC トリブロック共重合体を合成した。

(a) P2VP アニオンに ^{t}BMA を添加しない場合

^{s}BuLi 0.0757 mmol（0.0757 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で St 10.4 mmol（0.972 M、THF 溶液）を加え、15 分重合した。次に-78 °C で DPE 0.158 mmol、LiCl 0.398 mmol（0.0718 M、0.181 M、混合 THF 溶液）を加え 15 分反応させた。その後-78 °C で 2VP 11.9 mmol（0.967 M、 THF 溶液）を加え 40 分反応させた。続いて-78 °C で MMA 10.1 mmol（1.03 M、 THF 溶液）を加え 30 分反応させた。そして、メタノールで反応を停止した。

(b) P2VP アニオンに ^{t}BMA を添加する場合

上記と同様に PS-*b*-P2VP アニオンを合成し、-78 °C で約 6 等量の ^{t}BMA を加え、50 分反応させた。続いて、MMA を加え 30 分反応させた。そして、メタノールで反応を停止した。用いた試薬量を下記に記載する。

^{s}BuLi 0.0797 mmol（0.0797 M、ヘプタン溶液）

St 10.2 mmol（1.03 M、THF 溶液）

DPE 0.146 mmol、LiCl 0.370 mmol（0.0730 M、0.185 M、混合 THF 溶液）

2VP 10.0 mmol（0.962 M、THF 溶液）

^{t}BMA 0.497 mmol（0.207 M、THF 溶液）

MMA 8.93 mmol（0.950 M、THF 溶液）

2-2-10. 測定機器

・SEC（size exclusion chromatography）/SEC-LS

RI（refactive index）、RALLS（right angle laser light scattering）、viscometer を検出器として有する SEC 解析システム Viscotek（送液システム: GPC Max、検出器: 302TDA、解析ソフトウェア: Omni SEC）を用い、THF を溶離液として、送液速度 1.0 mL/min、測定温度 40 °C で測定した。測定カラムには TOSOH $G5000H_{XL}$+$G4000H_{XL}$+$G3000H_{XL}$（$G5000H_{HR}$+$G4000H_{HR}$+$G3000H_{HR}$）もしくは GMH_{XL}+GMH_{XL} を用いた（後者のカラムを用いた場合流出時間の短い SEC 曲線となる）。分子量分布（M_w/M_n）は RI 測定により求めた。キャリブレーションは標準 PS（M_n = 5 730 g/mol、36 900 g/mol）を用いて直線近似することにより行った。また、絶対分子量（SEC-LS）は標準 PS の RI、RALLS、粘度計による測定からキャリブレーションカーブを作成することで求めた。

・分取用 SEC

分取用 SEC システム（Knauer 社製 smartline）を用い、THF を溶離液とし、送液速度は 5.0 mL/min で分取を行った。カラムとして $TSK_{gel}G5000H_{HR}$、$TSK_{gel}G4000H_{HR}$ を 2 本ずつつなげて用いた。

・NMR（nuclear magnetic resonance）

BRUKER DPX300S を用いた。測定溶媒には $CDCl_3$ を用い、測定温度は 25 °C もしくは 40 °C に設定した。化学シフトは ^{1}H NMR（300MHz）の場合は $CHCl_3$（7.26 ppm）を基準とした。試料は再沈殿操作を行い、特級ベンゼンからの凍結乾燥を行ったものを使用した。この試料 10 mg をスナップバイアルに測りとり、$CDCl_3$ 約 0.5 mL に溶解させてサン

プルとした。

2-3. 結果と考察

2-3-1.活性末端アニオンの反応性

本章で使用するスチレン（St)、2-ビニルピリジン（2VP)、メタクリル酸メチル（MMA）はいずれもリビングアニオン重合が進行し、安定な活性末端アニオンを与えることが知られている。また、これらのモノマーはアニオン重合において、いずれも異なる反応性（または求核性）を有している。MMA が最も反応性が高く、St が最も反応性が低い。2VP は MMA と 2VP の中間の反応性である。これらの反応性は置換基の電子求引性の序列から説明できる（-COOMe > -C_5H_5N（-CH=N-）> -C_6H_5)。MMA は電子供与性基であるメチル基を α 位に置換した α,α'-二置換ビニル化合物であるが、エステルカルボニル基の電子求引効果が高い反応性へ影響を及ぼしている。

前章でも述べたとおり、より反応性の低いモノマーからより求核性の高い活性末端アニオンが生成し、反対に、より反応性の高いモノマーからはより求核性の低い活性末端アニオンが生成する。したがって、3 つのモノマーそれぞれから生成する活性末端アニオンの反応性（求核性）の序列は、モノマーの反応性の序列とは反対になる。実際ポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）アニオンから St を重合することができないことや、ポリ（2-ビニルピリジン）（P2VP）アニオンから St を定量的に重合することができないことは過去に報告されている。[19] また、反応性の低い St から生成する求核性の高い活性末端アニオンは 2VP や MMA を定量的に重合できるが、その活性末端アニオンは 2VP の C=N 結合や MMA のエステルカルボニル基と反応するため、それらのモノマーを加える前に 1,1-ジフェニルエチレン（DPE）で活性末端をキャップし、求核性を低くし、嵩高い活性末端アニオンにして副反応を防ぐ必要がある。

PMMA アニオンに 2VP を添加すると、溶液の色は P2VP アニオンに特有の黒赤色に変化せず、徐々に透明から淡黄色へと変化した。さらに 50 分後に得られたポリマーの SEC を測定した結果、高分子量側に僅かな肩が見られるが単峰性のピークが得られ、仕込み比

から PMMA ホモポリマーであることが明らかとなった（Figure 2- 2. (a)）。以上から PMMA アニオンから 2VP を重合することができないことが判明した。

また Hogen-Esch らは P2VP アニオンからメタクリル酸 *tert*-ブチル（*t*BMA）を重合することは可能であるが、MMA の定量的な重合は困難であることを報告している。[20] 実際に、P2VP アニオンに MMA を添加すると、瞬時には溶液の色の変化は見られず、徐々に淡黄色へと変化した。50 分後に得られたポリマーの SEC を測定した結果、ピークはブロードであり、低分子量側にテーリングが観察された（Figure 2- 2.(b)）。この理由として P2VP アニオンの一部が MMA のカルボニル基に求核付加しており、定量的に重合反応が進行しなかったようである。一方、*t*BMA はエステル部位に嵩高い *tert*-ブチル基を有しており、上述の P2VP アニオンによるカルボニル基への求核付加が立体障害のため抑制され、P2VP アニオンから副反応なしで *t*BMA の重合が進行するとされている。

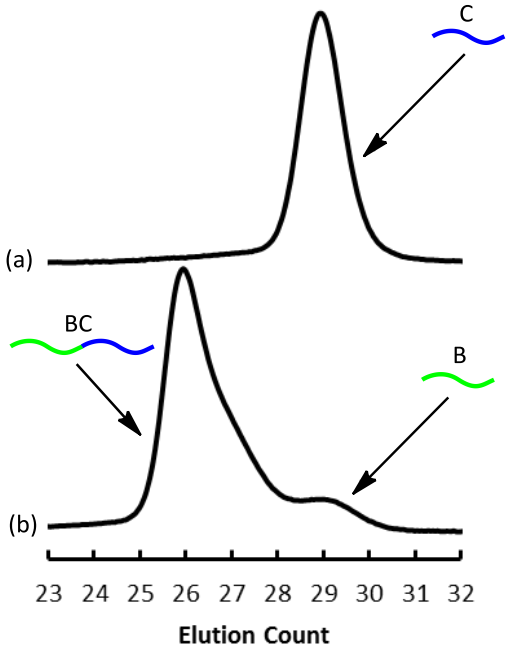


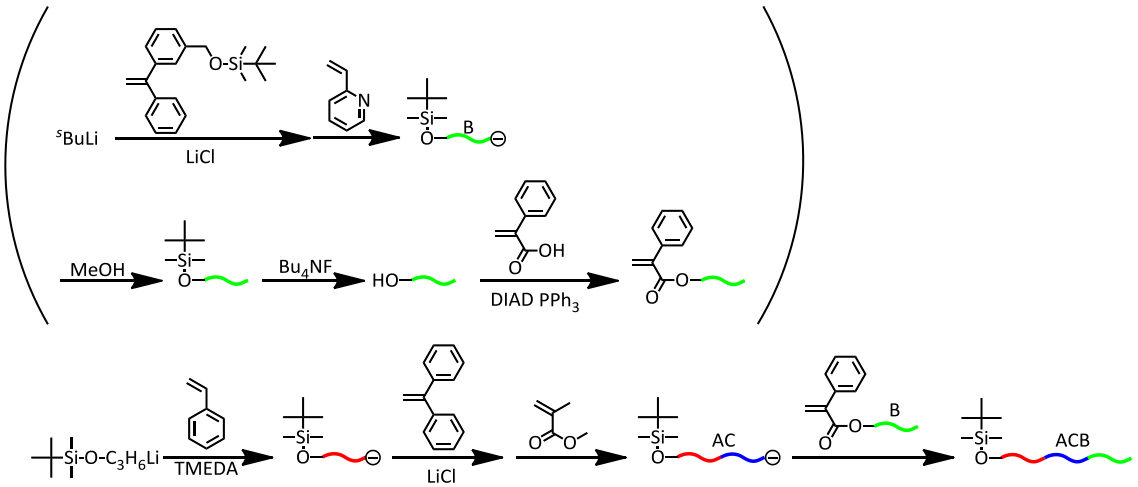
Figure 2- 2.（a）PMMA アニオンに 2VP を加えて得られた SEC チャート（b）P2VP アニオンに MMA を加えて得られた SEC チャート

以上の重合結果を基に、本章では P2VP-*b*-PMMA アニオンを合成する場合、P2VP アニオ

ンに ^{t}BMA を少量添加し 3～5 量体重合させて末端を ^{t}BMA アニオンに変えた後 MMA を重合する。

2-3-2. ACB および BCA トリブロック共重合体の合成

初めに、ACB (PS-*b*-PMMA-*b*-P2VP) トリブロック共重合体の合成を行う。PS-*b*-PMMA は sequential polymerization 法で合成できるが、上記で述べたように、PMMA アニオンから 2VP を重合することはできないために、PS-*b*-PMMA-*b*-P2VP トリブロック共重合体は合成できない。そこで、(PS-*b*-PMMA)$_n$ マルチブロック共重合体の合成に有用であった前述の合成法 [16] に基づいた合成法を提案する。ACB (PS-*b*-PMMA-*b*-P2VP) トリブロック共重合体の合成経路は Scheme 2- 3.に示したように、AC (PS-*b*-PMMA) アニオンと α 末端 PA 官能基化 B (P2VP) の結合反応で合成する。はじめにも述べたとおり、^{1}H NMR 測定により末端基 SiO から分子量の見積もりが可能となり、官能基変換と結合反応によりさらなるセグメントの導入も可能となるため、リビングポリマーの α 末端に SiO 基を導入して結合反応を行った。



Scheme 2- 3. ACB トリブロック共重合体の合成

α 末端 PA 官能基化 P2VP はまず、^{s}BuLi と DPE-TBMDSOM を反応させて合成した開

始剤から 2VP を重合し、α 末端の 3-(*tert* ブチルジメチルシリロキシメチル)フェニル基を Bu_4NF で脱保護し、α-フェニルアクリル酸と Mitsunobu エステル化反応することで PA 基へと変換して合成した。これまでの α 末端 SiO 官能基化ポリマーは SiOPLi を開始剤とし TMEDA 存在下 *tert*-ブチルベンゼン中でスチレンを重合し、ジブロックポリマーの場合は続いて 2nd モノマーとのブロック共重合を行うことで合成していた。P2VP を 1st セグメントとして用いる場合、2VP の C=N への求核攻撃を抑制するため SiOPLi を DPE でキャップして用いる必要があるが、SiOPLi へ直接 DPE を加えても定量的に反応せず、数量体のスチレンでキャップした後に DPE を加える必要があることから SiOPLi を用いて開始末端に SiO 基を導入するのは極めて煩雑である。そこで、^{s}BuLi を DPE-TBDMSOM でキャップし用いることで開始末端に SiO 基を導入する方法を採用した。官能基変換反応の進行は Figure 2- 3.に示すように、^{1}H NMR 測定により定量的であることを確認した。脱保護後は開始剤の *tert*-ブチル基とシリルメチルプロトンに帰属される 0.89 ppm と 0.04 ppm のピークが完全に消失し、Mitsunobu 反応後は PA 基のビニリデンプロトンの 1H に帰属される 5.84 ppm のピークが出現した。もう一つのビニリデンプロトンのピークは 6.14 ppm 付近に観測されるはずだが、芳香族のプロトンのピークと重なるために観測できない。PS-*b*-PMMA アニオンは別途、開始剤の SiOPLi に St、DPE（活性末端のキャップのみに用いた)、MMA を順に加えて合成した。目的ポリマーの開始末端に SiO 基を導入するために、開始剤に SiOPLi を用いた。SiOPLi から St の重合については平尾、Quirk、さらに最近では Hutchings らによって報告されている。[21–23] 炭化水素溶媒中で SiOPLi から St を重合すると、SiOPLi が炭化水素溶媒中、数分子が会合しているため、生長反応に比べ開始反応が遅くなり、そのため分子量や分子量分布が十分に制御できない。THF 等の極性溶媒中であっても、緩慢開始となるため同様の結果となる。ここで、SiOPLi にあらかじめ強力な配位子である TMEDA を加えアニオン種の会合を解くことで、St のリビングアニオン重合が可能となる。溶媒はベンゼン中で行われた報告もあるが、ベンゼン同様炭化水素溶媒で

あり、なおかつより凝固点の低い *tert*-ブチルベンゼンを用いることとした。これはベンゼンのリチオ化を防ぐと共に、後の低温での反応を均一系で行うためである。DPE は PS アニオンと 1：1 で反応することが知られており、その生じたアニオンは共鳴系が長く安定であると共に、2 つのフェニル基に挟まれているため立体的に嵩高くカルボニル基への求核反応を抑制することが可能となる。[24] また LiCl は活性末端アニオンに対して 3～5 倍添加することで、共通塩効果によりイオン解離が抑えられ活性末端が安定化するとともに成長速度を低下させることで生成ポリマーの分子量分布を著しく狭くする。[25] また、MMA の重合反応は極性溶媒中-78 °C で行う必要があるため、この段階で溶媒である *tert*-ブチルベンゼンに THF を加えた。具体的には DPE と LiCl を、*tert*-ブチルベンゼンに対して 2 倍以上の量の THF に溶解させ、あらかじめ-78 °C に冷やしておく。次に 0 °C の重合系中へ注ぎ、その後迅速に重合系を-78 °C で冷やす操作を行う。このような操作により、重合系は均一系を保った状態にすることができる。PA-P2VP に対して、別途用意した PS-*b*-PMMA アニオンを 4.0 倍過剰加え-40 °C で 17 時間結合反応を行った。メタノールを加えることで反応を停止し、ヘキサンへの再沈殿でポリマーを回収した。反応混合物の SEC 曲線は 2 峰性であり、高分子量側から順に目的の ACB 型トリブロック共重合体、小過剰用いた PS-*b*-PMMA であり、面積比より、結合反応は定量的に進行したことが明らかとなった（Figure 2- 4.）。目的のポリマーは THF / ジエチルエーテル / ヘキサン混合溶媒による分別沈殿で 50%の収率で単離し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。得られたポリマーの計算分子量（M_n = 32 200 g/mol）と SEC-LS より求めた実測分子量（M_n = 34 600 g/mol）はよく一致し、^{1}H NMR 測定から計算される組成比も計算値とよく一致し、分子量分布も M_w/M_n = 1.04 と極めて狭かったため、目的の ACB トリブロック共重合体の合成に成功したことが確認できた。

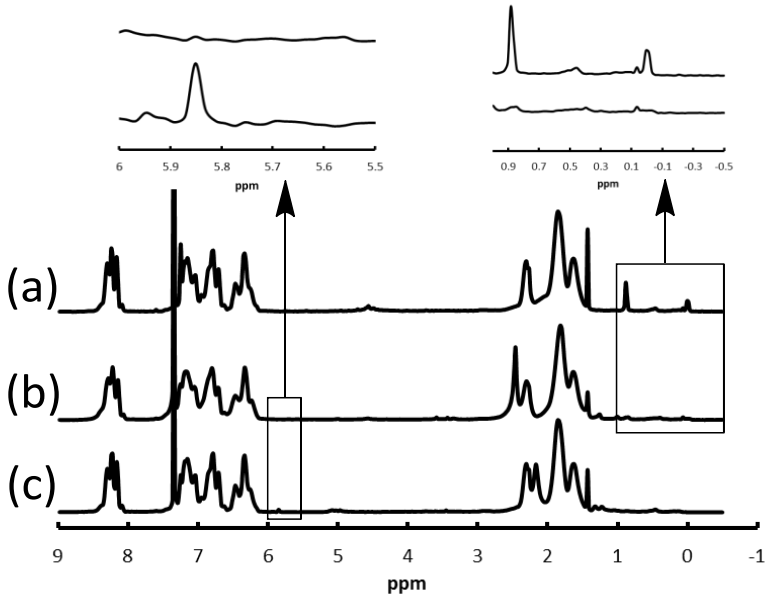


Figure 2- 3. α 末端 SiO 官能基化 P2VP（a）、α 末端 OH 官能基化 P2VP（b）、α 末端 PA 官能基化 P2VP（c）の ^{1}H NMR スペクトル

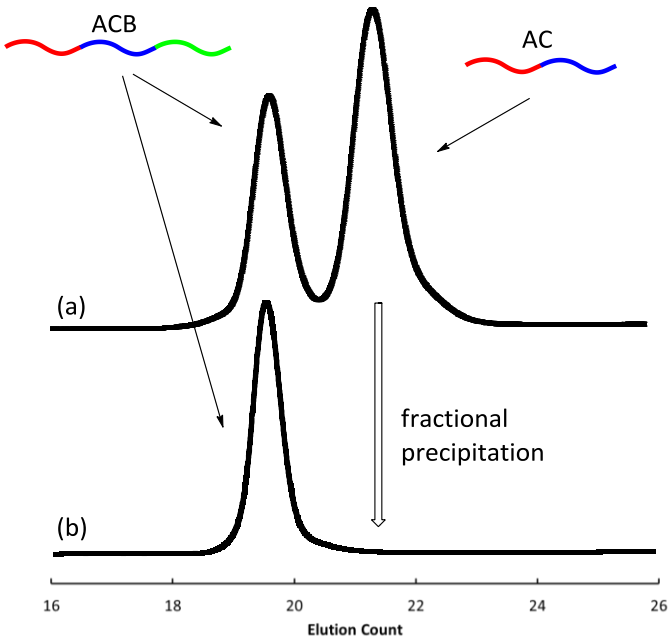
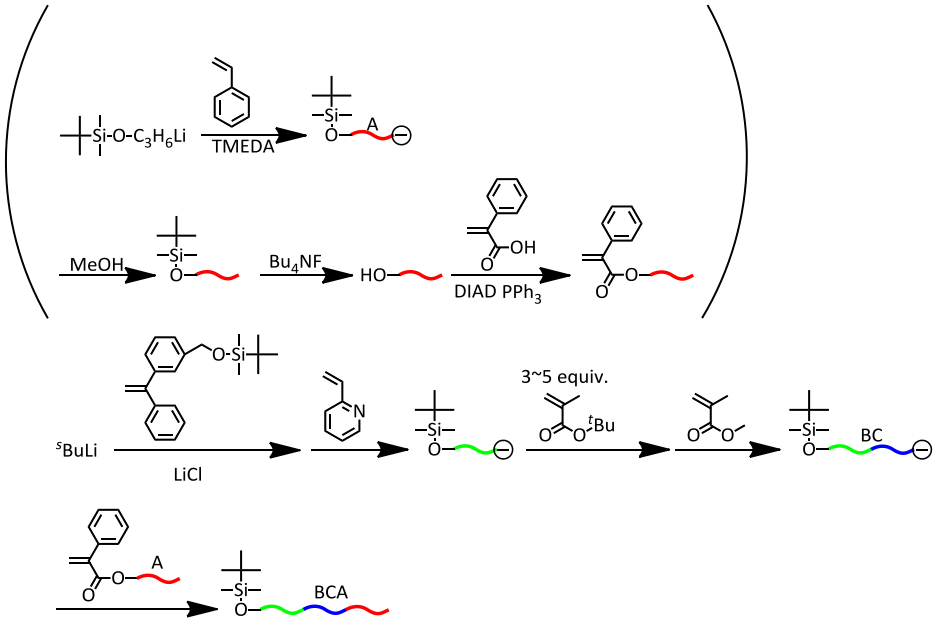


Figure 2- 4. 反応混合物の SEC チャート（a）と単離した ACB トリブロック共重合体の SEC チャート（b）

・BCA 型トリブロック共重合体



Scheme 2- 4. BCA トリブロック共重合体の合成

上記で述べたとおり、ACB トリブロック共重合体は BCA トリブロック共重合体の連鎖順は、ポリマー末端の僅かな構造上の違いを考慮しなければ、順番が逆ではあるが等しいことになる。しかしながら、ACB とは異なる合成法が考えられ興味深い。Scheme 2- 4.に示したとおり、BCA トリブロック共重合体は、BC（P2VP-*b*-PMMA）アニオンと α 末端 PA 官能基化 A（PS）との結合反応で合成が可能である。α 末端 PA 官能基化 PS は SiOPLi を開始剤として St を重合し、SiO 末端を反応点である PA 基へと上記と同様に変換することで合成できる。ここでも、^{1}H NMR 測定により末端基 SiO から分子量の見積もりが可能となり、続けて、官能基変換と結合反応によりさらなるセグメントの導入も可能となるため、リビングポリマーの α 末端に SiO 基を導入して結合反応を行った。P2VP-*b*-PMMA アニオンは THF 中-78 °C で ^{s}BuLi と DPE-TBDMSOM を反応させて合成した開始剤から、2VP と MMA を順番に重合することで合成している。MMA の重合の前に P2VP アニオンを数量体の ^{t}BMA でキャップすることでエステルカルボニル基への反応を抑制し、P2VP

と PMMA の分子量分布を狭くするために LiCl を約 4 等量添加して重合している。3.2 倍等量の P2VP-*b*-PMMA アニオンと α 末端 PA 官能基化 PS を-40 °C で 24 時間反応させた。

結合反応後に得られたポリマーの SEC 曲線は 3 峰性を示した。ピークの出現位置から判断して、高分子量側から順に目的の BCA 型トリブロック共重合体、小過剰用いた P2VP-*b*-PMMA、P2VP であり、出発ポリマーである PA-PS のピークが観察されなかったことと、またピークの面積比と仕込み比がほぼ一致したことから、定量的に反応が進行したことが明らかとなった。最も低分子量側のピークに相当する P2VP は、P2VP アニオンの一部がブロック共重合の際 *t*BMA または MMA のアンプルに含まれる不純物で失活したと考えられる。目的ポリマーの単離は分別沈殿では困難であったため分取用 SEC によって行った。得られたポリマーの SEC-LS 測定による実測分子量は M_n = 30 100 g/mol であり、計算分子量の M_n = 28 900 g/mol とよく一致し、分子量分布は M_w/M_n = 1.05 と極めて狭い。また、^{1}H NMR 測定から求められる組成比も計算値とよく一致したことから、目的の BCA 型トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった。SEC チャートを Figure 2- 5.に示す。ACB、および BCA トリブロック共重合体のポリマーの結果を Table 2- 1.に示す。

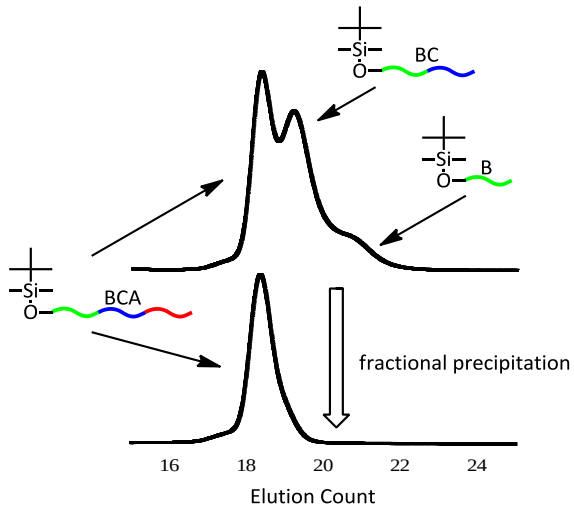


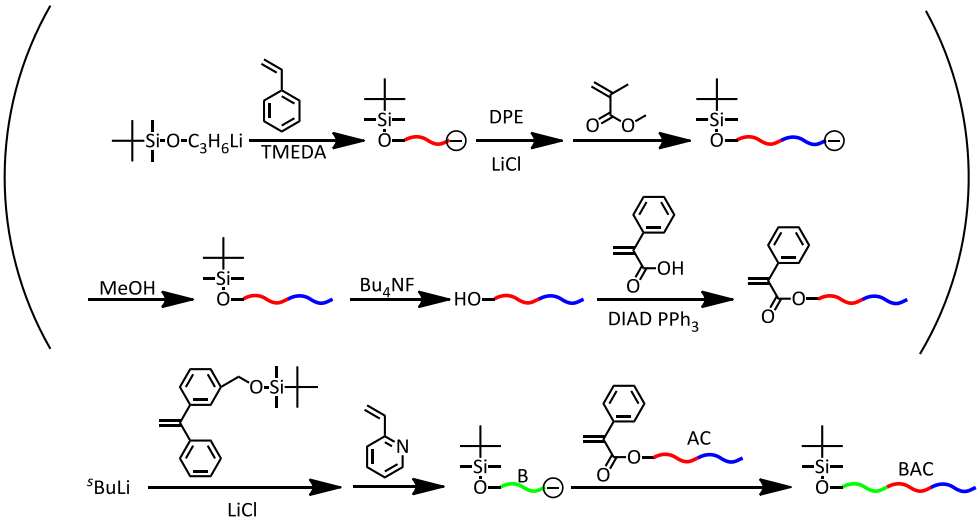
Figure 2- 5. BCA（P2VP-*b*-PMMA-*b*-PS）トリブロック共重合体の SEC チャート

Table 2- 1. ACB および BCA トリブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n [b]	composition (A/B/C)(wt%)	
	calcd	^{1}H NMR	SEC-LS[a]		calcd	^{1}H NMR
PA-P2VP	18.3	17.7	18.8	1.03	0/100/0	0/100/0
ACB(PS-*b*-PMMA-*b*-P2VP)	32.2	35.0	34.6	1.04	25/58/17	27/54/19
PA-PS	9.34	10.7	9.19	1.03	100/0/0	100/0/0
BCA(P2VP-*b*-PMMA-*b*-PS)	28.9	29.7	30.1	1.05	32/34/34	31/34/35

[a] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

2-3-3. BAC および CAB トリブロック共重合体の合成



Scheme 2- 5. BAC トリブロック共重合体の合成

BAC（P2VP-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体も、sequential polymerization 法では合成できない連鎖順であり、提案している合成法を用いて合成を行う。BAC トリブロック共重合体は Scheme 2- 3.に示す通り、開始末端に PA 基を有する PS-*b*-PMMA と P2VP アニオンを結合反応させて合成する。今回も ^{1}H NMR 測定により末端基 SiO から分子量の見積もりが可能となり、官能基変換と結合反応によりさらなるセグメントの導入も可能となるため、リビングポリマーの α 末端に SiO 基を導入して結合反応を行った。

α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA は SiOPLi を開始剤に用い、St、DPE（キャップ用）、

MMA の重合を順番に行い合成した。PMMA アニオンの Back-biting を防ぎ、分子量分布を狭くするために MMA を重合する前に LiCl を約 5 等量添加している。得られたジブロック共重合体の α 末端の SiO 基を Bu_4NF と α-フェニルアクリル酸で処理することで、PA 基へと変換した。ここで述べる合成法では、P2VP アニオンがブロックポリマー中の PMMA セグメントのカルボニル基に求核攻撃する可能性がある。実際に THF 中、-40 °C で P2VP アニオンを PA-PS-*b*-PMMA に対して 2.4 倍過剰加え、17.5 時間結合反応を行うと、得られたポリマーは SEC-LS 測定より、P2VP セグメントが 1 本余分に結合している結果を示した。そこで P2VP アニオンと PA-PS-*b*-PMMA のアンプルに含まれる水などの不純物との反応は数分以内と考え、P2VP の赤色を見ながら添加を行い、過剰に用いる P2VP アニオンの量を極力少なく（約 1.7 倍過剰）した。さらに副反応を抑制するために反応温度を-78 °C として 15 時間反応を行った。

得られたポリマーの SEC 曲線は 2 峰性を示しており、高分子量側から目的の BAC 型トリブロック共重合体、小過剰加えた P2VP であり、SEC の面積比と仕込み比がほぼ一致したことから結合反応が定量的に進行したと判断した（Figure 2- 6.）。そしてこの条件では、BAC 型トリブロック共重合体以上の高分子量ポリマーのピークは観察されず、上記で述べた副反応は抑えられたこともわかった。結合反応で得られたトリブロック共重合体は THF / エタノール / ヘキサンの混合溶媒系による分別沈殿により 73%の収率で単離した。SEC-LS 測定による実測分子量は M_n = 38 200 g/mol であり、計算分子量の M_n = 37 200 g/mol とはよく一致しており、分子量分布が M_w/M_n = 1.04 と極めて狭い（Table 2- 2.）。^{1}H NMR 測定から見積もられる組成比も計算値とよく一致している。以上から目的の BAC 型トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった。

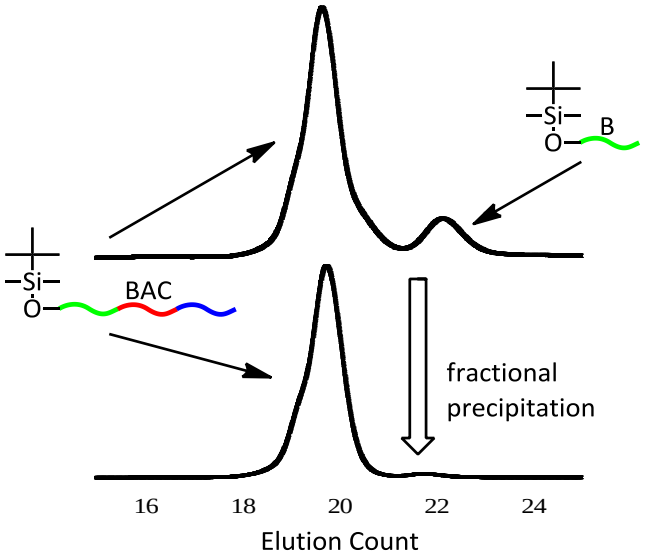
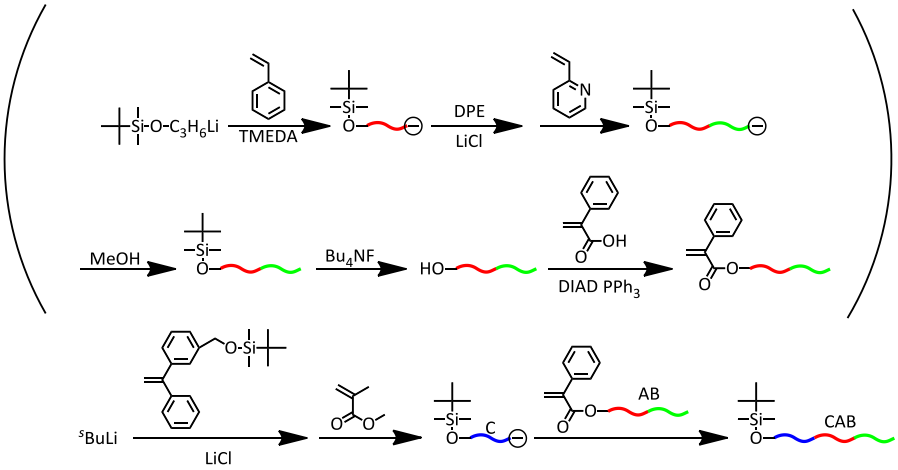


Figure 2- 6. BAC（P2VP-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の SEC チャート

・CAB 型トリブロック共重合体

CAB（PMMA-*b*-PS-*b*-P2VP）トリブロック共重合体は上記の BAC トリブロック共重合体と同じ連鎖順を有するポリマーである。Scheme 2- 6.に示したように、CAB トリブロック共重合体は PMMA アニオンと末端 PA 官能基化 PS-*b*-P2VP ジブロック共重合体の結合反応により合成が可能である。従って、BAC トリブロック共重合体とは合成経路が異なる。



Scheme 2- 6. CAB（PMMA-*b*-PS-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の合成

α 末端 SiO 官能基化 AB ジブロック共重合体の合成は開始剤である SiOPLi に St、DPE（キャップに用いる）、2VP を順番に重合することで行った。P2VP アニオンの安定化のために 2VP の重合前に LiCl を添加して重合している。重合途中に一部の活性末端アニオンが失活し PS が 5%程度混入した。この段階での分別は困難であったため、結合反応後に分別を行うこととした。続いて、SiO 基を Bu_4NF と α-フェニルアクリル酸で処理することにより、PA 基へと変換した。

^{1}H NMR 測定により末端基 SiO から分子量の見積もりが可能となり、官能基変換と結合反応によりさらなるセグメントの導入も可能となるため、リビングポリマーの α 末端に SiO 基を導入して結合反応を行った。PMMA アニオンと PA-PS-*b*-P2VP の結合反応では、PMMA アニオンを PA 基に対して 3.4 倍過剰加えた。反応後に得られたポリマーの SEC 曲線は予想通り 2 峰性を示したが、そのピークの間に僅かにではあるがピークが観察された（Figure 2- 7.）。^{1}H NMR の測定結果、5.9 ppm の PA 基のビニルプロトンに起因するピークが観測されなかったことから、このピークは未反応の PA-PS-*b*-P2VP ではなく、PA-PS-*b*-P2VP に僅かに混入していた PA 基を有する PS が PMMA アニオンと結合反応したため生成したポリマーと考えられる。得られたポリマーは THF / アセトン / ヘキサン混合溶媒系による分別沈殿法により 83%の収率で単離した。得られたポリマーの計算分子量（M_n = 34 000 g/mol）と SEC-LS によって求めた実測分子量（M_n = 34 300 g/mol）はよく一致しており、分子量分布も M_w/M_n = 1.04 と極めて狭かったため、目的の CAB 型トリブロック共重合体の合成に成功したことが確認できた。BAC 型および CAB 型トリブロック共重合体のポリマーの結果を Table 2- 2.に示す。

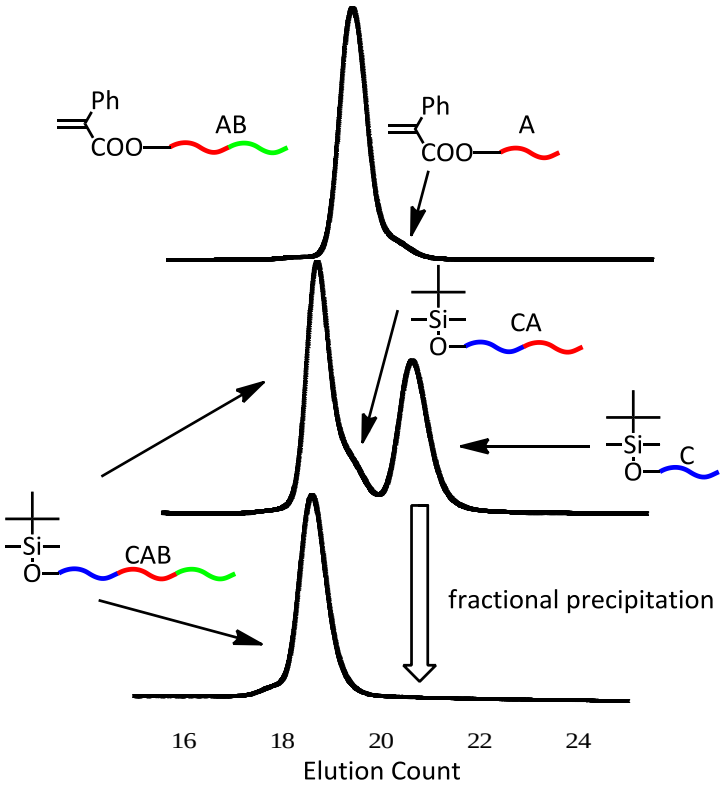


Figure 2- 7. CAB（PMMA-*b*-PS-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の SEC チャート

Table 2- 2. BAC および CAB トリブロック共重合体の解析結果

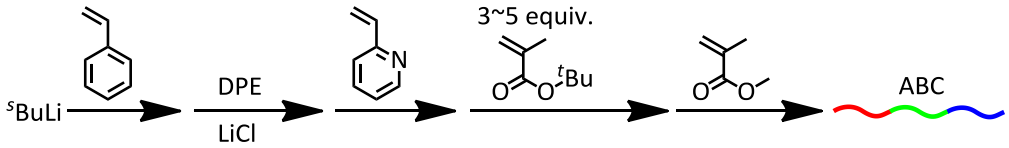
type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n [b]	composition (A/B/C)(wt%)	
	calcd	^{1}H NMR	SEC-LS[a]		calcd	^{1}H NMR
PA-PS-*b*-PMMA	24.1	24.1	24.0	1.03	49/0/51	49/0/51
BAC(P2VP-*b*-PS-*b*-PMMA)	37.2	38.4	38.2	1.04	32/35/33	31/37/32
PA-PS-*b*-P2VP	23.2	27.0	22.3	1.04	48/52/0	51/49/0
CAB(PMMA-*b*-PS-*b*-P2VP)	34.0	33.6	34.3	1.04	31/33/36	29/37/34

[a] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

2-3-4. ABC トリブロック共重合体の合成

モノマーの反応性より、開始剤に St、2VP、MMA を順番にリビングアニオン重合することで、ABC（PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体を合成することが可能であると予想される。実際に、類似の構造の明確な PS-*b*-P2VP-*b*-P*t*BMA トリブロック共重合体は対応するモノマーの sequential polymerization により合成できることが報告されている。

[4] そこで、実際にモノマーを順に添加して重合を行ったところ、得られたポリマーの SEC 曲線は 3 峰性を示した。目的の ABC トリブロック共重合体のピークには高分子量の肩と、低分子量のテーリングと僅かに失活した PS があり、ポリマーの分子量分布も M_w/M_n = 1.08 と広い。PS-*b*-P2VP アニオンの一部がモノマーとポリマーの MMA のカルボニル基へ求核付加反応して、PS-*b*-P2VP の失活や高分子量の生成が起こったと考えられる。一方、2-3-1. でも述べたとおり、MMA を重合する前に嵩高い置換基を有する *t*BMA を小過剰添加した場合、得られたポリマーの SEC カーブは 2 峰性を示し、高分子量側から目的の ABC トリブロック共重合体、僅かに失活した PS と考えられる（Scheme 2- 7.、Figure 2- 8.）。目的の ABC トリブロック共重合体のピークは鋭い単峰性で、分子量分布も M_w/M_n = 1.04 と狭く、重合途中に上述の副反応は起きなかったことが確認された。以上から St、2VP、MMA を順次添加し ABC トリブロック共重合体を合成する場合、P2VP アニオンに小過剰の *t*BMA を添加すると 1 次構造の制御されたポリマーが得られることが示された。いずれの場合にも観察された PS は、2VP のアンプルに含まれる不純物により PS アニオンが失活し、副生したと考えられる。



Scheme 2- 7. ABC トリブロック共重合体の合成

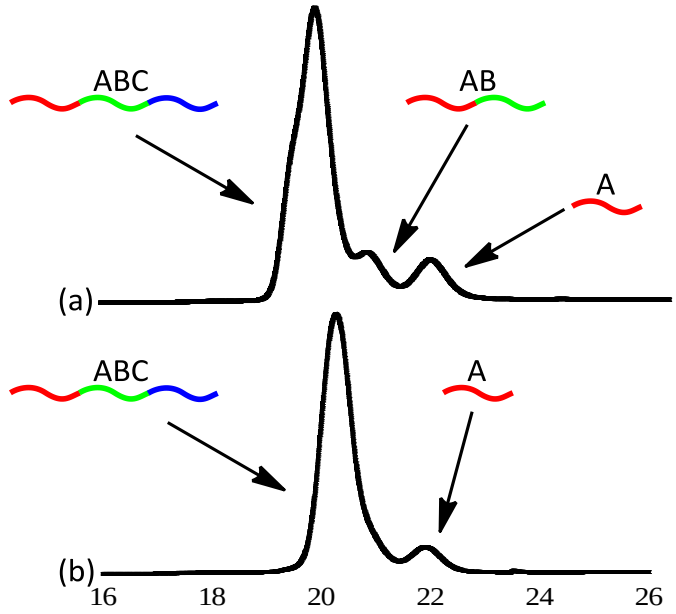


Figure 2- 8.（a）*t*BMA を添加せずに合成した ABC（PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の SEC チャート（b）約 6 等量の *t*BMA を添加して合成した ABC（PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の SEC チャート

2-4. 結論

本章では 3 種類の反応性の異なるモノマー、スチレン、2-ビニルピリジン、メタクリル酸メチルを用いて、任意の連鎖順を有する ABC トリブロック共重合体の精密合成について検討した。以前、(PS-*b*-PMMA)$_n$ の合成で用いられた方法論を応用し、あらかじめホモポリマー、あるいはジブロック共重合体の開始末端に導入した *tert*-ブチルジメチルシリロキシ基を脱保護反応、次いで Mitsunobu 反応によって求電子性の高い PA 基へ変換し、ジブロック共重合体、あるいはホモポリマーの活性末端アニオンと結合反応を行うことで ACB 型（BCA 型）と BAC 型（CAB 型）の連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成に成功した。ここで用いた活性末端アニオンと PA 基の結合反応は、活性末端アニオンの反応性によらず、いずれも定量的に反応するため、B-A、C-A、および C-B 結合が可能となった。文中で何度も述べているように、これらの結合は対応するモノマーの順次添加では決してできない。そのためリビングアニオン重合法では反応性の異なる 3 種類のモノマーを用いた場合、モノマーの添加順序が制限され、合成されるトリブロック共重合体は、ABC 型に限定される。本合成法を用いることで、初めて上記の ACB 型（BCA 型）と BAC 型（CAB 型）の合成が可能となり、すべての連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成が可能となった点は極めて大きな意義がある。本合成では、SiO-ACB と SiO-BAC トリブロック共重合体に加え、連鎖順が逆になり、SiO 基の導入位置の異なる、SiO-BCA と SiO-CAB トリブロック共重合体の合成にも異なる合成経路で合成に成功した。導入された SiO 基を PA 基へと変換し、ポリマーアニオンと結合反応を行うことで、さらなるセグメントを導入することが可能であり、新たな特殊構造ポリマーの精密合成が期待できる。この章で新たに合成した ACB と BAC ブロック共重合体は、言うまでもなく新規であり、それらのミクロ相分離や自己組織化によるナノ構造体にも大きな興味が持たれ、連鎖順と構造体の関係や与える影響についても新たな路が拓けると期待される。

References

(1) Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Sakano, Y.; Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Polymer Journal* **1999**, *31*, 983.

(2) Tanaka, Y.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Ribbe, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Polymer Journal* **1999**, *31*, 989.

(3) Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3080.

(4) Giebele, E.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3815.

(5) Ludwigs, S.; Böker, A.; Abetz, V.; Müller, A. H. E.; Krausch, G. *Polymer.* **2003**, *44*, 6815.

(6) Ludwigs, S.; Boeker, A.; Voronov, A.; Rehse, N.; Magerle, R.; Krausch, G. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 744.

(7) Schacher, F.; Yuan, J.; Schoberth, H. G.; Mueller, A. H. E. *Polymer.* **2010**, *51*, 2021.

(8) Schacher, F.; Walther, A.; Ruppel, M.; Drechsler, M.; Mueller, A. H. E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3540.

(9) Sperschneider, A.; Schacher, F. H.; Tsarkova, L.; Boeker, A.; Mueller, A. H. E. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10213.

(10) Ekizoglou, N.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* , 1198.

(11) Ekizoglou, N.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2166.

(12) Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6993.

(13) Bellas, V.; Iatrou, H.; Pitsinos, E. N.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2001**, *34*,

5376.

(14) Fragouli, P. G.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 514.

(15) Fragouli, P.; Iatrou, H.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3938.

(16) Sugiyama, K.; Oie, T.; Ei-Magd, A. A.; Hirao, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403.

(17) Xie, D.; Tomczak, S.; Hogen-Esch, T. E. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1403.

(18) Higashihara, T.; Nagura, M.; Inoue, K.; Haraguchi, N.; Hirao, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4577.

(19) Matsushita, Y.; Nakao, Y.; Saguchi, R.; Choshi, H.; Nagasawa, M. *Polym. J.* **1986**, *18*, 493.

(20) Yin, R.; Hogen-Esch, T. E. *Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 539.

(21) Hutchings, L. R.; Roberts-Bleming, S. J. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2144.

(22) Hutchings, L. R.; Dodds, J. M.; Roberts-Bleming, S. J. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 56.

(23) Hutchings, L. R.; Dodds, J. M.; Roberts-Bleming, S. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5970.

(24) Anderson, B. C.; Andrews, G. D.; Arthur Jr., P.; Jacobson, H. W.; Melby, L. R.; Playtis, A. J.; Sharkey, W. H. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1599.

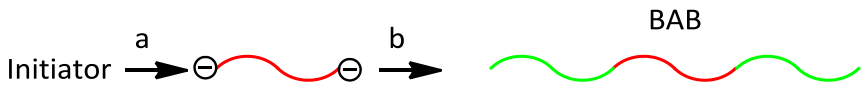
(25) Varshney, S. K.; Hautekeer, J. P.; Fayt, R.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2618.

第三章

両末端ブロックの構造や鎖長の異なる ABA'型トリブロック共重合体の精密合成

3-1. はじめに

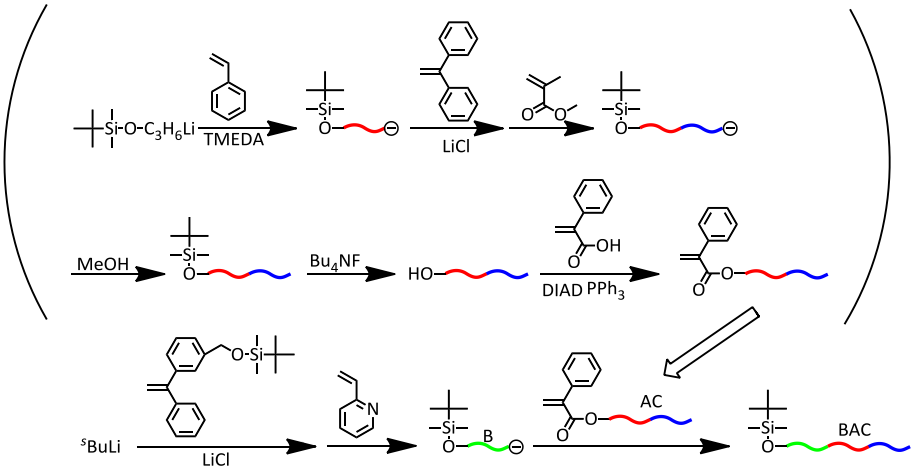
諸言でも述べたように、反応性の異なるモノマー（a：スチレン、b：2-ビニルピリジン、c: メタクリル酸メチル）を順に添加しリビングアニオン重合する方法で合成可能なトリブロック共重合体は ABC トリブロック terpolymer に限られ、そのほかの ABA、ACA、BCB、BAB、CAC、CBC トリブロック copolymer、ACB、BAC トリブロック terpolymer は合成できない。特殊な例として、両末端成長型の開始剤を用いた場合、まず反応性の低いモノマー（a）を重合し、続いて反応性の高いモノマー（b）を重合することで BAB トリブロック共重合体を得ることができる。（Scheme 3- 1.）



Scheme 3- 1. 両末端開始剤を用いた BAB トリブロック共重合体の合成

このようにして得られる BAB トリブロック共重合体では B の鎖長は同じ長さである。同様にして CAC、CBC トリブロック copolymer も合成可能であるが、両末端セグメントの鎖長および構造は同じであり、セグメントの鎖長が互いに異なった非対称なトリブロック共重合体は合成できず、さらに反応性が同程度の構造の異なるセグメント、例えば PMMA（C）と P*t*BMA（C'）、を両末端に導入することもできない。そこで本章では両末端セグメントの反応性が同程度で構造の異なる非対称なトリブロック共重合体と鎖長が非対称なトリブロック共重合体の合成を行う。

前章で述べた、トリブロック共重合体の精密合成で用いた高分子同士の結合反応を利用して目的の両末端セグメントに反応性が同程度で構造の異なるモノマーを用いたトリブロック共重合体の合成を行う。順次添加する方法では合成が困難なトリブロック共重合体の精密合成では、あらかじめ開始末端に *tert*-ブチルジメチルシリロキシ（SiO）基を導入したジブロック共重合体あるいは単独重合体を合成し、続いて、鎖末端 SiO 基を脱保護し、Mitsunobu 反応を用いて α-フェニルアクリレート（PA）基を導入する。最後に、別途合成したホモポリマーまたはジブロック共重合体のリビングポリマーと結合反応することで、sequential polymerization では合成できない PMMA-P2VP と、P2VP-PS の結合が生成し、目的の ACB および BAC トリブロック共重合体の精密合成に成功している。[1](Scheme 3- 2.)



Scheme 3- 2. シークエンシャルトリブロック共重合体の精密合成

本章ではこの合成法のさらなる展開として、ABA'、ACA'、BAB'、CAC'、CBC'で表される両末端セグメントに反応性が同程度の異なる構造を有する 5 つの異なったトリブロック terpolymer と ABA、ACA、BCB、BAB、CAC、CBC で表される、両末端セグメントの鎖長の異なるトリブロック copolymer の合成を試みた。A'、B'、C' ブロックはそれぞれポリ（α-メチルスチレン）（PαMS）、ポリ（4-ビニルピリジン）（P4VP）、P*t*BMA セグメントで

ある。さらに、ポリ（メタクリル酸 2-（*tert*-ブチルジメチルシリロキシ）エチル）（P(Si-HEMA)）、ポリ（メタクリル酸（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル）（P(acetal –DIMA)）、そしてポリ（メタクリル酸フェロセニルメチル）（PFMMA）セグメントも C'ブロックとして用いた。各モノマーと活性末端アニオンの反応性の相関を Table 3-1.に表す。○はリビング重合が可能な場合、×は重合が進行しない組み合わせである。A'アニオンから b'、c'、B'アニオンから c'を重合することは可能であるが、B'アニオンから a、C'アニオンから a'、b'は重合できない。A'（または B'と C'）ブロックは A（または B と C）ブロックとモノマーと成長末端アニオンの反応性は同程度であるが、A（または B と C）ブロックとはポリマー構造が異なる。

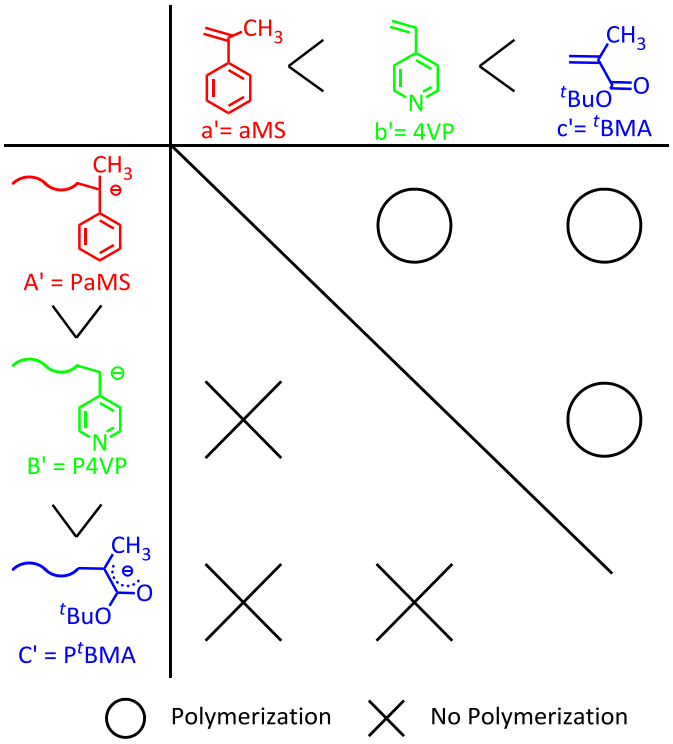
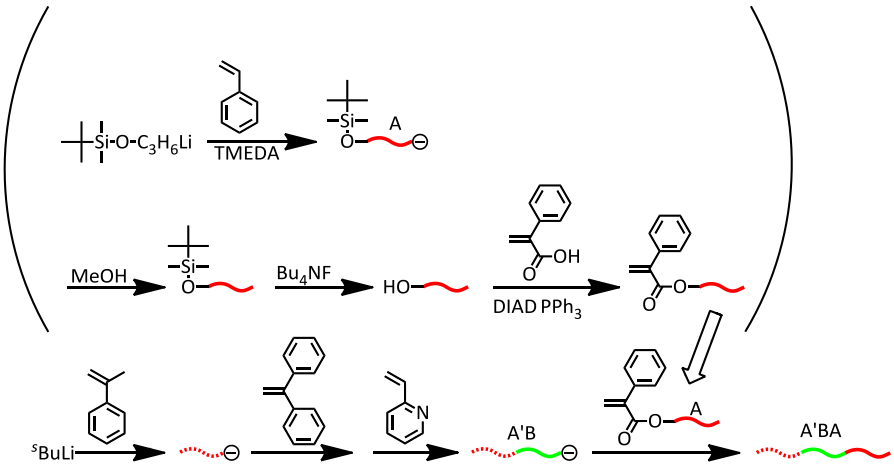


Table 3- 1. モノマーおよび活性末端アニオンの反応性

A'BA の合成は、あらかじめ開始末端に PA 基を導入した A ホモポリマーを用意し、sequential polymerization で合成した A'B アニオンと結合反応することで、精密合成が可能であろうと考えた。他の連鎖順の非対称トリブロック共重合体も同様に PA 基を導入したホモ、またはジブロックポリマーとジブロックポリマーアニオンまたはホモポリマーアニオンとの結合反応により精密合成できると考えられる。(Scheme 3- 3.)



Scheme 3- 3. A'BA トリブロック共重合体の精密合成

本研究で用いた P^{t}BMA、P(Si-HEMA)、P(acetal-DIMA)は酸、Bu_4NF で脱保護することで、酸性のポリメタクリル酸、親水性のポリ（メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）（PHEMA)、および水溶性のポリ（メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル）（PDIMA）へと変換可能である。そのため、これらのセグメントを含むトリブロック共重合体は両親媒性のトリブロック共重合体へと変換できることが期待でき、相分離挙動やミセル形成等の特性に興味が持たれる。また、FMMA の置換基に有するフェロセンは、2 つのペンタジエニル環に鉄分子が挟まれた構造を持つ化合物である。フェロセンの特徴の第一は、中心の Fe 原子に対して 2 つのシクロペンタジエニル環が配位することで 18 電子構造をとり、メタロセンの中でも熱的、化学的に極めて安定なことである。また、芳香族性を有し、化学的な修飾を容易に行うことができる。そして、フェロセンが比較的低い酸化電位を持ち、

一電子の可逆な酸化還元が可能であることも大きな特徴である。[2] このようなフェロセンの特性を生かしたトリブロック共重合体を合成することで、新しい機能性ポリマーの合成が期待される。

3-2. 実験

3-2-1. 試薬および溶媒

2.2 に記載のないものについて以下に記す。

・α-メチルスチレン（αMS）

市販品を 5%NaOH 水溶液、水の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムにより一晩乾燥し、次いで CaH_2 存在下で数時間攪拌後、減圧蒸留した。高真空下で 2～3 mol%のジブチルマグネシウム存在下から蒸留精製した後、THF で約 1.5 M に希釈し用いた。

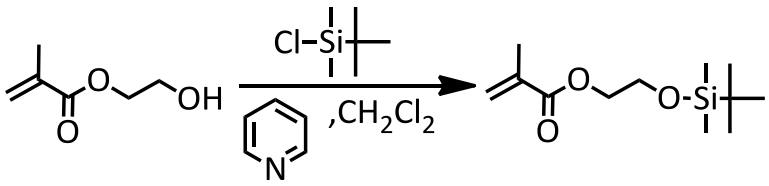
・4-ビニルピリジン（4VP）

市販品を CaH_2 存在下で数時間攪拌後、減圧蒸留した。さらに高真空下 CaH_2 存在下から蒸留精製した後、THF で約 1.0 M に希釈し用いた。

3-2-2. メタクリル酸エステルの合成

・メタクリル酸 2-（*tert*-ブチルジメチルシリロキシ）エチル（Si-HEMA）の合成

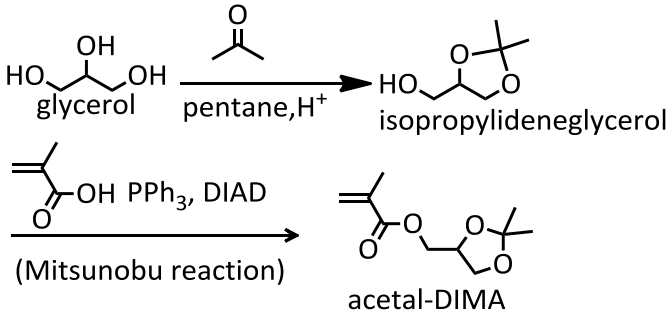
過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[3]



^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 6.12 (s, 1H,C=CH_2), 5.56 (s, 1H, C=CH_2), 4.22 (t, 2H, COOCH_2), 3.85 (t, 2H, CH_2-O-Si), 1.95 (s, 3H, α-CH_3), 0.86 (s, 9H, -C-(CH_3)$_3$), 0.04 (s, 6H, -Si-(CH_3)$_2$)

・ メタクリル酸（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル（acetal- DIMA）の合成

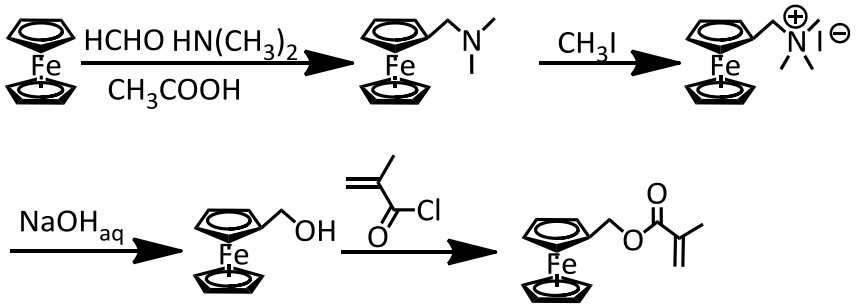
過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[4]



^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 6.1, 5.5 (2s, 2H, C*H*$_2$=C), 4.43-3.76 (m, 5H, C*H*$_2$C*H*C*H*$_2$), 1.96 (s, 3H, α-C*H*$_3$), 1.43, 1.38 (2s, 6H, C(C*H*$_3$)$_2$)

・メタクリル酸フェロセニルメチル（FMMA）の合成

過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[2]



^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 6.1, 5.5 (s, 2H, C*H*$_2$-C(CH$_3$)-), 5.0 (s, 2H, Fc-C*H*$_2$-O-), 4.1-4.3 (m, 9H, Fc), 1.9 (s, 3H, CH$_2$-C(C*H*$_3$)-)

3-2-3. 両末端セグメントの化学種の異なる ABA'型トリブロック共重合体の合成

3-2-3-1. A'BA（PαMS-*b*-P2VP-*b*-PS）の合成

以下、重合反応は高真空下（10^{-6} mmHg）、ブレークシール法を用いて行い、反応容器をあらかじめ 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム（ヘプタン溶液）で洗浄したものを用いた。その他の反応は窒素気流下で行った。

(a) α 末端 SiO 官能基化 PS（SiO-A）の合成

2-2-5-1.と同様の手順で行った。以下に試薬と条件を記す。

SiOPLi 0.230 mmol（0.131 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.824 mmol（0.515 M、ヘプタン溶液）

St 19.7 mmol（2.23 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

大量のメタノールに濃縮した反応溶液を滴下し、沈殿させポリマーを回収した。続いてベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 2.18 g 収率 104%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.4 (m, Aromatic), 2.2-1.2 (m, CH_2-CH), 0.91 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.01 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-A 2.08 g（M_n = 10 894 g/mol、SiO 基: 0.191 mmol）

Bu_4NF 2.10 mL（1.0 M、THF 溶液）

脱水 THF 20 mL

室温、18 時間

反応に用いた溶媒を濃縮し、大量のメタノールに沈殿させポリマーを回収した。得られたポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.83 g 収率 88%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.5 (m, Aromatic), 3.4 (s, HO-CH_2-), 2.2-1.2 (m, CH_2-CH)

(c) α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-A の合成）

HO-A 1.73 g（M_n = 11 100 g/mol、OH 基: 0.156 mmol）

α-フェニルアクリル酸 1.07 g（7.23 mmol）

PPh_3 2.04 g（7.75 mmol）

DIAD 1.30 mL（7.14 mmol）

脱水 THF 20 mL

室温、20 時間

反応溶液を濃縮後大量のメタノールに沈殿させた。得られたポリマーはベンゼンからの凍結乾燥を室温で繰り返し精製した。収量 1.70 g 収率 98%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.5 (m, Aromatic), 6.14, 5.74 (d, 2H, C=CH_2), 2.2-1.2 (m, CH_2-CH)

(d) A'BA（PαMS-*b*-P2VP-*b*-PS）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.111 mmol（0.0556 M、ヘプタン溶液）に室温で αMS 4.36 mmol（1.48 M、THF 溶液）を加え、赤色に着色したのを確認後、-78 °C で 2 時間反応させたのち、DPE 0.141 mmol、LiCl 0.361 mmol（0.0450 M、0.116 M、混合 THF 溶液）を加え、15 分反応させた。次に、2VP 5.67 mmol（0.970 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、30 分反応させた後、PA-A 0.0400 mmol（M_n = 11 000 g/mol、0.000941 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-78 °C で 18 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の PαMS-*b*-P2VP を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 200 mL ビーカーにポリマーを入れ 15 mL の THF に溶解させる。続いてエタノール 50 mL を加え、ヘキサン 20 mL を少量ずつ加えた。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする PαMS-*b*-P2VP-*b*-PS を分離した。分離後のポリマ

ーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.43 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.5-0.0 (m, -CH_2-C(C*H*$_3$)-))

3-2-3-2. A'CA（PαMS-*b*-PMMA-*b*-PS）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.110 mmol（0.0470 M、ヘプタン溶液）に室温で αMS 4.03 mmol（1.48 M、THF 溶液）を加え、赤色に着色したのを確認後-78 °C で 2 時間反応させたのち、DPE 0.307 mmol、LiCl 0.508 mmol（0.0599 M、0.0991 M、混合 THF 溶液）を加え、20 分反応させた。次に、MMA 5.06 mmol（1.03 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、20 分反応させた後、PA-A 0.0217 mmol（M_n = 11 000 g/mol、0.000941 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 16 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の PαMS-*b*-PMMA を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 200 mL ビーカーにポリマーを入れアセトンに溶解させる。続いてメタノールを白濁するまで少量ずつ加えた。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする PαMS-*b*-PMMA-*b*-PS を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.13 g 収率 29%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.5 (m, -O-C*H*$_3$), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.5-0.0 (m, -CH_2-C(C*H*$_3$)-)

3-2-3-3. BAB'（P2VP-*b*PS-*b*P4VP）トリブロック共重合体の合成

(a) α末端 SiO 官能基化 PS-*b*-P4VP（SiO-AB'）の合成

SiOPLi 0.218 mmol（0.106 M、ヘプタン溶液）に 0 °C で TMEDA 0.689 mmol（0.514 M、ヘプタン溶液）を加えた。3 分後、St 21.1 mmol（2.41 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を加え 0 °C で 30 分重合した。 -78 °C で THF 14 mL を加えたのち、DPE 0.333 mmol、LiCl 0.551 mmol（0.0599 M、0.0991 M、混合 THF 溶液）を続けて加え 30 分反応させた。次に、4VP 8.89 mmol（1.10 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間重合した。その後少量のメタノールで反応を停止し、濃縮した反応溶液をエタノールで希釈し大量のヘキサンへ滴下し、沈殿させポリマーを回収した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 2.50 g 収率 80%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.3 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 2.3-1.2 (m, -CH_2-C*H*-), 0.95 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.05 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

以下に記す官能基変換反応は 2-2-4-1.に記した方法により合成した。以下では用いた試薬、条件、精製方法について示す。

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-AB' 2.44 g（M_n = 15 900 g/mol、SiO 基: 0.153 mmol）

Bu_4NF 8.00mL（1.0 M、THF 溶液）

脱水 THF 30 mL

室温、窒素気流下 18 時間

ヘキサンに再沈殿後、クロロホルムに溶解させシリカゲルを充填した桐山漏斗を用いて吸引濾過を行った。その後ベンゼンからの凍結乾燥を行うことで精製した。収量 1.94 g 収率 80%

(c) α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AB'の合成）

HO-AB' 1.82 g（M_n = 15 900 g/mol、OH 基: 0.114 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.830 g（5.61 mmol）

PPh_3 1.94 g（7.38 mmol）

DIAD 1.28 g（6.34 mmol）

脱水 THF 30 mL

室温、窒素気流下 20 時間

反応溶液を濃縮後、エタノールで希釈しヘキサンへ再沈殿を 2 回行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。さらに、透析膜（Spectra/Por 6、分画分子量　1000、Spectrum 社製）を用い精製した。あらかじめ透析膜を 10 cm 程度の長さに切り、メタノールで十分に洗浄しておく。ポリマーをメタノール約 30 mL に溶解させ、一端をクリップで挟んで筒状とした透析膜にこれを入れる。中の溶液が漏れ出ないようにもう一端をクリップで挟み、メタノールで満たした 1000 mL ビーカーにたこ紐で吊るし、攪拌する。計 71 時間溶媒を 4 回替え、ポリマーの精製を行った。以後、通常と同様にベンゼンからの凍結乾燥によりポリマーを精製した。収量 1.40 g 収率 77%

(d) BAB'（P2VP-*b*-PS-*b*-P4VP）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.139 mmol（0.0556 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE 0.189 mmol、LiCl 0.85 mmol（0.0450 M、0.116 M、混合 THF 溶液）を加え、15 分反応させた。次に、2VP 6.35 mmol（0.970 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、30 分反応させた後、PA-AB' 0.0288 mmol（M_n = 15 800 g/mol、0.00268 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-78 °C で 15 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の P2VP を含むため、分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。分離後

のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.19 g 収率 32%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.6-8.1 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 2.3-1.2 (m, -CH_2-C*H*-)

3-2-3-4. C'AC (P*t*BMA-*b*-PS-*b*-PMMA 、 P(Si-HEMA)-*b*-PS-*b*-PMMA 、 P(acetal-DIMA)-*b*-PS-*b*-PMMA、PFMMA-*b*-PS-*b*-PMMA) の合成

(a) α末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA（SiO-AC）の合成

2-2-4-2, 2-2-6-1 と同様の手法で合成した。用いた試薬と条件を記す。

SiOPLi 0.217 mmol（0.131 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.794 mmol（0.690 M、ヘプタン溶液）

St 18.6 mmol（2.23 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.348 mmol、LiCl 0.706 mmol（0.0265 M、0.0537 M、混合 THF 溶液）

MMA 18.7 mmol（1.03 M、THF 溶液）

収量 3.00 g 収率 86%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.5 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.95 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.128 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-AC 3.00 g（M_n = 23 800 g/mol、SiO 基 0.125 mmol）

Bu_4NF 7.50 mL（1.00 M、THF 溶液）

脱水 THF 25 mL

窒素気流下　室温　24 時間

収量 2.03 g 収率 100%

(c) α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AC の合成）

HO-AC 2.87 g（M_n = 24 300 g/mol、OH 基: 0.118 mmol）

α-フェニルアクリル酸 1.07 g（7.23 mmol）

PPh_3 1.96 g（7.45 mmol）

DIAD 1.52 g（7.52 mmol）

脱水 THF 25 mL

窒素気流下　室温　22.5 時間

ポリマーの精製は以下に示す手順で行った。メタノールで 2 回、ヘキサンで 2 回再沈殿後、ベンゼンからの凍結乾燥を 4 時間行う。その後、3-2-3-3 と同様に透析膜を用いて精製を行った。計 21 時間攪拌し、溶媒を 4 回替えた。収量 2.75 g 収率 93%

(d) C'AC（P^{t}BMA-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.105 mmol（0.0870 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.192 mmol、LiCl 0.486 mmol（0.0714 M、0.181 M、混合 THF 溶液）を加え、30 分反応させた。次に、^{t}BMA 7.43 mmol（1.09 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、120 分反応させた後、PA-AC 0.0172 mmol（M_n = 21 300 g/mol、0.00230 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、メタノールと水（5 : 1）の混合溶媒に注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の P^{t}BMA を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 500 mL ビーカーにポリマーを入れ少量の THF に溶解させる。続いてヘキサンを少しずつ加えた。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離さ

れる。同様の操作を数回繰り返し、目的とする P^{t}BMA-*b*-PS-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.25 g 収率 44%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.3-6.3 (m, Aromatic), 3.8-3.3 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, CH_2-CH), 1.45 (s, C(CH_3)$_3$), 1.3-1.1 (m, CH_2-C(CH_3)-), 0.90 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.5 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(e) C'AC（P(Si-HEMA)-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.107 mmol（0.087 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.257 mmol、LiCl 0.650 mmol（0.0714 M、0.181 M、混合 THF 溶液）を加え、30 分反応させた。次に、Si-HEMA 4.23 mmol（0.879 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、30 分反応させた後、PA-AC 0.0178 mmol（M_n = 21 300 g/mol、0.00230 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の P(Si-HEMA)を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 500 mL ビーカーにポリマーを入れ少量の THF に溶解させる。続いてエーテルを少しずつ加え、攪拌する。続いて、メタノールを少しずつ滴下すると白色沈殿が生じる。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする P(Si-HEMA) -*b*-PS-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.22 g 収率 37%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.3 (m, Aromatic), 4.2-3.9 (m, -COO-CH_2-), 3.9-3.7 (m, -CH_2-O-Si-), 3.7-3.5 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, CH_2-CH),

1.2-0.7 (s, C(CH_3)$_3$, CH_2-C(CH_3)-), 0.1-0.0 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(f) C'AC（P(acetal-DIMA)-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0974 mmol（0.087 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.179 mmol、LiCl 0.452 mmol（0.0714 M、0.181 M、混合 THF 溶液）を加え、25 分反応させた。次に、acetal-DIMA 4.70 mmol（1.10 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、60 分反応させた後、PA-AC 0.0205 mmol（M_n = 21 300 g/mol、0.00230 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 41 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の P(DIMA-acetal)を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 500 mL ビーカーにポリマーを入れ少量の THF に溶解させる。続いてエーテル 30 mL を少しずつ加え、攪拌する。続いて、メタノール 30 mL を少しずつ滴下すると白色沈殿が生じる。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする P(DIMA-acetal)-*b*-PS-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.48 g 収率 60%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.3 (m, Aromatic), 4.4-3.7 (m, -CH_2-CH-CH_2-), 3.7-3.5 (m, -O-CH_3), 2.1-1.7 (m, CH_2-C(CH_3)-), 1.5-1.3 (s, C(CH_3)$_2$), 0.9-0.8 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.05 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(g) C'AC（PFMMA-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.109 mmol（0.087 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.179 mmol、LiCl 0.452 mmol（0.0714 M、0.181 M、混合 THF 溶液）を加え、30 分反応させた。次に、

FMMA 3.89 mmol （0.570 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、10 分反応させた後、PA-AC 0.0172 mmol（M_n = 21 300 g/mol、0.00230 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、その後-40 °C に昇温して 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の PFMMA を含むため、分取用 SEC によりこれらを分別し、目的とする PFMMA-*b*-PS-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.22 g 収率 40%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.3 (m, Aromatic), 4.9-4.6 (m, -O-CH_2-Fc), 4.3-4.0 (m, Fc), 3.7-3.5 (m, -O-CH_3), 2.1-1.7 (m, CH_2-C(CH_3)-), 1.1-0.5 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 0.05 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

3-2-3-5. C'BC (P^{t}BMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA 、 P(acetal-DIMA)-*b*-P2VP-*b*-PMMA 、 PFMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA)の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PMMA ジブロック共重合体（SiO-BC）の合成

2-2-5-2.および、2-2-4-1.と同様に合成を行った。以下には使用した試薬と条件を記す。

^{s}BuLi 0.182 mmol（0.0866 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.369 mmol、LiCl 0.927 mmol（0.0716 M、0.180 M、混合 THF 溶液）

2VP 16.6 mmol（0.970 M, THF 溶液）

^{t}BMA 0.652 mmol（0.207 M, THF 溶液）

MMA 21.0 mmol (1.19 M, THF 溶液)

濃縮した反応溶液をエタノールで希釈し大量のヘキサンへ再沈殿しポリマーを回収した。得られたポリマーは目的の SiO-BC 以外に SiO-B が混入しているため、以下に述べる分別沈殿法によりこれらを分別した。500 mL ビーカーにポリマーを入れ、メタノール 30 mL

に溶解させた。続いてエーテル 120 mL を徐々に滴下していくと白色沈殿が生じた。氷浴で 30 分攪拌したのち、30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返すことで目的とする SiO-BC と SiO-B を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 2.24 g 収率 57%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-8.1 (m, N=C*H*), 7.3-6.3 (m, Aromatic), 3.8-3.3 (m, -O-CH_3), 2.3-1.4 (m, -CH_2-C*H*-, -CH_2-C(CH_3)-), 0.88 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.05 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-BC 2.20 g（M_n = 21 100 g/mol、SiO 基: 0.10 mmol）

Bu_4NF 1.00 mL（1.00 M、THF 溶液）

脱水 THF 20 mL

窒素気流下　室温 19.5 時間

反応後は、反応に用いた溶媒を濃縮し、エタノールで希釈し大量のヘキサンに沈殿させポリマーを回収した。得られたポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.78 g 収率 81%

(c) α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-BC の合成）

HO-BC 1.70 g（M_n = 25 800 g/mol、OH 基: 0.0659 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.62 g（4.19 mmol）

PPh_3 1.15 g（4.37 mmol）

DIAD 0.899 g（4.45 mmol）

脱水 THF 20 mL

窒素気流下　室温　24 時間

反応後の反応溶液を濃縮後エタノールで希釈し大量のヘキサンで再沈殿を 3 回行った。得られたポリマーはベンゼンからの凍結乾燥を室温で 4 回繰り返し精製した。収量 1.50 g 収率 88%

(d) C'BC（P^{t}BMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

P^{t}BMA アニオンは 3-2-3-4.と同様に合成した。以下に試薬を記す。

^{s}BuLi 0.0973 mmol（0.0556 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.117 mmol、LiCl 0.302 mmol（0.0450 M、0.116 M、混合 THF 溶液）

^{t}BMA 7.68 mmol（1.20 M、THF 溶液）

P2VP アニオンに PA-BC 0.00932 mmol（M_n = 26 500 g/mol、0.00296 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-20 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、メタノールと水（5：1）の混合溶媒に注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の P^{t}BMA を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 500 mL ビーカーにポリマーを入れ少量の THF に溶解させる。続いてヘキサンを少しずつ加えた。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする P^{t}BMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.25 g 収率 43%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.3-6.1 (m, Aromatic), 3.8-3.3 (m, -O-CH_3), 2.3-1.6 (m, CH_2-C*H*), 1.42 (s, C(CH_3)$_3$), 1.3-0.90 (m,

CH_2-C(CH_3)-)

(e) C'BC（P(acetal-DIMA)-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

P(acetal-DIMA)アニオンは 3-2-3-4.と同様に合成した。以下に使用した試薬を記す。

^{s}BuLi 0.0606 mmol（0.0866 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.0990 mmol、LiCl 0.255 mmol（0.0450 M、0.116 M、混合 THF 溶液）

acetal-DIMA 3.12 mmol（0.918 M、THF 溶液）

P(acetal-DIMA)アニオンに PA-BC 0.0105 mmol（M_n = 26 500 g/mol、0.00292 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 16 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の P(acetal -DIMA)を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 100 mL ビーカーにポリマーを入れ少量のベンゼンに溶解させる。続いてヘキサンを少しずつ滴下すると白色沈殿が生じる。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする P(acetal -DIMA) -*b*-P2VP-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.25 g 収率 65%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.2-6.1 (m, Aromatic), 4.4-3.7 (m, -CH_2-C*H*-CH_2-), 3.7-3.5 (m, -O-CH_3), 2.1-1.7 (m, CH_2-C(CH_3)-), 1.5-1.3 (s, C(CH_3)$_2$)

(f) PFMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA の合成

PFMMA アニオンは 3-2-3-4.と同様に合成した。以下に使用した試薬を記す。

^{s}BuLi 0.114 mmol（0.0556 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.125 mmol、LiCl 0.208 mmol（0.0599 M、0.0991 M、混合 THF 溶液）

FMMA 3.65 mmol（0.570 M、THF 溶液）

PFMMA アニオンに PA-BC 0.00960 mmol（M_n = 26 500 g/mol、0.00291 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の PFMMA を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 100 mL ビーカーにポリマーを入れ少量の THF に溶解させる。続いてメタノールを加える。続いてエーテルを少しずつ滴下すると白色沈殿が生じる。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に高分子量成分が目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を 3 回繰り返し、次に得られたポリマーを 100 mL ビーカーへ入れ、THF に溶解させベンゼンを加える。続いてヘキサンを少量ずつ加えると黄色沈殿が生じる。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を 2 回繰り返し目的とする PFMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.10 g 収率 29%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.2-6.1 (m, Aromatic), 4.8-4.6 (m, -O-CH_2-Fc), 4.4-4.1 (m, Fc), 3.7-3.4 (m, -O-CH_3), 2.1-1.7 (m, CH_2-C(CH_3)-), 1.1-0.5 (m, -CH_2-C(CH_3)-)

3-2-4. 両末端セグメントの鎖長の異なる ABA 型トリブロック共重合体の合成の合成

3-2-4-1. ABA（PS-*b*-P2VP-*b*-PS）トリブロック共重合体の合成

2-2-7-1.と同様の手法で AB（PS-*b*-P2VP）アニオンの合成を行なった。用いた試薬量を下記に示す。

SiOPLi 0.104 mmol（0.0945 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.436 mmol（0.363 M、ヘプタン溶液）

St 9.94 mmol（2.49 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.131 mmol、LiCl 0.392 mmol（0.00992 M、0.0297 M、混合 THF 溶液）

2VP 9.94 mmol（1.13 M、THF 溶液）

得られた重合溶液を約 20%重合装置の側管に分け取り、2-2-5-1.で合成した PA-A 0.0707 mmol（M_n = 9 190 g/mol、0.650 g、0.00904 M、THF 溶液）を-78 °C で加えた。-40 °C で 48 時間反応させた後、メタノールで反応を停止させ、重合溶液を濃縮した後、大量のヘキサンに再沈殿した。得られたポリマーは目的の ABA トリブロック共重合体、小過剰加えた未反応の AB ジブロック共重合体の他、重合途中に失活したポリスチレンが混在していた。そのため、THF / エタノール / ヘキサン（15 mL / 50 mL / 20 mL）、THF / シクロヘキサン / ヘキサン（15 mL / 50 mL / 70 mL）の系で分別沈殿を行ない、それぞれ AB ジブロック共重合体、ポリスチレンを分別した。収量 0.83 g 収率 44%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-8.0 (m, N=C*H*), 7.4-6.2 (m, Aromatic), 2.2-1.3 (m, main chain), 0.75 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.12 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

3-2-4-2. ACA（PS-*b*-PMMA-*b*-PS）トリブロック共重合体の合成

2-2-4-2.と同様の手法で AC（PS-*b*-PMMA）アニオンの合成を行なった。用いた試薬量を下記に示す。

SiOPLi 0.109 mmol（0.0908 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.372 mmol（0.372 M、ヘプタン溶液）

St 9.19 mmol（2.48 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.134 mmol、LiCl 0.402 mmol（0.00993 M、0.0298 M、混合 THF 溶液）

MMA 9.25 mmol（0.925 M、THF 溶液）

得られた重合溶液を約 30%重合装置の側管に分け取り、2-2-5-1.で合成した PA-A 0.0323 mmol（M_n = 9 190 g/mol、0.297 g、0.00547 M、THF 溶液）を-78 °C で加えた。-40 °C で 24 時間反応させた後、メタノールで反応を停止させ、重合溶液を濃縮した後大量のメタノールに再沈殿した。得られたポリマーは目的の ACA トリブロック共重合体、小過剰加えた未反応の AC ジブロック共重合体の他、重合途中に失活したポリスチレンが混在していた。そのため、THF / アセトン / メタノール（15 mL / 50 mL / 30 mL）、THF / ジエチルエーテル / ヘキサン（10 mL / 40 mL / 30 mL）の系で分別沈殿を行ない、それぞれ AC ジブロック共重合体、ポリスチレンを分別した。収量 0.56 g 収率 54%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.4 (m, Aromatic), 3.8-3.3 (m, O-C*H*$_3$), 2.3-1.4 (m, -C*H*$_2$-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-), 1.1-0.8 (m, -CH$_2$-C(C*H*$_3$)-), 0.90 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), -0.12 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

3-2-4-3. BCB（P2VP-*b*-PMMA-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の合成

2-2-5-2.と同様の手法で BC（P2VP-*b*-PMMA）アニオンの合成を行なった。用いた試薬量を下記に示す。

^{s}BuLi 0.101 mmol（0.0459 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.180 mmol、LiCl 0.417 mmol（0.0340 M、0.0790 M、混合 THF 溶液）

2VP 10.2 mmol（1.00 M、THF 溶液）

^{t}BMA 0.455 mmol（0.228 M、THF 溶液）

MMA 9.50 mmol（0.950M、THF 溶液）

得られた重合溶液を約 39%重合装置の側管に分け取り、2-2-4-1.で合成した PA-B 0.0165 mmol（M_n=18 800 g/mol、0.31 g、0.0023 M、THF 溶液）を-78 °C で加えた。-40 °C で 18 時間反応させた後、メタノールで反応を停止させ、重合溶液を濃縮した後大量のヘキサンに再沈殿した。得られたポリマーは目的の BCB トリブロック共重合体、小過剰加えた未反応の BC ジブロック共重合体の他、重合途中に失活した P2VP が混在していた。そのため、THF / アセトン / ヘキサン（15 mL / 40 mL / 25 mL）の系で分別沈殿を行ない、BC ジブロック共重合体および P2VP を分別した。収量 0.33 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.5-8.1 (m, N=C*H*), 7.3-6.2 (m, Aromatic), 3.7-3.5 (m, O-CH_3), 2.6-1.4 (m, -CH_2-C*H*-), 2.1-1.6 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 1.1-0.8 (m, -CH_2-C(CH_3)-), 0.90 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.02 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

3-2-4-4. BAB（P2VP-*b*-PS-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の合成

(a) α末端 SiO 官能基化 PS-*b*-P2VP ジブロック共重合体（SiO-AB）の合成

2-2-7-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬と条件を記す。

SiOPLi 0.223 mmol（0.131 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.771 mmol（0.514 M、ヘプタン溶液）

St 20.1 mmol（2.72 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.291 mmol、LiCl 0.745 mmol（0.0194 M、0.0497 M、混合 THF 溶液）

2VP 21.7 mmol（1.19 M、THF 溶液）

収量 4.52 g 収率 102%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.95 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), -0.128 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-AB 4.42 g（M_n = 24 300 g/mol、SiO 基: 0.198 mmol）

Bu_4NF 12.0 mL（1.00 M、THF 溶液）

脱水 THF 40 mL

窒素気流下　室温 19.5 時間

収量 4.16 g 収率 94%

(c) α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AB の合成）

HO-AB 4.16 g（M_n = 23 100 g/mol、OH 基: 0.180 mmol）

α-フェニルアクリル酸 2.40 g（16.2 mmol）

PPh_3 4.18 g（15.9 mmol）

DIAD 3.64 g（18.0 mmol）

脱水 THF 40 mL

窒素気流下　室温　23 時間

反応溶液を濃縮後エタノールで希釈しヘキサンで再沈殿を 2 回行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。さらに、透析膜（Spectra/Por 6、分画分子量　1000、Spectrum 社製）を用い精製した。あらかじめ透析膜を 10 cm 程度の長さに切り、エタノールで十分に洗浄しておく。ポリマーをエタノール約 30mL に溶解させ、一端をクリップで挟んで筒状とした透析膜にこれを入れる。中の溶液が漏れ出ないようにもう一端をクリップで挟み、エタノールで満たした 1 L ビーカーにたこ紐で吊るし、攪拌する。計 71 時間溶媒を 4 回替え、ポリマーの精製を行った。以後、通常と同様にベンゼンからの凍結乾燥によりポリマーを

精製した。収量 4.01 g 収率 100%

(d) BAB（P2VP-*b*-PS-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の合成

B アニオンは 2-2-4-1.と同様に合成した。以下に用いた試薬を記す。

^{s}BuLi 0.101 mmol（0.0461 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.173 mmol、LiCl 0.403 mmol（0.034 M、0.079 M、混合 THF 溶液）

THF 8.70 mL

2VP 19.2 mmol（1.00 M、THF 溶液）

溶液の一部を側管に分け取り、PA-AB 0.0165 mmol（M_n = 22 300 g/mol、0.00156 M、THF 溶液）を-78 °C で加えたところ溶液の色が赤色から無色へ消色したため、赤色になるまで側管の溶液を滴定した（側管に 34%を残した）。その後-78 °C で 16 時間反応させた。少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、エタノールで希釈し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の SiO-P2VP を含むため、分取用 SEC によりこれらを分別し、目的のポリマーのみを単離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.42 g 収率 40%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, N=C*H*), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.95 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.05 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

3-2-4-5. CAC（PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

(a) α末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA（SiO-AC）の合成

2-2-6-1.と同様に合成した。用いた試薬を以下に記す。

SiOPLi 0.210 mmol（0.131 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.771 mmol（0.514 M、ヘプタン溶液）

St 19.8 mmol（2.70 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.291 mmol（0.243 M、THF 溶液）

LiCl 0.840 mmol（0.0497 M、THF 溶液）

MMA 20.2 mmol（0.926 M、THF 溶液）

収量 4.04 g 収率 92%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26)) δ = 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.5 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.95 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.128 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-AC 3.91 g（M_n = 24 800 g/mol、SiO 基: 0.158 mmol）

Bu_4NF 10.0 mL（1.00 M、THF 溶液）

収量 3.80 g 収率 97%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.5 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, main chain)

(c) α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AC の合成）

HO-AC 3.44 g（M_n = 24 000 g/mol、OH 基: 0.143 mmol）

α-フェニルアクリル酸 1.48 g（10.0 mmol）

PPh_3 2.58 g（9.81 mmol）

DIAD 2.16 g（10.7 mmol）

脱水 THF 40 mL

収量 3.33 g 収率 96%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.2 (m, Aromatic), 6.1, 5.7 (d, 2H, C=CH_2), 3.5 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, main chain)

(d) CAC（PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

C アニオンは 2-2-7-2.と同様に準備した。以下に用いた試薬を記す。

^{s}BuLi 0.0638 mmol（0.0798 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.136 mmol、LiCl 0.317 mmol（0.0938 M、0.219 M、混合 THF 溶液）

MMA 11.6 mmol（0.921 M、THF 溶液）

C アニオンに PA-AC 0.0194 mmol（M_n = 24 300 g/mol、0.00220 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の SiO-PMMA を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 500 mL ビーカーにポリマーを入れ 15 mL のベンゼンに溶解させる。続いてメタノール 60 mL を少しずつ加えた。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする SiO-PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.68 g 収率 88%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.2 (m, Aromatic), 3.5 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.95 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.128 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

3-2-4-6. CBC（PMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PMMA ジブロック共重合体（SiO-BC）の合成

2-2-5-2.、3-2-3-5(a).と同様に合成した。

^{s}BuLi 0.0837 mmol（0.0797 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.188 mmol、LiCl 0.436 mmol（0.0340 M、0.0790 M、混合 THF 溶液）

THF 7.85 mL

2VP 10.7 mmol（1.00 M、THF 溶液）

^{t}BMA 0.404 mmol（0.207 M、THF 溶液）

MMA 16.9 mmol（1.03 M、THF 溶液）

収量 1.95 g 収率 67%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-7.9 (m, N=C*H*), 6.9-6.1 (m, Aromatic), 3.7-3.2 (m, -O-CH_3), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.91 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), -0.09 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

(b) α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-BC 1.88 g（M_n = 41 200 g/mol、SiO 基: 0.0456 mmol）

Bu_4NF 2.35 mL（1.0 M、THF 溶液）

脱水 THF 15 mL

窒素気流下　室温 19.5 時間

収量 1.80 g 収率 96%

(c) α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-BC の合成）

HO-BC 1.72 g（M_n = 36 500 g/mol、OH 基: 0.0471 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.33 g（2.23 mmol）

PPh_3 0.60 g（2.28 mmol）

DIAD 0.57 g（2.82 mmol）

脱水 THF 15 mL

窒素気流下　室温　24 時間

収量 1.53 g 収率 94%

(d) CBC（PMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA）トリブロック共重合体の合成

C アニオンは 2-2-7-2.と同様に準備した。以下に使用した試薬を記す。

^{s}BuLi 0.189 mmol（0.0866 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.307 mmol、LiCl 0.777 mmol（0.0714 M、0.181 M、混合 THF 溶液）

MMA 9.86 mmol（0.950 M、THF 溶液）

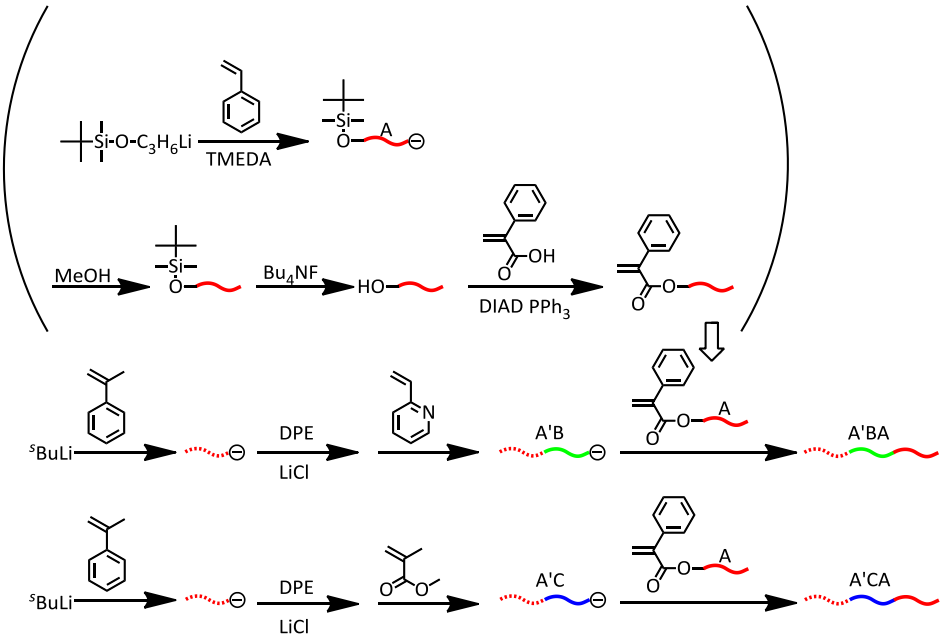
C アニオンの溶液の 60%を側管に分け取り、PA-BC 0.0180 mmol（M_n = 35 300 g/mol、0.00168 M、THF 溶液）を-78°C で加え、その後-40°C で 27 時間反応させた。少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、エタノールで希釈し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の SiO-PMMA を含むため、以下に示す分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。まず 500 mL ビーカーにポリマーを入れ 30 mL のベンゼンに溶解させる。続いてヘキサン 22.5 mL を少しずつ加えた。氷浴中で 30 分攪拌したのち 30 分静置した。デカンテーションした上澄みに低分子量成分が、白色沈殿中に目的の高分子量成分が分離される。同様の操作を数回繰り返し、目的とする SiO-PMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.43 g 収率 60%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-8.1 (m, N=C*H*), 7.3-6.3 (m, Aromatic), 3.8-3.3 (m, -O-C*H*$_3$), 2.3-1.4 (m, main chain), 0.88 (s, 9H, C(C*H*$_3$)$_3$), 0.05 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

3-3. 結果と考察

3-3-1. 両末端セグメントの構造の異なる ABA'型トリブロック共重合体の合成

3-3-1-1. A'BA および A'CA トリブロック共重合体の合成



Scheme 3- 4. A'BA および A'CA トリブロック共重合体の合成

繰り返しになるが、St（a）、αMS（スチレンと同程度の反応性、a'）、2VP（b）、MMA（c）とその活性末端アニオンの反応性から、A'BA および A'CA トリブロック共重合体は、sequential polymerization では合成できない。それは、B アニオンや C アニオンが、St や αMS を重合することができないからである。それに対して、前章で展開した結合反応を用いれば、PS-*b*-P2VP-*b*-PαMS（ABA'）は AB アニオンと α 末端 PA 官能基化 A'を結合反応させることで合成の可能が出てくる。ブロックの連鎖順からみると、PαMS-*b*-P2VP-*b*-PS（A'BA）トリブロック共重合体は上記の ABA'と同じものであり、連鎖順が逆である。この A'BA トリブロック共重合体は Scheme 3- 4.に示したように A'B アニオンと α 末端 PA 官能基化 A の異なった組み合わせを用いることで合成できる。同様に、ACA'（または A'CA）トリブロック共重合体は AC（または A'C）アニオンと α 末端 PA 官能基化 A'（または A）

との結合反応により合成できる。同じ α 末端 PA 官能基化 A がそれぞれの反応で使用しやすいことから、A'BA と A'CA を合成する。

開始剤に ^{s}BuLi を用い、THF 中-78 °C で αMS を重合し、続いて 2VP とのブロック共重合を行うために DPE を加えて PαMS アニオンをキャップした。DPE は αMS アニオンと定量的に 1：1 で反応し、そのかさ高さと反応性のため、2VP の C=N への求核攻撃を抑制できる。続いて 2VP を加え-78 °C で重合し、A'B アニオンを準備した。α 末端 PA 官能基化 A との結合反応は、AB'アニオンを反応点である PA 基に対して 2.8 倍過剰用いて、THF 中 -78 °C で 20 時間行った。前章でも述べたとおり、P2VP のアニオンは高反応性であり、温度が高くなると PA 基のカルボニル基への求核攻撃が起こるため。-78 °C の条件を厳密に保つ必要がある。

反応後に得られたポリマーの SEC 曲線は 2 峰性を示し、高分子量側から順に目的のポリマー、過剰量用いた A'B である（Figure 3- 1.）。α 末端 PA 官能基化 A が観察されないことと二つのピークの面積比より、反応が定量的に進行したことが明らかになった。得られたポリマーの SEC-LS 測定による実測分子量は M_n = 20 600 g/mol であり、計算分子量の M_n = 21 000 g/mol とはよく一致しており、分子量分布も M_w/M_n = 1.05 と極めて狭いことがわかる。また、^{1}H NMR から観察された組成比は計算値とよく一致していた。これらの分析結果は Table 3- 2.に示しており、目的の一次構造の明確な新規の PαMS-*b*-P2VP-*b*-PS（A'BA）トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった。

同様に PαMS-*b*-PMMA-*b*-PS トリブロック terpolymer は PαMS-*b*-PMMA アニオンと α 末端 PA 官能基化 PS の結合反応で合成された。ジブロック共重合体アニオンは ^{s}BuLi を開始剤に αMS、DPE（キャップに用いた）、MMA を THF 中、-78 °C で sequential polymerization をすることで合成した。分子量分布を狭くするために、MMA 添加前に 5 等量の LiCl を加えた。前章でも述べたとおり、PMMA の成長鎖末端アニオンは PS や P2VP と比べ求核性が低いため、-40 °C に昇温し、PA 基に対して 3 倍以上の過剰量が必要である

ため、今回は 5 倍過剰の A'C アニオンを用いて 16 時間反応を行った。反応後の SEC 曲線はトリブロック共重合体と過剰に用いた A'C の二峰性を示し、面積比から結合反応がほぼ定量的であることを確認した（Figure 3- 1.）。分別沈殿法によりトリブロック共重合体を単離し、SEC、^{1}H NMR、および SEC-LS で解析した。予想されたように、得られたポリマーは計算通りの分子量、組成比であり、狭い分子量分布をもった目的の A'CA トリブロック共重合体であった（Table 3- 2.）。

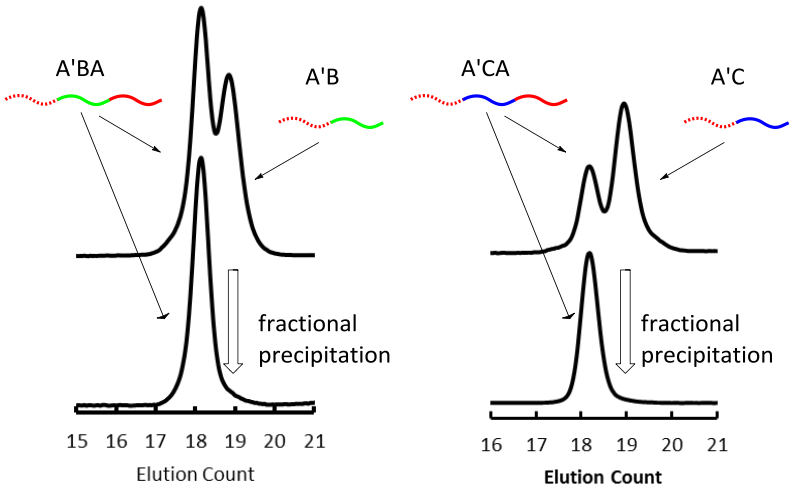


Figure 3- 1. 反応および分別後の SEC チャート

Table 3- 2. A'BA および A'CA トリブロック共重合体の合成

type	M_n×10^{-3} (g/mol)			M_w/M_n[b)]	composition (A'/ B or C / A)(wt%)	
	calcd	^{1}H NMR	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
A'BA(PαMS-*b*-P2VP-*b*-PS)	21.0	25.6	20.6	1.05	22/26/52	26/31/43
A'CA(PαMS-*b*-PMMA-*b*-PS)	20.6	22.4	20.6	1.04	21/23/56	23/25/52

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

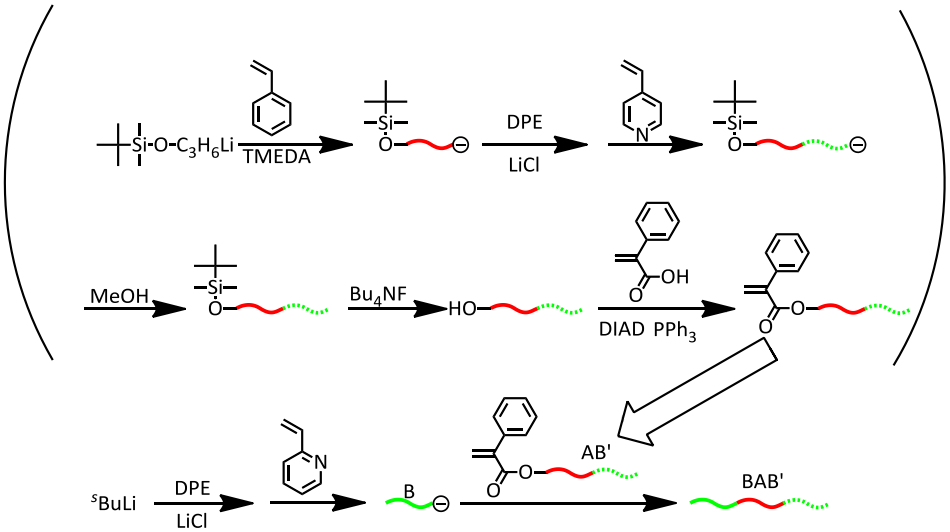
BCB'（および B'CB）トリブロック共重合体は同じシリーズのトリブロック共重合体であり、BC（または B'C）アニオンと α 末端 PA 官能基化 B'（または B）との結合反応で合成が可能である。ここで注意すべき点は、本研究で B'セグメントとして用いる P4VP は THF

中-78 °C で重合の早い段階で直ちに沈殿し、得られた P4VP は THF に完全に不溶である。したがって、前駆体ポリマーである α 末端 PA 官能基化 P4VP も P4VP-*b*-PMMA アニオンも合成することは極めて困難であり、例え合成できたとしても不溶性のため、続く結合反応は進行しないと考えらえる。そのため、P2VP-*b*-PMMA-*b*-P4VP（または P4VP-*b*-PMMA-*b*-P2VP）トリブロック共重合体の合成は P4VP の溶解性の問題から合成が極めて困難である。P4VP のリビングポリマーが THF と *N,N*-Dimethylacetamide の混合溶媒中で沈殿を生じることなく安定に得られることが報告されているので、その条件では P4VP ポリマーアニオンや P4VP-*b*-PMMA アニオンを結合に用いることができる可能性がある。[5]

3-3-1-2. BAB'、C'AC、および C'BC トリブロック共重合体の合成

ABA'、ACA'と同様に、BAB'、CAC'、CBC'トリブロック共重合体は sequential polymerization では合成できないが、下記のように結合反応を用いることで合成が可能である。

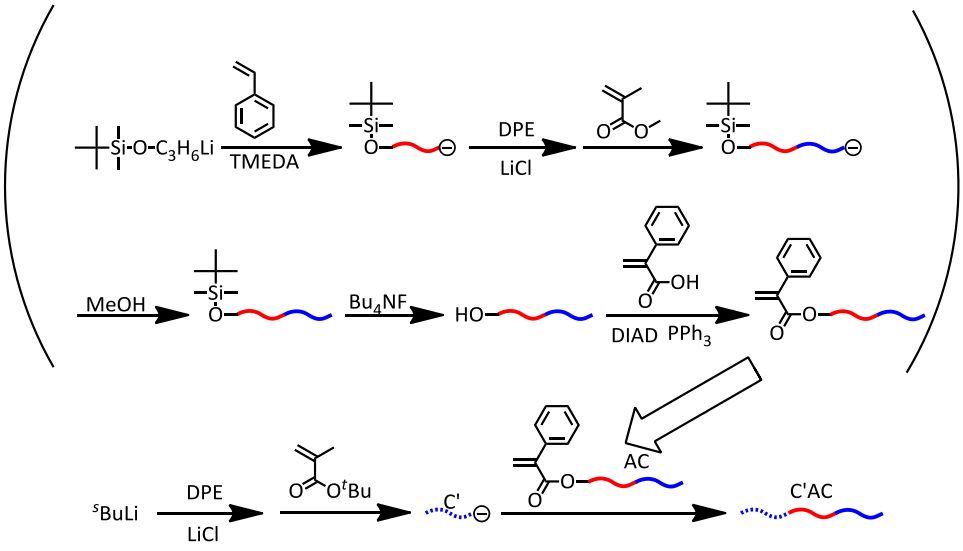
(1) BAB'トリブロック共重合体



Scheme 3- 5. BAB'トリブロック共重合体の合成

P2VP-*b*-PS-*b*-P4VP（BAB'）トリブロック共重合体は、THF 中-78 °C 15 時間 4.8 等量の P2VP アニオンと α 末端 PA 官能基化 PS-*b*-P4VP の結合反応で合成した。上述したように、分子量が数千を超える P4VP は THF に不溶であるのに対し、PS-*b*-P4VP アニオン（M_n= 15 800 g/mol（10 000 g/mol（PS）、4 340 g/mol （P4VP））にすると、-78 °C において完全に THF に溶解していた。それにより、結合反応は均一系で行うことが可能であった。反応後の SEC 曲線はトリブロック共重合体と過剰に用いた P2VP の二峰性であり、面積比から反応率はほぼ定量的であることが分かった。この反応は P4VP の THF 中での溶解性に問題があるため、P4VP アニオンと α 末端 PA 官能基化 PS-*b*-P2VP の組み合わせの結合反応では合成できず、必ず P2VP アニオンと α 末端 PA 官能基化 PS-*b*P4VP の組み合わせで結合反応を行う必要がある。

(2) C'AC トリブロック共重合体



Scheme 3- 6. C'AC トリブロック共重合体の合成

C'としてポリメタクリル酸に変換できる P*t*BMA、ヒドロキシル基を有する親水性の

PHEMA、水溶性の PDIMA、フェロセニル基を有する PFMMA を含む一連の CAC'トリブロック共重合体の合成を試みた。リビングアニオン重合中は HEMA と DIMA のヒドロキシル基は *tert*-ブチルジメチルシリルエーテルおよびアセタールで保護して用いる。

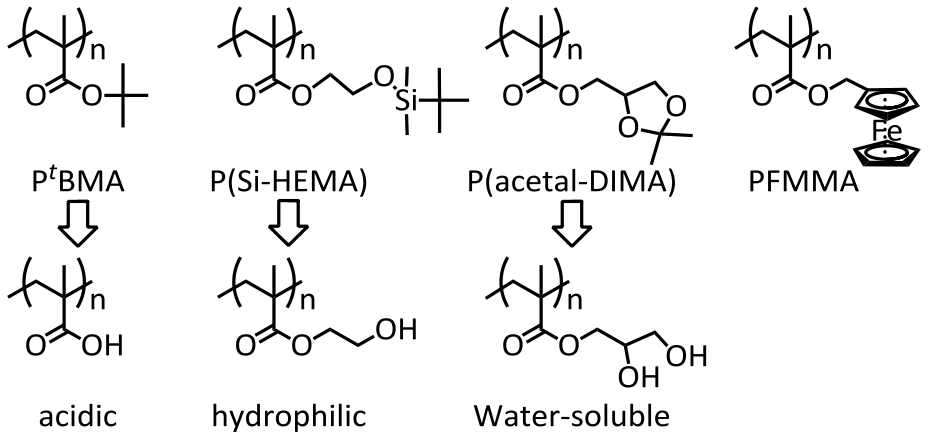
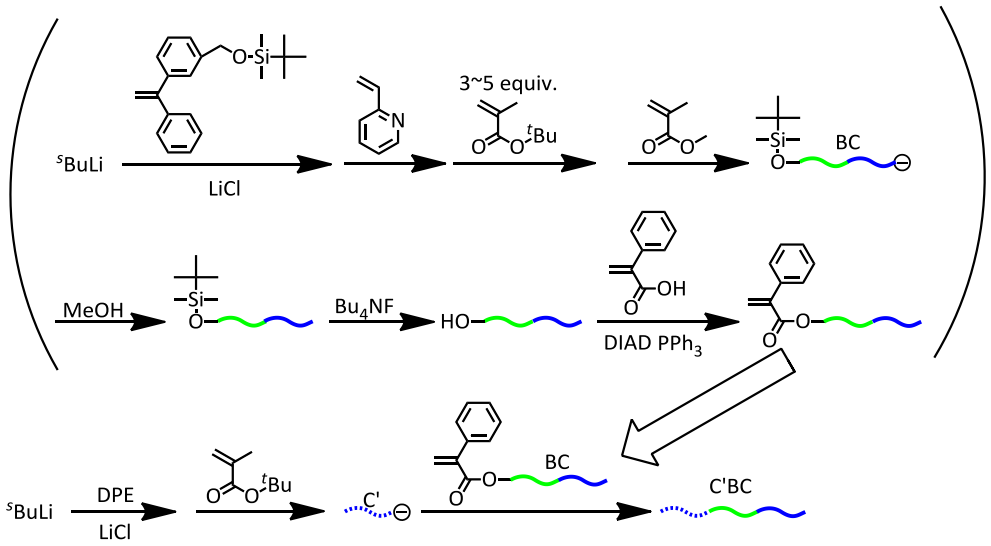


Figure 3- 2. 本研究で C'セグメントとして用いたポリ（メタクリル酸エステル）類

C'AC トリブロック共重合体はあらかじめ合成した 4 つの異なった C'アニオンを同じ α 末端 PA 官能基化 AC と結合反応することで合成した。この理由は、上記に示したようにすべての合成において、同じ α 末端 PA 官能基化 AC が使えるためである。従って、すべて CAC'ではなく逆配列の C'AC トリブロック共重合体の合成を行った。そして、P*t*BMA、ポリ（メタクリル酸 2-*tert* ブチルジメチルシリロキシエチル）（P(Si-HEMA)）、ポリ（メタクリル酸 2,3-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル）（P(acetal-DIMA)）、ポリ（メタクリル酸フェロセニルメチル）（PFMMA）のリビングポリマーを C'アニオンとして用いた（Figure 3- 2）。これらの結合反応は PA 基に対して 4.8～6.3 倍過剰の C'アニオンを用いて THF 中-40 °C、24 時間の条件で完結した。P*t*BMA に関しては、3 級アルキルエステルの立体障害から-40 °C では結合反応が完結せず、-25 °C に昇温することで定量的に結合反応が進行した。P*t*BMA-*b*-PS-*b*-PMMA、P(Si-HEMA)-*b*-PS-*b*-PMMA、および

P(acetal-DIMA)-*b*-PS-*b*-PMMA は分別沈殿法により単離し、PFMMA-*b*-PS-*b*-PMMA は分取用 SEC により単離した。得られたポリマーはいずれも単峰性で狭い分子量分布を有していた（$M_w/M_n \leq 1.05$）。また、SEC-LS から求めた分子量は計算分子量と良い一致を示した（Table 3- 3.）。ここで、P(Si-HEMA)-*b*-PS-*b*-PMMA は P(Si-HEMA)セグメントが PA 基への変換反応中に Bu_4NF により脱保護され P(HEMA)となり、α 末端 PA 官能基化 PS-*b*-P(Si-HEMA)が合成できないことから、C'アニオンと α 末端 PA 官能基化 AC の組み合わせの結合反応しか用いることができないことを述べておく。

(3) C'BC トリブロック共重合体



Scheme 3- 7. C'BC トリブロック共重合体の合成

前駆体である α 末端 PA 官能基化 P2VP-*b*-PMMA は ^{s}BuLi を開始剤に DPE-TBDMSOM、2VP、^{t}BMA（3~4 量体のキャップに用いた）、MMA を LiCl 存在下で sequential polymerization することで得られた α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PMMA を脱保護、エステル化することで合成した。前章で述べたとおり、^{t}BMA を加えず直接 MMA を加えると、P2VP アニオンが僅かではあるが、エステルカルボニル基へ付加するため、P2VP アニオン

に対して 3.6 倍の *t*BMA を添加し、エノラートアニオンに変換することで、MMA へのカルボニル付加を抑制させた。

結合反応では、C'AC トリブロック共重合体合成と同様に 5.8～11.9 倍過剰の P*t*BMA（C'）アニオン、P(acetal-DIMA)（C'）アニオン、PFMMA (C')アニオンを α 末端 PA 官能基化 P2VP-*b*-PMMA（PA-BC）と結合反応させることで 3 つの異なった C'BC トリブロック共重合体を得た。これらの結果は Table 3- 3.にまとめた。以上により、アニオン種と PA 基との結合反応は構造の明確な BAB'、CAC'、CBC'トリブロック共重合体の合成にも効率よく適用できることが明らかとなった。

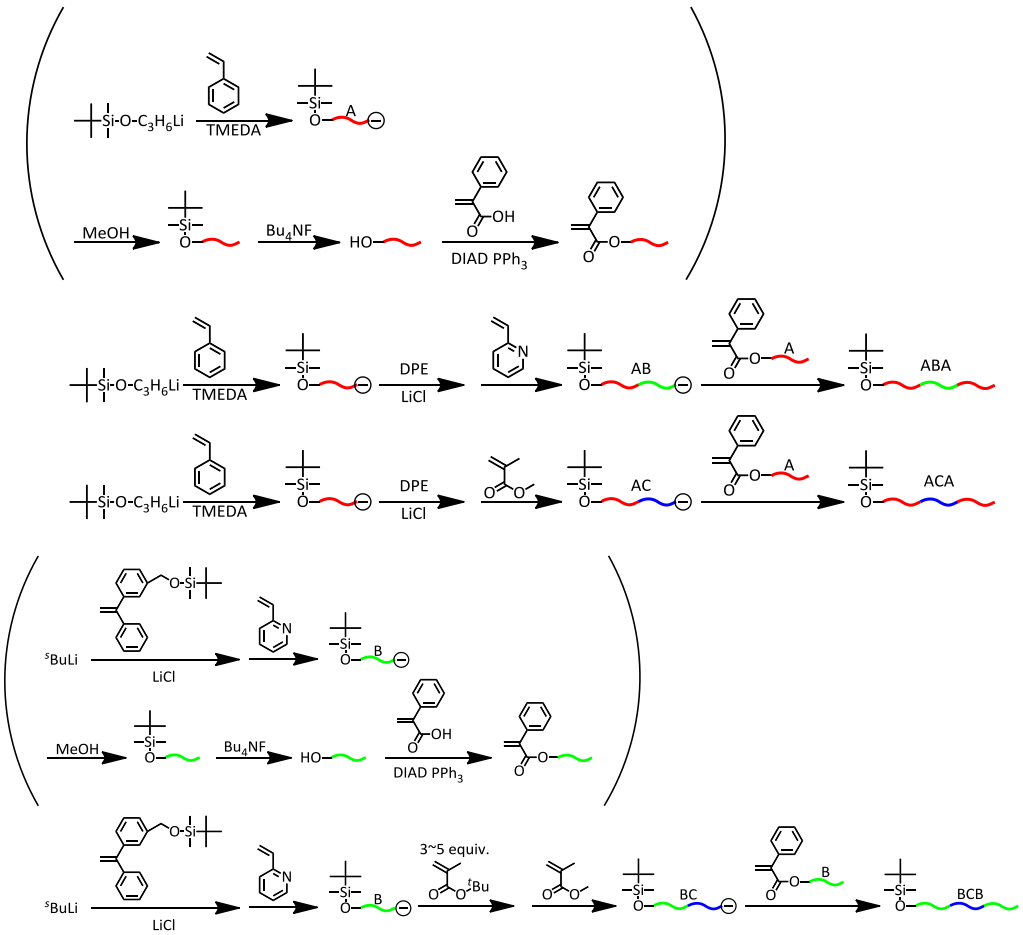
Table 3- 3. BAB'、C'AC、C'BC トリブロック共重合体の合成

type		$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n [b)]	composition (B or C'/ A or B / B' or C)(wt%)	
		calcd	^{1}H NMR	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
BAB'	P2VP-*b*-PS-*b*-P4VP	19.7	20.3	20.8	1.03	25/52/23	24/53/23
C'AC	P*t*BMA-*b*-PS-*b*-PMMA	32.8	38.0	34.5	1.03	35/31/34	35/31/34
	P(Si-HEMA)-*b*-PS-*b*-PMMA	32.5	33.4	32.4	1.04	34/32/34	28/35/37
	P(acetal-DIMA)-*b*-PS-*b*-PMMA	32.0	36.1	33.3	1.03	33/32/35	33/33/34
	PFMMA-*b*-PS-*b*-PMMA	32.5	31.6	29.1	1.03	31/33/36	31/33/36
C'BC	P*t*BMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA	37.7	39.5	36.2	1.03	30/27/43	33/26/41
	P(acetal-DIMA)-*b*-P2VP-*b*-PMMA	36.3	35.1	34.9	1.05	29/28/43	26/29/45
	PFMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA	35.1	35.7	35.4	1.04	26/29/45	27/29/44

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

3-3-2. 両末端セグメントの鎖長の異なる ABA 型トリブロック共重合体の合成

3-3-2-1. ABA、ACA および BCB トリブロック共重合体の合成



Scheme 3- 8. ABA、ACA および BCB トリブロック共重合体の合成

St、2VP、MMA とそれらの活性末端アニオンの反応性の違いから、PS-*b*-P2VP-*b*-PS（ABA）、PS-*b*-PMMA-*b*-PS（ACA）、P2VP-*b*-PMMA-*b*-P2VP（BCB）トリブロック共重合体は sequential polymerization 法では合成できない連鎖順である。各々の目的ポリマーの合成法を Scheme 3- 8.に示す。いずれも PA 基を有するホモポリマーに対して、別途用意した末端 SiO 官能基化ブロックポリマーアニオンを 1.4～2.4 倍過剰に加えることで結合反応を行った。末端 SiO 基は、最終的に合成したトリブロック共重合体の ^{1}H NMR 測定を行うことで、末端基から分子量の見積もりが可能となることから導入した。分子量見積りの利

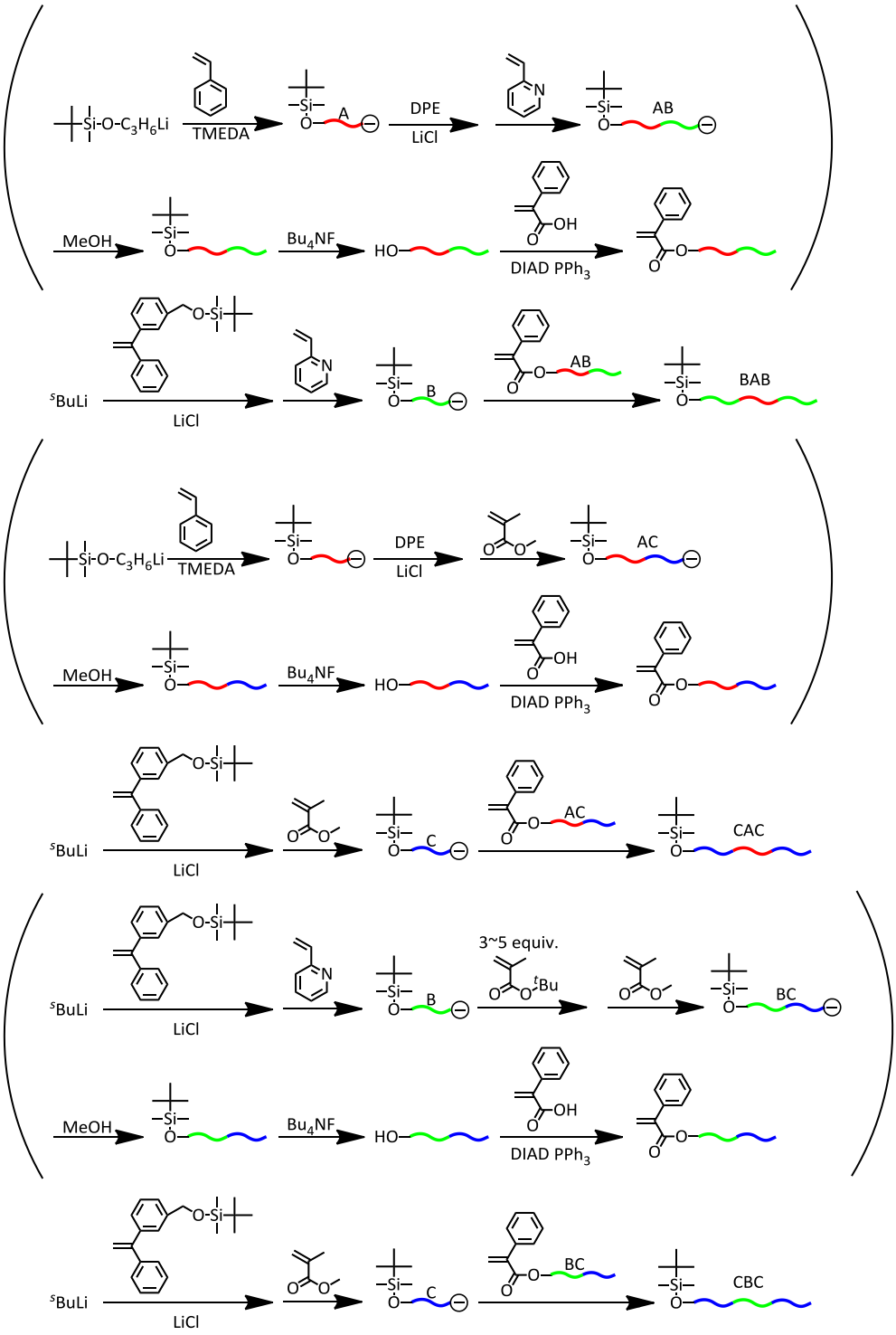
点に加えて、SiO 基の官能基変換と結合反応によりさらなるセグメントの導入も可能となる。いずれの場合においても得られたポリマーの SEC 曲線から、原料となる PA 基を有するホモポリマーのピークが観察されず、ピークの面積比も仕込み比とほぼ一致したため、結合反応は定量的に進行したと判断した。目的のポリマーはいずれも 2 成分であったため 3 成分の場合と比較して容易に行うことができた。単離後のポリマーはいずれも計算分子量と SEC-LS によって求めた実測分子量はよく一致しており、分子量分布も M_w/M_n = 1.05 以下と極めて狭かった。以上の結果より、目的のポリマーの合成に成功したことが明らかとなった。同様なトリブロック共重合体は AB、AC、BC ジブロック共重合体の活性末端アニオンを適切な二官能性停止剤でカップリングさせることで合成が可能であるが、その方法で合成されるトリブロック共重合体の両末端セグメントの分子量は左右対称となる制約がある。それに対して、ポリマーアニオンと PA 基との結合反応を用いることで、Table 3- 4.に示したように、両末端セグメントの鎖長の異なるトリブロック共重合体の合成が実現した。ABA、ACA、BCB トリブロック共重合体のポリマーの結果を Table 3- 4.に示す。

Table 3- 4. ABA、ACA および BCB トリブロック共重合体の合成

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n [b)]	composition (A or B/ B or C / A or B)(wt%)	
	calcd	^{1}H NMR	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
ABA (PS-*b*-P2VP-*b*-PS)	29.4	32.0	33.0	1.04	35/33/32	35/37/28
ACA (PS-*b*-PMMA-*b*-PS)	27.2	32.3	30.8	1.02	35/31/34	34/36/30
BCB (P2VP-*b*-PMMA-*b*-P2VP)	39.7	41.1	39.9	1.03	29/25/46	27/26/47

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

3-3-2-2. BAB、CAC および CBC トリブロック共重合体の合成



Scheme 3- 9. BAB、CAC、CBC トリブロック共重合体の合成

本章のはじめでも述べたとおり、P2VP-*b*-PS-*b*-P2VP（BAB)、PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA（CAC）、PMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA（CBC）トリブロック共重合体は sequential polymerization 法で合成することはできない。両末端開始型の開始剤を用いる場合は、上記の連鎖順を有するポリマーを合成できるが、その両末端セグメントの鎖長は同じであり、左右非対称の鎖長の異なるトリブロック共重合体は合成できない。そこで、Scheme 3- 9. に示したように、これらのポリマーもリビングポリマーとジブロック共重合体の開始末端に導入した PA 基との結合反応で合成を行った。前節でも述べたとおり、^{1}H NMR での分子量決定と、さらなるセグメントの導入を可能とするため、リビングポリマーの開始末端には SiO 基を導入した。いずれも PA 基を有するジブロックポリマーに対して、別途用意した末端 SiO 官能基化ポリマーアニオンを 3.3～5.4 倍過剰に加えることで結合反応を行った。いずれの結合反応も定量的に進行し、分別沈殿法または分取用 SEC により目的のトリブロック共重合体を単離した。単離したポリマーの SEC、^{1}H NMR、SEC-LS 測定を行ったところ、Table 3- 5.に示したとおり、いずれも計算通りの分子量と組成比を有し、分子量分布も非常に狭い（M_w/M_n = 1.02～1.03）ことから、目的の両末端セグメントの鎖長の異なるトリブロック共重合体が合成できていることがわかった。例えば、CAC トリブロック共重合体の両末端セグメントの分子量は、22 000 g/mol と 9 980 g/mol であり、目的の分子量の異なる非対称トリブロック共重合体であることがわかる。

Table 3- 5. BAB、CAC、CBC トリブロック共重合体の合成

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)			M_w/M_n[b)]	composition (B or C/ A or B / B or C)(wt%)	
	calcd	^{1}H NMR	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
BAB (P2VP-*b*-PS-*b*-P2VP)	42.5	40.9	39.9	1.02	49/25/26	49/25/26
CAC (PMMA-*b*-PS-*b*-PMMA)	42.5	43.8	41.6	1.03	43/28/29	45/27/28
CBC (PMMA-*b*-P2VP-*b*-PMMA)	40.9	41.2	39.5	1.03	14/29/57	16/32/52

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

3-4. 結論

本章では、互いに異なるアニオン重合性を有する 9 種類のモノマー、St (a)、αMS (a')、2VP (b)、4VP (b')、MMA (c)、^{t}BMA (c')、Si-HEMA (c')、acetal-DIMA (c')、FMMA (c') を用いて両末端のセグメントに反応性が同程度の構造の異なるセグメントを有する非対称なトリブロック共重合体 5 種類 (A'BA、A'CA、BAB'、C'AC、C'BC) と両末端セグメントの鎖長の異なるトリブロック共重合体 6 種類 (ABA、ACA、BCB、BAB、CAC、CBC) の合成を検討した。繰り返しになるが、いずれのトリブロック terpolymer、copolymer も sequential polymerization 法では、決して合成できない。鎖末端に SiO 基を導入したホモポリマーまたはジブロックポリマーを合成し、鎖末端 SiO 基の脱保護、Mitsunobu 反応を用いたエステル化により PA 基を導入し、別途合成したリビングジブロックまたはホモポリマーアニオンと結合反応することで非対称なトリブロック共重合体の合成に成功した。従来、リビングアニオン重合では、反応性が異なるモノマーを用いた場合、片末端成長型、両末端成長型どちらの開始剤を用いても両末端セグメントの化学種や鎖長の異なるトリブロック共重合体は合成困難であったが、本合成法を用いることで、初めて分子量、組成の明確な両末端セグメントの非対称なトリブロック共重合体の合成が可能になった点は大きな意義がある。そしてこの結果より、本研究で開発した結合反応が sequential polymerization 法では合成できない様々なブロック共重合体の合成に適用できることが明らかになり、新しい合成経路の確立と共に結合反応の一般化に成功した。

References

(1) Matsuo, Y.; Oie, T.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Hirao, A. *Macromol. Symp.* **2013**, *323*, 26.

(2) (a) Hirano, T.; Yoo, H.-S.; Ozama, Y.; Abou El-Magd, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2010**, *20*, 445.

(b) Knauss, D. M.; Al-Muallem, H. A.; Huang, T.; Wu, D. T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3557.

(3) Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3213.

(4) Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1994**, *27*, 35.

(5) Creutz, S.; Teyssie, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5596.

第四章

電子求引性基を有する反応性の異なるスチレン誘導体を用いたトリブロック共重合体の精密合成

4-1. はじめに

第三章では様々な官能基を有するモノマー、特にメタクリル酸エステル誘導体を用いて、sequential polymerization 法では合成できない連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成を行った。本章ではパラ位に電子求引性基が置換された反応性の異なる一連のスチレン誘導体に焦点を当て、それらのモノマーから構成されるトリブロック共重合体の合成を行う。ここで置換された電子求引性基は、同時に有用な官能基と見なすこともできる。

本論文で何度も述べているように、スチレンのリビングアニオン重合はもっとも理想的なリビング機構であるが、OH、SH、SiOH、NH_2、C≡CH、CHO、COR、COOH などの活性水素やカルボニル基を有する官能基はアニオン重合の開始剤や活性末端アニオンとは共存できず、そのような官能基が置換されたスチレン誘導体のリビングアニオン重合は非常に困難である。この長年の問題を解決するために、本研究室では官能基を有するスチレンのリビングアニオン重合に対して保護基の概念を導入した。この方法では、Figure 4- 1.に示すように、まずスチレンの官能基（OH、SH、SiOH、NH_2、C≡CH、CHO、COR、COOH）を適切な保護基で保護し、続いて保護基を有するスチレンをリビングアニオン重合し、重合後に脱保護し官能基を再生する。この保護基を用いる方法により、活性の高い官能基を有する幅広いスチレン誘導体のリビングアニオン重合が初めて達成された。[1–14]

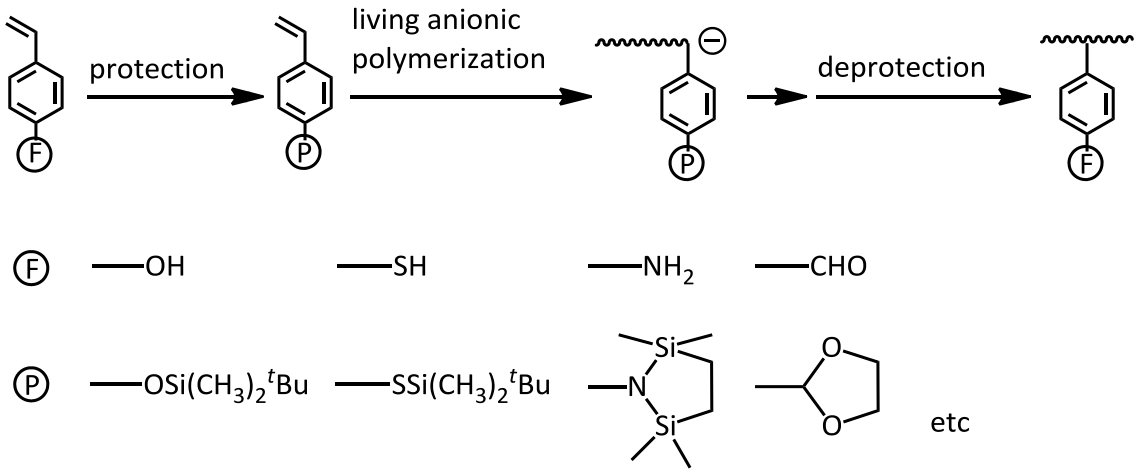


Figure 4- 1.スチレン誘導体のリビングアニオン重合が可能な官能基と保護基

この研究を進めている間に、一連の電子求引性基をスチレンに導入することでモノマーとその活性末端アニオンの求核性が変化し、活性末端アニオンがそれらの反応基と保護をしない状態でも共存でき、リビングアニオン重合が進行することがわかった。具体的な電子求引性基は、Figure 4- 2.に示したとおり、*N*-アルキルまたは*N*-アリールイミン[15–17]、*N*,*N*-ジアルキルアミド[18]、2-オキサゾリン[19–21]、アルキルまたはアリールエステル[22,23]、*N*,*N*-ジアルキルスルホンアミド[24]、シアノ[25–28]である。

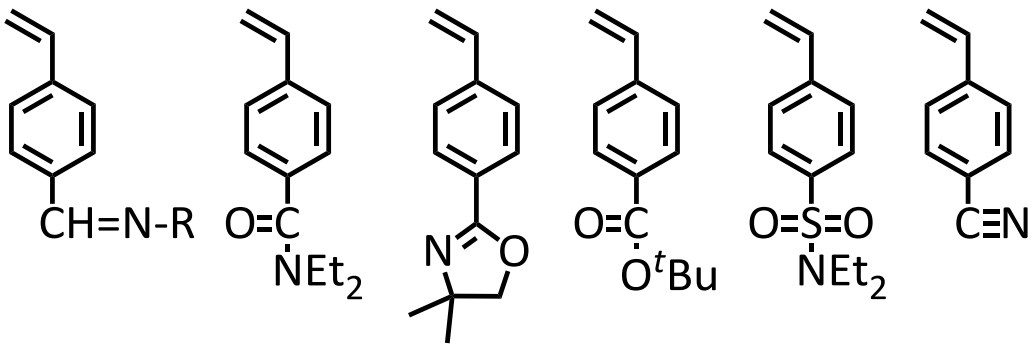


Figure 4- 2.リビングアニオン重合可能な電子求引性基が置換されたスチレン誘導体

電子求引性基がパラ位に置換されたスチレン誘導体は、^{13}C NMR においてモノマーのビニル基 β 炭素が低磁場シフトしており、電子求引効果によりビニル基上の電子密度が低下し、反応性はスチレンに比べ大幅に向上していることがわかる。それに対して、一度重合が開始されると、電子求引性基を通して生長アニオンの電子密度も低下するために活性末端アニオンの求核性が下がっていることが他のモノマーとのブロック共重合の結果から明らかになった。パラ位に電子求引性基の置換されたスチレン誘導体から生成する活性末端アニオンの求核性は、置換基の種類によるが、驚いたことにリビングポリスチレンよりはるかに低く、2VP や MMA から生成する活性末端アニオンと同じ程度であることがブロック共重合の結果より分かっている。従って、スチレンや電子求引性基置換スチレンを用いたブロック共重合体の合成では、前章までで述べたことと同じ問題点が発生し、やはり前章で展開した特別に設計した結合反応が必要となってくることが充分に考えられる。

ここで用いられた電子求引性基は有用な官能基であるが、興味深いことに、別の官能基へ定量的に変換することも可能である。例えば、イミンはアルデヒドの保護基であり、また還元すれば二級アミンになる。生成したアルデヒドは還元すれば、水酸基に変換できる。アミド、オキサゾリン、およびエステルはカルボン酸の保護基であり、脱保護によりカルボン酸に再生できる。カルボン酸はさらに酸塩化物に変換可能である。シアノ基は加水分解すればカルボン酸、そして還元すれば一級アミンに変換される。従って、もし上記の電子求引性基をブロック共重合体に導入できれば、多種多彩な官能基を有するブロック共重合体に導くことが期待される。

本章では、上記のスチレン誘導体より、代表してイミン、オキサゾリン、エステル、シアノ置換体を選択し、これらのモノマーとスチレンを組み合わせることで、新規の官能基を有するトリブロック共重合体の合成を試みる。既にわかっているスチレン誘導体とスチレンのアニオン重合性と生成する成長鎖末端アニオンの求核性を Table 4- 1.に示す。[23,29] なお、反応性の序列については結果と考察で詳しく議論する。以降簡単のため、a = スチレ

ン、A = ポリスチレン、b = *N*-[(4-ethenylphenyl)methylene]cyclohexamine（イミン置換体）、B = poly(*N*-[(4-ethenylphenyl)methylene]cyclohexamine)、b’ = 2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline（オキサゾリン置換体）、B’ = poly(2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline)、c = 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl 4-vinylbenzoate（エステル置換体）、C = poly(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl 4-vinylbenzoate)、c’ = 4-cyanostyrene（シアノ置換体）、C’ = poly(4-cyanostyrene)とする。ここで a、b、b’、c、c’はモノマーであり、大文字で表わされる A、B、B’、C、C’は対応するポリマーである。そしておおよそ、b、c の反応性は、前章の 2VP、および MMA の反応性に対応している。また b’（c’）の反応性は b（c）とほぼ同じであるが、構造が違うことを意味する。

Table 4- 1. スチレンおよびスチレン誘導体と各活性末端アニオンの関係

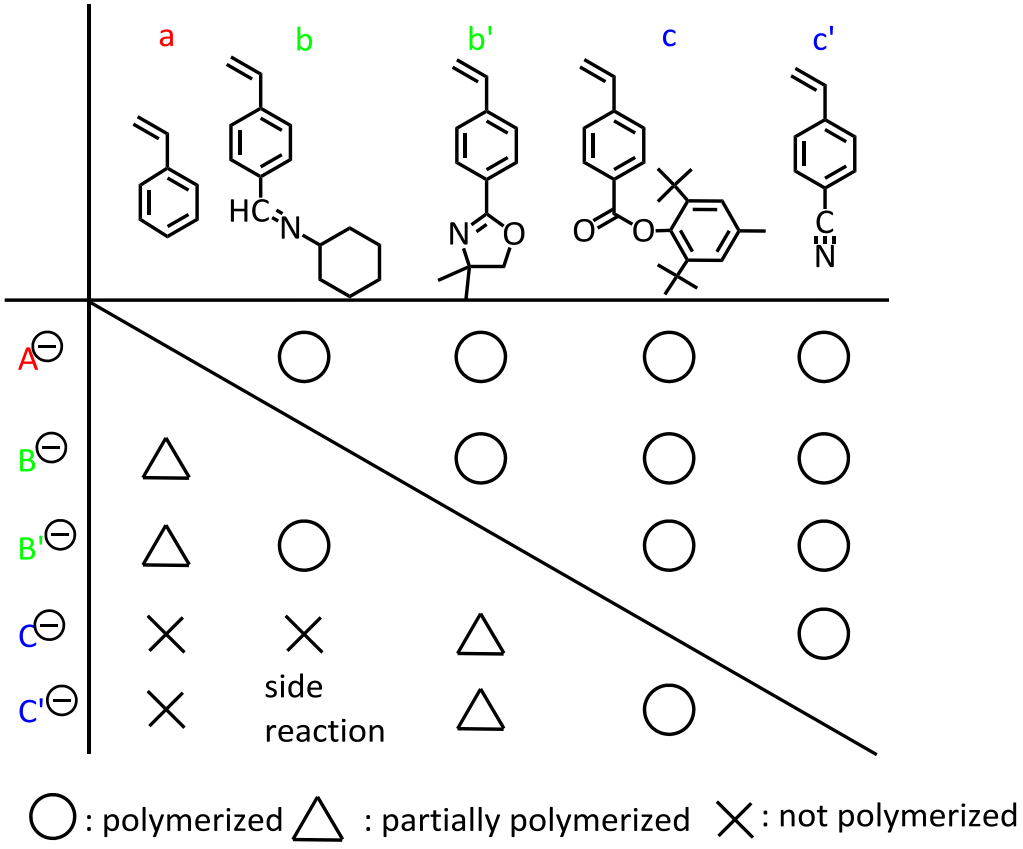


Table 4- 1.に示したとおり、○ はリビング重合が可能な場合、×は重合が進行しない組み合わせである。Δは、定量的に重合が開始しない場合であり、当然リビング重合が進行しないため、ほぼ×と同じ意味を持つ。従って、A アニオンから b、b’、c、c’また B（B’）アニオンから b、b’、c、c’が重合できるが、B（B’）アニオンから a、C（C’）アニオンから a、b、b’を定量的に重合することができないか、全く重合しないことになる。また b と b’、c と c’は、各々のポリマーアニオンより重合が可能であることから、同程度の反応性を有する。ただし、C アニオンにイミノ基置換体 b を加えた場合は重合しないのに対し、オキサゾリン置換体 b’を加えた場合は一部重合が進行することから、両者の反応性は微妙に異なり、違いは僅かであるが、モノマーの反応性は b > b’、それにより、活性末端アニオンの求核性は B アニオン ＜B’アニオンとなる。それぞれの相関関係から上述したように、おおよそ b、b’は 2VP、c、c’は MMA と同程度の反応性を有すると推測される。従って、3 種類の反応性を有するモノマーを組み合わせてトリブロック共重合体を sequential polymerization 法を用いて合成する場合、合成できるのは 1 章でも議論した通り、ABC 型に限られ、残りの BAC 型、ACB 型トリブロック共重合体の合成は困難である。また、2 種類のモノマーを組み合わせた場合、ABA 型、BAB 型、ACA 型、CAC 型、BCB 型、CBC 型トリブロック共重合体の合成は困難である。そこで本研究では、これらの sequential polymerization では合成困難なトリブロック共重合体を前章までで用いた、鎖末端に導入した α-フェニルアクリレート（PA）基と、リビングポリマーとの結合反応を適用することで合成を試みた。上記のモノマーを用いて合成できると考えられる三元トリブロック共重合体の種類は Table 4- 2. に示した 20 種類である。まず、sequential polymerization を用いて合成できる ABC 型が 4 種類（ABC、AB’C、ABC’、AB’C’）ある。次に、BAC 型トリブロック共重合は 4 種類（BAC、B’AC、BAC’、B’AC’）である。またそれらと逆配列である CAB 型の 4 種類（CAB、CAB’、C’AB、C’AB’）も同じ生成物ではあるが、異なる合成法で合成が可能であるため検討した。最後に、ACB 型トリブロック共重合体が 4 種類（ACB、ACB’、AC’B、AC’B’）である。ま

た、BCA 型の 4 種類（BCA、B’CA、BC’A、B’C’A）、は ACB 型の 4 種類と同じ生成物であるが逆配列であり、合成法が異なるため合成を試みた。以上より合成できる三元トリブロック共重合体は 12 種類であるが、Table 4- 2.のように逆配列の 8 種類を加えると合成法は 20 種類となる。

Table 4- 2. a、b、b’、c および c’を用いた三元トリブロック共重合体の合成

ABC type		BAC type		ACB type	
ABC		BAC	← $B^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AC	ACB	← $AC^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-B
AB'C	(sequential block polymerization)	B'AC	← $B'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AC	ACB'	← $AC^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-B'
ABC'		BAC'	← $B^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AC'	AC'B	← $AC'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-B
AB'C'		B'AC'	← $B'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AC'	AC'B'	← $AC'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-B'
		CAB	← $C^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AB	BCA	← $BC^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-A
		CAB'	← $C^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AB'	B'CA	← $B'C^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-A
		C'AB	← $C'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AB	BC'A	← $BC'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-A
		C'AB'	← $C'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-AB'	B'C'A	← $B'C'^{\ominus}$ + $\overset{Ph}{\prec}_{COO}$-A

一方、a、b’、c’の 3 種類の反応性の異なるモノマーを用いて、特別に分子設計した結合反応を用いることで合成できる二元トリブロック共重合体は、AB’A、B’AB’、AC’A、C’AC’、B’C’B’、C’B’C’の 6 種類である。また、本合成法の汎用性を確かめるために、3 章までで用いた、ポリ（2 ビニルピリジン）（P2VP、B”）、ポリ（メタクリル酸 *tert*-ブチル）（P^{t}BMA、C”）、新たに、水溶性かつ温度応答性を示すポリメタクリル酸エステルである、poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate)（PME$_2$MA、C’”）とスチレン誘導体からなるテトラブロック共重合体（B’AB”C”、B”C’”AB’）の合成も行った。

4-2. 実験

4-2-1. 試薬および溶媒

これ以前の章に記載のないものについて以下に記す。

(a) 試薬

特に記述のない場合は市販品をそのまま用いた。

・LiBr

市販一級品を乳鉢を用いて粉砕し、200 °C の真空オーブンで一晩乾燥させたものを用いた。

・トリメチルシリルクロリド（TMS-Cl）

市販品を CaH_2 で一晩脱水後、蒸留して用いた。

・^{t}BuOK

市販品を脱気し THF で希釈し用いた。

・クミルカリウム（Cumyl-K）

クミルメチルエーテルとナトリウム-カリウム合金から定法にしたがって合成した。[30]

・ジフェニルメチルカリウム（Ph_2CHK）

ジフェニルメタンに対し約 2/3 等量のカリウムナフタレンを高真空下、常温で混合して四昼夜放置した後、THF 溶液に調整して使用した。正確な濃度は標準オクタノールを用いた比色滴定によって決定した。[31]

・2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate（ME_2MA）

ヘキサンを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、CaH_2と少量のメチレンブルー存在下より減圧蒸留し、真空ラインにてCaH_2存在下から蒸留し、続いて約 3 mol%のトリオクチルアルミニウム存在下から蒸留し、THF で希釈し用いた。

(b) 溶媒

特に記述のない場合は市販一級品をそのまま用いた。

・脱水 $CHCl_3$

市販一級品をCaH_2で一晩乾燥後、蒸留して用いた。

・脱水アセトニトリル

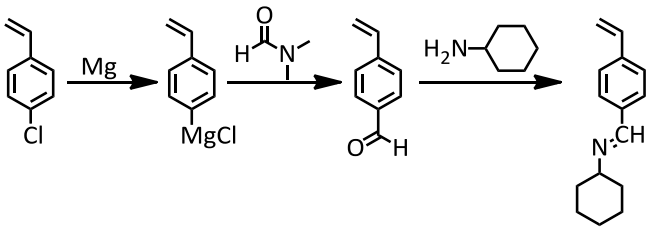
市販一級品をCaH_2で一晩乾燥後、蒸留して用いた。

・脱水アセトン

市販一級品を無水炭酸カリウムで一晩脱水後、蒸留して用いた。

4-2-2. *N*-[(4-ethenylphenyl)methylene]cyclohexamine（b）の合成

過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[16]



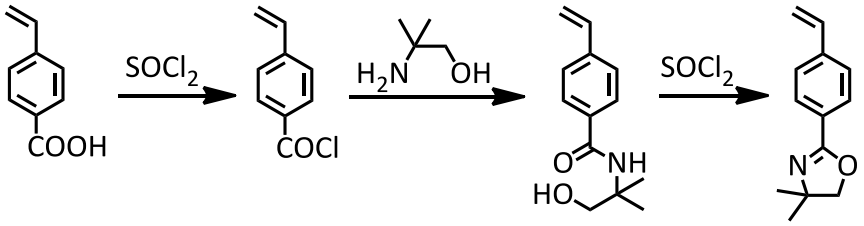
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.23 (s, 1H, C*H*=N), 7.70, 7.38 (dd, 4H, Aromatic), 6.73 (dd, 1H, C*H*=CH_2), 5.74, 5.25 (dd, 2H, CH=C*H*$_2$), 3.47-2.87 (m,

1H, =NC*H*), 2.33-1.00 (m, 10H, =NC(CH_2)$_5$)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ref. $CDCl_3$ (δ = 77.1)) δ = 24.6, 25.5, 34.2 (cyclohexyl *C*H_2), 69.6 (=N*C*H), 114.4 (CH=*C*H_2), 125.9 (Aromatic C3), 127.9 (Aromatic C2), 136.0 (Aromatic C4), 136.0 (*C*H=CH_2), 139.0 (Aromatic C1), 157.5 (*C*=N)

4-2-3. 2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline（b'）の合成

過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[20]

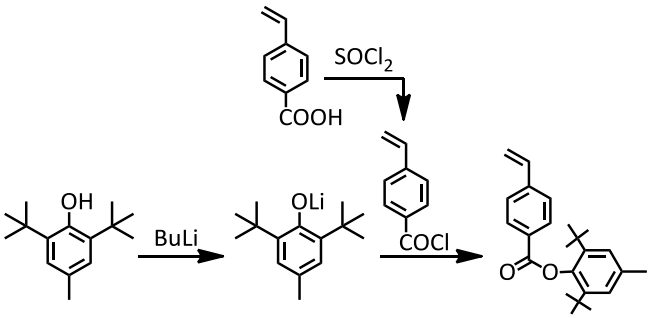


^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.00-7.33 (m, 4H, C_6H_4), 6.77 (2d, 1H, C*H*=CH_2), 5.80, 5.30 (2d, 2H, CH=CH_2), 4.03 (s, 2H, CH_2), 1.31 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ref. $CDCl_3$ (δ = 77.1)) δ = 28.5 (*C*H_3), 67.6 (*C*N), 79.1 (*C*H_2), 115.5 (C=*C*H_2), 126.0 (Aromatic C2), 127.3 (Aromatic C4), 128.1 (Aromatic C3), 136.1 (*C*H=CH_2), 140.2 (Aromatic C1), 161.8 (*C*=N)

4-2-4. 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl 4-vinylbenzoate（c）の合成

過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[23]



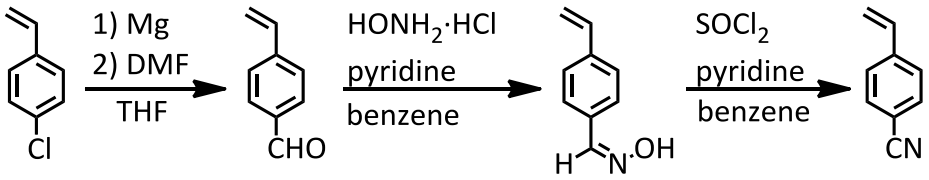
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.25-7.51 (m, 4H, Aromatic),

7.16 (s, 2H, Aromatic'), 6.82 (2d, 1H, C*H*=CH_2), 5.90, 5.43 (2d, 2H, C*H*=C*H*$_2$), 2.35 (s, 3H, Aromatic'-C*H*$_3$), 1.32 (s, 18H, C*H*$_3$)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ref. $CDCl_3$ (δ = 77.1)) δ = 21.6 (Aromatic'-*C*H_3), 31.7 (*C*H_3), 35.4 (*C*CH_3), 117.0 (*C*H_2=CH), 126.6, 127.1 (Aromatic C2, Aromatic' C7), 129.9 (Aromatic C4), 130.8 (Aromatic C3), 134.6 (Aromatic' C8), 136.0 (CH_2=*C*H), 142.3, 142.5 (Aromatic C1, Aromatic' C5), 146.0 (Aromatic' C6), 166.7 (*C*=O)

4-2-5. 4-cyanostyrene（c'）の合成

過去の報告に基づいて合成したものを用いた。[26]



^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.68-7.43 (m, 4H, Aromatic), 6.75 (2d, 1H, C*H*=CH_2), 5.87-5.45 (2d, 2H, CH=C*H*$_2$)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$, ref. $CDCl_3$ (δ = 77.1)) δ = 141.8 (Aromatic C1), 135.2 (*C*H=CH_2), 132.2 (Aromatic C3), 126.6 (Aromatic C2), 118.7 (*C*N), 117.6 (CH=*C*H_2), 110.9 (Aromatic C4)

4-2-6. 三元トリブロック共重合体の精密合成

4-2-6-1. ABC 型トリブロック共重合体の合成

以下、重合反応は高真空下（10^{-6} mmHg）、ブレークシール法を用いて行い、反応容器をあらかじめ 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム（ヘプタン溶液）またはカリウムナフタレン（THF 溶液）で洗浄したものを用いた。その他の反応は窒素気流下で行った。

(a) ABC トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0884 mmol (0.0570 M、ヘプタン溶液) に 0 °C で α-メチルスチレン 0.452 mmol (0.238M、THF 溶液) を加え、-78 °C で 15 分間重合後、^{t}BuOK 0.354 mmol (0.0373 M、THF 溶液、10%不純物含む) を加える。15 分後 a 3.95 mmol (0.929 M、THF 溶液) を加え-78 °C で 15 分重合した。続いて b 2.62 mmol (0.564 M、THF 溶液) を加え 1 時間重合し、c 1.52 mmol (0.253 M、THF 溶液) を加え-78 °C で 20 時間重合を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。その後、大量のメタノールに濃縮した反応溶液を滴下し、沈殿したポリマーを回収した。続いてベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.48 g 収率 96%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-6.3 (m, Aromatic and C*H*=N), 3.3-3.05 (s, =NC*H*-), 2.4-2.3 (m, CH_3), 2.2-0.9 (m, main chain and C(CH_3)$_3$)

(b) AB'C トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0998 mmol (0.0587 M、ヘプタン溶液) に 0 °C で α メチルスチレン 0.559 mmol (0.238M、THF 溶液) を加え、-78 °C で 30 分間重合後、^{t}BuOK 0.420 mmol (0.0373 M、THF 溶液、10%不純物含む) を加える。35 分後 a 4.92 mmol (0.929 M、THF 溶液) を加え-78 °C で 15 分重合した。続いて b' 2.99 mmol (0.511 M、THF 溶液) を加え 30 分重合し、c 1.52 mmol (0.253 M、THF 溶液) を加え-78 °C で 20 時間重合を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。大量のメタノールに濃縮した反応溶液を滴下し、沈殿したポリマーを回収した。続いてベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.58 g 収率 94%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-6.2 (m, Aromatic), 4.2-3.9

(s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-), 2.4-2.25 (m, CH_3), 2.2-0.1 (m, main chain, =N-C(CH_3)$_2$-CH_2- and C(CH_3)$_3$)

(c) ABC'トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0869 mmol（0.0108 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で a 11.7 mmol（1.08 M、THF 溶液）を加え、30 分重合した。その後 b 1.96 mmol（0.402 M、THF 溶液）を加え 60 分重合、さらに c' 4.04 mmol（0.826 M、THF 溶液）を加え 60 分重合した。重合をメタノールにて停止し、重合溶液を大量のメタノール中へ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。さらにベンゼンからの凍結乾燥によりポリマーを精製した。収量 1.88 g 収率 87%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-8.1 (m, C*H*=N), 7.6-6.3 (m, Aromatic), 3.3-3.1 (s, =NC*H*-), 2.3-0.6 (m, main chain and -(CH_2)$_5$-)

(d) AB'C'トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0286 mmol（0.0192 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で a 3.03 mmol（0.662 M、THF 溶液）を加え、20 分重合した。その後 b' 1.54 mmol（0.338 M、THF 溶液）を加え 30 分重合、さらに c' 2.66 mmol（0.554 M、THF 溶液）を加え 30 分重合した。重合をメタノールにて停止し、重合溶液を大量のメタノール中へ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。さらにベンゼンからの凍結乾燥によりポリマーを精製した。収量 0.72 g 収率 74%

^{1}H NMR (300 MHz, DMF-d_7, ref. DMF (δ = 8.01 ppm)) δ = 8.3-6.1 (m, Aromatic), 4.3-4.0 (s, -CH_2-), 2.5-0.90 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-6-2. BAC 型トリブロック共重合体の合成

(a) BAC トリブロック共重合体の合成

・α 末端 SiO 官能基化 AC（SiO-AC）の合成

SiOPLi 0.134 mmol（0.0940 M、ヘプタン溶液）を本管に回収後、ヘプタンを約 1 mL 側管に蒸留し、0 °C で TMEDA 0.456 mmol（0.701 M、ヘプタン溶液）を加えた。3 分後、スチレン 0.590 mmol（0.936 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を加え 0 °C で 30 分重合した。-78 °C で ^{t}BuOK 0.405 mmol（0.0373 M、THF 溶液、10%不純物を含む）を加え 15 分放置した後、a 10.6 mmol（0.933 M、THF 溶液）を加え 30 分重合した。次に、c 1.34 mmol（0.238 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 20 時間重合し、少量のメタノールで反応を停止した。濃縮した反応溶液を大量のメタノールへ滴下し、沈殿させポリマーを回収しベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.63 g 収率 100%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-6.3 (m, Aromatic), 2.4-2.3 (m, CH_3), 2.3-1.2 (m, main chain and Aromatic'-C(CH_3)$_3$), 0.85 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.0 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

・α 末端 SiO 基の脱保護

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

SiO-AC 1.30 g（M_n= 16 700 g/mol、SiO 基: 0.0778 mmol）

Bu_4NF 3.90 mL（1.0 M THF 溶液）

脱水 THF 10 mL

室温、窒素気流下 18 時間

メタノールに再沈殿後、ベンゼンからの凍結乾燥を行うことで精製した。収量 1.29 g 収率 101%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-6.3 (m, Aromatic), 2.4-2.3 (m, CH_3), 2.3-1.15 (m, main chain and C(CH_3)$_3$)

・α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AC の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-AC 1.25 g（M_n= 16 900 g/mol、OH 基: 0.071 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.560 g（3.78 mmol）

PPh_3 1.13 g（4.30 mmol）

DIAD 3.71 mL（3.71 mmol）

脱水 THF 10 mL

室温、窒素気流下 20 時間

メタノールへの再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.26 g 収率 98%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-6.3 (m, Aromatic), 6.2, 5.8 (d, 2H, C=CH_2), 2.4-2.3 (m, CH_3), 2.3-1.0 (m, main chain and C(CH_3)$_3$)

・BAC トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0520 mmol（0.0743 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE 0.0805 mmol（0.0575 M、THF 溶液）を加え、10 分反応させた。次に、b 1.32 mmol（0.403 M、THF 溶液）を -78 °C で加え、4 時間反応させた後、PA-AC 0.0185 mmol（M_n= 16 300 g/mol、0.00420 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-78 °C で 16 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え、反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量の水に注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の B を含むため、THF /メタ

ノールによる分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.28 g 収率 69%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-6.2 (m, Aromatic and C*H*=N), 3.3-3.1 (s, =NC*H*-), 2.4-2.3 (m, C*H*$_3$), 2.2-1.1 (m, main chain and C(C*H*$_3$)$_3$)

(b) B'AC トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.0482 mmol（0.0459 M、THF 溶液）に-78 °C で b' 1.22 mmol（0.343 M、THF 溶液）を加え、1 時間反応させた後、PA-AC 0.0171 mmol（M_n= 16 300 g/mol、0.00420 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-78 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量の水に注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の B'を含むため、分取用 SEC によって B'AC を単離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.12 g 収率 33%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-6.2 (m, Aromatic), 4.15-4.0 (s, -C(CH_3)$_2$-C*H*$_2$-O-), 2.5-2.3 (m, C*H*$_3$), 2.2-0.8 (m, main chain, =N-C(C*H*$_3$)$_2$-CH_2- and C(C*H*$_3$)$_3$)

(c) BAC'トリブロック共重合体の合成

・α 末端 SiO 官能基化 AC'ジブロック共重合体の合成（SiO-AC'の合成）

SiOPLi 0.105 mmol（0.0875 M、ヘプタン溶液）に 0 °C で TMEDA 0.389 mmol（0.555 M、ヘプタン溶液）を加え 2 分反応させた。a 9.89 mmol（3.19 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を加え 30 分重合した後、THF 9.15 mL を加えることで溶媒交換を行った。-78 °C ま

で重合温度を降温し、c’ 3.63 mmol（0.826 M、THF 溶液）を加え 60 分重合した後、メタノールにより停止した。重合溶液を大量のメタノールに注ぎ入れポリマーを沈殿、濾別後、ベンゼンからの凍結乾燥によりポリマーを精製した。収量 1.27 g 収率 84%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.7-6.3 (m, Aromatic), 2.3-1.2 (m, main chain), 0.90 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.00 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$)

・α 末端 SiO 基の脱保護

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

SiO-AC’ 1.25 g（SiO 基: 0.0817 mmol）

Bu_4NF 3.00 mmol（1.0 M、THF 溶液）

脱水 THF 15 mL

窒素気流下、室温、18 時間

ポリマーはメタノールへの再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.20 g 収率 96%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.0-6.3 (m, Aromatic), 2.4-1.0 (m, main chain)

・α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AC’の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-AC’ 1.00 g（OH 基: 0.0654 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.444 g（3.00 mmol）

PPh_3 0.789 g（3.00 mmol）

DIAD 0.550 mL（3.00 mmol）

脱水 THF 20 mL

窒素気流下、室温、20 時間

ポリマーはメタノールへの再沈殿を 3 回繰り返し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.85 g 収率 85%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.7-6.3 (m, Aromatic), 6.2 5.8 (d, 2H, C=CH_2), 2.4-0.9 (m, main chain)

・BAC'トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.0693 mmol（0.0433 M、THF 溶液）に-78 °C で b 2.21 mmol（0.402 M、THF 溶液）を加え 30 分重合した。B アニオンを約 64%分けとった後、PA-AC' 0.00719 mmol（M_n = 15 300 g/mol、THF 溶液）を加え、20 時間反応させた。メタノールにより反応を停止し、反応溶液を大量のメタノールへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。THF / メタノールによる再沈殿を数回繰り返すことで BAC'トリブロック共重合体を単離した。収量 0.08 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.4-8.1 (m, C*H*=N), δ = 7.7-6.3 (m, Aromatic), 3.3-3.1 (s, =NC*H*-), 2.2-0.9 (m, main chain, -(CH_2)$_5$-)

(d) B'AC'トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.104 mmol（0.0495 M、THF 溶液）に-78 °C で b' 2.46 mmol（0.338 M、THF 溶液）を加え 40 分重合した。B'アニオンを約 79%分けとった後、PA-AC' 0.0111 mmol（M_n = 17 400 g/mol、0.00330 M、THF 溶液）を加え、20 時間反応させた。メタノールにより

反応を停止後、反応溶液を大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。THF / メタノールによる再沈殿を数回繰り返すことで BAC トリブロック共重合体を単離した。収量 0.15 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, DMF-d_7, ref. DMF (δ = 8.01 ppm)) δ = 8.3-6.1 (m, Aromatic), 4.3-4.0 (s, -CH_2-), 2.5-0.95 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-6-3. CAB 型トリブロック共重合体の合成

(a) CAB'トリブロック共重合体の合成

・α 末端 SiO 官能基化 AB'（SiO-AB'）の合成

SiOPLi 0.118 mmol（0.0590 M、ヘプタン溶液）を本管に回収後、ヘプタンを約 1 mL 側管に蒸留し、0 °C で TMEDA 0.400 mmol（0.800 M、ヘプタン溶液）を加えた。3 分後、a 11.1 mmol（2.41 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を加え 0 °C で 30 分重合した。-78 °C で THF 10.6 mL を加えたのち、b' 2.71 mmol（0.343 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間重合し、少量のメタノールで反応を停止した。濃縮した反応溶液を大量のメタノールへ滴下して沈殿させ、ポリマーを回収しベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.43 g 収率 84%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.9-6.2 (m, Aromatic), 4.2-3.9 (s, -C(CH$_3$)$_2$-CH_2-O-), 2.3-0.9 (m, main chain and =N-C(CH_3)$_2$-CH$_2$-), 0.85 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.0 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

・α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-AB’ 1.30 g（M_n= 14 600 g/mol、SiO 基: 0.0889 mmol）

Bu_4NF 4.45 mL（1.0 M、THF 溶液）

脱水 THF 10 mL

室温、窒素気流下 18 時間

メタノールに再沈殿後、ベンゼンからの凍結乾燥を行うことで精製した。収量 1.22 g 収率 95%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.2 (m, Aromatic), 4.15-4.0 (s, -C(CH_3)$_2$-C*H*$_2$-O-), 2.25-0.85 (m, main chain and =N-C(C*H*$_3$)$_2$-CH_2-)

・α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AB’の合成）

HO-AB’ 1.15 g（M_n= 14 500 g/mol、OH 基: 0.0795 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.560 g（3.78 mmol）

PPh_3 1.03 g（3.92 mmol）

DIAD 3.98 mL（3.98 mmol）

脱水 THF 10 mL

室温、窒素気流下 20 時間

メタノールへの再沈殿を 1 回、ヘキサンへの再沈殿を 2 回行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.04 g 収率 90%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 6.2, 5.8 (d, 2H, C=C*H*$_2$), 4.15-3.95 (s, -C(CH_3)$_2$-C*H*$_2$-O-), 2.3-0.8 (m, main chain and =N-C(C*H*$_3$)$_2$-CH_2-)

・CAB'トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.0505 mmol（0.0459 M、THF 溶液）に-78 °C で c 0.670 mmol（0.253 M、THF 溶液）を加え、20 時間反応させた後、PA-AB' 0.0102 mmol（M_n= 13 700 g/mol、0.00283 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 48 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のメタノールに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の C を含むため、分取用 SEC によって CAB'トリブロック共重合体を単離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.11 g 収率 59%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-), 2.4-2.3 (m, CH_3), 2.2-0.8 (m, main chain, =N-C(CH_3)$_2$-CH_2- and C(CH_3)$_3$)

(b) C'AB'トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0808 mmol（0.0341 M、ヘプタン溶液）のヘプタンを分けとり、-78 °C で DPE 0.163 mmol（0.0861 M、THF 溶液）を加え 10 分反応させた。c' 2.72 mmol（0.554 M、THF 溶液）を加え 30 分重合した後、C アニオンを約 27%分けとった。PA-AB' 0.0169 mmol（M_n = 18 400 g/mol、0.00390 M、THF 溶液）を加え 22 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止した。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。分取用 SEC を用いて目的の CAB トリブロック共重合体を単離した。収量 0.12 g 収率 20%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.4-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-6-4. ACB 型トリブロック共重合体の合成

(a) ACB'トリブロック共重合体の合成

・α 末端 SiO 官能基化 B'（SiO-B'）の合成

^{s}BuLi 0.0917 mmol（0.0556 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.152 mmol（0.0716 M、THF 溶液）を加え 10 分間反応させる。b' 5.05 mmol（0.531 M、THF 溶液）を加え 1 時間重合を行ったのち少量のメタノールで反応を停止し、大量のヘキサンに濃縮した反応溶液を滴下し、沈殿したポリマーを回収した。続いてベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.83 g 収率 79%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.15-3.9 (s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-), 2.2-1.1 (m, main chain and =N-C(CH_3)$_2$-CH_2-), 0.91 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.01 (s, 6H ,Si(CH_3)$_2$)

以下に記す官能基変換反応は 2-2-4-1.に記した方法により合成した。以下では用いた試薬、条件、精製方法について示す。

・α 末端 SiO 基の脱保護

SiO-B' 0.83 g（M_n = 14 400 g/mol、SiO 基: 0.0576 mmol）

Bu_4NF 1.0 M THF 溶液 2.20 mL（2.20 mmol）

脱水 THF 10 mL

室温、窒素気流下 18 時間

ヘキサンに再沈殿後、メタノールで透析を計 72 時間行った。メタノールを減圧留去した後、ヘキサンに再沈殿し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.56 g 収率 67%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.15-3.9

(s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-), 2.2-1.1 (m, main chain and =N-C(CH_3)$_2$-CH_2-)

・α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-B'の合成）

HO-B' 0.56 g（M_n = 15 300 g/mol、OH 基:0.0366 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.120 g（0.811 mmol）

PPh_3 0.240 g（0.913 mmol）

DIAD 0.778 mL（0.778 mmol）

脱水 THF 5 mL

室温、窒素気流下 20 時間

ヘキサンに再沈殿を行い、回収したポリマーをメタノールに溶解させ上記と同様に透析を行った。ベンゼンからの凍結乾燥を数回繰り返し精製した。収量 0.30 g 収率 54%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 5.74 (s, 1H, C=CH_2) 4.15-3.9 (s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-), 2.2-1.1 (m, main chain and =N-C(CH_3)$_2$-CH_2-)

・ACB'トリブロック共重合体の合成

Cumyl-K 0.0574 mmol（0.0302 M、THF 溶液）に-78 °C で a 4.68 mmol（1.09 M、THF 溶液）を加え 20 分重合した後、c 1.21 mmol（0.238 M、THF 溶液）を加え、20 時間重合した。約 37%の AC アニオンを分け取とったのち、PA-B' 0.0765 mmol（M_n= 15 000 g/mol、0.00268 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量の水に注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の AC を含むため、THF / ヘキサンを用いて分別沈殿によりこれらのポリマーを分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.10 g 収率 42%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-6.3 (m, Aromatic), 4.2-3.9 (s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-), 2.4-2.3 (m, CH_3), 2.2-0.8 (m, main chain, =N-C(CH_3)$_2$-CH_2- and C(CH_3)$_3$)

(b) AC'B'トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0767 mmol（0.0529 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で a 7.17 mmol（0.973 M、THF 溶液）を加え、20 分重合した。DPE 0.235 mmol（0.101 M、THF 溶液）を加え 20 分反応させた後、c' 3.38 mmol（0.587 M、THF 溶液）を加え 75 分重合した。AC'アニオンを約 36%分けとった後、PA-B' 0.00965 mmol（M_n = 66 700 g/mol、0.00104 M、THF 溶液）を加え 24 時間反応させた。その後メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し、大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。分取用 SEC を用いて目的の ACB トリブロック共重合体を単離した。収率 0.12 g 収率 8%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.2 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.5-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-6-5. BCA 型トリブロック共重合体の合成

α 末端 PA 官能基化 A の合成は 2-2-5-1.と同様に行った。

(a) BCA トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.0986 mmol（0.0290 M、THF 溶液）に b 2.04 mmol（0.400M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 30 分反応させた。続いて c 1.38 mmol（0.238 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、20 時間反応させた後、18%を側管に分け取り、本管に PA-A 0.0258 mmol（M_n= 8 954 g/mol、0.00450 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 20 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量の水に注ぎ沈殿

させた。

条件を変え、同様の操作順で 2 回の実験を行った。以下に試薬、反応時間、反応温度を記す。いずれも結合反応前のリビングアニオンの分け取りは行っていない。

<条件 2>

Ph_2CHK 0.0597 mmol（0.0459 M、THF 溶液）

b 2.80 mmol（0.400 M、THF 溶液）

c 1.77 mmol（0.253 M、THF 溶液）

PA-A 0.0108 mmol（M_n= 8 954 g/mol、0.0450 M、THF 溶液）

結合反応: -40 °C、48 時間

<条件 3>

Ph_2CHK 0.0443 mmol（0.0554 M、THF 溶液）

b 1.86 mmol（0.400 M、THF 溶液）

c 1.19 mmol（0.253 M、THF 溶液）

PA-A 0.00900 mmol（M_n= 8 954 g/mol、0.0450 M、THF 溶液）

結合反応: -20 °C、48 時間

(b) B'CA トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.0563 mmol（0.0450 M、THF 溶液）に b' 1.29 mmol（0.343 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 1 時間 30 分反応させた。続いて c 0.962 mmol（0.238 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、20 時間反応させた後 PA-A 0.00990 mmol（M_n= 8 954 g/mol、0.00450 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-40 °C で 20 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量の水に注ぎ沈殿させた。条件を変え、同様の操作順で 2 回の実験を行った。以下に試薬、反応時間、反応温度を記す。

<条件 2>

Ph_2CHK 0.0776 mmol（0.0554 M、THF 溶液）

b' 2.30 mmol（0.511 M、THF 溶液）

c 1.14 mmol（0.253 M、THF 溶液）

PA-A 0.00990 mmol（M_n= 8 954 g/mol、0.0450 M、THF 溶液）

結合反応: -40 °C、48 時間

<条件 3>

Ph_2CHK 0.0499 mmol（0.0554 M、THF 溶液）

b' 2.23 mmol（0.343 M、THF 溶液）

c 1.19 mmol（0.253 M、THF 溶液）

PA-A 0.00968 mmol（M_n= 8 954 g/mol、0.0450 M、THF 溶液）

結合反応: 0 °C、30 分

(c) BC'A トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.111 mmol（0.0585 M、THF 溶液）に-78 °C で b 1.77 mmol（0.402 M、THF 溶液）を加え、30 分重合した。その後 c' 3.39 mmol（0.826 M、THF 溶液）を加え 1 時間重合した後、B'C'アニオンの約 48%を分けとった。PA-A 0.0315 mmol（M_n = 23 100 g/mol、0.00250 M、THF 溶液）を加え 20 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し大量のメタノールへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。分取用 SEC を用いて目的の BC'A トリブロック共重合体を単離した。収量 0.08 g 収率 8%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-8.1 (m, C*H*=N), δ = 7.6-6.3 (m, Aromatic), 3.3-3.1 (s, =NC*H*-), 2.3-0.8 (m, main chain, -(CH_2)$_5$-)

(d) B'C'A トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.0989 mmol（0.0290 M、THF 溶液）に-78 °C で b' 2.13 mmol（0.464 M、THF 溶液）を加え、30 分重合した。その後 c' 3.55 mmol（0.563 M、THF 溶液）を加え 1 時間重合した後、B'C'アニオンの約 61%を分けとった。PA-A 0.0133 mmol（M_n = 16 800 g/mol、0.00230 M、THF 溶液）を加え 20 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。分取用 SEC を用いて目的の B'C'A トリブロック共重合体を単離した。収量 0.04 g 収率 6%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.5-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-6-6. BnBr 基を結合点に用いた BCA 型トリブロック共重合体の合成

(a) ω 末端 SiO 官能基化 PS（A-SiO）の合成

^{s}BuLi 0.164 mmol（0.0802 M、ヘプタン溶液）に a 14.5 mmol（0.929 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 30 分間重合した。続いて DPE-TBDMSOM 0.294 mmol（0.0716 M、THF 溶液）を加え、30 分反応させ、少量のメタノールで反応を停止した。大量のメタノールへ反応溶液を滴下して沈殿させ、ポリマーを回収し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.49 g 収率 95%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.3 (m, Aromatic), 2.2-1.3 (m, main chain), 1.0-0.9 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.1-0.0 (s, 6H ,Si(CH_3)$_2$)

(b) ω 末端 BnBr 官能基化 A の合成

窒素置換した 300 mL 二口ナス型フラスコに A-SiO 1.49 g（M_n= 10 900 g/mol、SiO 基 0.136 mmol）、LiBr 1.18 g（13.6 mmol）を量り取り、脱水アセトニトリル 22.5 mL、脱水クロロホルム 30 mL に完全に溶解させた。ここにトリメチルシリルクロリド 1.72 mL(13.6 mmol）をシリンジで加え、攪拌しながら 40 °C で 46 時間反応させた。46 時間後に少量のメタノールを加えて反応を停止し、溶媒を減圧留去した。残渣を少量の THF に溶解させ、大量のメタノールへの再沈殿を行い、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。得られたポリマーについて ^{1}H NMR 測定を行ったところ、BnBr 基に起因するシグナル（4.45 ppm）に加えて約 27%の BnCl 基に起因するシグナル（4.53 ppm）も観察されたため、副生した BnCl 基を BnBr 基へと変換するために、以下の反応を行った。窒素置換した 200 mL 二口ナス型フラスコに、上で得られた BnBr 基と BnCl 基が混在したポリマー1.41 g、LiBr 1.71 g（19.7 mmol）を量り取り、脱水アセトン 30 mL と脱水 THF 30 mL に完全に溶解させ、攪拌しながら 1 時間 30 分穏やかに還流した。1 時間 30 分後室温まで放冷し、溶媒を減圧留去した後、少量の THF に溶解させ大量のメタノールに沈殿させた。もう 2 度 THF 溶液からメタノールへの再沈殿を行ったのちに、ベンゼンからの凍結乾燥を行い精製した。収量 1.15 g 収率 78%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.2-6.3 (m, Aromatic), 4.4-4.3 (s, 2H, Aromatic-CH_2-Br) 2.3-1.25 (m, main chain)

(c) BnBr 基を反応点とした BCA トリブロック共重合体の合成

4-2-6-5(a)と同様の手順で行った。試薬と反応温度および時間を記す。

Ph_2CHK 0.0388 mmol（0.0554 M、THF 溶液）

b 1.45 mmol（0.403 M、THF 溶液）

c 1.06 mmol（0.253 M、THF 溶液）

A-BnBr 0.0218 mmol（M_n= 10 000 g/mol、0.00642 M、THF 溶液）

結合反応: -78 °C、24 時間

反応溶液は濃縮し、大量の水とメタノールの混合溶媒に注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の BC を含むため、分取用 SEC によりこれらのポリマーを分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.30 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.3-6.2 (m, Aromatic and C*H*=N), 3.3-3.05 (s, =NC*H*-), 2.4-2.2 (m, CH_3), 2.2-0.7 (m, main chain and C(CH_3)$_3$)

(d) BnBr 基を反応点とした B'CA トリブロック共重合体の合成

4-2-6-5(b)と同様の手順で行った。試薬と反応温度および時間を記す。

Ph_2CHK 0.0554 mmol（0.0554 M、THF 溶液）

b' 2.50 mmol（0.511 M、THF 溶液）

c 1.69 mmol（0.253 M、THF 溶液）

A-BnBr 0.0221 mmol（M_n= 10 000 g/mol、0.00642 M、THF 溶液）

結合反応: -78 °C、24 時間

反応溶液は濃縮し、大量の水とメタノールの混合溶媒に注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の B'C を含むため、分取用 SEC によりこれらのポリマーを分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.64 g 収率 96%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.2-6.2 (m, Aromatic), 4.2-3.9

(s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-), 2.4-2.2 (m, CH_3), 2.2-0.5 (m, main chain, =N-C(CH_3)$_2$-CH_2- and C(CH_3)$_3$)

4-2-7. 二元トリブロック共重合体の精密合成

4-2-7-1. AB'A トリブロック共重合体の合成

末端 PA 官能基化 A ホモポリマー（PA-A）は 2-2-5-1.と同様の方法で合成した（M_n = 10 200 g/mol、M_w/M_n = 1.03）。^{s}BuLi 0.0882 mmol（0.0484 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で a 5.05 mmol (0.973 M、THF 溶液) を加え 20 分重合した。その後 b' 5.59 mmol (0.389 M、THF 溶液)を加え 50 分重合した後、AB'アニオンの約 13%を分けとった。PA-A 0.0207 mmol（M_n = 10 200 g/mol、0.00570 M、THF 溶液）を加え 22 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは AB'A トリブロック共重合体に加え、過剰に用いた AB'ジブロックコポリマーを含んでいた。そこで THF / エタノール / ヘキサンを用いた分別沈殿により目的物である AB'A トリブロック共重合体を単離した。収量 0.30 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.4-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-7-2. B'AB'トリブロック共重合体の合成

末端 PA 官能基化 AB'ジブロック共重合体 (PA-AB') は 4-2-6-3.(a)と同様の方法で合成した（M_n = 24 000 g/mol、M_w/M_n = 1.07）。Ph_2CHK 0.0604 mmol（0.0495 M、THF 溶液）に-78 °C で b' 2.56 mmol（0.571 M、THF 溶液）を加え 1 時間重合した後、B'アニオンの約 51%を分けとった。PA-AB' 0.00826 mmol（0.00230 M、THF 溶液）を加え 24 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し大量のヘキサンへ注ぎ入

れポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは B'AB'トリブロック共重合体に加え、過剰に用いた B'ホモポリマーを含んでいた。そこで THF / エタノール / ヘキサンを用いた分別沈殿により目的物である B'AB'トリブロック共重合体を単離した。収量 0.10 g 収率 36%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.5-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-7-3. AC'A トリブロック共重合体の合成

末端 PA 官能基化 A ホモポリマー（PA-A）は 2-2-5-1.と同様の方法で合成した（M_n = 10 200 g/mol、M_w/M_n = 1.03）。^{s}BuLi 0.0776 mmol（0.0366 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で a 4.79 mmol（0.973 M、THF 溶液）を加え 20 分重合した。DPE 0.177 mmol（0.0861 M、THF 溶液）を加え 20 分反応させた後、c' 3.29 mmol（0.563 M、THF 溶液）を加え 40 分重合、その後 AC'アニオンの約 36%を分けとった。PA-A 0.0203 mmol（0.00570 M、THF 溶液）を加え 24 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し大量のメタノールへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは AC'A トリブロック共重合体に加え、過剰に用いた AC'ジブロックコポリマーを含むため、分取用 SEC を用いて目的の AC'A トリブロック共重合体を単離した。収量 0.13 g 収率 12%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.7-6.3 (m, Aromatic), 2.4-1.2 (m, main chain)

4-2-7-4. C'AC'トリブロック共重合体の合成

末端 PA 官能基化 AC'ジブロック共重合体（PA-AC'）は 4-2-6-2.(c)と同様の方法で合成した（M_n = 29 300 g/mol、M_w/M_n = 1.04）。^{s}BuLi 0.133 mmol（0.0529 M、ヘプタン溶液）

のヘプタンを可能な限り取り除いたのち、-78 °C で DPE 0.327 mmol（0.101 M、THF 溶液）を加え 15 分反応させた。c' 4.03 mmol（0.587 M、THF 溶液）を加え 60 分重合した後、C'アニオンを約 42%分けとった。PA-AC' 0.0137 mmol（0.000991 M、THF 溶液）を加え 24 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を大量のメタノールへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは C'AC'トリブロック共重合体に加え、過剰に用いた C'ホモポリマーを含んでいた。そこでアセトン / メタノールを用いた分別沈殿により目的物である C'AC'トリブロック共重合体を単離した。収量 0.32 g 収率 41%

^{1}H NMR (300 MHz, DMF-d_7, ref. DMF (δ = 8.01 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 2.5-1.3 (m, main chain)

4-2-7-5. B'C'B'トリブロック共重合体の合成

・α 末端 SiO 官能基化 B の合成（SiO-B の合成）

^{s}BuLi 0.0789 mmol（0.0484 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.145 mmol（0.0450 M、THF 溶液）を加え、15 分反応させた。続いて ^{t}BuOK 0.202 mmol（0.0373 M、THF 溶液）を加え、対カチオンを Li^+から K^+へと交換した。15 分後、b 5.44 mmol（0.389 M、THF 溶液）を加え 40 分重合した後、MeOH により重合を停止した。重合溶液を濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ入れポリマーを沈殿させた。濾別後、ベンゼンからの凍結乾燥によりポリマーを精製した。収量 1.05 g 収率 96%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.3-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$), 0.85 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.00 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

官能基変換反応は 4-2-6-4.(a)と同様の方法で行った。(M_n = 21 400 g/mol、M_w/M_n = 1.02)

・B'C'B'トリブロック共重合体の合成

Ph_2CHK 0.143 mmol（0.0424 M、THF 溶液）に-78 °C で b' 2.37 mmol（0.464 M、THF 溶液）を加え、30 分重合した。その後 c' 4.23 mmol（0.563 M、THF 溶液）を加え 1 時間重合した後、B'C'アニオンの約 25%を分けとった。PA-B' 0.0196 mmol（0.00250 M、THF 溶液）を加え 24 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは B'C'B'トリブロック共重合体に加え、過剰に用いた B'C'ジブロックコポリマーを含むため、分取用 SEC を用いて目的の B'C'B'トリブロック共重合体を単離した。収率 0.12 g 収率 14%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.4-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-7-6. C'B'C'トリブロック共重合体の合成

・α 末端 SiO 官能基化 B'C'ジブロック共重合体の合成（SiO-B'C'の合成）

^{s}BuLi 0.122 mmol（0.0940 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE-TBDMSOM 0.329 mmol（0.135 M、THF 溶液）を加え 10 分反応させた。その後 ^{t}BuOK 0.320 mmol（0.0529 M、THF 溶液）を加え、対カチオンを Li^+から K^+へと交換した。20 分後、b' 2.44 mmol（0.571 M、THF 溶液）を加え 60 分重合、その後 c' 3.61 mmol（0.587 M、THF 溶液）を加え 90 分重合した。メタノールにて重合を停止し、重合溶液を濃縮し大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒:酢酸エチル 100%からアセトン 100%への極性転換）、さらにベンゼンからの凍結乾燥にてポリマーを精製した。収量 0.84 g 収率 88%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.4-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$), 0.85 (s, 9H, C(CH_3)$_3$), 0.00 (s, 6H, Si(CH_3)$_2$)

・α 末端 SiO 基の脱保護（HO-B'C'の合成）

SiO-B'C' 0.84 g（M_n = 9 990 g/mol、SiO 基: 0.0841 mmol）

Bu_4NF 2.10 mmol（1.0 M、THF 溶液）

脱水 THF 4 mL

窒素気流下、室温、17 時間

シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒:酢酸エチル 100%からアセトン 100%への極性転換）、さらにベンゼンからの凍結乾燥にてポリマーを精製した。収量 0.76 g 収率 89%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.4-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

・α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-B'C'の合成）

HO-B'C' 0.76 g（M_n = 9 990 g/mol、OH 基: 0.0761 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.230 g（1.52 mmol）

PPh_3 0.400 g（1.52 mmol）

DIAD 0.300 mL（1.52 mmol）

脱水 THF 6 mL

窒素気流下、室温、39 時間

シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒:酢酸エチル 100%からアセトン 100%へ

の極性転換)、さらにベンゼンからの凍結乾燥にてポリマーを精製した。収量 0.50 g 収率 66%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.4-6.3 (m, Aromatic), 6.2, 5.8 (d, 2H, C=CH_2), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.3-1.1 (m, main chain)

・C'B'C'トリブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0518 mmol（0.0192 M、ヘプタン溶液）のヘプタンを分けとり、-78 °C で DPE 0.247 mmol（0.101 M、THF 溶液）を加え 10 分反応させた。c' 1.27 mmol（0.305 M、THF 溶液）を加え 30 分重合した後、C'アニオンを約 26%分けとった。PA-B'C' 0.0142 mmol（M_n = 9 990 g/mol、0.00290 M、THF 溶液）を加え 22 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、反応溶液を濃縮し大量のヘキサンへ注ぎ入れポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは C'B'C'トリブロック共重合体に加え、過剰に用いた C'ホモポリマーを含むため、分取用 SEC を用いて目的の C'B'C'トリブロック共重合体を単離した。収量 0.030 g 収率 10%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.8-6.3 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -CH_2-), 2.4-1.1 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-2-8.テトラブロック共重合体の合成

4-2-8-1. P(2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline)-*b*-PS-*b*-P2VP-*b*-P^{t}BMA (B'AB"C"")テトラブロック共重合体の合成

・α 末端 SiO 官能基化 AB"C""（SiO-AB"C""）の合成

SiOPLi 0.115 mmol（0.115 M、ヘプタン溶液）に 0 °C で TMEDA 0.389 mmol（0.555

M、ヘプタン溶液）を加えた。3 分後、a 11.0 mmol（3.19 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）を加え 0 °C で 30 分重合した。続いて DPE 0.152 mmol、LiCl 0.352 mmol（0.0923 M、0.214 M、THF 混合溶液）と THF 8.20 mL を加え、-78 °C に降温し、15 分反応後、2VP（b”）8.51 mmol（1.03 M、THF 溶液）を加え 30 分重合した。次に、*t*BMA（c”’）7.91 mmol（1.18 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間重合し、少量のメタノールで反応を停止した。濃縮した反応溶液を大量の水 / メタノール混合溶媒へ滴下し、沈殿させポリマーを回収しもう一度水 / メタノール混合溶媒への再沈殿を行ったのち、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 2.83 g 収率 88%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.5-8.1 (m, -C*H*=N-), 7.2-6.2 (m, Aromatic), 2.5-1.0 (m, main chain and -O-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.90 (s, 9H,Si(CH$_3$)$_2$-C(C*H*$_3$)$_3$), -0.05 (s, 6H, Si(C*H*$_3$)$_2$)

・α 末端 SiO 基の脱保護

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

脱水 THF 15 mL

Bu_4NF 1.73 mL（1.0 M THF 溶液）

室温、窒素気流下 18 時間

水 / メタノールに再沈殿後、ベンゼンからの凍結乾燥を行うことで精製した。収量 1.47 g 収率 99%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.5-8.1 (m, -C*H*=N-), 7.3-6.2 (m, Aromatic), 2.6-0.90 (m, main chain and -O-C(C*H*$_3$)$_3$)

・α 末端 OH 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AB”C’”の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-AB”C’” 1.30 g（OH 基: 0.0470 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.208 g（1.41 mmol）

PPh_3 0.370 g（1.40 mmol）

DIAD 0.257 mL（1.41 mmol）

脱水 THF 15 mL

室温、窒素気流下 18 時間

メタノールへの再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.00 g 収率 76%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.5-8.1 (m, -C*H*=N-), 7.4-6.2 (m, Aromatic), 5.8 (s, C=*CH*$_2$), 2.5-0.90 (m, main chain and -O-C(C*H*$_3$)$_3$)

・B’AB”C’”テトラブロック共重合体の合成

B’アニオンは 4-2-6-2.(c)と同様に重合した。使用した試薬を以下に記す。

Ph_2CHK 0.108 mmol（0.0585 M、THF 溶液）

b’ 2.88 mmol（0.581 M、THF 溶液）

約 59%を分け取り、PA-AB”C’” 0.0112 mmol（M_n= 29 800 g/mol、0.00240 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、-78 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは目的のトリブロック共重合体の他に小過剰用いた未反応の B’を含むため、分取用 SEC によって B’AB”C’”を単離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.17 g 収率 43%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.5-8.1 (m, -C*H*=N-), 7.8-6.2 (m, Aromatic), 4.1-4.0 (s, -C(CH_3)$_2$), 2.4-0.90 (m, main chain and -O-C(CH_3)$_3$)

4-2-8-2. P2VP-*b*-PME$_2$MA-*b*-PS-*b*-P(2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline) (B"C"AB') テトラブロック共重合体の合成

α末端PA官能基化AB'の合成は4-2-6-3.(a)と同様に行った。^{s}BuLi 0.120 mmol（0.109 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE 0.152 mmol、LiCl 0.352 mmol（0.0923 M、0.214 M、THF 混合溶液）を-78 °C で加え、15 分反応させた。次に 2VP（b"）12.0 mmol（1.03 M、THF 溶液）を-78 °C で加え 30 分反応させた。続いて活性末端アニオンを ^{t}BMA 0.700 mmol（0.207 M、THF 溶液）を-78 °C で加え 45 分反応させることでキャップした後、ME$_2$MA（c"'）4.18 mmol（0.647 M、THF 溶液）を-78 °C で加え、60 分反応させた。重合溶液を約 5%程度、重合装置の側管に分けとり、-78 °C で PA-AB' 0.00771 mmol（M_n= 24 800 g/mol、0.00230 M、THF 溶液）を加えた。-40 °C で 40 時間反応させた後、少量のメタノールで反応を停止した。重合溶液を濃縮し、ベンゼンに溶解させ、ハイフロスーパーセルでセライトカラムを行ったのち、凍結乾燥し、ポリマーを回収した。分取用 SEC により目的の B"C"AB'テトラブロック共重合体を単離した。ヘキサンへの再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥により、ポリマーを精製した。収量 0.16 g 収率 49%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref. $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.5-8.1 (m, -C*H*=N-), 7.8-6.2 (m, Aromatic), 4.2-4.0 (s, -C(CH_3)$_2$-CH_2-O-, -O-CH_2-CH_2-O-), 3.8-3.5 (m, -O-CH_2-CH_2-O-), 3.4 (s, CH_3-O-), 2.5-0.80 (m, main chain and C(CH_3)$_2$)

4-3. 結果と考察

4-3-1. モノマーおよび活性末端アニオンの反応性

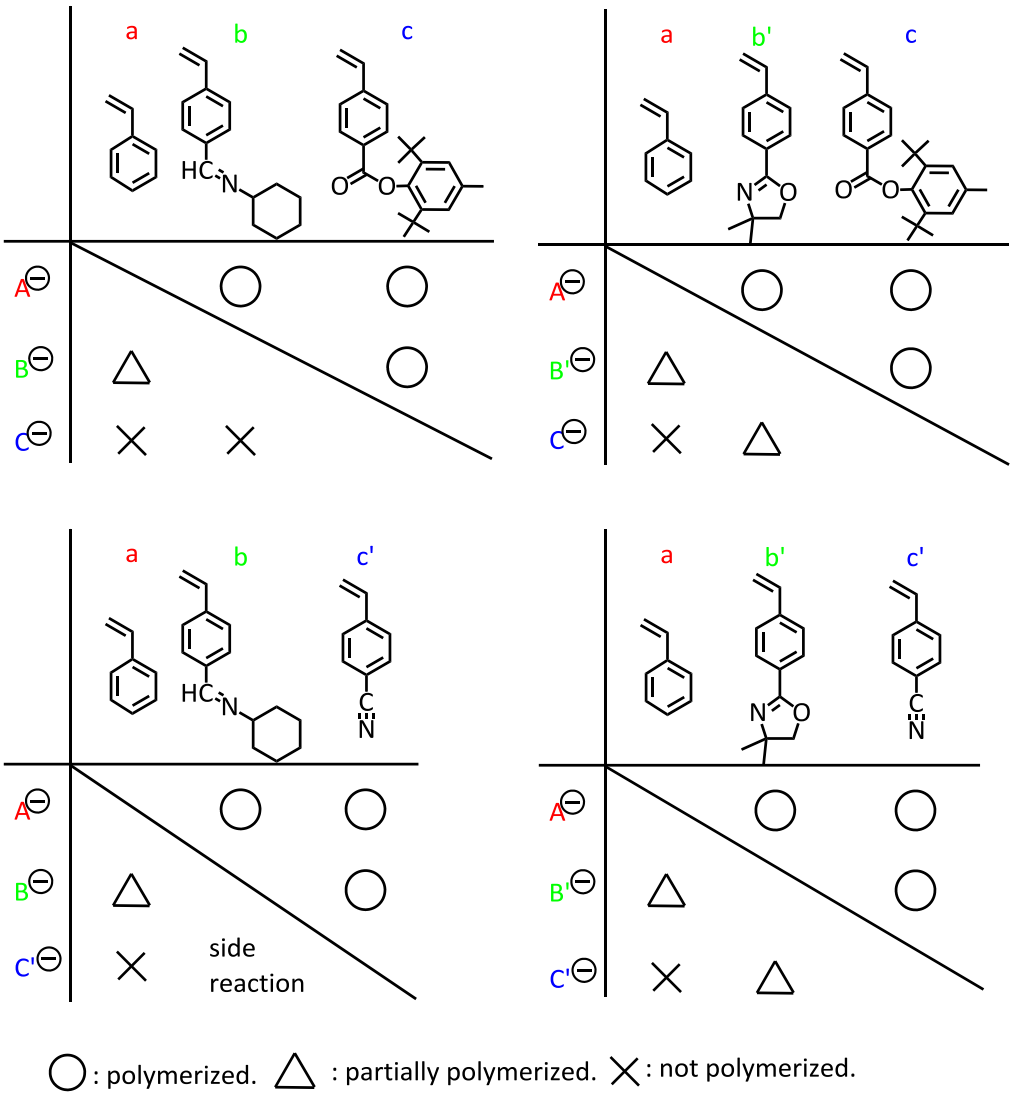
本研究で用いたパラ位に電子求引性基を有する 4 種類のスチレン誘導体とスチレンの反応性の序列は、ブロック共重合の結果から本研究室により報告されている。[23,29] 残念なことに、c と b および b'とのブロック共重合は報告されておらず、両者の反応性の関係は明らかではないため、ブロック共重合を行いそれらの関係を調べた。

C アニオンに b および b'を加えた際、いずれも系の色（暗赤色）に変化は見られなかった。前者の組み合わせについては、重合後に溶液をヘキサンに加えても沈殿は得られず、メタノールに加えることで白色固体を得た。SEC と ^{1}H NMR 測定から C の単独重合体であることが分かったことより、C アニオンは b を全く重合できないことが明らかとなった。後者についてはヘキサンに加えることで白色固体 1 を得た。さらに、ろ液を濃縮しメタノールに加えることで白色固体 2 を得た。それぞれ SEC と ^{1}H NMR を測定すると、1 は CB'ジブロック共重合体、2 は C の単独重合体であることが分かった。それぞれの収量から開始効率は約 25%と見積もられる。C アニオンから b の重合は開始できないのに対し、b'の重合は定量的でないが進行することから、C アニオンに対するモノマーの反応性は b < b'であり、反応性に違いがみられることが明らかとなった。

B および B'アニオンに c を添加するといずれも系の色が暗赤色へと変化した。重合後に溶液をメタノール / 水混合溶媒に加えるとポリマーが沈殿し、SEC、および ^{1}H NMR 測定を行うといずれも単峰性で、構造の明確な AB および AB'ジブロック共重合体が得られたことが明らかとなった。これらの結果より B アニオンと B'アニオンの c に対する求核性は同程度であることがわかる。先ほどの結果と合わせると、モノマーの反応性は b < b' < c であり、活性末端アニオンの求核性は B アニオン> B'アニオン> C アニオンと結論付けられる。b と b'に若干の反応性の差はみられるが、ブロック共重合体を合成する上ではほぼ同じ反応性を有すると見なすことができる。従って、本研究で用いるモノマーと活性末端アニオン

の反応性は Table 4- 3.の 4 つの表にまとめられる。

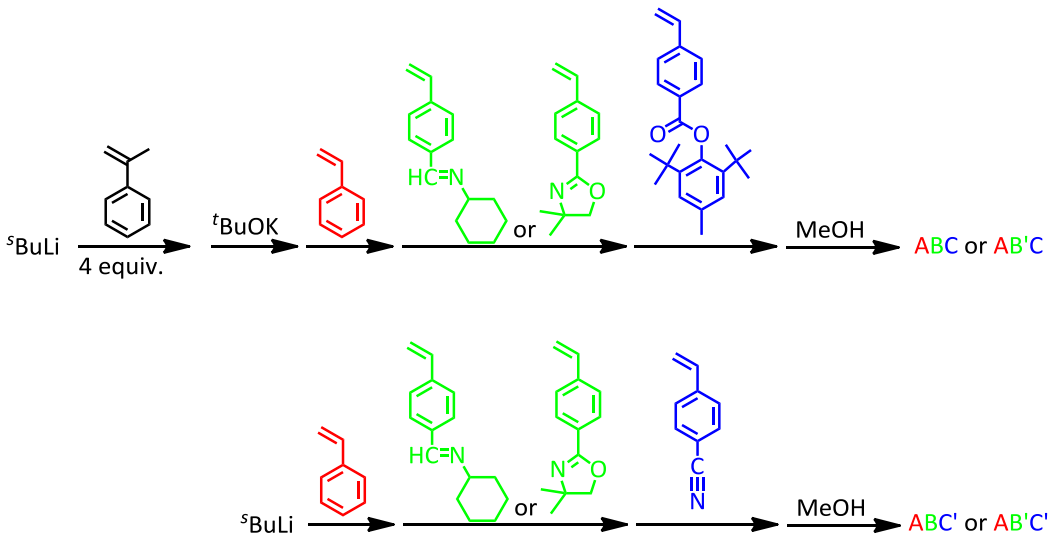
Table 4- 3. スチレンおよびスチレン誘導体と活性末端アニオンの関係



4-3-2. ABC 型トリブロック共重合体の合成

Table 4- 3.に示したモノマーと活性末端アニオンの反応性から、sequential polymerization 法により合成が可能なトリブロック共重合体は、ABC、AB'C、ABC'、AB'C' の 4 種類である。パラ位に芳香族エステルが置換されたスチレン誘導体である c の重合は開始剤の対イオンの影響が顕著であり、Li^+の場合は分子量分布が広くなり、副反応が起き

ていることが示唆されるが、K^+を対カチオンに有する開始剤からはリビング重合が進行し、狭い分子量分布を与える。そこで、^{s}BuLi を数量体の α メチルスチレンでキャップし、4 倍過剰の ^{t}BuOK を加えカチオン交換を行った後に a、b（または b'）、c を順に添加し-78 °C、THF 中で重合を行った（Scheme 4- 1.）。ABC'と AB'C'トリブロック共重合体は ^{s}BuLi に a、b（または b'）、c'を順に添加し、THF 中、-78 °C で重合した（Scheme 4- 1.）。得られたポリマーの SEC 曲線は面積比で無視できる程度（~1%）のスチレンホモポリマーが確認されたが、いずれも分子量分布の極めて狭い、計算通りの分子量を有していた。^{1}H NMR 測定により求めた組成比もよく一致していたことから、sequential polymerization により構造の明確な ABC 型トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった。これらのスチレン誘導体を用いた構造の明確な ABC トリブロック共重合体の合成例はなく、今回が初めての例である。そして一連の sequential polymerization がすべて定量的に進行したことから、Table 4- 3.に示したモノマーおよび活性末端アニオンの反応性の序列は正しいことが示された。



Scheme 4- 1. ABC 型トリブロック共重合体の合成

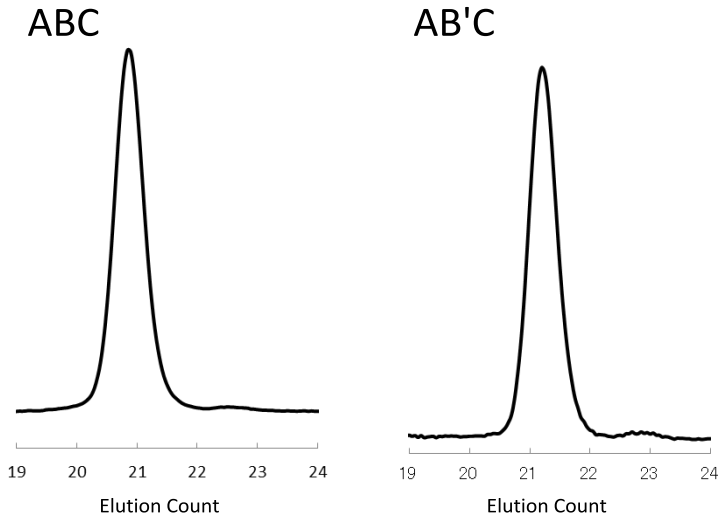


Figure 4- 3. ABC、AB'C トリブロック共重合体の SEC チャート

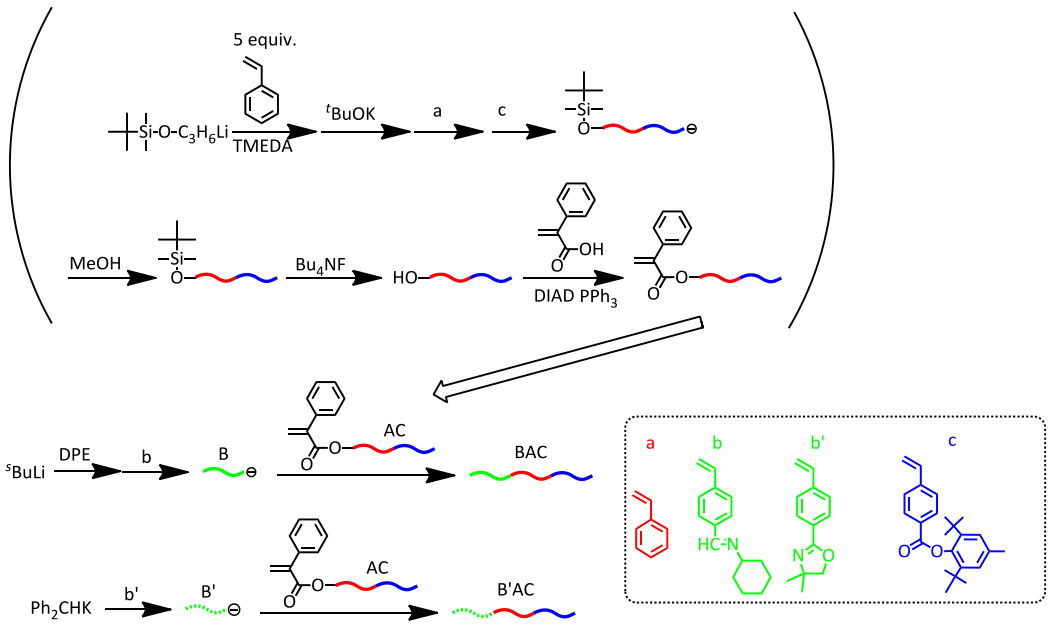
Table 4- 4. sequential polymerization 法で合成した ABC 型トリブロック共重合体

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A/ B or B'/ C or C')(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
ABC	29.0	24.7	1.04	27/37/36	27/35/38
AB'C	29.1	26.3	1.02	31/37/32	30/36/34
ABC'	24.9	25.7	1.07	56/19/25	56/19/25
AB'C'	33.8	33.3	1.05	32/32/36	36/28/36

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

4-3-3. BAC 型トリブロック共重合体の合成

BAC 型トリブロック共重合体は BAC、B'AC、BAC'、B'AC'の 4 種類である。BAC トリブロック共重合体は Scheme 4- 2.に示したとおり、B アニオンと α 末端 PA 官能基化 AC の結合反応により合成できると考えられる。B アニオンは P2VP アニオンと同程度の反応性を有しているため 2 章で示した、-78 °C での結合反応を検討した。



Scheme 4- 2. BAC、B'AC トリブロック共重合体の合成

A セグメント、すなわちポリスチレンの α 末端は、従来は SiOPLi を開始剤に用いて官能基化しているが、その場合はリビングポリスチレンの対カチオンが Li^+となる。エステルモノマーc の重合は上述したように対カチオンの影響が顕著であり、Li^+の場合は問題があるが、K^+の場合はリビング重合が進行する。従って、c は対カチオン K^+で重合を行う必要があるため、SiOPLi を開始剤として、スチレンオリゴマーを合成した後、^{t}BuOK を加えて対カチオンを Li^+から K^+へ交換し、続いて a の重合、c の重合を行った。得られたポリマーの分子量、組成比は計算値とよく一致し、分子量分布も狭いことから、目的の α 末端 SiO 官能基化 AC ジブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった。官能基変換は 2 章と同様に行い、^{1}H NMR 測定により反応の進行を確認し、SEC 曲線に変化がないことから、副反応は起きていないことを確かめた。結合反応は PA 基に対して 2.8 倍過剰の B アニオンを用いて-78 °C で 16 時間行った。重合後の SEC を測定した結果、二峰性となっており、各々が目的のトリブロック共重合体と過剰に用いた B ホモポリマーと推測される（Figure 4- 4.）。前駆体の AC ジブロックポリマーのピークの位置はトリブロック共重合体

のピークに重なるため、直接存在を確かめることはできないが、面積比から結合率を計算した結果、定量的に結合反応が進行したことが分かった。過剰の B ホモポリマーを分別沈殿により取り除いた。得られたポリマーの分子量や組成比は計算値と比較的よく一致していることから目的の BAC トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 5.）。本合成法により sequential polymerization 法のみでは合成困難であった BAC トリブロック共重合体が初めて合成され、B アニオンが P2VP アニオンと同条件（-78 °C、20 時間）下で PA 基と結合反応が可能であることが確認された。

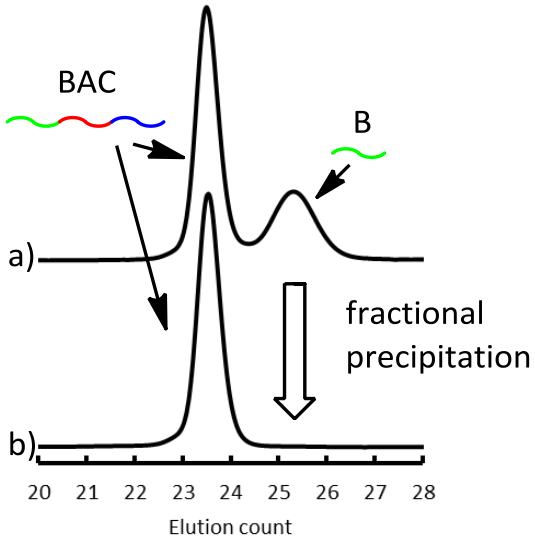
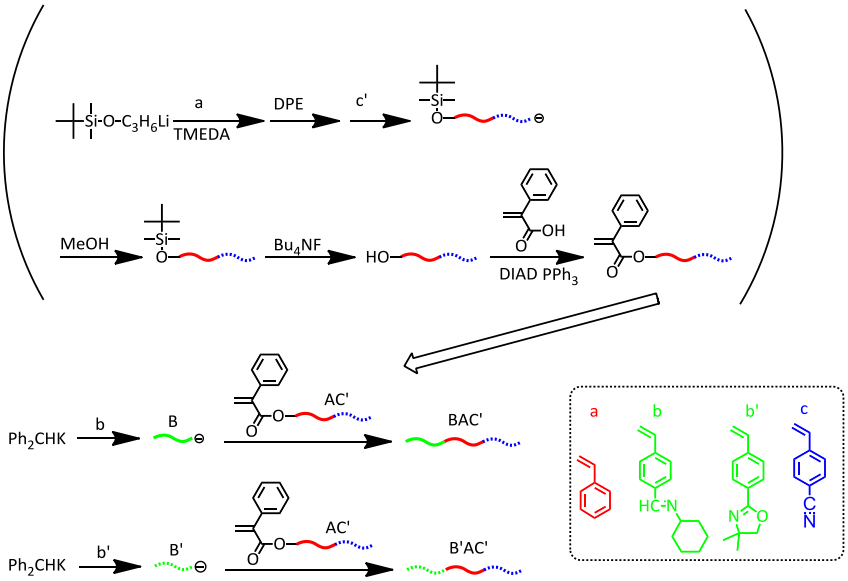


Figure 4- 4. BAC トリブロック共重合体の SEC チャート a)反応混合物 b) 分別沈殿後

B'AC トリブロック共重合体は B'アニオンと α 末端 PA 官能基化 AC ジブロック共重合体の結合反応により合成できると考えられる（Scheme 4- 2.）。B'アニオンは P2VP アニオンと同程度の反応性を有していると推定されるため、2 章で示した-78 °C での結合反応を検討した。結合反応では B'アニオンは PA 基に対して 2.8 倍過剰用い、-78 °C で 24 時間反応させた。反応停止後の SEC 曲線は二峰性となっており、高分子量側からそれぞれ、目的のト

リブロック共重合体と過剰に用いた B'ホモポリマーと推測される。前駆体の AC ジブロックポリマーのピークはトリブロック共重合体のピークに重なるため、面積比から結合率を計算し、定量的に結合反応が進行したと判断した。分別沈殿および分取用 SEC を用いて過剰に用いた B'ホモポリマーの分離を行った。得られたポリマーの分子量、組成比は計算値と一致していることから、目的とする構造の明確な B'AC トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 5.）。モノマーの反応性から、B'アニオンは B アニオンよりも若干反応性が低いとされるが、B アニオン、P2VP アニオンと同条件で PA 基との結合反応が可能であったことから、その差は PA 基との結合反応においては無視できる程度であることも明らかとなった。



Scheme 4- 3. BAC'、B'AC'トリブロック共重合体の合成

BAC'および B'AC'トリブロック共重合体は共通の前駆体である α 末端 PA 官能基化 AC'ジブロック共重合体と B または B'アニオンとの結合反応で合成が可能である（Scheme 4-3.）。α 末端 PA 官能基化 AC'ジブロック共重合体も SiOPLi から a、c'を順に重合し、重合後に α 末端の SiO 基を Bu_4NF により脱保護し、α フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反

応により PA 基へと変換することで合成した。結合反応は、反応点である PA 基に対して 3.6 倍過剰の B アニオンまたは 2.0 倍過剰の B'アニオンを用い、THF 中、-78 °C で 20 時間行った。B および B'アニオンは開始剤に Ph_2CHK を用い、b および b'を THF 中、-78 °C で重合して調製した。結合反応後に得られたポリマーの SEC 曲線の面積比よりいずれも結合反応が定量的に進行したと判断した。分取用 SEC または分別沈殿法により単離したポリマーの SEC-LS 測定で得られた分子量は設計分子量と良く一致し、分子量分布は狭く、^{1}H NMR 測定より求めた各セグメントの組成比は計算値と良い一致を示したことより、目的物である BAC'および B'AC'トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 5.）。ここで合成を計画した組み合わせでは、いずれも PA 基とリビングポリマーは定量的に反応して、目的のトリブロック共重合体を得た。このように sequential polymerization では決して合成できないトリブロック共重合体が合成できたことより、前章までで展開した方法論が極めて効果的であることが証明された。

Table 4- 5. BAC 型トリブロック共重合体の解析結果

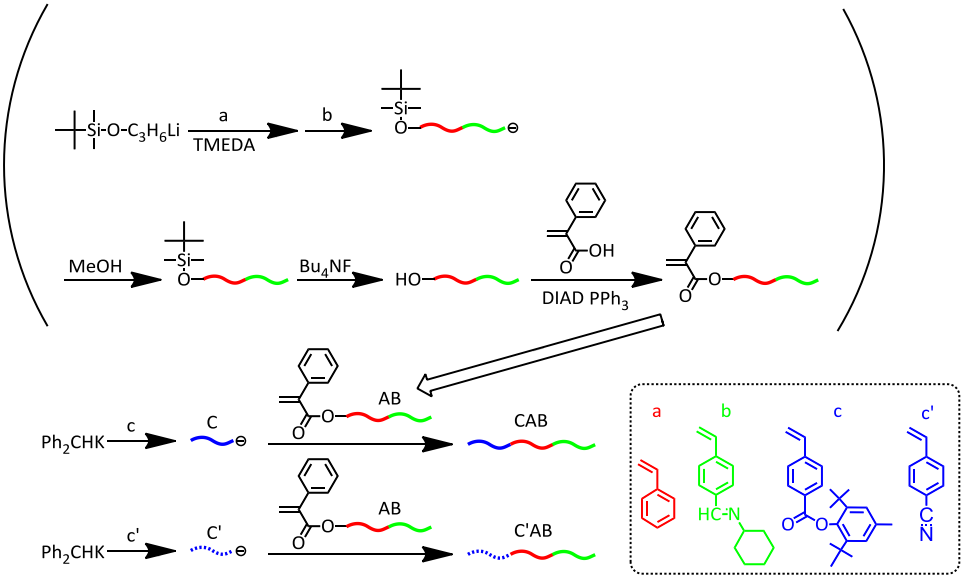
type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A/ B or B'/ C or C')(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
BAC	21.9	24.3	1.05	50/26/24	52/23/25
B'AC	21.5	20.0	1.02	56/18/26	57/16/27
BAC'	22.3	22.8	1.07	45/31/24	43/30/27
B'AC'	19.8	21.1	1.07	48/24/28	49/23/28

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

4-3-4. CAB 型トリブロック共重合体の合成

CAB 型トリブロック共重合体は、4-3-3.で議論した BAC 型トリブロック共重合体と構造は同じであるが、逆配列であり、CAB、CAB'、C'AB、C'AB'の 4 種類も上記の 4 種類とは異なる合成法が考えられる。Scheme 4- 4.に示したとおり、CAB および C'AB トリブロッ

ク共重合体は C アニオンまたは C'アニオンと α 末端 PA 官能基化 AB の結合反応で合成可能であると考えられる。



Scheme 4- 4. CAB、C'AB トリブロック共重合体の合成

ここで α 末端 PA 官能基化 AB ジブロック共重合体を合成するためには、AB ジブロック共重合体の α 末端に官能基を導入する必要がある。SiOPLi を用いて a、b を順次重合することで α 末端に官能基を導入可能であるが、PA 基を導入するためには SiO 基の Bu_4NF または酸性条件下での脱保護が必要である。B の側鎖のイミノ基は温和な条件下でも容易に脱保護することが分かっているため、Bu_4NF に対する安定性を調べてみた [32]。実際に用いる際は、ポリマーの末端の SiO 基に対して Bu_4NF を 100 倍過剰程度用いるため、B セグメントを含むポリマーの末端基に対して 100 倍過剰の Bu_4NF を用いて THF 中、室温、窒素気流下、終夜で反応を行った。得られたポリマーを精製後、^1H NMR を測定した結果、8.47 ppm の-C*H*=N-のピークに加え、10.1 ppm 付近に C*H*O のピークが明確に観察されたことより、上記の条件で B のイミノ基は、約 29%脱保護されることが明らかとなった。SiO の脱保護は酸性条件下でも可能であるが、酸性条件下ではイミノ基は不安定で脱保護される

ことがわかっている。以上の結果よりα末端 PA 官能基化 AB ジブロック共重合体の合成は極めて困難であり、CAB および C'AB トリブロック共重合体の合成はこの Scheme 4- 4.では合成が困難であると考えた。ただし、CAB および C'AB トリブロック共重合体の合成を考えた場合、逆の連鎖順であり、実質同じ構造を有する BAC および B'AC トリブロック共重合体は 4-3-3.ですでに述べたとおり、異なった経路で合成設計でききたことより大きな問題にはならない。

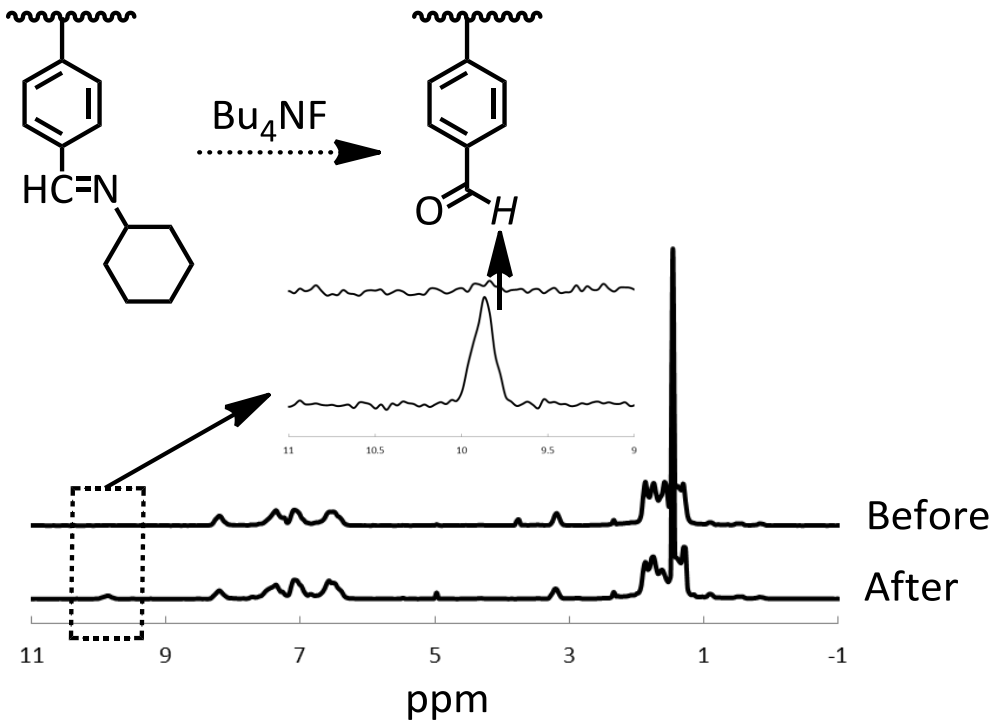
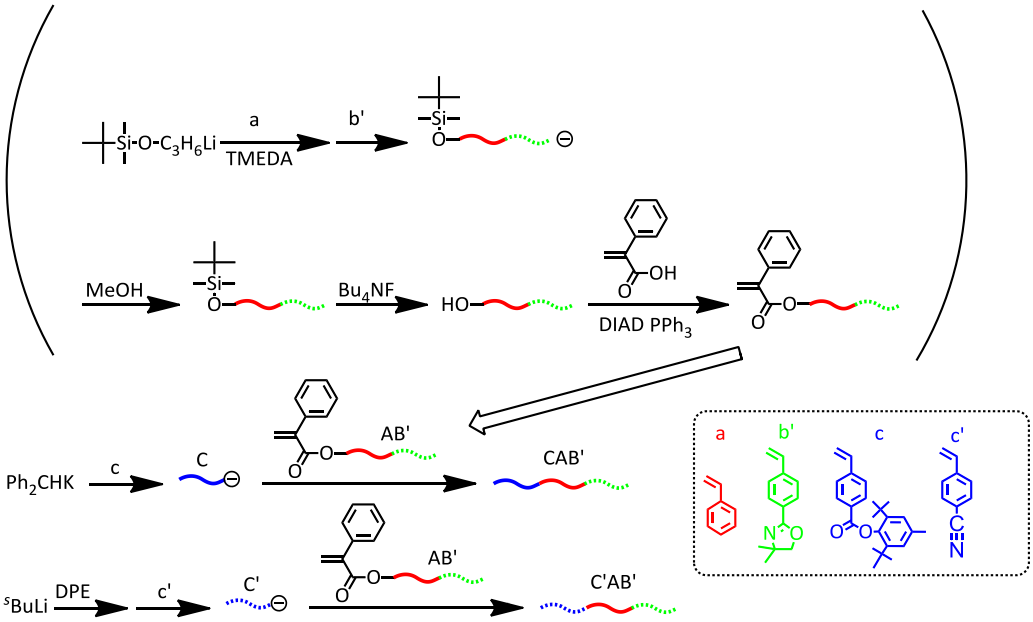


Figure 4- 5.　Bn_4NF 処理前後の ^1H NMR チャート（in $CDCl_3$）

一方、CAB'および C'AB'トリブロック共重合体は Scheme 4- 5.に示したとおり、C または C'アニオンとα末端 PA 官能基化 AB'の結合反応で合成可能であると考えられる。



Scheme 4- 5. CAB’、C’AB’トリブロック共重合体の合成

α 末端 PA 官能基化 AB’ジブロック共重合体はまず、前駆体である α 末端 SiO 官能基化 AB’ジブロック共重合体を開始剤として SiOPLi を用い、a、b’を順に添加し重合して合成した。続く SiO 基の Bu_4NF による脱保護、PA 基へのエステル化反応は副反応なく定量的に進行したことが ^1H NMR と SEC 測定から確認された。上記の α 末端 PA 官能基化 AB ジブロック共重合体の合成はイミノ基の安定性から困難であるのに対し、B セグメントに含まれるオキサゾリン部位は Bu_4NF に対して安定であることが分かった。結合反応は C アニオンが PMMA アニオンと同程度の反応性を有することを考慮し、-40 °C で行った。C アニオン（設計分子量 4 820 g/mol）は PA 基に対して 4.9 倍過剰、対カチオンを K^+とし、48 時間反応を行った。得られたポリマーの SEC 曲線の面積比より結合反応が定量的に進行したことを確認した。分取用 SEC により単離したポリマーは計算通りの分子量と組成であり、分子量分布が狭いことから、目的の CAB’トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 6.）。

Table 4- 6. CAB'、C'AB'トリブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A / B'/ C or C')(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
CAB'	18.5	18.8	1.04	56/18/26	52/20/28
C'AB'	23.8	21.0	1.03	54/27/19	55/28/17

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

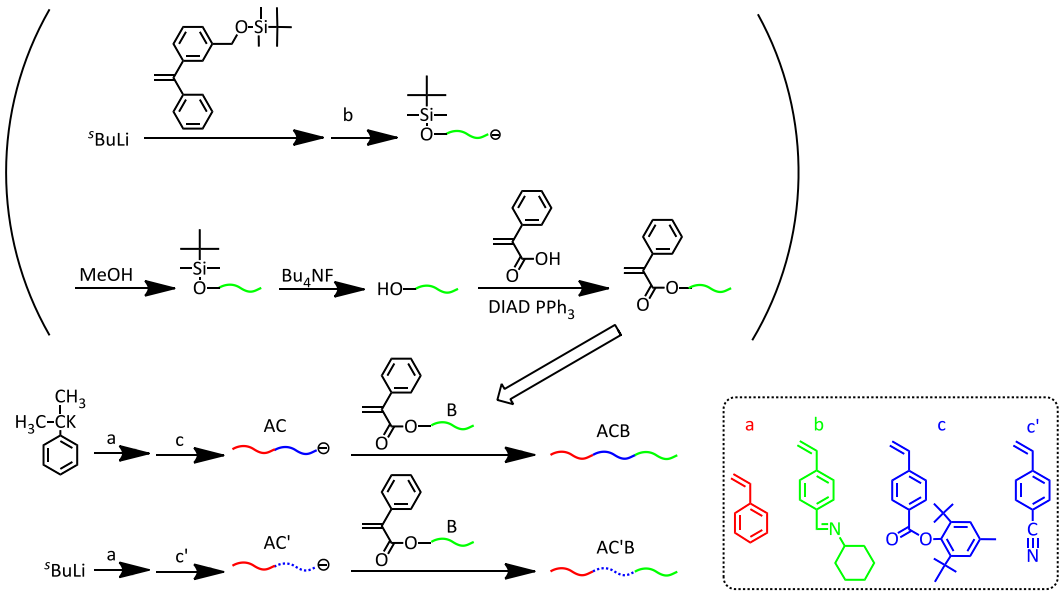
C'アニオンは、^{s}BuLi および DPE より生成する DPE アニオンから c'の重合を行い調製した。C'ホモポリマーは THF を貧溶媒とするため、高分子量体を合成した場合は重合系で沈殿を生じる場合がある。[33] さらに重合系中に僅かでもヘプタン（C'ホモポリマーに対して非溶媒）が存在する場合、C'ホモポリマーの溶解性は著しく低下する。例えば ^{s}BuLi 0.104 mmol (0.0529 M、ヘプタン溶液 (1.97 mL))、DPE 0.275 mmol (0.101 M、THF 溶液 (2.72 mL)) から生成する DPE アニオンに c' 2.87 mmol（0.587 M、THF 溶液（4.89 mL)) を加え重合を行うと、重合初期は暗赤色の均一溶液であったが重合の進行とともに赤色の沈殿を生じた。従って、c'の単独重合を行う際は、重合を行う前にヘプタンを系から除去する必要がある。上記の理由から、系中からヘプタンを取り除き、分子量を 5 000 程度に設計した C'アニオンを用いて結合反応を行った。結合反応は PA 基に対して 3.5 倍過剰の C'アニオンを用い THF 中、-78 °C、22 時間で行った。結合反応後に得られたポリマーの SEC 曲線の面積比から結合反応が定量的に進行したと判断した。ここで注目すべき点は、C'アニオンの反応性が PMMA アニオンと同程度であるにも関わらず、-78 °C で結合反応が定量的に進行したことである。-78 °C、20 時間、3 倍過剰での PMMA アニオンの PA 基への結合反応効率は 35%であり、結合反応が定量的には進行しないことが見出されている。[34] これらの結果から C'アニオンと PMMA アニオンの PA 基に対する反応性は、若干ではあるが C'アニオンの方が高いことが示唆された。共重合による検討ではほぼ同程度の反応性を示した C'アニオンと PMMA アニオンが、実際は反応性が微妙に異なるこの新しい事実は非常に

興味深い。分取用 SEC を用いて単離したポリマーの SEC-LS 測定による分子量は M_n = 21 000 g/mol であり、設計分子量の M_n = 23 800 g/mol と良く一致している。さらに分子量分布は M_w/M_n = 1.03 と非常に狭く、^{1}H NMR 測定より求めた各セグメントの組成比は計算値と良い一致を示した（Table 4- 6.）。以上より、目的物である C'AB トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった。一方、これらの組み合わせより、新たな保護基の探索や微妙なアニオンの反応性の違いも浮き彫りになり、ブロック共重合体合成には注意も必要なこともわかってきた。

4-3-5. ACB 型トリブロック共重合体の合成

ACB 型トリブロック共重合体は ACB、ACB'、AC'B、AC'B'の 4 種類が考えられる。以下で各々の合成法と結果を述べる。

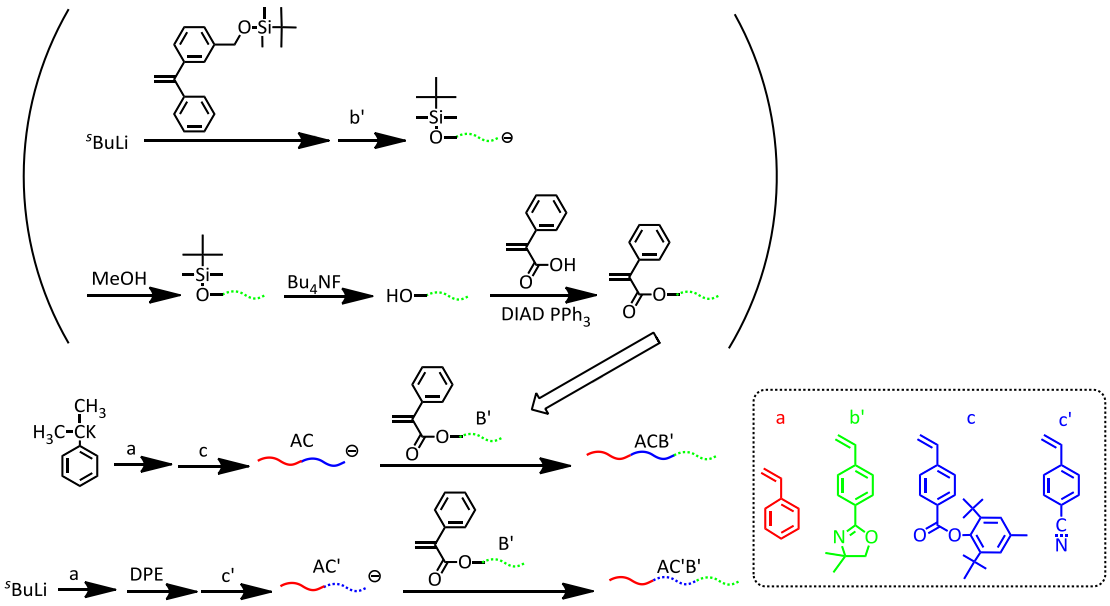
まず、ACB および AC'B トリブロック共重合体は AC および AC'アニオンと α 末端 PA 官能基化 B の結合反応による合成経路を考えた（Scheme 4- 6.）。



Scheme 4- 6. ACB、AC'B トリブロック共重合体の合成

ここで PA-B を合成するためには、B の末端に官能基を導入する必要がある。^{s}BuLi に DPE-TBDMSOM を反応させた開始剤を用いて b の重合を行うことで α 末端に官能基を導入可能であるが、PA 基を導入するためには SiO 基の Bu_4NF または酸性条件下での脱保護が必要である。しかしながら、4-3-4.でも述べたとおり、SiO 基の脱保護と同時にポリマーセグメントに含まれるイミノ基も一部脱保護が観察されることから、合成は実際には困難であることがわかった。そのため ACB および AC'B トリブロック共重合体の Scheme 4- 6. による合成は、現時点では難しい。ただし、後述するように逆の連鎖順である BCA および BC'A トリブロック共重合体は、実質同じ構造を有するが、異なった経路で合成設計できることより、それらの合成に関しては大きな問題にはならないと考えている。

次に、ACB'および AC'B'トリブロック共重合体については、AC および AC'アニオンと α 末端 PA 官能基化 B'の結合反応による合成経路を考えた（Scheme 4- 7.）。



Scheme 4- 7. ACB'、AC'B'トリブロック共重合体の合成

上述したように、α 末端 PA 官能基化 B の合成は困難であることに対し、α 末端 PA 官能基化 B'は Bu_4NF を用いた SiO 基の脱保護が可能であることから合成が可能である。実際に、α 末端 PA 官能基化 B'の合成のために、^{s}BuLi を開始剤にして DPE-TBDMSOM、b'を順に加え 80%の収率でポリマーが得られたが、SEC-LS により求めた分子量（M_n= 14 500 g/mol）は計算分子量（M_n= 9 150 g/mol）より高い分子量を示した。DPE アニオンからの開始反応が定量的ではなかった可能性がある。後述するが、重合時の対カチオンを K^+にすることで、DPE アニオンからも定量的に b'の開始反応が起こり、設計通りの α 末端 SiO 官能基化 B'の合成が可能である。しかしながら、得られたポリマーの分子量分布は狭いこと（M_w/M_n= 1.03）から引き続きこのポリマーを用い、α 末端の SiO 基の脱保護、エステル化により α 末端 PA 官能基化 B'を合成した。反応の進行は ^{1}H NMR 測定により確認し、官能基変換前後で SEC 曲線が狭い分子量分布を有しており、副反応が起きていないことを確認した。結合反応に用いる AC アニオンは、c の重合には対イオンが K^+であることが必要なため、開始剤に Cumyl-K を用い、a、次いで c を順に添加することで合成した。結合反応は PA 基に対して 4.7 倍過剰の AC アニオンを用いて-40 °C で 24 時間行った。反応後のポリマーの SEC 曲線の面積比より、定量的に結合反応が進行したと判断した。分別沈殿を行い、得られたポリマーの ^{1}H NMR、および SEC-LS 測定を行った結果、計算分子量、組成比共に極めて良い一致を示し、分子量分布も狭いことより、目的の構造の明確な ACB'トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 7.）。AC'B'トリブロック共重合体も同様に、B'末端の PA 基に対して 5.1 倍過剰の AC'アニオンを用い、THF 中、-78 °C、24 時間結合反応を行った。得られたポリマーの SEC 曲線の面積比が設計値と概ね一致したことから、結合反応が定量的に進行したと判断した。分取用 SEC を用いて単離したポリマーの SEC 測定、^{1}H NMR 測定により得られた分子量と組成比はいずれも計算値と比較的一致し、狭い分子量分布を有することから、目的物である AC'B'トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 7.）。

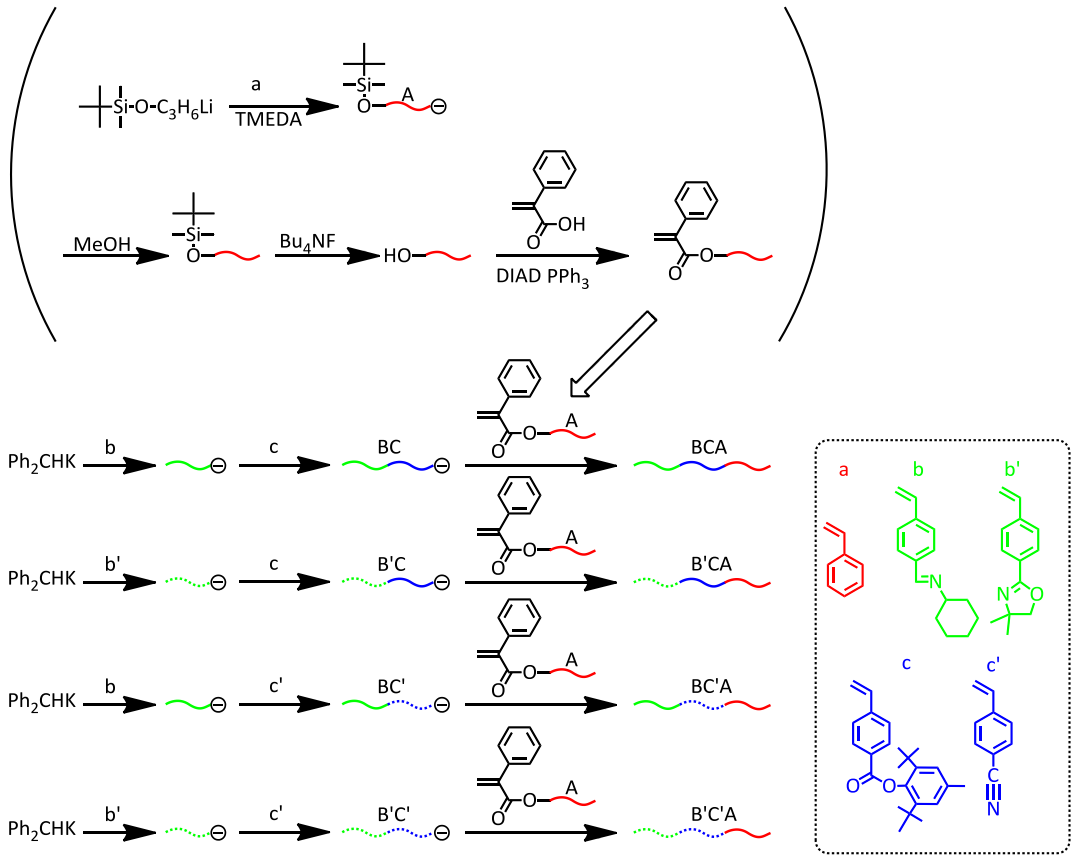
Table 4- 7. ACB'、AC'B'トリブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A / B'/ C or C')(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
ACB'	31.0	30.0	1.04	27/49/24	33/42/25
AC'B'	78.3	85.9	1.05	11/79/10	10/76/14

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

4-3-6. BCA 型トリブロック共重合体の合成

BCA 型トリブロック共重合体は ACB 型トリブロック共重合体と逆配列であるが、ブロック構造は同じである。一方、ACB 型とは異なる組み合わせの結合反応により合成できる可能性があることから検討した。



Scheme 4- 8. BCA 型トリブロック共重合体の合成

α 末端 PA 官能基化 A の合成は、第 2 章と同様に行った。結合反応は PA 基に対して約 3 倍の BC アニオン（設計分子量 B = 4 400 g/mol、C = 4 900 g/mol）を用いて、-40 °C で 20 時間行った。20 時間後も系の色は暗赤色であった。得られたポリマーの SEC 曲線は三峰性であり、それらの分子量より目的のトリブロック共重合体、前駆体の α 末端 PA 官能基化 A、過剰に用いた BC ジブロック共重合体と推測された。予想に反してこの条件では結合反応は殆ど進行せず、結合効率は面積比から僅かに 7%であった。次に、PA 基に対して 5.5 倍過剰の BC アニオン（設計分子量　B = 10 000 g/mol、C = 10 400 g/mol）を-40 °C で反応時間を 48 時間に延長し結合反応を行った結果、結合効率は 44%となり改善されたが定量的ではなかった。そこで、-20 °C へ反応温度を上昇させ、PA 基に対して 5 倍過剰の BC アニオン（設計分子量 B = 8 940 g/mol、C = 9 390 g/mol）を 48 時間反応させた。反応後の SEC 曲線の面積比より求めた結合効率は 14%と低下し、反応が定量的に進行する条件を見つけることはできなかった。BC アニオンと PA-A との結合反応が定量的に進行しなかったことを考慮し、ポリマーアニオンの添加量を増やすことを考え、B'C アニオン（設計分子量 B' = 5 960 g/mol、C = 5 140 g/mol）を PA 基に対して 7.8 倍過剰用い、-40 °C で 48 時間結合反応を行った結果、結合効率は大きく向上して 75%となったが、この場合も定量的な反応には至らなかった。さらに PA 基に対して 5 倍過剰の B'C アニオン（設計分子量 B' = 8 990 g/mol、C = 8 340 g/mol）を用いて 0 °C へ反応温度を上昇させたところ、系の暗赤色は消色し、アニオンの失活した薄い緑色へと変化したため、30 分後に反応を停止した。SEC 曲線は三峰性であり、目的のトリブロック共重合体、過剰に用いたジブロック共重合体、未反応の前駆体 α 末端 PA 官能基化 A と帰属された。面積比より求めた結合効率は 30%となった。反応温度の上昇により反応収率は上がる可能性はあるが、C アニオンの温度に対する安定性が悪いため、残念ながら反応が定量的に進行する条件を見つけることはできなかった。以上の結果より、C アニオンと PA 基の結合反応は過剰量が 5 倍以上必要であり、分子量も高分子量体となると反応が進行しにくく、温度は-40 °C が適切であることが明らかと

なった（Table 4- 8.）。

Table 4- 8. BC および BC'アニオンと PA-A の結合反応の反応条件と結合効率

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		PA/BC anion	reaction		linking efficiency[a] (%)
	B or B'	C		temp (°C)	time (h)	
BCA-1	4.4	4.9	3.0	-40	24	7
BCA-2	10	10	5.5	-40	48	44
BCA-3	8.9	9.4	4.9	-20	48	14
B'CA-1	6.0	5.1	7.8	-40	48	75
B'CA-2	9.0	8.3	5.1	0	0.5	30

[a] Calculated from SEC, RI area.

BC'および B'C'アニオンと α 末端 PA 官能基化 A との結合反応はそれぞれ PA 基に対して 1.8 倍と 2.9 倍のジブロック共重合体アニオンを用い、THF 中、-78 °C、24 時間で行った。BC および B'C アニオンの場合とは対照的に、いずれも反応後の SEC 曲線の面積比から結合反応が定量的に進行したことが明らかとなり、分取用 SEC を用いて単離したポリマーの SEC 測定、^{1}H NMR 測定より、目的物である BC'A および B'C'A トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 9.）。

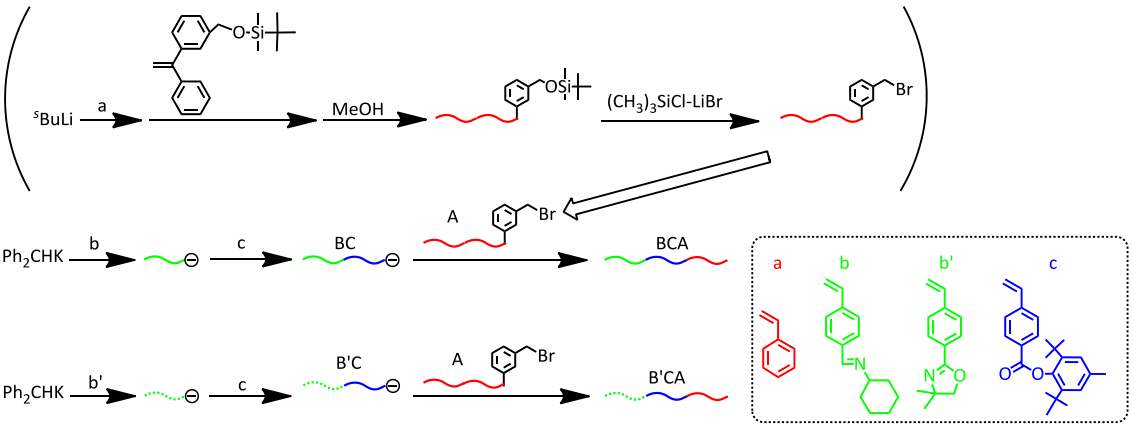
Table 4- 9. BC'A、B'C'A トリブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n[b]	composition (A / B or B'/ C')(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a]		calcd	^{1}H NMR
BC'A	33.5	35.5	1.03	78/10/12	78/10/12
B'C'A	25.5	24.4	1.03	65/17/18	70/17/13

[a] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

4-3-7. BnBr 基を結合点に用いた BCA および B'CA トリブロック共重合体の合成

前節までに C およびそのブロック共重合体アニオンの PA 基に対する反応性は C'アニオンや PMMA アニオンに比べ低いことが示唆され、-40 °C、48 時間と長時間においても結合反応が完結しない場合があることも述べた。本研究室において、臭化ベンジル（BnBr）基は C アニオンと同程度の反応性を有する PMMA や P^{t}BMA アニオンと-78 °C で定量的に結合反応が進行することが報告されている。[35] そのため、PA 基に代わり、より求電子性の高い BnBr 基を結合点として用いて BCA および B'CA トリブロック共重合体の合成を試みた。



Scheme 4- 9. BnBr 基を用いた BCA、 B'CA トリブロック共重合体の合成

(1) BnBr 官能基化 A の合成

^{s}BuLi を開始剤にスチレンを重合し、末端を DPE-TBDMSOM でキャップした後メタノールで反応を停止し、ω 末端にベンジル型の SiO 基を有するポリスチレンを合成した。続いてトリメチルシリルクロリドと LiBr を用い SiO 基を直接 BnBr 基へと変換した。反応の進行は ^{1}H NMR 測定により確認した（Figure 4- 6.）。この反応は酸性条件となるため、酸に弱いセグメント、例えば P2VP、P^{t}BMA、あるいは保護した官能基を置換したポリマー類等を含む場合には用いることはできないが、ポリスチレンの場合は官能基変換の条件では安定であった。

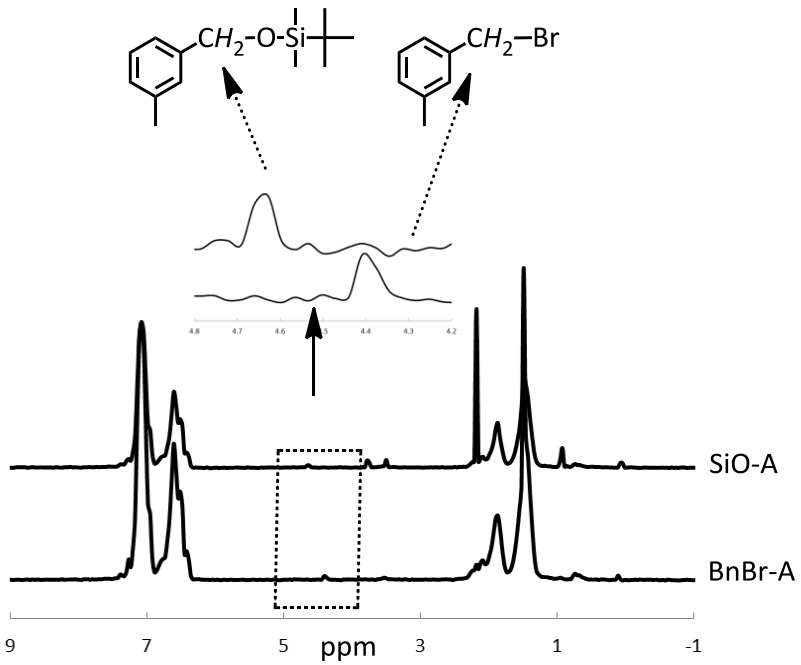


Figure 4- 6. BnBr への官能基変換の ^{1}H NMR チャート

(2) BC および B'C アニオンとの結合反応による BCA および B'CA トリブロック共重合体の合成

別途合成した BC アニオン（設計分子量 B = 7 970 g/mol、C = 9 590 g/mol）を PS の ω 末端 BnBr 基に対して 1.8 倍過剰用い、-78 °C で 24 時間反応させた。重合後の SEC 曲線は目的のトリブロック共重合体と過剰に用いた BC ジブロック共重合体のピークのみ観察された。前駆体である ω 末端 BnBr 官能基化 A のピークは完全に消失したことに加え、ピークの面積比から結合反応は定量的に進行したことがわかった。分取用 SEC で過剰に用いた BC ジブロックポリマーを取り除いた。得られたポリマーは計算通りの分子量と組成であり分子量分布が狭いことから、目的の構造の明確な BCA トリブロック共重合体の定量的な合成に成功した。BC アニオンも PMMA アニオンと同様に BnBr 基と結合反応可能であり、その条件も PA 基の場合は過剰量が 5 倍以上必要であり分子量にも制限があるのに対し、BnBr 基の場合は 1.8 倍で分子量も少なくとも 18 000 程度まで定量的な結合反応が可能で

あることから、分子設計の幅が大きく広がった。

同様に B'C アニオン（設計分子量 B' = 9 080 g/mol、C = 10 700 g/mol）を BnBr に対して 2.5 倍過剰用い、-78 °C で 20 時間反応させた。重合後の SEC 曲線の面積比より、この場合も結合反応は定量的に進行したと判断し、分取用 SEC で目的のトリブロック共重合体を単離した。得られたポリマーは、計算通りの分子量と組成を有し分子量分布も狭いことから、構造の明確な B'CA トリブロック共重合体の合成に成功したことがわかる（Table 4-10.）。C アニオンの BnBr 基への高い反応性が示されたことは大きな収穫である。一方、BnBr への変換反応の条件は、比較的酸性条件が強いため用いるポリマー鎖に制限があり、BnBr 基を末端に有する B、B'、C およびこれらのブロック共重合体を合成することは困難であり、本章で合成を試みているトリブロック共重合体のうち、BnBr 基を用いて合成できる可能性のある組み合わせは残念ながら大きく制限され、BCA、B'CA の他、BAC'、B'AC' だけである。

Table 4- 10. BCA、B'CA トリブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A / B or B'/ C)(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
BCA	27.7	29.6	1.02	29/35/36	29/36/35
B'CA	29.9	29.8	1.02	30/36/34	28/42/30

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

4-3-8. 二元トリブロック共重合体の合成

本章のはじめにも述べたとおり、a、b'、c'とこれらの活性末端アニオンの反応性は異なっているため、6 つの二元トリブロック共重合体（AB'A、B'AB'、AC'A、C'AC'、B'C'B'、C'B'C'）を sequential polymerization 法で合成することはできない。6 種類のうち、B'AB'、C'AC'、C'B'C'の 3 種類のトリブロック共重合体は 2 種類のモノマーを 2 官能性開始剤に順に添加し、

重合することで合成が可能であるが、その場合は両末端セグメントの分子量は同じである。それに対し、結合反応を用いて合成する場合は両末端セグメントの分子量をそれぞれ別の値に設計することが可能であり、合成経路を確立する価値がある。

AB'A トリブロック共重合体は PA 基に対して 3.7 倍過剰の AB'アニオンと α 末端 PA 官能基化 A との結合反応で合成した。結合反応後に得られたポリマーの SEC 曲線は二峰性を示し、高分子量側から順に目的のポリマー（AB'A）、過剰に用いたジブロックコポリマー（AB'）と推測される。末端 PA 官能基化 A（M_n = 10 200 g/mol）のピークが全く観測されないこと、さらに RI から算出した各ピークの面積比が設計値と一致したことから、結合反応が定量的に進行したと判断した。THF / エタノール / ヘキサンを用いた分別沈殿により高分子量側のポリマーを単離し、SEC-LS 測定、^{1}H NMR 測定を行った。SEC-LS 測定による分子量は M_n = 32 500 g/mol であり、設計分子量の M_n = 28 900 g/mol とほぼ一致している。さらに分子量分布は M_w/M_n = 1.03 と非常に狭く、^{1}H NMR 測定より求めた各セグメントの組成比は計算値と良い一致を示した（Table 4- 11.）。以上より、目的物である ABA'トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった。

この他の 5 種類の二元トリブロック共重合体も（ブロック）ポリマーアニオンと α 末端 PA 官能基化（ブロック）ポリマーとの結合反応により合成した。いずれの結合反応も定量的に進行したことを反応後の SEC 曲線の面積比から確認し、単離したポリマーの SEC、^{1}H NMR 測定より設計通りの分子量、組成比を有していることから目的の二元トリブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 4- 11.）。

B'C'B'トリブロック共重合体を合成する際に使用する α 末端 PA 官能基化 B'は、4-3-5.とは異なる方法で合成した。^{s}BuLi を DPE-TBDMSOM でキャップした後、^{t}BuOK を加えて対カチオンを Li^+から K^+へと変換した開始剤系に b'を加え、-78 °C、THF 中で 60 分重合することで α 末端 SiO 官能基化 B'を合成した。対カチオンに Li^+を用いて重合した 4-3-5.では実測分子量が設計分子量よりも大きく、DPE アニオンからの開始反応が定量的ではないこ

とが示唆されたが、対カチオンに K^+を用いて重合した場合は SEC-LS 測定によって得られた実測分子量は設計分子量と非常に良い一致を示した。開始種はいずれの場合も DPE アニオンであるが、対カチオンの違いにより重合挙動に違いが表れることがわかった。合成したポリマーの α 末端 SiO 基は Bu_4NF により脱保護の後、Mitsunobu 反応により反応点となる PA 基へと変換して結合反応に用いた。

いずれのトリブロック共重合体も、両末端セグメントの分子量は異なっており、PA 基とポリマーアニオンとの結合反応が非対称なトリブロック共重合体の合成にも有効であることが示された。前章でも述べたがモノマーの反応性が変わると、sequential polymerization 法では二種類のモノマーを用いてトリブロック共重合体を合成することはいずれの種類もできない。一部は二官能性開始剤や二官能停止剤を用いれば合成可能であるが、両端のブロック鎖の分子量が同一になる制限がある。ここで用いた合成法はすべての組み合わせのトリブロック共重合体が合成可能なことに加え、両端ブロック鎖の分子量も変えられるので、合成上大きな利点を持つことがわかる。

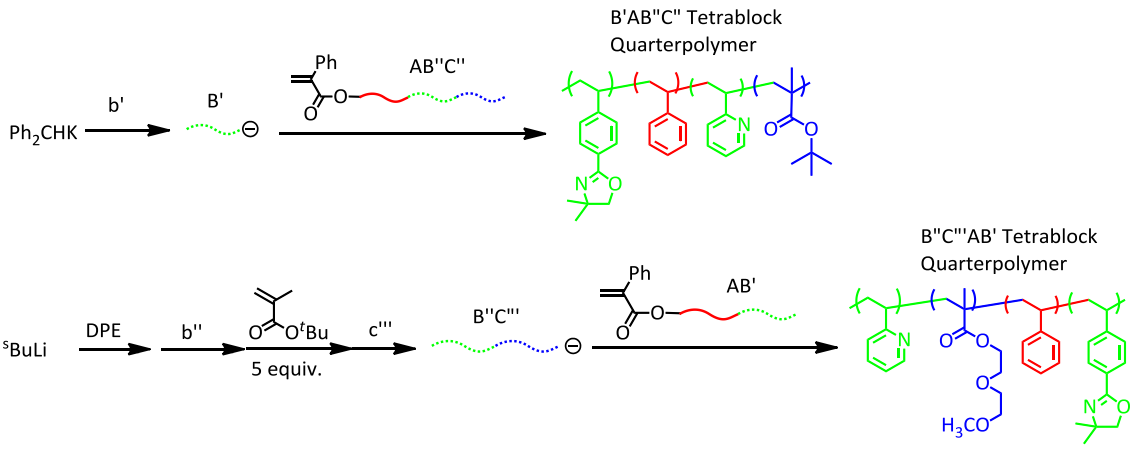
Table 4- 11. 二元トリブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
AB'A	28.9	32.5	1.03	21/44/35	21/44/35
B'AB'	33.3	34.6	1.06	26/56/18	25/56/19
AC'A	22.1	21.7	1.02	29/25/46	29/25/46
C'AC'	32.9	36.1	1.04	10/38/52	12/38/50
B'C'B'	28.5	30.8	1.04	12/13/75	11/14/75
C'B'C'	13.2	13.2	1.07	25/40/35	23/40/37

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

4-3-9. ポリスチレン誘導体、ポリ（2-ビニルピリジン）、ポリ（メタクリル酸エステル）からなるテトラブロック共重合体の合成

本項では、結合反応が幅広い範囲のモノマーに適用できることを確かめるために、3 章までで用いてきた 2-ビニルピリジン（2VP）およびメタクリル酸エステル誘導体（^{t}BMA、ME$_2$MA）をそれぞれ b”、c”、c”’とし、本章で用いたスチレン誘導体（オキサゾリン置換体、b’）と組み合わせてテトラブロック共重合体の合成を行った。



Scheme 4- 10. テトラブロック共重合体の合成

Scheme 4- 10.に示したように、B’AB”C”トリブロック共重合体は B’アニオンと α 末端 PA 官能基化 AB”C”トリブロック共重合体との結合反応で合成する。α 末端 PA 官能基化 AB”C”トリブロック共重合体は官能基を有する開始剤である SiOPLi に a、b”、c”を順に添加し重合した後、α 末端 SiO 基を脱保護、エステル化することで PA 基へ変換して合成した。結合反応は、PA 基に対して約 4 倍過剰の B’アニオンを用いて-78 °C で 24 時間行った。反応後の SEC 曲線は二峰性であり、目的のテトラブロック共重合体と過剰に用いた B’との混合物であった。面積比より結合反応が定量的に進行したことを確認し、分取用 SEC により高分子量体を単離した。得られたポリマーの SEC および ^{1}H NMR 測定より、設計通りの分子

量と組成比を有し、分子量分布も狭いことから、目的の B'AB"C"テトラブロック共重合体が合成されたことが明らかとなった（Table 4- 12.）。B'アニオンは-78 °C で B"や C"セグメントと共存でき、選択的に PA 基と結合反応が進行することが確かめられた。

次に、B"C'"AB'テトラブロック共重合体は、B"C'"アニオンと α 末端 PA 官能基化 AB'との結合反応で合成した（Scheme 4- 10.）。B"C'"アニオンは、^{s}BuLi を DPE でキャップした開始剤から 2VP を重合し、約 5 等量の ^{t}BMA で P2VP アニオンをキャップした後、ME_2MA を加えて重合することで調製した。-40 °C で 24 時間結合反応を行い、反応後の SEC 曲線のピーク面積比より反応の定量的な進行を確認し、分取用 SEC により高分子量のポリマーを単離した。単離したポリマーの SEC、SEC-LS、^{1}H NMR 測定結果より、B"C'"AB'テトラブロック共重合体であることが確かめられた（Table 4- 12.）。以上の結果より、一般的なビニルモノマーである 2VP やメタクリル酸エステル誘導体と、官能基を有するスチレン誘導体を組み合わせて結合反応を行うことにより、多種多様なブロック共重合体の合成が可能であることが示された。

Table 4- 12. テトラブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A / B'/ B" / C" or C'")(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
B'AB"C"	35.3	33.7	1.05	30/16/22/32	28/13/24/35
B"C'"AB'	41.1	40.2	1.03	35/23/26/16	31/22/29/18

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

4-3-10. 溶解性試験

本章で合成したポリマーの中から、代表して AB'C'、B'AC'、AC'B'、AC'A、C'AC'、B'C'B'、C'B'C'トリブロック共重合体と A、B'、C'の溶解性試験の結果を Table 4- 13.に示す。ポリスチレン（A）はベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサ

ン、THF 等の有機溶媒に可溶であり、ジメチルスルホキシド、ニトロメタン、アセトニトリル等の極性の高い溶媒には不溶である。一方、poly(4-cyanostyrene)（C’）は分子内に高極性なシアノ基を有するため、ベンゼン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、1,4-ジオキサンに不溶であり、クロロホルムや THF に完全には溶解せず膨潤する。一方、A が溶解性を示さないジメチルスルホキシド、ニトロメタン、アセトニトリルに対して可溶である。[26] これに対して、poly(2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline)（B’）はニトロメタンやアセトニトリルを除き、広範な有機溶媒に可溶であり、スチレン骨格を有するにも関わらず、エタノールやメタノールにも可溶である。

トリブロック共重合体の溶媒に対する溶解性は、末端セグメントに影響を受けることが経験的に知られている。実際に、C’セグメントが末端ブロックに存在している AB’C’、B’AC’、C’AC’、C’B’C’は C’に対して良溶媒であるニトロメタンに溶解するが、中央のブロックが C’である、AC’B’、AC’A、B’C’B’はニトロメタンに不溶である。

また、二元トリブロック共重合体に着目すると、AC’A はベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル、1,4-ジオキサンに溶解するが、C’AC’はこれらの溶媒に不溶であり、AC’A トリブロック共重合体は A と同様の溶解性、C’AC’は C’と同様の溶解性を示す傾向が確認された。B’C’B’と C’B’C’トリブロック共重合体においても、同様の傾向を示し、C’B’C’は高極性溶媒であるニトロメタン、アセトニトリルに溶解するが、B’C’B’はこれらの溶媒には溶解しない。反対に、ベンゼン、酢酸エチル、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、エタノール、メタノールに対して B’C’B’トリブロック共重合体は溶解性を示すが、C’B’C’はこれらの溶媒には不溶である。

以上のことから、同じ化学種から構成されるブロック共重合体でも、連鎖順を変えることにより、溶解性が変化することが確認された。ここで得られた情報は、ミクロ相分離や自己組織化によりナノスケールの構造体を創成する際には、大きな意味を持つと共に、連鎖順によりそれらの構造が変わることは、将来ブロック共重合体を用いたナノサイエンス

の分野で研究を展開する時の重要なヒントとなると考えている。

Table 4- 13. トリブロック共重合体およびホモポリマーの溶解性

Solvent	AB'C'	B'AC'	AC'B'	AC'A	C'AC'	B'C'B'	C'B'C'	A	B'	C'
hexane	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
benzene	I	S	S	S	I	S	I	S	S	I
chloroform	S	S	S	S	I	S	S	S	S	Sw
acetone	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
ethyl acetate	S	S	S	S	I	S	I	S	S	I
diethyl ether	I	I	S	I	I	S	I	S	S	I
1,4-dioxane	I	S	S	S	I	S	I	S	S	I
THF	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Sw
N,*N*-dimethylformamide	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
dimethyl sulfoxide	S[a)]	S[a)]	I	S[a)]	S	S	S	I	S	S
nitoromethane	S[a)]	S[a)]	I	I	S	I	S	I	I	S
acetonitrile	I	I	I	I	I	I	S	I	I	S
ethanol	I	I	S	I	I	S	I	I	S	I
methanol	I	I	I	I	I	S	I	I	S	I
water	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I

S: solubule,Sw: Swelling, I: insoluble [a)] soluble above 40 °C

4-4. 結論

本章では、アニオン反応性（あるいは重合性）が大きく異なる電子求引性基をパラ位に置換したスチレン誘導体を用いて、ABC 型（ABC、AB'C、ABC'、AB'C'）、BAC 型（BAC、B'AC、BAC'、B'AC'）、ACB 型（ACB、ACB'、AC'B、AC'B'）および逆の連鎖順である CAB 型（CAB、CAB'、C'AB、C'AB'）、BCA 型（BCA、B'CA、BC'A、B'C'A）で表される 20 種類の三元トリブロック共重合体、AB'A、B'AB'、AC'A、C'AC'、B'C'B'、C'B'C'で表される 6 種類の二元トリブロック共重合体、B'AB"C"、B'C"AB'で表される 2 種類のテトラブロック共重合体の合成を試みた。A はポリスチレン、B は Poly(*N*-[(4-Ethenylphenyl)methylene]cyclohexamine)、B' は Poly(2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline)、C は Poly(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl 4-vinylbenzoate)、C'は poly(4-cyanostyrene)で示されるポリスチレン誘導体であり、テトラブロック共重合体の合成では、B"にポリ（2-ビニルピリジン）、C"に P*t*BMA、C'"に PME_2MA を選択した。スチレン誘導体である b、b'、c と c'の重合反応性はほぼ 2VP と MMA に相当し、それらの鎖末端アニオンの反応性は、A アニオン＞B アニオン、B'アニオン＞C アニオン、C'アニオンの順となる。そのため、これらのスチレン誘導体とスチレンを用いて、sequential polymerization で合成可能な三元トリブロック共重合体は ABC 型の 4 種類に限られ、実際に ABC、AB'C、ABC'、AB'C'の 4 種類のトリブロック共重合体の合成に成功した。一方、ACB 型と BAC 型の 8 種、さらに構造が同じで逆配列を有する BCA 型、CAB 型の 8 種は sequential polymerization 法では合成できない。そこで、前章と同じくリビングアニオンポリマーと鎖末端に導入した PA 基との結合反応を用いた合成を試みた。逆配列を有する 8 種類も構造は同じであるが、異なる合成経路により合成の設計が可能であるため、合成を試みた。

全 4 種類の BAC 型トリブロック共重合体のすべて、逆の連鎖順である全 4 種類の CAB 型のトリブロック共重合体のうち CAB'、C'AB'の 2 種類、全 4 種類の ACB 型トリブロック

共重合体のうち ACB’、AC’B’の 2 種類、逆の連鎖順である全 4 種類の BCA 型トリブロック共重合体のうち BC’A、B’C’A の 2 種類、計 10 種類のトリブロック共重合体は PA 基とリビングポリマーとの結合反応により問題なく合成できた。これに対して B セグメントに含まれるイミノ基の安定性の問題から、前駆体の合成が困難であったため、CAB、A’CB、ACB、AC’B の 4 種類のトリブロック共重合体は合成に至らなかった。BCA および B’CA の合成においては、BC または B’C アニオンと PA-A の結合反応が長時間の反応後も完全には進行せず、定量的な結合反応条件が見いだされなかった。こうした合成上の問題については、反応点を PA 基からより反応性の高い BnBr 基に変えることで、いずれも目的の連鎖順を持つブロック共重合体の合成に成功した。現時点では、ACB、AC’B、CAB、C’AB は合成できないが、逆配列であるが同じ構造を有する BCA、BC’A、BAC、BAC’が合成できることより、当初の目的は達成されたことになる。すべての結果を Table 4- 14.にまとめる。

Table 4- 14. 三元トリブロック共重合体の合成結果

ABC type		BAC type		ACB type	
ABC	○[a]	$B^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AC →	BAC ○	$AC^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-B →	ACB ×
AB'C	○[a]	$B'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AC →	B'AC ○	$AC^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-B' →	ACB' ○
ABC'	○[a]	$B^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AC' →	BAC' ○	$AC'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-B →	AC'B ×
AB'C'	○[a]	$B'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AC' →	B'AC' ○	$AC'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-B' →	AC'B' ○
		$C^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AB →	CAB ×	$BC^{\ominus}$ + BrBn-A →	BCA ○[b]
		$C^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AB' →	CAB' ○	$B'C^{\ominus}$ + BrBn-A →	B'CA ○[b]
		$C'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AB →	C'AB ×	$BC'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-A →	BC'A ○
		$C'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-AB' →	C'AB' ○	$B'C'^{\ominus}$ + ≠$^{Ph}_{COO}$-A →	B'C'A ○

○[a] : synthesized by sequential polymerization.
○ : synthesized by linking reaction using PA reaction site.
× : difficult to synthesize due to the instability of N-cyclohexylimine in B.
○[b]: linking reaction using PA reaction site was not quantitative and synthesized by linking reaction using BnBr reaction site.

また、A、B’、C’からなる二元トリブロック共重合体である、AB’A、B’AB’、AC’A、C’AC’、B’C’B’、C’B’C’はいずれも（ブロック）ポリマーアニオンとα末端 PA 官能基化（ブロック）ポリマーとの結合反応により合成に成功した。さらに、B’AB”C”と B”C’”AB’テトラブロック共重合体も同じ結合反応を用いることで合成できた。前章まででスチレン、ビニルピリジン、メタクリル酸エステル類が PA 基を用いた結合反応に使用できることを報告したが、上記のテトラブロック共重合体の合成に成功したことから、一般的な汎用モノマーに加え、パラ位に電子求引性基を有する一連のスチレン誘導体も PA 基を用いた結合反応が可能であることを見出した。合成したトリブロック共重合体の溶解性試験により、連鎖順に起因する溶解性の変化が観察された。連鎖順の違いにより物性が変化するこの事実は非常に興味深い。

以上の結果から、本研究で展開しているリビングアニオン重合法と PA 基と活性末端アニオンの結合反応を組み合わせるブロック共重合体合成法が、スチレン誘導体に対しても極めて有効であったことが証明され、官能基含有ブロック共重合体の合成に有用な方法であることが示された。本章で用いた電子求引性基は、官能基変換反応によりアルデヒドやアミン、カルボン酸へ誘導できることから、機能性高分子としての応用や architectural polymer としての応用が期待できる。それでも本研究では、いくつかの問題点も浮き彫りになってきた。例えば、C アニオンの反応性が低いため、条件によっては PA 基との定量的な結合反応が進行しない点、B 中のイミノ基が極めて温和な脱保護の条件ですら一部分解するという点であり、さらなる条件検討が必要である。

References

(1) Hirao, A.; Kitamura, K.; Takenaka, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4995.

(2) Ishizone, T.; Mochizuki, A.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3787.

(3) Ishizone, T.; Tominaga, T.; Kitamura, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4829.

(4) Loykulnant, S.; Hayashi, M.; Hirao, A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9121.

(5) Hirao, A.; Shione, H.; Wakabayashi, S.; Nakahama, S.; Yamaguchi, K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1835.

(6) Suzuki, K.; Yamaguchi, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2607.

(7) Suzuki, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Makromol. Chemie* **1989**, *190*, 2893.

(8) Tsuda, K.; Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Kakuchi, T.; Yokota, K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6985.

(9) Hirao, A.; Ishino, Y.; Nakahama, S. *Makromol. Chemie* **1986**, *187*, 141.

(10) Ishizone, T.; Kato, R.; Ishino, Y.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1449.

(11) Hirao, A.; Kato, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 535.

(12) Ishizone, T.; Okamoto, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1453.

(13) Hirao, A.; Nagawa, T.; Hatayama, T.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2101.

(14) Hirao, A.; Hatayama, T.; Nagawa, T.; Yamaguchi, M.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1987**, *20*, 242.

(15) Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2968.

(16) Ishizone, T.; Sueyasu, N.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules*

1993, *26*, 6976.

(17) Ishizone, T.; Utaka, T.; Ishino, Y.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6458.

(18) Hirao, A.; Nakahama, S. *Polymer.* **1986**, *27*, 309.

(19) Ishizone, T.; Wakabayashi, S.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5015.

(20) Hirao, A.; Ishino, Y.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1988**, *21*, 561.

(21) Ishizone, T.; Tsuchiya, J.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5598.

(22) Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2895.

(23) Ishizone, T.; Kato, H.; Yamazaki, D.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1077.

(24) Ishizone, T.; Tsuchiya, J.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4840.

(25) Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 625.

(26) Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3009.

(27) Ishizone, T.; Okazawa, Y.; Ohnuma, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1997**, *30*, 757.

(28) Ishizone, T.; Ohnuma, K.; Okazawa, Y.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2797.

(29) Ishizone, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Chemistry, P.; May, R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6964.

(30) Ziegler Helmut, K. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1107.

(31) Ishizone, T.; Oka, N.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 528.

(32) Wuts, P. G. M.; Greene, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006.

(33) Driva, P.; Pickel, D. L.; Mays, J. W.; Baskaran, D. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6915.

(34) Ito, S.; Goseki, R.; Senda, S.; Hirao, A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4997.

(35) Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A. *Polymer.* **2002**, *43*, 7125.

第五章

ポリスチレン、ポリ（2-ビニルピリジン)、ポリメタクリル酸エステル、ポリブチレンオキシドからなるABCD型テトラブロック共重合体の精密合成

5-1. はじめに

第二章から第四章では、3 種類の反応性を有するビニルモノマーを用いて、sequential polymerization 法では合成が困難な連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成を行った。本章では、ビニルモノマーであるスチレン（St)、2-ビニルピリジン（2VP)、メタクリル酸 *tert*-ブチル（*t*BMA)、メタクリル酸メチル（MMA）に加えて、リビングアニオン重合が可能な環状モノマーに着目し、それぞれ異なる反応性を有するモノマーからなるテトラブロック共重合体の合成を行う。

リビングアニオン重合が可能な環状モノマーには、三員環の環状エーテルおよびチオエーテルであるエポキシド、エピスルフィド、環状シロキサン、α-アミノ酸無水物である NCA、タクラム、一部のラクトン、ラクチド、カーボネートなどが挙げられる（Figure 5- 1.)。一番単純なエポキシドであるエチレンオキシド（EO）の重合は古くから知られており、生成するポリマーが水溶性を示すことから大きな興味が持たれ、多くの研究がなされている。6 員環や 8 員環の環状シロキサンの重合により得られるポリシロキサンは、無機高分子としても知られ、優れた熱安定性や化学安定性、生体適合性を有している。[1] NCA は重合するとポリペプチドとなり、主鎖が α ヘリックスや β シート構造を形成することから、酵素やタンパク質と類似の繰り返し単位構造を持つ興味深いポリマーである。[2–4] ラクチドを重合することで得られるポリ乳酸は生分解性を示し、生体材料や医療材料としても研究が進められている。このように、環状モノマーから得られるポリマーにはビニルモノマー

から得られるポリマーとは異なる機能を有するポリマーが多くあり、興味深い。また、主鎖に様々なヘテロ元素を含むことから物性や挙動も大きく異なることが期待される。

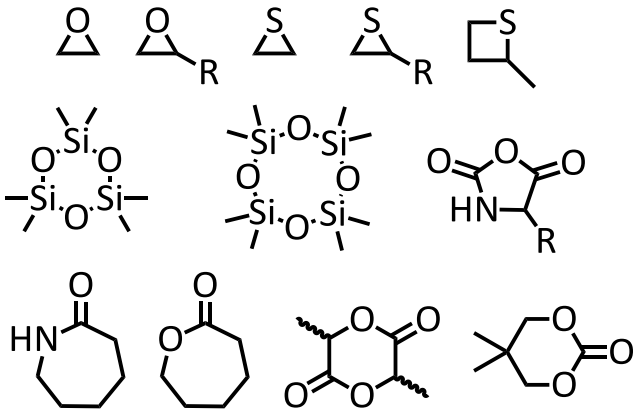


Figure 5- 1. リビングアニオン重合が可能な環状モノマー

環状モノマーから重合されたセグメントを含むトリおよび多段ブロック共重合体についてもいくつか報告がある。なかでも、ポリエチレンオキシド（PEO）を含むブロック共重合体の合成報告が多く、これまでに PS-*b*-ポリイソプレン（PI）-*b*-PEO[5]、PI-*b*-PS-*b*-PEO[6]、ポリ（1,3-ブタジエン）（PB）-*b*-PS-*b*-PEO[7]、PI-*b*-P2VP-*b*-PEO[8]、PS-*b*-PI-*b*-PS-*b*-PEO[9]、PS-*b*-PI-*b*-P2VP-*b*-PEO[10]、PS-*b*-PI-*b*-P2VP-*b*-P*t*BMA-*b*-PEO[10]がマクロ開始剤からの EO の開環重合やモノマーの逐次添加により合成されている。Hillmyer らは、トリイソプロピルシリル（TIPS）基で保護されたヒドロキシル基を持つアルキルリチウム開始剤から St、1,3-ブタジエンを順に重合し、EO を停止剤として加えることで、停止末端にヒドロキシエチル基が導入された TIPSO-PS-*b*-PB-OH マクロ開始剤を合成し、末端 OH からの EO の重合により TIPSO-PS-*b*-PB-*b*-PEO を合成し、続いて TIPS を Bu_4NF で脱保護することで再生した OH 基を開始剤に再び EO の重合を行うことで通常の条件では合成できない連鎖順を持った両末端 PEO セグメントの長さの非対称なテトラブロック共重合体の合成に成功した。[11] 同様の方法で両末端セグメントの長さの非対称なポリラクチド-*b*-PS-*b*-PB-*b*-

ポリラクチドテトラブロック共重合体の合成も行っている。[12] また、Bates らはイソプレン、St、6 員環の環状シロキサンであるヘキサメチルシクロトリシロキサン（D_3）を開始剤である *s*BuLi に順に加えて重合することで PI-*b*-PS-*b*-ポリジメチルシロキサン（PDMS）トリブロック共重合体の合成に成功している。[13]

EO および D_3 の反応性は St などのビニルモノマーよりも高いため、sequential polymerization 法およびマクロ開始剤からの開環重合で合成されたこれらのトリおよびテトラ、ペンタブロック共重合体に含まれる開環重合により合成したセグメントは常にブロックポリマー合成の最後に導入され、末端セグメントに位置している。それに対し、Hadjichristidis らはこれまでに何度か紹介した通り、二官能性停止剤である 2-（クロロメチルフェニル）エチルジメチルクロロシランを用いて、sequential polymerization では合成できない連鎖順を有し、PDMS セグメントを含む多段ブロック共重合体（PS-*b*-PI-*b*-PDMS-*b*-P2VP[14]、PS-*b*-PI-*b*-PDMS-*b*-P*t*BMA-*b*-P2VP[15]）を合成している。これらのブロック共重合体では、開環重合で合成された PDMS セグメントがブロック共重合体の末端ではなく、中央セグメントに含まれている。

本章では、環状モノマーとして、EO より入手と取扱いが容易で、得られるポリマーが結晶性を持たない、アルキル置換エポキシドである 1,2-ブチレンオキシド（BO）を選択して PS（A）、P2VP（B）、P*t*BMA（C）または PMMA（C'）、PBO（D）セグメントからなる任意の連鎖順を有するテトラブロック共重合体の合成を試みる。EO の重合挙動とは異なり、プロピレンオキシドやアルキル置換エポキシドはアニオン重合では連鎖移動反応が起きるために重合はリビング的には進行しないとされてきたが、クラウンエーテルなどの添加剤や新しい開始剤の利用により副反応が抑えられ、様々な置換基を有する構造の明確なポリマーが得られている。[16–18]

詳しくは後述するが、PBO アニオンの P2VP、P*t*BMA、PMMA、*tert*-ブチルジメチルシリル基に対する反応性や安定性に問題があることから、モノマーの sequential

polymerization では PBO を含むテトラブロック共重合体はもちろん、ジブロックやトリブロック共重合体も合成できない。ただし、末端 OH 官能基化 PS をマクロ開始剤として BO の重合を行うと PS-*b*-PBO ジブロック共重合体が合成できる。そこで、前章までで展開してきたポリマーアニオンと α-フェニルアクリレート（PA）基との結合反応によるブロック共重合体の合成法を PBO を含む 4 元テトラブロック共重合体の合成に適用することを考えた。しかしながら、PBO アニオンは PA 基と定量的に結合反応できないことも確かめられたため、前章までのように結合反応に用いることはできない。ここで、BO の重合をメタノールで停止して得られるポリマーの停止末端が OH 基となっている点に着目し、OH 基を PA 基へと変換し、各種ビニルモノマー（St、2VP、*t*BMA または MMA）から合成されるポリマーアニオンと結合反応することでテトラブロック共重合体の合成を行うことを考え、次に示す 3 種類の PBO を出発物質として用いてテトラブロック共重合体の合成を行った。

1）末端 OH 官能基化 PS をマクロ開始剤とすることで得られる停止末端 OH 官能基化 PS-*b*-PBO ジブロック共重合体（PS-*b*-PBO-OH（AD-OH））

2）Ph_2CHK を開始剤とすることで得られる停止末端 OH 官能基化 PBO ホモポリマー（PBO-OH（D-OH））

3）4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxymethyl)benzylalcohol（THPO-OH）を開始剤とすることで得られる開始末端 THPO、停止末端 OH 化 PBO ホモポリマー（THPO-PBO-OH（THPO-D-OH））

A、B、C（または C'）、D の 4 種類のセグメントからなるテトラブロック共重合体は全部で 12 種類が考えられる。AD-OH を出発物質として用いることで、ADBC、ADCB の 2 種類、D-OH を出発物質として用いることで末端に D セグメントを有する DABC、DACB、DBAC、DBCA、DCAB、DCBA の 6 種類、THPO-D-OH を出発物質として用いることで BDAC、BDCA、CDAB、CDBA の 4 種類の合成を試みた。

5-2. 実験

5-2-1. 試薬および溶媒

これ以前の章に記載のないものについて以下に記す。特に記述のない場合は市販品をそのまま用いた。

・18-Crown-6

市販品を CaH_2 存在下から減圧蒸留し、さらに高真空下で再度 CaH_2 存在下から減圧蒸留した。その後 THF で希釈して用いた。

・$^{t}BuP_4$

ガスタイトシリンジを用いて市販の約 0.7 M ヘキサン溶液（Aldrich）をガラス装置に導入した後、高真空下で溶媒を留去し、室温で終夜乾燥させたものをヘプタンで希釈して用いた。

・K-Naph

金属カリウム 3.53 g（90.3 mmol）、ナフタレン 14.3 g（111 mmol）、THF（150 mL）を高真空下常温で 3 日間攪拌したのち、アンプルに封じた。正確な濃度は ^{s}BuLi と同様に濃度が既知の St を用いた滴定重合で決定した。

・Ph_2CHCs

ジフェニルメタン 1.64 g（9.75 mmol）と活性化剤として触媒量のナフタレン、金属セシウム 1.00 g（7.52 mmol、市販品アンプル）、乾燥 THF をガラスボトルへ入れ、セプタムラバーとニクロム線で封じ、室温で 3 日間攪拌する。小分け装置へキャヌラーで移し、アンプルに封じた。正確な濃度はオクタノールを用いた比色滴定により決定した。

・1,2-ブチレンオキシド（BO）

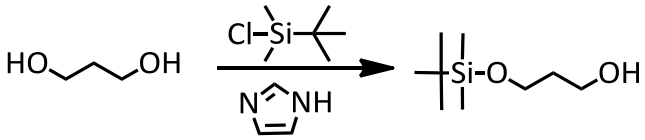
市販品を CaH_2 存在下から蒸留し、さらに高真空下で再度 CaH_2 存在下から減圧蒸留した後、THF で希釈して用いた。

・3-フェニルプロパノール（PPA）

市販品を CaH_2 存在下から減圧蒸留（b_p = 100 °C / 0.20 mmHg）し、さらに高真空下で再度 CaH_2 存在下から減圧蒸留した後、THF で希釈して用いた。

5-2-2. 3-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)propan-1-ol （TBDMSO-OH）の合成

過去の報告に基づいて合成した。[19] CaH_2 存在下から減圧蒸留し、さらに高真空下で再度 CaH_2 存在下から減圧蒸留し、THF で希釈して用いた。



^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 3.83 (t, 4H, -O-C*H*$_2$-), 2.61 (br, 1H, -O*H*), 1.81-1.1.73 (m, 2H, -CH_2-C*H*$_2$-CH_2-), 0.89 (s, 9H, (C*H*$_3$)$_3$-Si(CH_3)$_2$-), 0.07 (s, 6H, (C*H*$_3$)$_3$-Si(CH_3)$_2$-)

5-2-3. 4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxymethyl)benzylalcohol（THPO-OH）の合成

パラキシレングリコール 5.00 g（36.2 mmol）、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 1.5 g（18.1 mmol）を乾燥 THF 50 mL に溶解させ、パラトルエンスルホン酸 1 水和物 0.344 g（1.81 mmol）を加え室温で終夜反応させた。ジエチルエーテルを加え、有機層を飽和食塩水と水で洗浄し、$MgSO_4$ で乾燥した。溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開溶媒：ヘキサンからジエチルエーテルに極性変換）により精製した。乾燥ベンゼンに溶解させ、CaH_2 を加えて攪拌し脱水した。CaH_2 を濾別し、ベンゼンを減圧留去したのち、

0.86 g（3.87 mmol、21.4%）を高真空下で封じた。THF で希釈して用いた。[20,21]

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.39-7.31 (m, 4H, C_6H_4), 4.80-4.68 (m, 4H, HO-CH_2-, Ar-CH_2-O-, O-CH-O), 4.52, 4.48 (d, 1H, Ar-CH_2-O), 3.95-3.91 (m, 1H, -O -CH_2 -CH_2- CH_2), 3.56-3.53 (m, 1H, -O -CH_2 -CH_2- CH_2), 1.85-1.54 (m, 6H, -(CH_2)$_3$-)

5-2-4. BO の重合性と PBO アニオンの安定性と反応性

5-2-4-1. BO の単独重合

以下、重合反応は高真空下（10^{-6} mmHg）、ブレークシール法を用いて行い、反応容器をあらかじめ 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム（ヘプタン溶液）または K-Naph（THF 溶液）で洗浄したものを用いた。その他の反応は窒素気流下で行った。

(a) Ph_2CHK を開始剤として用いる場合

Ph_2CHK（THF 溶液）に室温で 18-Crown-6（THF 溶液）を加え、3 分後、BO（THF 溶液）を加え、所定の時間、所定の温度で重合を行った。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈して水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 4.17 (s, CHPh$_2$) 3.65-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH_2-CH-), 2.16 (s, $CHPh_2$-CH_2-), 2.30-1.25 (m, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.00-0.85 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(b) Ph_2CHCs を開始剤として用いる場合

Ph_2CHCs（THF 溶液）に室温で 18-Crown-6（THF 溶液）を加え、3 分後、BO（THF 溶液）を加え、所定の時間、所定の温度で重合を行った。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈して水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。

(c) PPA と ^{t}BuP$_4$ を開始剤として用いる場合

PPA（THF 溶液）に室温で ^{t}BuP$_4$（THF 溶液）を加え、3 分後、BO（THF 溶液）を加え、所定の時間、40 °C で重合を行った。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈して水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。

5-2-4-2. PBO オキシドの P2VP および P^{t}BMA に対する安定性の確認

(a) PBO アニオンの P2VP に対する安定性の確認

Ph_2CHK 0.0758 mmol（0.0433 M、THF 溶液）に室温で 18-Crown-6 0.135 mmol（0.0519 M、THF 溶液）を加え、3 分後、BO 14.8 mmol（6.30 M、THF 溶液）を加え、48 時間、室温で重合を行った。約 20%を分け取ったのち、P2VP（0.205 g、M_n（SEC）= 4 390 g/mol、3.30 mL）を加えて室温で 24 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。

(b) PBO アニオン（対カチオン K^+）の P^{t}BMA に対する安定性の確認

Ph_2CHK 0.0758 mmol（0.0433 M、THF 溶液）に室温で 18-Crown-6 0.0986 mmol（0.0519 M、THF 溶液）を加え、3 分後、BO 14.2 mmol（6.31 M、THF 溶液）を加え、48 時間、室温で重合を行った。P^{t}BMA（0.162 g、M_n（SEC）= 6 270 g/mol、3.75 mL）を加えて

室温で 24 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。

(c) PBO アニオン（対カチオン Cs^+）の P^{t}BMA に対する安定性の確認

Ph_2CHCs 0.124 mmol（0.0540 M、THF 溶液）に室温で BO 13.3 mmol（6.33 M、THF 溶液）を加え、168 時間、室温で重合を行った。P^{t}BMA（0.164 g、M_n (SEC) = 6 270 g/mol、3.80 mL）を加えて室温で 24 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。

5-2-4-3. sequential polymerization 法による PBO 含有ブロック共重合体の合成

(a) 1st モノマーに 2VP、2nd モノマーに BO を用いた場合

Ph_2CHK 0.0968 mmol（0.0440 M、THF 溶液）に-78 °C で 2VP 6.79 mmol（0.970 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 40 分間重合した。続いて BO 15.5 mmol（4.56 M、THF 溶液）と 18-Crown-6 0.101 mmol（0.106 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 24 時間静置した後、徐々に昇温し、50 °C で 96 時間重合を行った。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。粗収量 2.59 g 収率 140%

(b) 1st モノマーに BO、2nd モノマーに St を用いた場合

Ph_2CHK 0.103 mmol（0.103 M、THF 溶液）に室温で BO 12.4 mmol（6.68 M、THF 溶液）と 18-Crown-6 0.106 mmol（0.235 M、THF 溶液）を加え、室温で 48 時間重合した。続いて系を-78 °C に降温し、St 8.72 mmol（0.913 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。ヘキサンに希釈し、水で洗浄した後 $MgSO_4$ で有機層を乾燥し、$MgSO_4$ を濾別後に溶媒を減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。収量：溶媒減圧留去後 1.42 g、洗浄、乾燥後 0.63 g

(c) 1st モノマーに BO、2nd モノマーに 2VP を用いた場合

Ph_2CHK 0.103 mmol（0.103 M、THF 溶液）に室温で BO 14.0 mmol（6.68 M、THF 溶液）と 18-Crown-6 0.117 mmol (0.235 M、THF 溶液）を加え、室温で 48 時間重合した。続いて LiCl 0.63 mmol (0.151 M、THF 溶液）を添加し、系を-78 °C に降温したのちに 2VP 6.66 mmol（0.912 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。ヘキサンに希釈し、メタノールと水の 5：1 混合溶媒で洗浄した後に有機層を $MgSO_4$ で乾燥し、$MgSO_4$ を濾別後に溶媒を減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。収量：溶媒減圧留去後 1.61 g、洗浄、乾燥後 0.65 g

(d) 1st モノマーに BO、2nd モノマーに ^{t}BMA を用いた場合（K^+系）

Ph_2CHK 0.103 mmol（0.103 M、THF 溶液）に室温で BO 14.4 mmol（6.68 M、THF 溶液）と 18-Crown-6 0.117 mmol (0.235 M、THF 溶液）を加え、室温で 48 時間重合した。系を-78 °C に降温したのちに ^{t}BMA 7.55 mmol（1.29 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。ヘキサンに希釈し、水で洗浄した後に有機層を $MgSO_4$ で乾燥し、$MgSO_4$ を濾別後に溶媒を減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。収量：洗浄、乾燥後 1.24 g

(e) 1st モノマーに BO、2nd モノマーに ^{t}BMA を用いた場合（Li^+系）

Ph_2CHK 0.0924 mmol（0.103 M、THF 溶液）に室温で BO 11.6 mmol（6.68 M、THF 溶液）と 18-Crown-6 0.117 mmol (0.235 M、THF 溶液）を加え、室温で 48 時間重合した。続いて LiCl 0.491 mmol（0.234 M、THF 溶液）を添加し、系を-78 °C に降温したのちに ^{t}BMA 7.10 mmol（1.29 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。ヘキサンに希釈し、水で洗浄した後に有機層を $MgSO_4$ で乾燥し、$MgSO_4$ を濾別後に溶媒を減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。

収量：溶媒減圧留去後 2.42 g、洗浄、乾燥後 0.60 g

5-2-4-4. 末端 OH 官能基化マクロ開始剤からの BO の重合

(a) α 末端 OH 官能基化 PS からのブロック共重合体

α 末端 OH 官能基化 PS は 2-2-5-1.に記載した方法にしたがって合成した。α 末端 OH 官能基化 PS 0.0510 mmol（0.00810 M、M_n = 14 000 g/mol、THF 溶液）に室温で Ph_2CHK の色が消えなくなるまで加えた（ca. 0.0678 mmol、THF 溶液)。THF を本管に 3.30 mL 残して側管へ蒸留し、側管を封じ切った。続いて、18-Crown-6 0.148 mmol (0.106 M、THF 溶液）と BO 12.3 mmol（4.56 M、THF 溶液）を加えて室温で 168 時間重合した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。THF へ希釈し、メタノールへの再沈殿を行い、得られたポリマーをベンゼンからの凍結乾燥を行い精製した。粗収量 1.55 g、収率 97%、凍結乾燥後の収量 0.94 g 収率 58%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.45-6.25 (m, Aromatic), 4.10-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-),3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.30-1.25 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.00-0.85 (m, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(b) α 末端 OH 官能基化 P2VP からのブロック共重合体

α 末端 OH 官能基化 P2VP は 2-2-4-1.に記載した方法にしたがって合成した。α 末端 OH 官能基化 P2VP 0.0305 mmol（0.00670 M、M_n = 20 000 g/mol、THF 溶液）に室温で K-Naph の色が消えなくなるまで加えた（ca. 0.0353 mmol、1.90 mL、THF 溶液)。THF を側管へ 3.70 mL 蒸留し、側管を封じ切った。続いて、18-Crown-6 0.133 mmol（0.0665 M、THF 溶液）と BO 12.3 mmol（6.15 M、THF 溶液）を加えて室温で 240 時間重合した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。粗収量 1.54 g、収率 123%

5-2-4-5. PBO アニオンと α 末端 PA 官能基化 PS との結合反応条件の検討

α 末端 PA 官能基化 PS は 2-2-5-1.に記載した方法にしたがって合成した。Ph_2CHK（THF 溶液）に室温で 18-Crown-6（THF 溶液）を加え、3 分後、BO（THF 溶液）加え、48 時間、室温で重合を行った。α 末端 PA 官能基化 PS （THF 溶液）を加えて所定の温度で所定の時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去した。

5-2-4-6. 官能基を有する開始剤を用いた BO の重合

(a) TBDMSO-OH と Ph_2CHK を用いた重合

TBDMSO-OH 0.152 mmol（0.138 M、THF 溶液）に室温で Ph_2CHK 0.132 mmol（0.155 M、THF 溶液）を加えた。続いて、18-Crown-6 0.153 mmol（0.0519 M、THF 溶液）と BO 11.7 mmol（6.32M、THF 溶液）を加えて室温で 168 時間重合した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈して水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.82 g、収率 98%

(b) TBDMSO-OH と Ph_2CHCs を用いた重合

TBDMSO-OH 0.159 mmol（0.138 M、THF 溶液）に室温で Ph_2CHCs 0.119 mmol（0.0541 M、THF 溶液）を加えた。続いて、BO 9.48 mmol（6.32 M、THF 溶液）を加えて室温で 168 時間重合した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈して水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.29 g、収率 43%

(c) TBDMSO-OH と ^{t}BuP$_4$ を用いた重合

TBDMSO-OH 0.152 mmol（0.138 M、THF 溶液）に室温で ^{t}BuP$_4$ 0.121 mmol（0.0733 M、ヘプタン溶液）を加えた。続いて、BO 16.7 mmol（6.30 M、THF 溶液）を加えて室

温で 48 時間重合した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈して水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.44 g、収率 37%

(d) THPO-OH と Ph_2CHK を用いた重合

THPO-OH 0.176 mmol（0.0951 M、THF 溶液）に室温で Ph_2CHK 0.132 mmol（0.0587 M、THF 溶液）を加えた。一時間後、18-Crown-6 0.0939 mmol（0.235 M、THF 溶液）と BO 14.5 mmol（6.30 M、THF 溶液）を加えて室温で 96 時間重合した。少量のメタノールで反応を停止し、溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈して水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.89 g、収率 82%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 4.79 (s, 1H, O-C*H*-O), 4.75 (s, 1H, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, 2H, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, 1H, O-CH_2-Ph), 3.99, 3.91 (d, 2H, CH-O-CH_2-), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 1.70-1.35 (m, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.00-0.80 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

5-2-5. PS-*b*-PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体

5-2-5-1. BCDA テトラブロック共重合体の合成

(a) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（AD-PA の合成）

5-2-4-4.(a) で合成した PS-*b*-PBO-OH（0.90 g、0.0434 mmol、M_n = 20 700 g/mol）に、2-2-4-1.と同様の手法でエステル化を行った。使用した試薬量を以下に記す。

HO-DA 0.90 g（HO 基: 0.0434 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.310 g（2.09 mmol）

PPh_3 0.571 g（2.17 mmol）

DIAD 0.395 mL（2.17 mmol）

脱水 THF 10.0 mL

窒素気流下、室温、48 時間

メタノールへ再沈殿を繰り返し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.88 g 収率 98%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.26-6.25 (m, Aromatic), 5.88 (s, CH_2=C), 3.65-3.45 (m, -O-CH_2-CH-),3.45-3.25 (m, -O-CH_2-CH-), 2.30-1.25 (m, -CH_2-CH-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.00-0.85 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(b) BCDA テトラブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0987 mmol (0.0940 M、ヘプタン溶液) に-78 °C で DPE 0.114 mmol、LiCl 0.220 mmol（0.0545 M、0.105 M、混合 THF 溶液）を加え、10 分間反応させた。次に 2VP 9.36 mmol (0.909 M、THF 溶液) を加え-78 °C で 30 分重合した後、^{t}BMA 6.63 mmol (1.09 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 2 時間重合した。約 7%を分け取り、PA-DA 0.0217 mmol（M_n = 19 700 g/mol、0.00410 M）を加え、-20 °C で 24 時間反応させた。その後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、ベンゼンで希釈し、ハイフロスーパーセルを用いてセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。得られたポリマーは小過剰用いた未反応の BC を含むため、分取用 SEC を用いて目的とする BCDA を分離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.40 g 収率 46%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.48-8.08 (m, -N=CH-), 7.26-6.05 (m, Aromatic), 3.72-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH_2-CH-), 2.40-1.30 (m, -CH_2-CH-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3), O-C(CH_3)$_3$), 1.30-0.85 (m,

CH_2-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

5-2-5-2. CBDA テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PBO-*b*-PS トリブロック共重合体（SiO-BDA）の合成

ω 末端 OH 官能基化 DA ジブロック共重合体は 5-2-4-4.(a)と同様に合成した。末端 OH のエステル化は 5-2-5-1.(a)と同様に OH 基に対して 50 倍過剰の試薬を用いて 40 °C で 24 時間反応させたのち、メタノールで反応を停止した。メタノールへの再沈殿によりポリマーを回収し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。得られたポリマーを再度 50 倍過剰の試薬を用いて 40 °C で 24 時間攪拌し、同様に精製した。M_n = 12 100 g/mol、M_w/M_n = 1.03、PS：PBO = 56：44（wt%）

SiO-B アニオンは 2-2-4-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬を以下に記す。

^{s}BuLi 0.0993 mmol（0.117 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.131 mmol、LiCl 0.321 mmol（0.0452 M、0.111 M、混合 THF 溶液）

2VP 4.96 mmol（0.491 M、THF 溶液）

SiO-B アニオンを約 48%分け取り、PA-DA 0.0340 mmol（0.00324 M、THF 溶液）を加えて-78 °C で 6 時間反応を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行ったのち、分取用 SEC により目的の SiO-BDA トリブロック共重合体を単離した。収量 0.41 g 収率 69%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.45-8.00 (m, -N=C*H*-), 7.25-6.05 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.05 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.50-1.10 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.10-0.65 (m, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$), -Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.03 (s, -Si(C*H*$_3$)$_2$-)

(b) 末端 SiO 基の脱保護

SiO-BDA 0.42 g（SiO 基: 0.0200 mmol）を 5 mL の乾燥 THF に溶解させ、0 °C で Bu_4NF 0.247 mmol（1.0 M、THF 溶液）を滴下した。室温で 24 時間反応させた。溶媒を減圧留去し、塩化メチレンで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより Bu_4NF を取り除いた。塩化メチレンを減圧留去後、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.31 g 収率 76%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.45-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.25-6.15 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.15 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.45-1.20 (m, -CH_2-C*H*-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.05-0.80 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-BDA の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-BDA 0.30 g（HO 基: 0.0155 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.123 g（0.831 mmol）

PPh_3 0.218 g（0.829 mmol）

DIAD 0.151 mL（0.822 mmol）

脱水 THF 5.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

反応溶液をクロマトディスクでろ過し、分取用 SEC を用いて低分子量化合物を取り除き、クロロホルムとメタノールの混合溶媒で透析 (Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製) を行った。得られたポリマーをベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.24 g 収率 77%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.45-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.15 (m, Aromatic), 5.85 (d, C=C*H*$_2$) 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.45-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.00-0.80 (m, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(d) CBDA テトラブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.117 mmol（0.117 M、ヘプタン溶液）に DPE 0.149 mmol、LiCl 0.540 mmol（0.0571 M、0.208 M、混合 THF 溶液）を加え、-78 °C で 10 分間反応させた。続いて ^{t}BMA 7.79 mmol（1.18 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 2 時間重合した。PA-BDA 0.00995 mmol（M_n = 19 100 g/mol、0.00188 M、THF 溶液）を加え、-25 °C で 11 時間反応させ、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去後、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルを用いてセライトカラムを行った。ベンゼンからの凍結乾燥後、分取用 SEC で目的の CBDA テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.07 g 収率 25%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.20-7.90 (m, -N=C*H*-), 7.25-6.35 (m, Aromatic), 3.85-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.40-1.30 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH_3)- -O-CH(C*H*$_2$-CH_3), O-C(C*H*$_3$)$_3$), 1.30-0.85 (m, CH_2-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

5-2-6. PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体

5-2-6-1. ABCD テトラブロック共重合体

(a) ω 末端 PA 官能基化 PBO（D-PA）の合成

PBO-OH は 5-2-4-1.(a)に示した手順で合成した。用いた試薬を以下に記す。

Ph_2CHK 0.966 mmol（0.395 M、THF 溶液）

18-Crown-6 0.79963 mmol（0.615 M、THF 溶液）

BO 84.04 mmol（6.32 M、THF 溶液）

室温で 66 時間重合後、少量のメタノールを加え反応を停止させた。溶媒を減圧留去し、ヘキサンで希釈し水で洗浄した。ヘキサンを減圧留去後、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。収量 6.00 g 収率 99%

末端 OH のエステル化は 5-2-5-2.(a)と同様に OH 基に対して 50 倍の試薬を用いて 40 °C で 24 時間行った。反応後はヘキサンで希釈し、メタノールで洗浄し、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。さらにもう一度同様の手順でエステル化を行い、反応後はクロマトディスクで濾過後に分取用 SEC を用いてエステル化で用いた低分子量物を取り除いた。得られたポリマーをメタノールとクロロホルムの混合溶媒で透析（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）することで BHT を取り除き、ベンゼンからの凍結乾燥を行うことで精製した。収量 3.58 g 収率 92%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.50-7.05 (m, Aromatic), 6.32, 5.86 (d, C*H*$_2$=C), 5.06 (s, C*H*-O-), 4.15 (s, C*H*Ph_2) 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-C*H*-), 3.40-3.10 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.17 (s, $CHPh_2$-C*H*$_2$-), 1.85-1.20 (m, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.05-0.65 (m, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(b) ABC'D テトラブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.124 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）に St 11.2 mmol（0.913 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 15 分重合した。DPE 0.164 mmol、LiCl 0.351 mmol（0.0510 M、0.109 M、混合 THF 溶液）を加え、15 分反応させた。続いて、2VP 10.7 mmol（0.966 M、THF 溶液）を加え、30 分重合した。^{t}BMA 0.540 mmol（0.196 M、THF 溶液）を加えて 45 分反応させた。MMA 10.7 mmol（0.956 M、THF 溶液）を加えて 30 分重合した。PA-D 0.0359

mmol（0.0092 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 3 時間、-40 °C で 17 時間反応させた。少量のメタノールを加え、反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行ったのち、分取用 SEC により目的の ABC'D テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.68 g 収率 57%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.40-8.10 (m, -N=C*H*-), 7.25-6.25 (m, Aromatic), 3.65-3.45 (m, -O-CH_2-CH-, -O-CH_3), 3.45-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.50-1.10 (m, -CH_2-C*H*-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.75 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

5-2-6-2. CABD テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-P2VP-*b*-PBO トリブロック共重合体（SiO-ABD）の合成

α 末端 PA 官能基化 PBO（PA-D）は 5-2-6-1.(a)で合成したものを用いた。SiO-AB アニオンは 2-2-7-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬量を次に記す。

SiOPLi 0.0918 mmol（0.0875 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.278 mmol（0.555 M、ヘプタン溶液）

St 11.6 mmol（2.28 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.129 mmol、LiCl 0.299 mmol（0.0923 M、0.214 M、混合 THF 溶液）

THF 11.5 mL

2VP 5.04 mmol（0.909 m、THF 溶液）

側管に SiO-AB アニオンを分け取り、PA-D 0.0340 mmol（0.00920 M、M_n = 5 860 g/mol、THF 溶液）を加え、側管から SiO-AB アニオンを濃赤色が消えなくなるまで加えた（約 71%のアニオンを用いた）。-78 °C で 15 時間反応させ、少量のメタノールを加え反応を停止させた。反応溶液は濃縮し、大量のヘキサンに注ぎ沈殿させた。得られたポリマーは小過剰

用いた未反応の AB を含むため、分取用 SEC によって SiO-ABD を単離した。分離後のポリマーはベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.60 g 収率 67%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.20 (m, Aromatic), 3.75-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.50-1.15 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.10-0.85 (m, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$), -Si-C(C*H*$_3$)$_3$), -0.03 (s, -Si(C*H*$_3$)$_2$-)

(b) 末端 SiO 基の脱保護

5-2-5-2.(b)と同様の手法で行った。以下に用いた試薬量を記す。

SiO-ABD 0.60 g（SiO 基: 0.0232 mmol）

Bu_4NF 0.69 mL（1.00 M、THF 溶液）

フェノール 0.069 g（0.734 mmol）

脱水 THF 5.0 mL

室温、20 時間

溶媒を減圧留去し、塩化メチレンを展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行うことで精製した。収量 0.50 g 収率 83%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.20 (m, Aromatic), 3.80-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.50-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.10-0.80 (m, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-ABD の合成）

2-2-4-1.と同様に合成し、5-2-5-2.(c)と同様に精製した。以下に使用した試薬の量を記す。

HO-ABD 0.47 g（HO 基: 0.0182 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.296 g（2.09 mmol）

PPh_3 0.526 g（2.00 mmol）

DIAD 0.367 mL（2.00 mmol）

脱水 THF 8.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

収量 0.20 g 収率 42%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.45-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.20 (m, Aromatic), 5.85 (s, C=CH_2), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.50-1.20 (m, -CH_2-C*H*-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.80 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(d) CABD テトラブロック共重合体の合成

C アニオンは 5-2-5-2. (d)と同様の手順で調製した。用いた試薬量を以下に記す。

^{s}BuLi 0.114 mmol（0.109 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.129 mmol、LiCl 0.299 mmol（0.0923 m、0.214 M、THF 溶液）

^{t}BMA 7.59 mmol（1.18 M、THF 溶液）

PA-ABD 0.00772 mmol（M_n = 25 900 g/mol、THF 溶液）を加え-25 °C で 20 時間反応させた後、メタノールにより反応を停止した。反応溶液は濃縮し、ベンゼンで希釈し、ハイフロスーパーセルを用いてセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥により回収した。分取用 SEC を用いて目的の CABD テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.16 g 収率 58%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.20 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.60-1.20 (m, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$), O-C(C*H*$_3$)$_3$), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

5-2-6-3. BAC'D テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PMMA-*b*-PBO トリブロック共重合体（SiO-ACD）の合成

ω 末端 PA 官能基化 PBO（PA-D）は 5-2-6-1.(a)と同様の手順で合成した。（M_n = 6 590 g/mol, M_w/M_n = 1.07）SiO-AC'アニオンは 2-2-4-2.と同様の手順で調製した。用いた試薬量を以下に記す。

SiOPLi 0.204 mmol（0.0769 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 1.05 mmol（0.701 M、ヘプタン溶液）

St 18.9 mmol（2.15 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

DPE 0.261 mmol、LiCl 0.712 mmol（0.0154 M、0.0421 M、混合 THF 溶液）

MMA 10.5 mmol（0.956 M、THF 溶液）

PA-D 0.0587 mmol（0.00850 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 3 時間、-40 °C で 15 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止して、メタノールに再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。収量 3.19 g 収率 93%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 3.80-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.40-3.30 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$), -Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.03 (s, -Si(C*H*$_3$)$_2$-)

(b) 末端 SiO 基の脱保護

5-2-5-2.(b)と同様の手法で行った。以下に用いた試薬量を記す。

SiO-AC'D（＋SiO-AC'）3.18 g（SiO 基: 0.187 mmol）

Bu_4NF 3.00 mL（1.00 M、THF 溶液）

フェノール 0.282 g（3.07 mmol）

脱水 THF 30.0 mL

室温、20 時間

メタノールへ再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 3.16 g 収率 99%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 3.80-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.40-3.30 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH_3)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AC'D の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-AC'D（+HO-AC'）3.13 g（HO 基: 0.185 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.444 g（3.00 mmol）

PPh_3 0.789 g（3.00 mmol）

DIAD 0.55 mL（3.01 mmol）

脱水 THF 30.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

メタノールに再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。分取用 SEC を用いて PA-AC'を取り除き、メタノールへの再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収

量 0.34 g 収率 27%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 6.22, 5.83 (d, C=CH_2), 3.70-3.35 (m, -O-CH_2-CH-, -OCH_3), 3.40-3.25 (m, -O-CH_2-CH-), 2.30-1.20 (m, -CH_2-CH-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(CH_3), -O-CH(CH_2-CH_3))

(d) BAC'D テトラブロック共重合体の合成

B アニオンは 2-2-4-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬を以下に記す。

^{s}BuLi 0.0459 mmol（0.0483 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.160 mmol、LiCl 0.313 mmol（0.0562 M、0.110 M、混合 THF 溶液）

2VP 4.65 mmol（0.912 M、THF 溶液）

B アニオンを約 62%分け取り、PA-AC'D 0.00598 mmol（0.00133 M、THF 溶液）を加えて-78 °C で 19 時間反応を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行ったのち、分取用 SEC により目的の BAC'D テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.04 g 収率 19%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.40-8.10 (m, -N=CH-), 7.30-6.30 (m, Aromatic), 3.70-3.35 (m, -O-CH_2-CH-, -O-CH_3), 3.35-3.20 (m, -O-CH_2-CH-), 2.50-1.20 (m, -CH_2-CH-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.80 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

5-2-6-4. BC'AD テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PBO ジブロック共重合体（SiO-AD）の合成

ω 末端 PA 官能基化 PBO（D-PA）は 5-2-6-1.(a)で合成したものを用いた。SiO-A アニオンは 2-2-5-1.と同じ手順で調製した。用いた試薬量を以下に示す。

SiOPLi 0.0875 mmol（0.0875 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.389 mmol（0.555 M、ヘプタン溶液）

St 10.5 mmol（2.28 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

さらに、DPE 0.164 mmol（0.0963 M、THF 溶液）、THF 9.4 mL を加え、-78 °C で 10 分反応させた。45%を分け取り、PA-D 0.0423 mmol（0.00920 M、M_n = 6 966 g/mol、THF 溶液）を加え、-78 °C で 20 時間静置したのち、少量のメタノールで反応を停止した。大量のメタノールに再沈殿を 3 回行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。分取用 SEC により小過剰用いた A を取り除き、メタノールへの再沈殿を行ったのち、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.47 g 収率 56%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.30 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.30-1.25 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.00-0.85 (m, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$), -Si-C(C*H*$_3$)$_3$), -0.03 (s, -Si(C*H*$_3$)$_2$-)

(b) 末端 SiO 基の脱保護

5-2-5-2.(b)と同様の手法で行った。以下に用いた試薬量を記す。

SiO-AD 0.45 g（SiO 基: 0.0227 mmol）

Bu_4NF 0.683 mL（1.00 M、THF 溶液）

フェノール 0.068 g（0.683 mmol）

脱水 THF 5.0 mL

室温、20 時間

メタノールへの再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.43 g 収率 96%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.30 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.40-1.25 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.10-0.85 (m, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-AD の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量を記す。

HO-AD 0.41 g（HO 基: 0.0220 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.114 g（0.803 mmol）

PPh_3 0.202 g（0.768 mmol）

DIAD 0.140 mL（0.762 mmol）

脱水 THF 5.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

メタノールへの再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.39 g 収率 98%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.30 (m, Aromatic), 6.23, 5.81 (d, C=C*H*$_2$), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.25 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.00-0.85 (m, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(d) BC'AD テトラブロック共重合体の合成

BC'アニオンは ^{s}BuLi 0.101 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で DPE 0.132 mmol、LiCl 0.283 mmol（0.0510 M、0.109 M、混合 THF 溶液）を加え、15 分反応させ

た。2VP 10.0 mmol（0.966 M、THF 溶液）を加え、30 分重合した後、^{t}BMA 0.600 mmol（0.207 M、THF 溶液）を加え、45 分反応させた。続いて、MMA 9.84 mmol（0.956 M、THF 溶液）を加えて 30 分間重合した。21%を分け取り、PA-AD 0.00941 mmol（0.00214 M、M_n = 18 700 g/mol、THF 溶液）を加えて-78 °C で 4 時間、-40 °C で 16 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、反応溶液を濃縮し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルを用いたセライトカラムにより塩を取り除き、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。分取用 SEC により小過剰用いた BC'を取り除き、クロロホルムとメタノールの混合溶媒で透析（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）することで BHT を取り除き、ベンゼンからの凍結乾燥で目的のポリマーを得た。収量 0.20 g 収率 43%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.60-8.10 (m, -N=C*H*-), 7.35-6.10 (m, Aromatic), 3.70-3.35 (m, -O-CH_2-CH-, -O-CH_3), 3.35-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.45-1.20 (m, -CH_2-C*H*-, -CH_2-C(CH_3)- -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.30-0.85 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

5-2-6-5. C'BAD テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PS-*b*-PBO トリブロック共重合体（SiO-BAD）の合成

α 末端 PA 官能基化 AD は 5-2-6-4.(a)-(c)と同様の手順で合成した。（M_n = 16 400 g/mol、M_w/M_n = 1.03、PS : PBO = 65 : 35 (wt %)）SiO-B アニオンは 2-2-4-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬を以下に記す。

^{s}BuLi 0.0993 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.128 mmol、LiCl 0.271 mmol（0.0441 M、0.0934 M、混合 THF 溶液）

2VP 8.84 mmol（0.966 M、THF 溶液）

SiO-B アニオンを約 53%分け取り、PA-BAD 0.0329 mmol（0.00803 M、THF 溶液）を

加えて-78 °C で 18 時間反応を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。収量 0.95 g 収率 96%（混合物）

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.45-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.30-6.10 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.40-1.15 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.00-0.75 (m, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$), -Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.00 (s, -Si(C*H*$_3$)$_2$-)

(b) 末端 SiO 基の脱保護

5-2-5-2.(b)と同様の手法で行った。以下に用いた試薬量を記す。

SiO-BAD（＋SiO-B） 0.90 g（SiO 基: 0.0365 mmol）

Bu_4NF 1.20 mL（1.00 M、THF 溶液）

フェノール 0.12 g（1.28 mmol）

脱水 THF 11.0 mL

室温、20 時間

溶媒を減圧留去し、塩化メチレンで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより Bu_4NF を取り除いた。塩化メチレンを減圧留去後、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.82 g 収率 91%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.40-8.00 (m, -N=C*H*-), 7.25-6.15 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.15 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.00-0.80 (m, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-BAD の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-BDA 0.80 g（HO 基: 0.0325 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.355 g（2.40 mmol）

PPh_3 0.631 g（2.40 mmol）

DIAD 0.44 mL（2.41 mmol）

脱水 THF 10.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

反応溶液をクロマトディスクでろ過し、分取用 SEC を用いて低分子量化合物と PA-B を取り除き、クロロホルムとメタノールの混合溶媒で透析（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）を行った。得られたポリマーをベンゼンからの凍結乾燥により精製した。

収量 0.30 g 収率 32%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.45-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.25-6.15 (m, Aromatic), 5.85 (d, C=CH_2), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.40-1.20 (m, -CH_2-C*H*-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.00-0.85 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(d) C'BAD テトラブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0779 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）に DPE 0.157 mmol、LiCl 0.307 mmol（0.0562 M、0.110 M、混合 THF 溶液）を加え、-78 °C で 15 分間反応させた。続いて MMA 9.37 mmol (0.956 M、THF 溶液) を加え、-78 °C で 30 分重合した。PA-BAD 0.00385 mmol（0.00110 M、M_n = 33 200 g/mol、THF 溶液）を加え、-78 °C で 4 時間、-40 °C で 15 時間反応させ、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去後、ベンゼンで希

釈してハイフロスーパーセルを用いてセライトカラムを行った。ベンゼンからの凍結乾燥後、分取用 SEC で目的の CBAD テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.04 g 収率 22%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.40-8.10 (m, -N=C*H*-), 7.35-6.30 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -O-C*H*$_3$), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.45-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

5-2-6-6. AC'BD テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 SiO 官能基化 P2VP-*b*-PBO ジブロック共重合体（SiO-BD）の合成

ω 末端 PA 官能基化 PBO（PA-D）は 5-2-6-1.(a)と同様の手順で合成した。（M_n = 6 590 g/mol, M_w/M_n = 1.07）SiO-B アニオンは 2-2-4-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬を以下に記す。

^{s}BuLi 0.101 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）

DPE-TBDMSOM 0.141 mmol、LiCl 0.299 mmol（0.0441 M、0.0934 M、混合 THF 溶液）

2VP 9.47 mmol（0.966 M、THF 溶液）

SiO-B アニオンを約 28%分け取り、PA-D 0.0587 mmol（0.00850 M、THF 溶液）を加えて-78 °C で 15 時間反応を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。収量 1.09 g 収率 95%（混合物）

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.00 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.15 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.45-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.10-0.85 (m, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$),-Si-C(C*H*$_3$)$_3$),

0.03 (s, -Si(C*H*$_3$)$_2$-)

(b) 末端 SiO 基の脱保護

5-2-5-2.(b)と同様の手法で行った。以下に用いた試薬量を記す。

SiO-BD（＋SiO-B）0.95 g（SiO 基: 0.0837 mmol）

Bu_4NF 2.24 mL（1.00 M、THF 溶液）

フェノール 0.21 g（2.23 mmol）

脱水 THF 10.0 mL

室温、20 時間

溶媒を減圧留去し、塩化メチレンで希釈し、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより Bu_4NF を取り除いた。塩化メチレンを減圧留去後、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.86 g 収率 91%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.00 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.15 (m, Aromatic), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.45-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.10-0.85 (m, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-BD の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-BD（+HO-B）0.86 g（HO 基: 0.0837）

α-フェニルアクリル酸 0.553 g（3.74 mmol）

PPh_3 0.984 g（3.74 mmol）

DIAD 0.68 mL（3.70 mmol）

脱水 THF 15.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

反応溶液をクロマトディスクでろ過し、分取用 SEC を用いて低分子量化合物と PA-B を取り除き、クロロホルムとメタノールの混合溶媒で透析（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）を行った。得られたポリマーをベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.46 g 収率 47%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.25-6.15 (m, Aromatic), 5.85 (d, C=CH_2), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.40-1.40 (m, -CH_2-C*H*-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.00-0.80 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(d) AC'BD テトラブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.100 mmol（0.0802 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で St 0.157 mmol を加え、30 分重合した。DPE 0.157 mmol、LiCl 0.307 mmol（0.0562 M、0.110 M、混合 THF 溶液）を加え、15 分反応させ、続いて MMA 10.0 mmol（0.956 M、THF 溶液）を加え、30 分重合した。PA-BD 0.0228 mmol（0.00335 M、THF 溶液）を加えて-40 °C で 20 時間反応させ、少量のメタノールを加えて反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。分取用 SEC を用いて AC'を取り除き、クロロホルムとメタノールの混合溶媒で透析（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）を行った。得られたポリマーをベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.52 g 収率 57%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.40-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.30-6.30 (m, Aromatic), 3.65-3.40 (m, -O-CH_2-CH-, -O-CH_3), 3.35-3.15 (m, -O-CH_2-C*H*-),

2.40-1.20 (m, -CH_2-CH-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.80 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

5-2-7. THPO-PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体

5-2-7-1. BDC'A テトラブロック共重合体の合成

(a) THPO-PBO-PA の合成

THPO-PBO-OH は 5-2-4-6.(d)と同様の手順で合成し、精製した。(M_n (SEC) = 11 000 g/mol、収量 1.59 g 収率 80%) 末端 OH のエステル化は 5-2-6-1.(a)と同様の試薬量、精製方法で行った。収量 1.15 g 収率 74%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 6.32, 5.87 (d, C=CH_2), 4.79 (s, O-CH-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.99,3.91 (d, CH-O-CH_2-), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-CH-), 1.70-1.35 (m, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.00-0.80 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(b) α 末端 THPO 官能基化 PBO-*b*-PMMA-*b*-PS トリブロック共重合体 (THPO-DC'A) の合成

^{s}BuLi 0.130 mmol (0.109 M、ヘプタン溶液) に St 10.0 mmol (0.913 M、THF 溶液) を-78 °C で加え、30 分重合した。続いて DPE 0.176 mmol、LiCl 0.376 mmol (0.0510 M、0.109 M、混合 THF 溶液) を加え、15 分間反応させた。MMA 10.3 mmol (0.956 M、THF 溶液) を加え、30 分重合した後、THPO-D-PA 0.0401 mmol (0.0118 M、THF 溶液) を加え、-78 °C で 6 時間、-40 °C で 13 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、メタノールへの再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。収量 2.22 g 収率 93% (混合物)

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 4.79 (s, O-C*H*-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.99, 3.91 (d, CH-O-CH_2-), 3.80-3.40 (m, -O-CH_2-CH-, -OCH_3), 3.40-3.30 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -CH_2-C*H*-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(CH_3), -O-CH(CH_2-CH_3))

(c) 末端 THP 基の脱保護

THPO-DC'A と AC'の混合物 2.20 g（THPO 基: 0.0370 mmol）を THF 25 mL に溶解させ、濃塩酸を 25 滴 (0.513 mL) 加えて 20 時間反応を行った。メタノールへ再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。収量 2.20 g 収率 100%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 4.70 (t, HO-CH_2-Ph), 4.52 (s, O-CH_2-Ph), 3.80-3.40 (m, -O-CH_2-CH-, -OCH_3), 3.40-3.30 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -CH_2-C*H*-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(CH_3), -O-CH(CH_2-CH_3))

(d) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-DC'A の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-DC'A（+AC'）2.18 g（HO 基: 0.0367 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.579 g（3.91 mmol）

PPh_3 1.03 g（3.92 mmol）

DIAD 0.72 mL（3.92 mmol）

脱水 THF 25.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

メタノールへの再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥を行ったのち、分取用 SEC を用いて AC'を取り除いた。得られたポリマーはメタノールへ再沈殿しベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.35 g 収率 38%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.40 (m, Aromatic), 5.90 (d, C=C*H*$_2$), 5.26 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 4.52 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 3.80-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.10-1.10 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(e) BDC'A テトラブロック共重合体の合成

B アニオンは 2-2-4-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬を以下に記す。

^{s}BuLi 0.0962 mmol（0.0802 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.174 mmol、LiCl 0.340 mmol（0.0562 M、0.110 M、混合 THF 溶液）

2VP 9.85 mmol（0.966 M、THF 溶液）

B アニオンを約 74%分け取り、PA-DC'A 0.00337 mmol（0.000561 M、THF 溶液）を加えて-78 °C で 20 時間反応を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行ったのち、分取用 SEC により目的の BDC'A テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.03 g 収率 24%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.40-8.10 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.30 (m, Aromatic), 3.65-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -O-C*H*$_3$), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.50-1.10 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.10-0.75 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

5-2-7-2. ABDC テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 THPO 官能基化 PBO-*b*-P*t*BMA ジブロック共重合体（THPO-DC）の合成

THPO-D-PA は 5-2-7-1.(a)と同様の手順で合成した。（M_n = 5 910 g/mol, M_w/M_n = 1.06）

C アニオンは 5-2-5-2. (d)と同様の手順で調製した。用いた試薬量を以下に記す。

*s*BuLi 0.121 mmol（0.101 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.162 mmol、LiCl 0.374 mmol（0.0923 m、0.214 M、THF 溶液）

*t*BMA 8.73 mmol（1.18 M、THF 溶液）

THPO-D-PA 0.0252 mmol（0.00720 M、THF 溶液）を加え-78 °C で 3 時間、-25 °C で 15 時間反応させた後、MeOH により反応を停止した。反応溶液は濃縮し、ヘキサンで希釈し、メタノールで洗浄した。ベンゼンからの凍結乾燥後、分取用 SEC を用いて目的の THPO-DC ジブロック共重合体を単離した。収量 0.20 g 収率 39%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 4.79 (s, O-C*H*-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.99, 3.91 (d, CH-O-CH_2-), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.60-1.20 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3), O-C(CH_3)$_3$), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

(b) 末端 THP 基の脱保護

5-2-7-1.(c)と同様に行った。THPO-DC 0.18 g（THPO 基: 0.0110 mmol）を THF 5 mL に溶解させ、濃塩酸を 5 滴（0.103 mL）加えて 20 時間反応を行った。$NaHCO_3$ 水溶液で中和して反応を停止し、水で洗浄し、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。収量 0.18 g 収率 100%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.52 (s,

O-C*H*$_2$-Ph), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.60-1.20 (m, C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$), O-C(C*H*$_3$)$_3$), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-DC の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-DC 0.15 g（HO 基: 0.00920 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.0333 g（0.225 mmol）

PPh$_3$ 0.059 g（0.224 mmol）

DIAD 0.041 mL（0.223 mmol）

脱水 THF 10.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

クロマトディスクでろ過し、分取用 SEC を用いてエステル化で用いた低分子量物を取り除いた。得られたポリマーはクロロホルムとメタノールの混合溶媒で透析（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.10 g 収率 67%

^{1}H NMR (300 MHz, CDCl$_3$, ref.CHCl$_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 6.36, 5.90 (d, C=C*H*$_2$), 5.26 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 4.53 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.40-3.25 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.60-1.20 (m, C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$), O-C(C*H*$_3$)$_3$), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(d) ABDC テトラブロック共重合体の合成

^{s}BuLi 0.0876 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）に-78 °C で St 8.35 mmol（0.913 M、

THF 溶液）を加え、5 分間重合した。DPE 0.135 mmol、LiCl 0.289 mmol（0.0510 M、0.109 M、混合 THF 溶液）を加え、5 分間反応させた。続いて、2VP 8.31 mmol（0.966 M、THF 溶液）を加え、30 分間重合した。約 77%の AB アニオンを分け取った後、PA-DC 0.00633 mmol（0.00129 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 5 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、反応溶液を濃縮し、ベンゼンで希釈し、ハイフロスーパーセルを用いてセライトカラムを行った。得られたポリマーのベンゼン溶液を凍結乾燥し、分取用 SEC で目的の ABDC テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.05 g 収率 20%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.40-6.15 (m, Aromatic), 3.80-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.30-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.45-1.20 (m, -CH_2-C*H*-, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3), O-C(CH_3)$_3$), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

5-2-7-3. BADC' テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 THPO 官能基化 PBO-*b*-PMMA ジブロック共重合体（THPO-DC'）の合成

5-2-7-1.(a)で合成した THPO-D-PA（6 840 g/mol、M_w/M_n = 1.04）を用いた。C'アニオンは 5-2-5-2.(d)と同様の手順で調製した。以下に用いた試薬量を記す。

^{s}BuLi 0.195 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.230 mmol、LiCl 0.491 mmol（0.0510 M、0.109 M、混合 THF 溶液）

MMA 11.1 mmol（0.956 M、THF 溶液）

THPO-D-PA 0.0554 mmol（0.0118 M、THF 溶液）を加え、-78 °C で 4 時間、-40 °C で 16 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、反応溶液を濃縮した。ベンゼンで希釈し、ハイフロスーパーセルを用いたセライトカラムを行い、得られたベンゼン溶液を凍結乾燥することで反応混合物を精製した。収量 1.58 g 収率 103%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 4.79 (s, O-C*H*-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.75, 3.68 (d, CH-O-CH_2-), 3.80-3.35 (m, -OCH_3, -O-CH_2-CH-), 3.35-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.60-1.20 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.85 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

(b) 末端 THP 基の脱保護

5-2-7-1.(c)と同様に行った。THPO-DC'（＋C'） 1.55 g（THPO 基: 0.0561 mmol）を THF 15 mL に溶解させ、濃塩酸を 15 滴（0.308 mL）加えて 20 時間反応を行った。$NaHCO_3$ 水溶液で中和して反応を停止し、濃縮後、塩化メチレンで希釈し、水で洗浄した。有機層を $MgSO_4$ で乾燥し、濾別後、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。収量 1.34 g 収率 86%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 4.68 (t, O-CH_2-Ph), 4.52 (s, O-CH_2-Ph), 3.80-3.35 (m, -OCH_3, -O-CH_2-CH-), 3.35-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.60-1.20 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.85 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-DC'の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-DC'（+C'）1.31 g（HO 基: 0.0474 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.444 g（3.00 mmol）

PPh_3 0.789 g（3.00 mmol）

DIAD 0.041 mL（2.97 mmol）

脱水 THF 15.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

クロマトディスクでろ過し、分取用 SEC を用いてエステル化で用いた低分子量物と C'ホモ

ポリマーを取り除いた。得られたポリマーはクロロホルムとメタノールの混合溶媒で透析（Spectra/Por 6、分画分子量 1000、Spectrum 社製）を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.29 g 収率 41%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 6.36, 5.90 (d, C=C*H*$_2$), 5.26 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 4.53 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 3.80-3.35 (m, -OC*H*$_3$, -O-C*H*$_2$-CH-), 3.35-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.60-1.20 (m, C*H*$_2$-C(CH_3)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.10-0.85 (m, CH_2-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(d) α 末端 SiO 官能基化 PS-*b*-PBO-*b*-PMMA トリブロック共重合体（SiO-ADC'）の合成

SiO-A アニオンは 2-2-5-1.と同じ手順で調製した。用いた試薬量を以下に示す。

SiOPLi 0.0846 mmol（0.0769 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.313 mmol（0.347 M、ヘプタン溶液）

St 8.12 mmol（2.15 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

さらに、DPE 0.169 mmol（0.0562 M、THF 溶液）、THF 12.2 mL を加え、-78 °C で 10 分反応させた。69%を分け取り、PA-DC' 0.0149 mmol（0.00297 M、M_n = 16 800 g/mol、THF 溶液）を加え、-78 °C で 20 時間静置したのち、少量のメタノールで反応を停止した。大量のメタノールに再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により反応混合物を精製した。収量 0.46 g 収率 89%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 3.80-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.40-3.30 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, − C*H*$_2$-C(CH_3)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH_2-C*H*$_3$), -Si-C(C*H*$_3$)$_3$), 0.03 (s, -Si(C*H*$_3$)$_2$-)

(e) 末端 SiO 基の脱保護

5-2-5-2.(b)と同様の手法で行った。以下に用いた試薬量を記す。

SiO-ADC'（＋SiO-A）0.43 g（SiO 基: 0.0217 mmol）

Bu_4NF 0.790 mL（1.00 M、THF 溶液）

フェノール 0.0723 g（0.786 mmol）

脱水 THF 5.0 mL

室温、20 時間

メタノールへ再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.38 g 収率 88%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.30 (m, Aromatic), 3.70-3.35 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.35-3.25 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH_3)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.15-0.80 (m, CH_2-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH_2-C*H*$_3$)

(f) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-ADC'の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-ADC'（+HO-A）0.35 g（HO 基: 0.0177 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.116 g（0.789 mmol）

PPh_3 0.207 g（0.787 mmol）

DIAD 0.143 mL（0.779 mmol）

脱水 THF 10.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

クロマトディスクでろ過し、分取用 SEC を用いてエステル化で用いた低分子量物と A ホモポリマーを取り除いた。得られたポリマーはメタノールへの再沈殿、ベンゼンからの凍

結乾燥により精製した。収量 0.16 g 収率 35%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.40 (m, Aromatic), 6.20, 5.81 (d, C=C*H*$_2$), 3.70-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.10 (m, -C*H*$_2$-C*H*-,-C*H*$_2$-C(CH_3)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.10-0.80 (m, CH_2-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

(g) BADC'テトラブロック共重合体の合成

B アニオンは 2-2-4-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬を以下に記す。

^{s}BuLi 0.0405 mmol（0.0483 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.179 mmol、LiCl 0.382 mmol（0.0510 M、0.110 M、混合 THF 溶液）

2VP 4.93 mmol（0.912 M、THF 溶液）

B アニオンを約 74%分け取り、PA-ADC' 0.00464 mmol（0.00124 M、THF 溶液）を加えて-78 °C で 20 時間反応を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行ったのち、分取用 SEC により目的の BADC'テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.11 g 収率 65%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.50-8.10 (m, -N=C*H*-), 7.35-6.25 (m, Aromatic), 3.70-3.35 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -O-C*H*$_3$), 3.35-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.50-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH_3)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH_3)), 1.10-0.80 (m, CH_2-C(C*H*$_3$)-, -O-CH(CH_2-C*H*$_3$))

5-2-7-4. BDAC' テトラブロック共重合体の合成

(a) α 末端 THOP、ω 末端 SiO 官能基化 PBO-*b*-PS ジブロック共重合体（THPO-DA-SiO）の合成

THPO-D-PA は 5-2-7-1.(a)で合成したものを用いた。SiO-A アニオンは 2-2-5-1.と同じ手順で調製した。用いた試薬量を以下に示す。

SiOPLi 0.100 mmol（0.0769 M、ヘプタン溶液）

TMEDA 0.295 mmol（0.347 M、ヘプタン溶液）

St 9.66 mmol（2.15 M、*tert*-ブチルベンゼン溶液）

さらに、DPE 0.158 mmol（0.0510 M、THF 溶液）、THF 9.0 mL を加え、-78 °C で 10 分反応させた。67%を分け取り、THO-D-PA 0.0596 mmol（0.0118 M、M_n = 6 840 g/mol、THF 溶液）を加え、-78 °C で 19 時間静置したのち、少量のメタノールで反応を停止した。大量のメタノールに再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により反応混合物を精製した。収量 0.83 g 収率 111%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.40 (m, Aromatic), 4.79 (s, O-C*H*-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.90 (d, CH-O-CH_2-), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.25 (m, -CH_2-C*H*-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.85 (m, -O-CH(CH_2-CH_3), -Si-C(CH_3)$_3$), -0.03 (s, -Si(CH_3)$_2$-)

(b) 末端 SiO 基の脱保護

5-2-5-2.(b)と同様の手法で行った。以下に用いた試薬量を記す。

THPO-DA-SiO（＋SiO-A）0.80 g（SiO 基: 0.0350 mmol）

Bu_4NF 1.00 mL（1.00 M、THF 溶液）

フェノール 0.100 g（1.09 mmol）

脱水 THF 10.0 mL

室温、20 時間

メタノールへ再沈殿を行い、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.79 g 収率 99%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.40 (m, Aromatic), 4.79 (s, O-C*H*-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.85 (d, CH-O-CH_2-), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.30-1.25 (m, -CH_2-C*H*-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.85 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(c) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（THPO-DA-PA の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

THPO-DA-OH（+HO-A）0.76 g（HO 基: 0.0332 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.148 g（1.00 mmol）

PPh_3 0.263 g（1.00 mmol）

DIAD 0.18 mL（0.989 mmol）

脱水 THF 10.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

メタノールへ再沈殿し、ベンゼンからの凍結乾燥でポリマーを取り出した。分取用 SEC を用いて A ホモポリマーを取り除いた。得られたポリマーはメタノールへの再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.52 g 収率 50%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.20-6.40 (m, Aromatic), 6.23,

5.83 (d, C=CH_2), 4.79 (s, O-CH-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.70-3.40 (m, -O-CH_2-CH-), 3.40-3.20 (m, -O-CH_2-CH-), 2.30-1.25 (m, -CH_2-CH-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.85 (m, -O-CH(CH_2-CH_3))

(d) α 末端 THPO 官能基化 PBO-*b*-PS-*b*-PMMA トリブロック共重合体（THPO-DAC'）の合成

C'アニオンは 5-2-5-2.(d)と同様の手順で調製した。以下に用いた試薬量を記す。

^{s}BuLi 0.0896 mmol（0.0779 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.146 mmol、LiCl 0.283 mmol（0.0562 M、0.110 M、混合 THF 溶液）

MMA 9.18 mmol（0.956 M、THF 溶液）

THPO-D-PA 0.0256 mmol（0.00252 M、M_n = 17 600 g/mol、THF 溶液）を加え、-78 °C で 3 時間、-40 °C で 16 時間静置した。少量のメタノールで反応を停止し、メタノールへ再沈殿し、ベンゼンからの凍結乾燥することで反応混合物を精製した。収量 1.06 g 収率 76%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 4.79 (s, O-CH-O), 4.75 (s, O-CH_2-Ph), 4.70 (t, O-CH_2-Ph), 4.48 (s, O-CH_2-Ph), 3.80-3.40 (m, -O-CH_2-CH-, -OCH_3), 3.40-3.30 (m, -O-CH_2-CH-), 2.30-1.20 (m, -CH_2-CH-, -CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.20-0.85 (m, CH_2-C(CH_3), -O-CH(CH_2-CH_3))

(e) 末端 THP 基の脱保護

5-2-7-1.(c)と同様に行った。THPO-DAC'（＋C'）1.03 g（THPO 基: 0.0189 mmol）を THF 10 mL に溶解させ、濃塩酸を 10 滴（0.205 mL）加えて 18 時間反応を行った。メタノールへ再沈殿し、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。収量 0.63 g 収率 61%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 4.68 (s,

O-C*H*$_2$-Ph), 4.53 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 3.80-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.40-3.30 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(f) 末端 HO 基と α-フェニルアクリル酸によるエステル化反応（PA-DAC'の合成）

2-2-4-1.と同様に合成した。以下に使用した試薬の量と精製方法を記す。

HO-DAC'（+C'）0.61 g（HO 基: 0.0112 mmol）

α-フェニルアクリル酸 0.113 g（0.764 mmol）

PPh$_3$ 0.200 g（0.760 mmol）

DIAD 0.140 mL（0.769 mmol）

脱水 THF 15.0 mL

窒素気流下、室温、20 時間

クロマトディスクでろ過し、分取用 SEC を用いてエステル化で用いた低分子量物と C'ホモポリマーを取り除いた。得られたポリマーはメタノールへの再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 0.27 g 収率 38%

^{1}H NMR (300 MHz, CDCl$_3$, ref.CHCl$_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 7.30-6.30 (m, Aromatic), 5.90 (d, C=C*H*$_2$), 5.26 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 4.53 (s, O-C*H*$_2$-Ph), 3.80-3.40 (m, -O-C*H*$_2$-CH-, -OC*H*$_3$), 3.40-3.30 (m, -O-CH$_2$-C*H*-), 2.30-1.20 (m, -C*H*$_2$-C*H*-, -C*H*$_2$-C(CH$_3$)-, -O-CH(C*H*$_2$-CH$_3$)), 1.20-0.85 (m, CH$_2$-C(C*H*$_3$), -O-CH(CH$_2$-C*H*$_3$))

(g) BDAC'テトラブロック共重合体の合成

B アニオンは 2-2-4-1.と同様の手順で調製した。用いた試薬を以下に記す。

^{s}BuLi 0.0531 mmol（0.0483 M、ヘプタン溶液）

DPE 0.174 mmol、LiCl 0.340 mmol（0.0562 M、0.110 M、混合 THF 溶液）

THF 12.4 mL

2VP 5.25 mmol（0.912 M、THF 溶液）

B アニオンを約 71%分け取り、PA-DAC' 0.00350 mmol（0.000934 M、M_n = 32 500 g/mol、THF 溶液）を加えて-78 °C で 18 時間反応を行ったのち、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し、ベンゼンで希釈してハイフロスーパーセルでセライトカラムを行い、ベンゼンからの凍結乾燥を行ったのち、分取用 SEC により目的の BDAC'テトラブロック共重合体を単離した。収量 0.10 g 収率 66%

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, ref.$CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm)) δ = 8.45-8.05 (m, -N=C*H*-), 7.35-6.15 (m, Aromatic), 3.70-3.35 (m, -O-CH_2-CH-, -O-CH_3), 3.35-3.20 (m, -O-CH_2-C*H*-), 2.50-1.10 (m, -CH_2-C*H*-, -CH_2-C(CH_3)- -O-CH(CH_2-CH_3)), 1.10-0.80 (m, CH_2-C(CH_3)-, -O-CH(CH_2-CH_3))

5-2-8. 測定機器

・MALDI-TOF-MS

Shimadzu AXIMA-performance mass spectrometer を用いた。レーザーは 337 nm の窒素ガスレーザーを用い、リニアモードで測定を行った。マトリックスに 2,5-ジヒドロキシ安息香酸、イオン化剤にトリフルオロ酢酸ナトリウムを用いた。

5-3. 結果と考察

5-3-1. BO の重合性と PBO アニオンの安定性と反応性

EO に比べ、BO の単独重合の報告は少ない。Allgaier らは開始剤に ^{t}BuOK を用い、トルエン中、80 °C で、40 時間重合することで M_n = 11 200 g/mol、M_w/M_n = 1.15 の PBO が 96 %の収率で得られることを報告している。[16] また、開始剤に ^{t}BuOCs を用いた場合も M_n = 11 700 g/mol、M_w/M_n = 1.11 の PBO が収率 97%で得られている。さらに、^{t}BuOK に 18-Crown-6 を添加し、20 °C で 19 時間重合することで M_n = 43 600 g/mol、M_w/M_n = 1.11 の PBO が収率 92%で得られている。また、覚知らは、有機超塩基であるフォスファゼン塩基、1-*tert*-butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino) phosphoranylidenamino]-2Λ^5,4Λ^5-catenadi(phosphazene) （^{t}BuP$_4$）を用いた BO の重合を報告している。[18] 開始剤である 3-フェニルプロパノール（PPA）に対し、0.3 から 1 等量の ^{t}BuP$_4$ を添加し室温で 20 時間重合することで、ほぼ定量的に分子量分布の狭い（M_w/M_n = 1.03-1.08）PBO を得ている。しかしながら、いずれも PBO アニオンの安定性や反応性については報告がなく、本研究で用いる St、2VP、^{t}BMA、MMA と sequential polymerization が可能であるか、また、それらのポリマー種と PBO アニオンが安定に共存できるかは不明である。そこで、本節では、BO を用いてブロック共重合体を合成するために、改めて BO の重合条件と PBO アニオンの安定性および反応性を検討した。

5-3-1-1. BO の単独重合

(a) Ph$_2$CHK を開始剤とする系

まず、Ph$_2$CHK を開始剤として用い、BO の単独重合を種々の温度、時間で試みた（Table 5- 1.）。反応をメタノールで停止後、溶媒を減圧留去後の質量を収率とした。ヘキサンにポリマーを溶解させ、水で洗浄した後、溶媒を減圧留去し、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。18-Crown-6 を無添加の系では収率が低く、得られたポリマーは THF に不溶であっ

た（Table 5- 1. run 1）。18-Crown-6 を添加した系では重合温度を室温にした場合、28 時間では重合が完結していない（Table 5- 1. run 2）が、50 時間では定量的に重合が進行した（Table 5- 1. run 3）。50 °C に重合温度を上昇させても 24 時間では重合が完結していない（Table 5- 1. run 5、6）。また、重合温度を-20 °C としたところ、120 時間後にも収率は 34%であり、低温にすることで重合速度が低下することが明らかとなった。ただ、いずれの場合も得られたポリマーの分子量分布は狭く、M_w/M_n の値は 1.1 以下であるため、ブロック鎖としては使用可能である。Table 5- 1. run 4.で得られたポリマーの MALDI-TOF-MS 測定を行ったところ、計算値と一致するピークが 1 シリーズのみ観察された（Figure 5- 2.）。

以上の結果から、Ph_2CHK を開始剤に用いて定量的に一次構造の明確な PBO を得るためには、18-Crown-6 を添加し、重合時間を 50 時間以上に設定し室温で重合する必要があることがわかった。

Table 5- 1. Ph_2CHK と 18-Crown-6 を用いた BO の重合

run	Ph_2CHK (mmol)	18-Crown-6 (mmol)	BO (mmol)	BO (M)	polymerization temp (°C)	polymerization time (h)	yield (%)	M_n (g/mol) calcd[a)]	M_n (g/mol) obsd[b)]	M_w/M_n[b)]
1	0.113	-	14.4	2.5	50 → 30	24+48	11	1030	-	-
2	0.119	0.133	23.2	2.5	r.t.	28	59	8380	6870	1.03
3	0.0740	0.373	12.8	2.7	r.t.	50	99	12500	8970	1.03
4	0.589	0.646	68.5	3.9	r.t.	120	99	8460	7450	1.04
5	0.143	0.180	20.2	1.9	50	24	84	8680	6640	1.05
6	0.0850	0.0900	14.7	2.1	50	168	115	14500	9980	1.06
7	0.0840	0.126	13.9	3.9	-20	120	34	4110	2860	1.07

[a)] Calculated from the amount of initiator and polymerized monomer. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

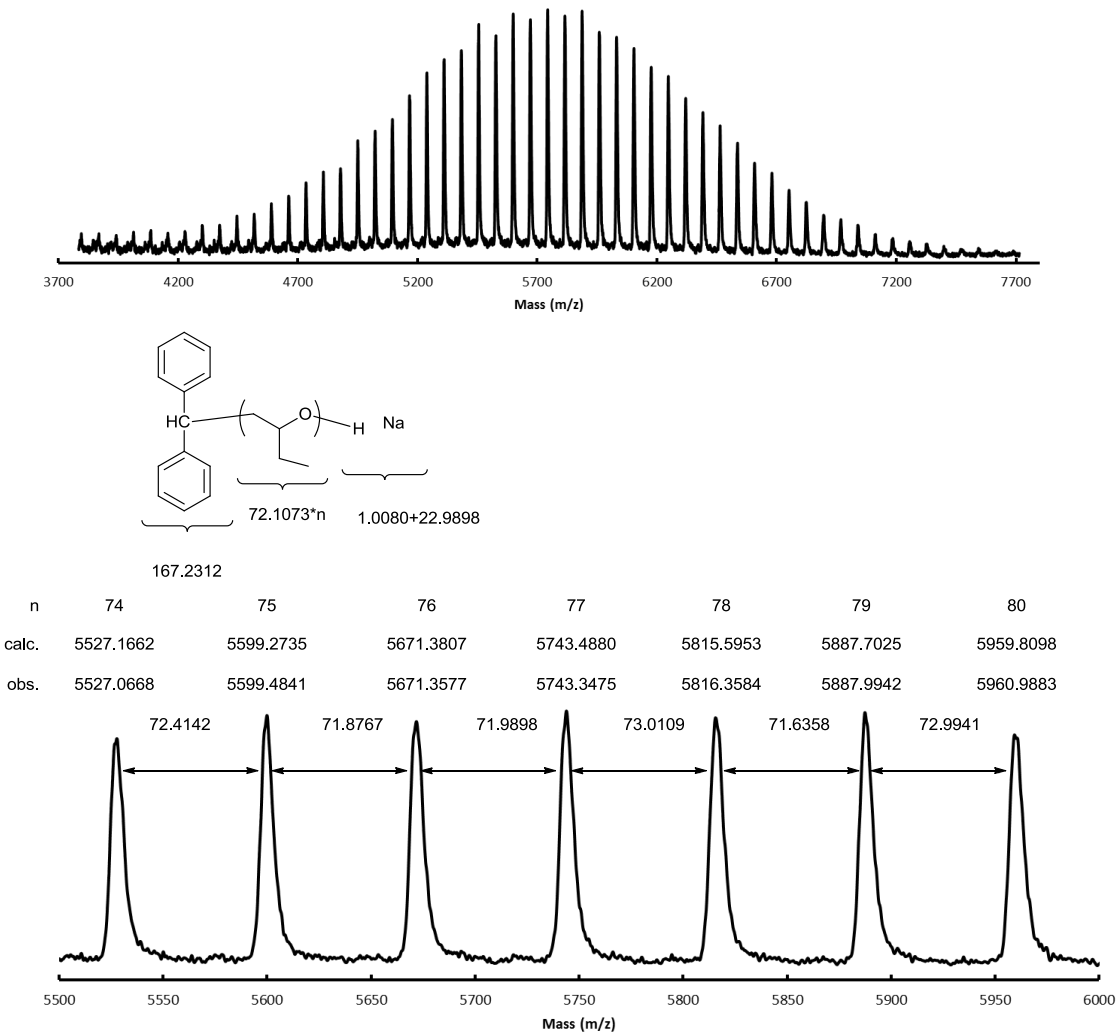


Figure 5- 2. PBO（Table 5-1. run 4）の MALDI-TOF-MS スペクトル

(b) Ph_2CHCs を開始剤とする系

次に、開始剤に Ph_2CHCs を用いて、室温で 48 時間、または 1 週間の BO の重合を試みたが、いずれも収率は低く、Ph_2CHK の無添加系と同様に重合が遅いことがわかる。また、Ph_2CHK を開始剤として用いた場合と比べて分子量分布が広く、SEC 曲線の高分子量側に肩が見られることから、対カチオンを Cs として BO の重合を制御するのは難しいことが明らかとなった。このように過去の報告例とやや異なる結果が得られた。

Table 5- 2. Ph_2CHCs を用いた BO の重合

run	Ph_2CHCs	BO		polymerization		yield (%)	M_n (g/mol)		M_w/M_n [b]
	(mmol)	(mmol)	(M)	temp (°C)	time (h)		calcd[a]	obsd[b]	
8	0.116	14.5	3.3	r.t.	48	23	2110	2020	1.09
9	0.0918	14.5	3.6	r.t.	168	57	6480	8040	1.08

[a] Calculated from the amount of initiator and polymerized monomer. [b] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

(c) PPA と ^{t}BuP$_4$ を開始剤とする系

最後に、PPA と ^{t}BuP$_4$ を用いて BO の重合を試みた。重合はいずれもほぼ定量的に進行したが、SEC 曲線はいずれも二峰性であり、重合の制御には至らなかった。覚知らの報告例とは大きく異なるが、おそらく、用いている ^{t}BuP$_4$ は市販品を脱気する以上の精製をせずにアンプルに封じたため、不純物として混入した水を開始剤として BO が重合し、二量体が生成した可能性がある。

以上の結果から、BO の重合は Ph_2CHK を開始剤に用い、18-Crown-6 を添加し、室温で行う条件が最適であることがわかった。これ以降の実験では本条件を基本として PBO アニオンの安定性を調査した。

Table 5- 3. PPA と ^{t}BuP$_4$ を用いた BO の重合

run	PPA	^{t}BuP$_4$	BO		polymerization		yield (%)	M_n (g/mol)		M_w/M_n [b]	composition[c]
	(mmol)	(mmol)	(mmol)	(M)	temp (°C)	time (h)		calcd[a]	obsd[b]		(%)
10	0.0974	0.0945	15.6	3.1	r.t.→40	15+39	100	11700	15500	1.02	18
									8170	1.04	82
11	0.0973	0.118	18.0	3.3	r.t.	96	125	16800	21700	1.02	15
									11100	1.03	85
12	0.0804	0.0899	11.8	3.7	r.t.	86	92	9840	20000	1.01	12
									11000	1.03	88

[a] Calculated from the amount of initiator and polymerized monomer. [b] Estimated by SEC using standard polystyrenes. [c] Calculated from SEC, RI area

5-3-1-2. PBO アニオンの安定性について

(a) P2VP ポリマーに対する PBO アニオンの安定性

PBO アニオンと P2VP ポリマーの安定性を調べるために、重合が完結した PBO アニオン（対カチオン K^+、18-Crown-6 添加）の系に P2VP ポリマーを添加したところ、ポリマーアニオンの色は薄い青色から薄い黄色へ変化した。室温で 24 時間静置した後に少量のメタノールで反応を停止し、SEC 測定を行ったところ、SEC 曲線は二峰性であり、それぞれ PBO、P2VP の分子量と一致したため、上記の条件下では高分子反応は起こらないことが明らかとなった（Figure 5- 3)。

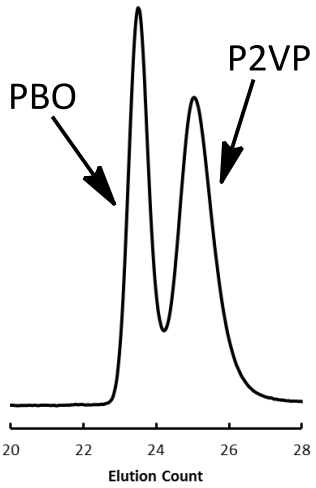


Figure 5- 3. PBO アニオンに P2VP を添加して得られた SEC チャート

(b) P*t*BMA ポリマーに対する PBO アニオンの安定性

同様に、P*t*BMA ポリマーの添加実験も行った。添加後の SEC 曲線は多峰性（Figure5-4. (a) 添加した P*t*BMA、(b) PBO アニオンと P*t*BMA の反応後、(c) 分け取った PBO）となっており、エステル交換などの副反応が起こることが示唆される結果となった。

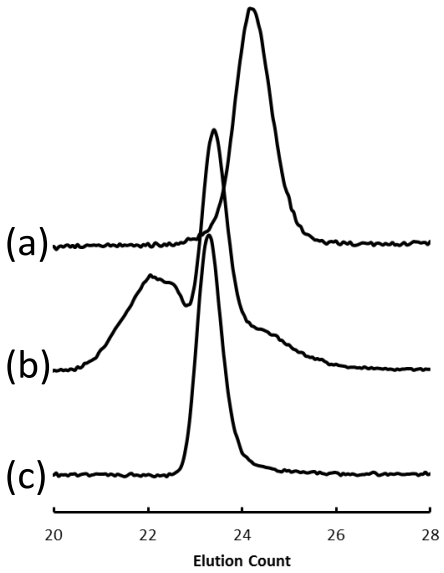


Figure 5- 4. (a) 添加した P^{t}BMA、(b) PBO アニオンと P^{t}BMA の反応後、(c) 分け取った PBO の SEC チャート

さらに、PBO アニオンの反応性が 18-Crown-6 存在下では高い可能性があるため、対カチオンを Cs^+とし、無添加の場合の P^{t}BMA に対する安定性も調べた。Ph_2CHCs を開始剤として BO の重合を室温で 1 週間行ったのち、P^{t}BMA ポリマーを添加し、室温で 24 時間反応させたところ、SEC 測定でエステル交換反応により生成したと思われる高分子量体が確認されたことから、対カチオンを Cs^+としても、室温では P^{t}BMA とは共存できないことが明らかとなった。

5-3-1-3. sequential polymerization 法による PBO 含有ブロック共重合体の合成

(a) 1st モノマーに 2VP、2nd モノマーに BO を用いる場合

BO の重合は、これまでの議論により、対カチオンを K^+とし、18-Crown-6 を添加して行う場合のみ一次構造の明確な PBO が得られることがわかっている。そのため、Sequential polymerization により BO の重合を行う場合も、対カチオンは K^+である必要がある。St

を重合開始できる片末端開始型の開始剤には Cumyl-K が挙げられる。しかしながら、Cumyl-K は合成時に副生する CH_3OK が共存しており、CH_3OK も BO の重合開始剤として働くため、用いることができない。それに対し、2VP は St よりも反応性が高いため、Cumyl-K より求核性の低い Ph_2CHK から定量的に重合を開始でき、リビングポリマーが得られる。　PBO アニオンは P2VP ポリマーと安定に共存できることが前項で明らかとなったので、2VP と BO の sequential polymerization 法でのブロック共重合を試みた。Ph_2CHK を開始剤とし、2VP を重合したのち-78 °C で BO と 18-Crown-6 を加えた。-78 °C では P2VP のアニオン色である赤色が消色しなかったため、徐々に昇温したところ、室温付近で消色した。50 °C で 96 時間静置した後、少量のメタノールで反応を停止した。溶媒を減圧留去し SEC 測定を行ったところ、SEC 曲線の RI チャートは三峰性（Figure 5- 5 (a)）であり、UV チャートは 2 峰性（Figure 5- 5. (b)）であったことから、重合開始しなかった P2VP ホモポリマー、PBO ホモポリマー、P2VP-*b*-PBO の混合物と考えられる。P2VP アニオンからの開始反応の際に昇温により P2VP アニオンがピリジン環の C=N と反応していることも考えられたため、BO の前に DPE を添加した系も試したが、SEC 曲線の形状に変化は見られなかった。上記の条件では P2VP アニオンからの定量的な BO の重合開始反応および重合反応は困難であった。

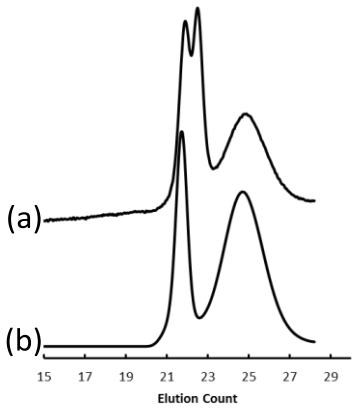


Figure 5- 5. P2VP-*b*-PBO の SEC チャート（a)　RI、(b) UV

(b) 1st モノマーに BO、2nd モノマーに St、2VP、*t*BMA を用いる場合

PBO アニオンのビニルモノマーに対する求核性を明らかにするために sequential polymerization 法によるブロック共重合体の合成を試みた。まず、Ph_2CHK を開始剤として用い、18-Crown-6 存在下で BO の重合を室温で 48 時間行った。続いて得られた PBO アニオンを-78 °C へ降温し、2nd モノマーを添加し、所定の時間静置したのち、メタノールで反応を停止した。スチレンを 2nd モノマーとして用いた場合には、反応後に得られたポリマーは PBO ホモポリマーであることが SEC 測定と ^{1}H NMR 測定から明らかとなり、PBO アニオンはスチレン重合を開始できないことがわかった。*t*BMA を 2nd モノマーとして用いた場合には、SEC 曲線は二峰性であり、PBO ホモポリマーと比較的分子量分布の広い（M_w/M_n = 1.28) PBO-*b*-P*t*BMA ジブロック共重合体の混合物となっていた（Figure 5- 6.)。面積比から、重合開始効率は約 46%と見積もられる。18-Crown-6 存在下で *t*BMA の重合を行ったためにブロック共重合体の分子量分布が広がったと考え、*t*BMA の添加の前に LiCl を添加し同様にブロック共重合体の合成を試みた。得られたポリマーは SEC 測定、^{1}H NMR 測定から PBO ホモポリマーであることが確認され、PBO アニオンの対カチオンを K^+から Li^+に変換すると *t*BMA の重合開始能が著しく低下することが明らかとなった。また、2VP を 2nd モノマーとして用いる場合も同様に LiCl を添加して行った。得られたポリマーは PBO 頬ポリマーであることが SEC 測定と ^{1}H NMR 測定から明らかとなり、PBO アニオンは 2VP の重合を開始できないことが確認された。これらの結果から、BO と一連のビニルモノマーの sequential polymerization 法によるブロック共重合体の合成は困難であり、PBO アニオンの求核性は低いことが確認された。

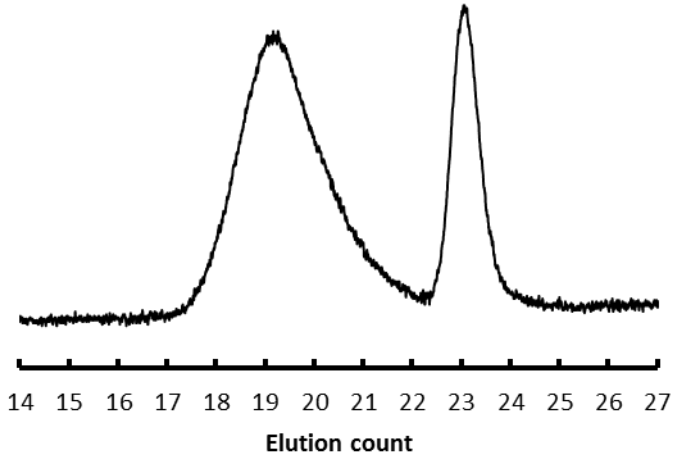


Figure 5- 6.　Ph_2CHK を開始剤とし、18-Crown-6 存在下で 1st モノマーに BO、2nd モノマーに *t*BMA を用い sequential polymerization を行った場合に得られるポリマーの SEC チャート

5-3-1-4. 末端 OH 官能基化マクロ開始剤からの BO の重合

(a) 末端 OH 官能基化 PS をマクロ開始剤とした BO の重合

次に、オキシアニオンからの BO の重合を試みた。まず、HO-PS（M_n = 14 000 g/mol、M_w/M_n = 1.02）を開始剤として検討した。室温で HO-PS に徐々に Ph_2CHK を加え、比色滴定によりアルコキシドに変換した。オキシアニオンに置換後、18-Crown-6 と BO を添加し、室温で 168 時間静置した。反応を停止後、溶媒を減圧留去して SEC 測定を行ったところ、SEC 曲線の低分子量側に PBO ホモポリマーが面積比で 1 割程度存在する（Figure 5- 7. (b)）が、メタノールに再沈殿を行ったところ単峰性のピークとなった（Figure 5- 7 .(c)）ことから、PS-OH からの重合は定量的に開始し、PS-*b*-PBO ブロック共重合体の合成に成功した。PBO ホモポリマーは HO-PS に含まれる水が開始剤として働き、副生したと考えている。

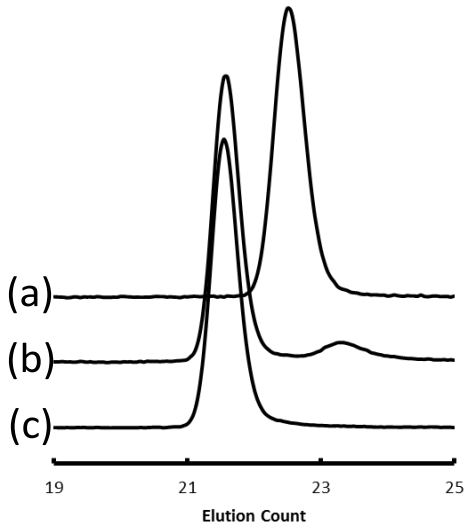


Figure 5- 7. (a) PS-OH、(b) PS-*b*-PBO crude、

(c) PS-*b*-PBO 再沈殿後の SEC チャート

(b) 末端 OH 官能基化 P2VP をマクロ開始剤とした BO の重合

2VP と BO の sequential polyemerization では、上記のとおり、重合開始効率が定量的ではなく、P2VP-*b*-PBO、P2VP、PBO の混合物となっていた。そこでマクロ開始剤によるブロック共重合体の合成を試みた。HO-P2VP（M_n = 20 000 g/mol、M_w/M_n = 1.14）を開始剤として検討した。HO-P2VP のアニオン化は K-Naph で行った。BO の重合は室温で 240 時間行った。反応後の SEC 曲線は 4 峰性（Figure 5- 8. (a) 前駆体の P2VP、(b) 重合後のブロック共重合体）であり、P2VP 存在下では副反応により BO の重合は定量的には進行しないようである。

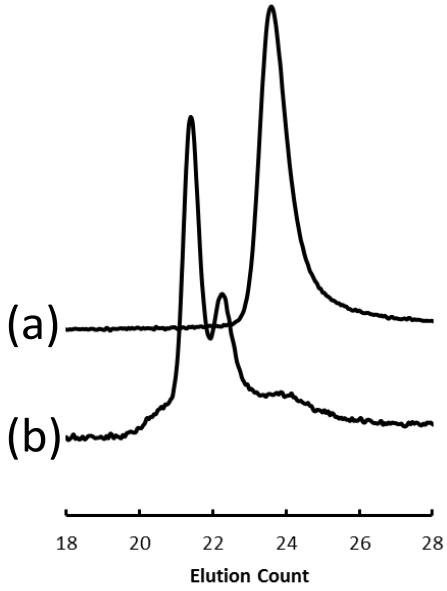


Figure 5- 8. (a) P2VP-OH、(b) P2VP-*b*-PBO crude の SEC チャート

5-3-1-5. PBO アニオンと PA 基を有する PS との結合反応の検証

PS、P2VP、P*t*BMA および PMMA の活性末端アニオンが PA 基と定量的に結合反応が可能であることは前章までに議論した。そこで、PBO の活性末端アニオンが PA 基と結合反応可能か確かめる実験を行った。PBO アニオンの安定性の問題から、PS の末端に PA 基を導入して結合反応に用いた。Ph_2CHK を開始剤として、18-Crown-6 を添加し、BO の重合を室温で 48 時間行って PBO アニオンを調製したのち、PA 基を有する PS を加え、所定の温度で所定の時間反応させた。Table 5- 4.に示したとおり、PA 基に対して約 6～9 倍の PBO アニオンを用いた場合も反応率は 0～6%であり、ほとんど反応は進行しなかった。PBO アニオンの求核性は低いことから PA 基への付加は起らないことが明らかとなった。そのため、PBO セグメントを有するブロック共重合体は PBO アニオンと PA 基との結合反応では合成が困難である。

Table 5- 4. PBO アニオンと PA-PS の結合反応

run	PBO anion (mmol)	PA-PS (mmol)	reaction temp (°C)	reaction time (h)	linking efficiency[a)]
13	0.0840	0.0128	r.t.	24	6
14	0.108	0.0115	-40	24	0
15	0.108	0.0180	-78	96	0

[a)] Calculated from SEC, RI area.

5-3-1-6. 官能基を有する開始剤を用いた BO の重合

これまでの検証により、Ph_2CHK を開始剤に 18-Crown-6 を添加し、室温で BO を重合する方法により停止末端に OH 基を有する PBO-OH ホモポリマーが得られること、また、PS-OH を Ph_2CHK でアニオン化したマクロ開始剤に 18-Crown-6 を添加し、室温で BO を重合する方法により、停止末端に OH 基を有する PS-*b*-PBO-OH ジブロック共重合体が得られることがわかっている。これらのホモおよびブロック共重合体の OH 基を前章までと同様に PA 基へと変換し、SiO 基を開始末端に有する PS（A）、P2VP（B）、P^{t}BMA（C）のホモポリマーおよびブロック共重合体アニオンと結合反応を行い、SiO 基の PA 基への変換、ポリマーアニオンとの結合反応を繰り返すことで末端セグメントに PBO を有する 6 種類のテトラブロック共重合体（ABCD、ACBD、BACD、BCAD、CABD、CBAD）と末端セグメントに PS-*b*-PBO を有する 2 種類のテトラブロック共重合体（ADBC、ADCB）の合成が可能であると考えられるが、PBO の両末端を結合反応に用いる必要のある残りの 4 種類の連鎖順のテトラブロック共重合体（BDAC、BDCA、CDAB、CDBA）は合成できない。そこで、官能基を有する開始剤を用いて BO の重合を行うことで、開始末端に開始剤由来の官能基、停止末端に OH 基を有する PBO ホモポリマーの合成を行い、開始末端の官能基と停止末端の OH 基を結合反応に用いることを考えた。

(a) TBDMSO-OH を開始剤に用いる場合

まず、開始末端に導入する官能基として、PA 基へと容易に変換できる *tert*-ブチルジメチルシリロキシ（SiO）基を検討した。プロパンジオールの一方の OH を *tert*-ブチルジメチルシリル基で保護した開始剤（TBDMSO-OH）と種々のアニオン化剤を用いて BO の重合を室温で行った。いずれも、SEC 測定の結果、分子量分布が M_w/M_n = 1.2 程度であり、Ph_2CHK で開始した場合は 1.05 程度となるのに比べて分布が広くなった。run 16 で得られたポリマーの MALDI-TOF-MS 測定では、ピーク間隔がモノマーの分子量と一致するシリーズが複数観察された（Figure 5- 9.）。4 500 Da 付近を拡大すると、主に 2 種類のシリーズが観察され、○で示したシリーズは目的の開始末端に SiO 基、停止末端に OH 基を有するポリマーと一致するが、●で示したシリーズは両末端に OH 基を有するポリマーと一致し、開始末端の *tert*-ブチルジメチルシリル基が重合中に外れるなどの副反応が起こっていることが示唆された。

Table 5- 5. TBDMSO-OH を開始剤に用いた BO の重合

run	TBDMSO-OH (mmol)	catalyst type	(mmol)	BO (mmol)	(M)	polymerization temp (°C)	time (h)	yield (%)	M_n (g/mol) calcd[a]	obsd[b]	M_w/M_n[b]
16	0.152	Ph_2CHK + 18-Crown-6	0.132	11.7	1.7	r.t.	168	98	5420	6320	1.19
17	0.159	Ph_2CHCs	0.119	9.48	2.0	r.t.	168	43	1850	2470	1.22
18	0.152	$^tBuP_4$	0.121	16.8	3.1	r.t.	48	37	2930	3904	1.16

[a] Calculated from the amount of initiator and polymerized monomer. [b] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

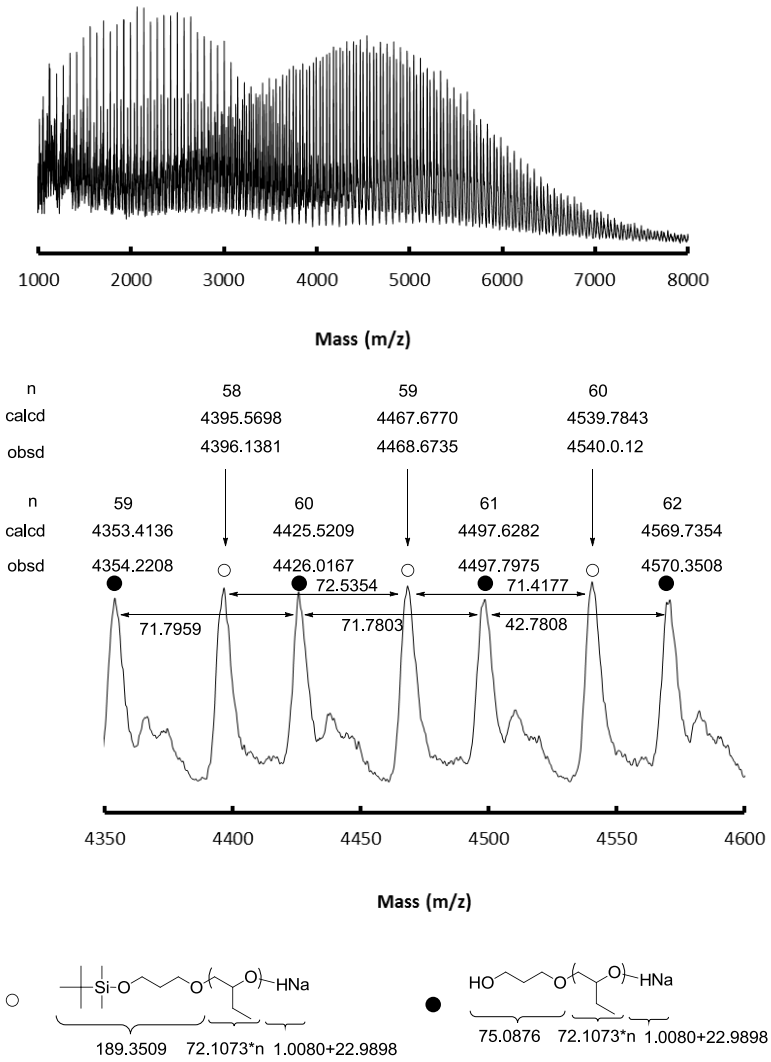


Figure 5- 9. PBO（Table 5-5. run 16）の MALDI-TOF-MS スペクトル

(b) THPO-OH を開始剤に用いた重合

(a)で *tert*-ブチルジメチルシリロキシ（SiO）基が PBO アニオンと共存できないことが分かったことより、開始剤の OH 基を保護する官能基として、新たにテトラヒドロピラニル（THP）基を選択し、パラキシレングリコールの一方の OH 基を保護した開始剤（THPO-OH）を合成して用いた。THPO-OH に Ph_2CHK を加え、Ph_2CHK の赤色が消色したことを確認し、3 分後に 18-Crown-6 と BO を添加し、室温で 120 時間重合を行った（Table 5- 6. run

19)。SEC 測定の結果、分子量分布は M_w/M_n = 1.06 と狭く、MALDI-TOF-MS 測定により概ね計算値と一致する 1 シリーズが観測されたほか、わずかに Ph_2CHK から開始したと思われるピークが観察された。THP 基の外れたピークは存在しなかったため、この系では副反応は起きていないことが示唆された。続いて、Ph_2CHK からの開始反応を抑制するため、THOP-OH に Ph_2CHK を加えてから 1 時間静置した後に BO と 18-Crown-6 を添加し、室温で 96 時間重合を行った（Table 5- 6. run 20)。SEC 測定の結果、分子量分布は M_w/M_n = 1.04 と狭く、MALDI-TOF-MS 測定により計算値と一致する 1 シリーズのみが観測された（Figure 5- 10.)。したがって、開始剤のアニオン化を 1 時間にすることで Ph_2CHK から開始反応を抑制することができ、目的の、構造の明確な開始末端に THPO 基、停止末端に OH 基を有する PBO の合成に成功したことが明らかとなった。

Table 5- 6. THPO-OH を開始剤に用いた BO の重合

run	THPO-OH (mmol)	Ph_2CHK (mmol)	reaction time (min)	18-Crown-6 (mmol)	BO (mmol)	BO (M)	polymerization temp (°C)	polymerization time (h)	yield (%)	M_n (g/mol) calcd[a)]	M_n (g/mol) obsd[b)]	M_w/M_n[b)]
19	0.133	0.105	3	0.141	16.4	2.6	r.t.	120	87	7720	6850	1.06
20	0.176	0.135	60	0.0939	14.5	2.1	r.t.	96	94	5580	5730	1.04

[a)] Calculated from the amount of initiator and polymerized monomer. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

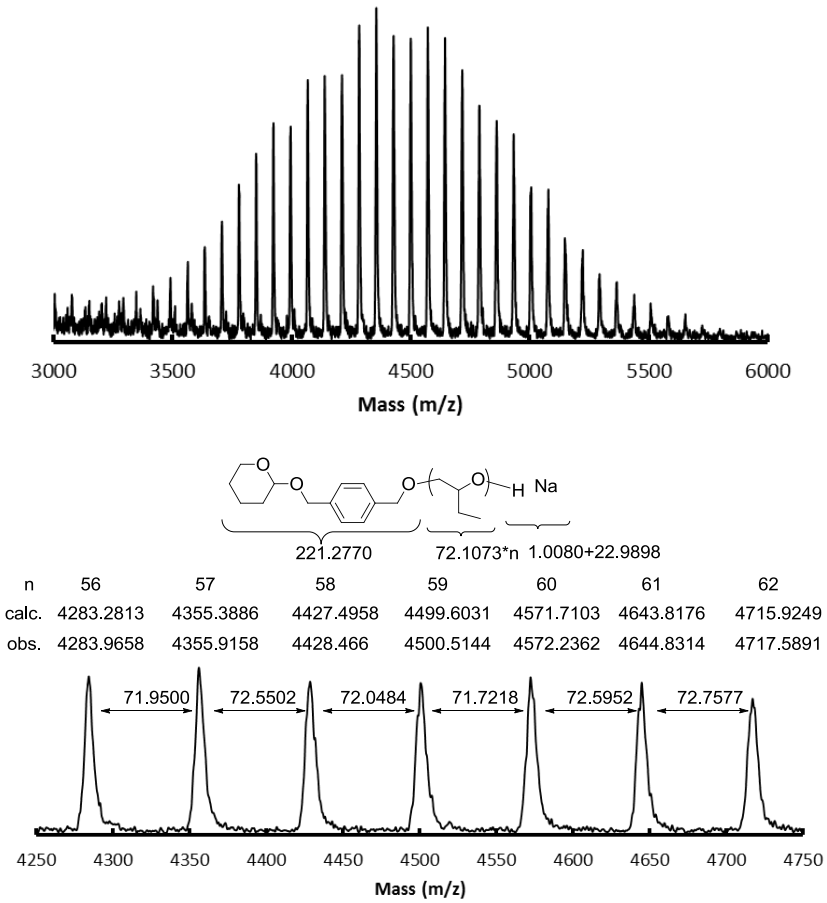


Figure 5- 10. PBO（Table 5- 6. run 20）の MALDI-TOF-MS スペクトル

5-3-1.では BO の重合条件と PBO アニオンの安定性および反応性を検討してきた。まず、種々の対カチオン（K^+、Cs^+、^{t}BuP$_4$）を有する開始剤から BO の単独重合を試みた結果、対カチオンに K^+を用い、18-Crown-6 存在下で重合を行う場合にのみ定量的に構造の明確な PBO が合成できることが明らかとなった。上記の条件で合成された PBO アニオンはエステル交換反応等の副反応を引き起こすために、P2VP や P^{t}BMA、SiO 基と安定に共存することは難しく、これらのポリマーや官能基存在下で BO の重合を行うことは困難であることも確かめられた。これらのことから、モノマーの sequential polymerization では PBO を含むブロック共重合体は合成できず、唯一、末端 OH 官能基化 PS をマクロ開始剤として

BO の重合を行う場合に PS-*b*-PBO ジブロック共重合体が合成できるのみである。即ち、PS（A)、P2VP（B)、P*t*BMA（C）（または PMMA（C'))、PBO（D）を有するテトラブロック共重合体はいずれの連鎖順も合成できないこととなる。そこで、前章までで展開してきたポリマーアニオンと PA 基との結合反応によるブロック共重合体合成法を PBO 含有 4 元テトラブロック共重合体の合成に適用することを考えた。しかしながら、PBO アニオンは PA 基と定量的に結合反応できないことも明らかとなり、PBO セグメントを含むポリマーを出発物質として用いる必要がある。ここで、BO の重合をメタノールで停止して得られるポリマーの停止末端が OH 基となっている点に着目する。OH 基を PA 基へと変換し、各種ビニルモノマー（St、2VP、*t*BMA または MMA）から合成されるポリマーアニオンと結合反応することでテトラブロック共重合体が合成できる可能性がある。以上の結果を基にして、目的のテトラブロック共重合体の合成は、次に示す 3 種類の PBO を出発物質として用いることとした。

1）末端 OH 官能基化 PS をマクロ開始剤とすることで得られる停止末端 OH 官能基化 PS-*b*-PBO ジブロック共重合体（PS-*b*-PBO-OH）

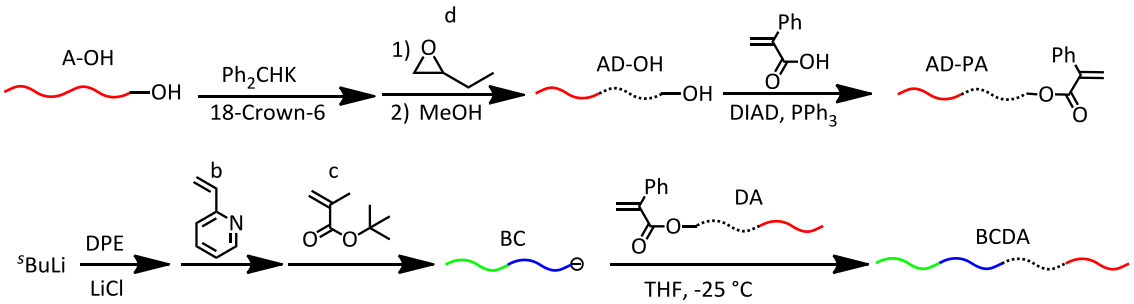
2）Ph_2CHK を開始剤とすることで得られる停止末端 OH 官能基化 PBO ホモポリマー（PBO-OH）

3）THPO-OH を開始剤とすることで得られる開始末端 THPO、停止末端 OH 化 PBO ホモポリマー（THPO-PBO-OH）

以上を用いて結合反応の組み合わせを工夫することで、目的のテトラブロック共重合体を合成する。

5-3-2. PS-*b*-PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体

PS-*b*-PBO-OH（AD-OH）を出発物質として合成できるテトラブロック共重合体は、BCDA と CBDA の 2 種類である。いずれも sequential polymerization 法では合成が難しい連鎖順を有しており、停止末端の OH 基を PA 基へと変換し、ポリマーアニオンと結合反応することで合成を試みた。



Scheme 5- 1. BCDA テトラブロック共重合体の合成

BCDA テトラブロック共重合体は、Scheme 5- 1.に示すように、まず、5-3-1-4.(a)に記載した通りに PS 末端 OH を Ph_2CHK でアニオン化してマクロ開始剤として用い、18-Crown-6 存在下で BO の重合を行い、メタノールで反応を停止することで PS-*b*-PBO-OH を合成する。続いて、PS-*b*-PBO-OH の停止末端 OH を Mitsunobu 反応により PA 基へと官能基変換し、PS-*b*-PBO-PA（AD-PA）を合成する。最後に BC アニオンと結合反応することで BCDA テトラブロック共重合体を合成する。

5-3-1-4.(a)で合成した PS-*b*-PBO-OH の末端 OH 基を α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応により PA 基へと官能基変換した。反応は ^1H NMR で確認し、PA 基のビニルプロトンに起因するピークが定量的に観察されたことから、2級アルコールである PBO の末端 OH も Mitsunobu 反応によるエステル化が定量的に進行し、PA 基が導入されたことが明らかとなった（Figure 5- 11.）。

BC ジブロックポリマーアニオンは開始剤の ^{s}BuLi に 2VP、^{t}BMA を順に添加し重合することで調製した。第三章でも述べたとおり、P^{t}BMA アニオンは三級エステルの立体障害から PA 基に対する反応性が PS、P2VP、あるいは PMMA アニオンよりも低いため、PA 基に対して 3 倍以上の P^{t}BMA アニオンを用い、-20 °C で行う必要がある。そのため、本研究においても PS-*b*-PBO の末端に導入された PA 基に対して 4.2 倍の P2VP-*b*-P^{t}BMA（BC）アニオンを用い、-20 °C で 24 時間反応させた。反応後の SEC 曲線は二峰性であり、目的のテトラブロック共重合体と過剰に用いたジブロック共重合体との混合物となっている（Figure 5- 12.）。面積比から定量的に結合反応が進行したと判断し、分取用 SEC により高分子量体を単離した。得られたポリマーの ^{1}H NMR、SEC、SEC-LS 測定を行ったところ、設計通りの分子量、組成比を有する分子量分布の狭い目的の BCDA テトラブロック共重合体の合成に成功したことが明らかとなった（Table 5- 7.）。これにより、ブロック共重合体の中央セグメントに開環重合性のモノマーから合成される D セグメントが導入されたブロック共重合体がポリマーアニオンと PA 基との結合反応を用いることで合成できることが示された。

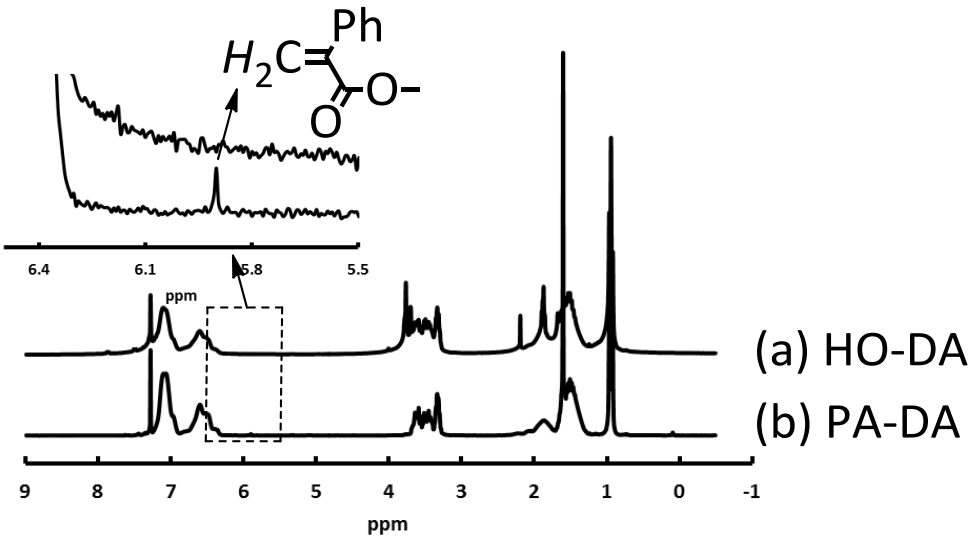


Figure 5- 11. PS-*b*-PBO-OH (a)と PS-*b*-PBO-PA (b)の ^{1}H NMR スペクトル

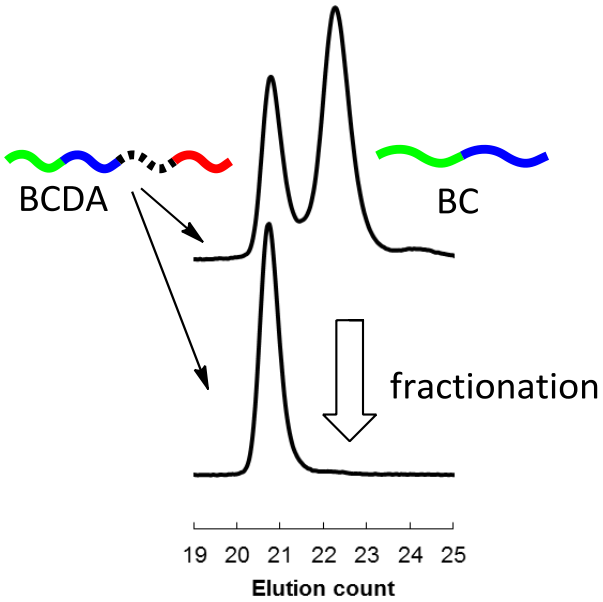
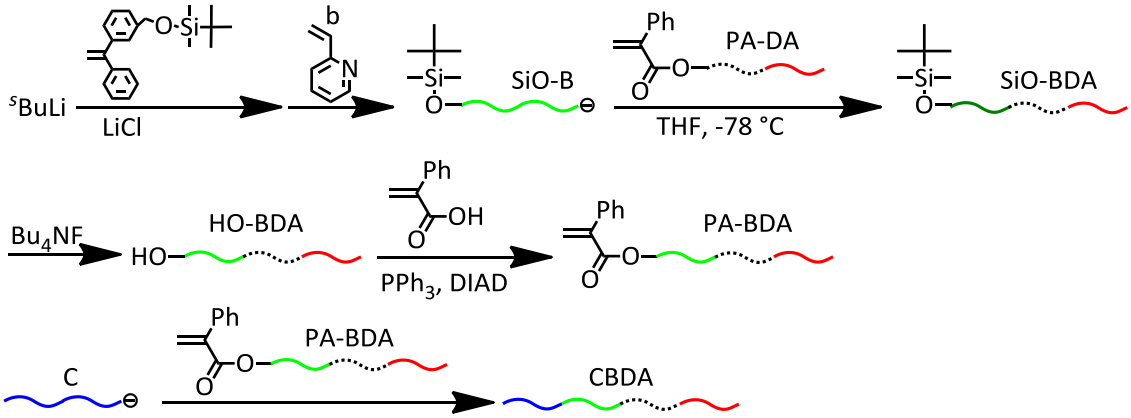


Figure 5- 12. BCDA（P2VP-*b*-P^{t}BMA-*b*-PBO-*b*-PS）テトラブロック共重合体の SEC チャート

CBDA テトラブロック共重合体は、Scheme 5- 2.に示すように、まず開始末端に SiO 基を有する P2VP アニオンと PS-*b*-PBO-PA の結合反応により、開始末端に SiO 基を有する P2VP-*b*-PBO-*b*-PS トリブロック共重合体（SiO-BDA）を合成する。続いて、SiO 基を脱保護し、Mitsunobu 反応により PA 基へと官能基変換し、開始末端に PA 基を有する PA-P2VP-*b*-PBO-*b*-PS トリブロック共重合体（PA-BDA）を合成する。最後に C アニオンと結合反応することで CBDA テトラブロック共重合体を合成する。



Scheme 5- 2. CBDA テトラブロック共重合体の合成

PS-*b*-PBO-PA の末端 PA 基に対して 1.5 倍の SiO-P2VP アニオンを-78 °C で 6 時間反応させた。反応後の SEC 曲線は二峰性となっており、ピークの面積比より結合反応が定量的に進行したことを確認した。分取用 SEC で高分子量体を単離し、^{1}H NMR、SEC、SEC-LS 測定を行ったところ、計算通りの分子量と組成比を有し、分子量分布の狭い目的の SiO-P2VP-*b*-PBO-*b*-PS トリブロック共重合体（SiO-BDA）の合成に成功したことが明らかとなった。続いて、末端の SiO 基を Bu_4NF で脱保護し、α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応により PA 基へと変換した。^{1}H NMR 測定で各反応が定量的に進行していることを確認し、SEC 測定で SEC 曲線の形状に変化がなかったことから、PA 基との結合反応で生じる主鎖のエステル結合の断裂などの副反応が起こっていないことを確認した。

続いて、PA-P2VP-*b*-PBO-*b*-PS の PA 基に対して大過剰である 11 倍過剰の P*t*BMA アニオンを用い、-20 °C で 11 時間反応させた。これは P*t*BMA アニオンの反応性が低いことに加え、トリブロック共重合体の分子量が大きなことを考慮したためである。反応後のポリマーの SEC 曲線は二峰性であり、面積比から定量的に結合反応が進行したことを確認し、分取 SEC により高分子量体を単離した。^{1}H NMR、SEC、SEC-LS 測定により計算通りの分子量、組成比を有する P*t*BMA-*b*-P2VP-*b*-PBO-*b*-PS（CBDA）テトラブロック共重合体が精密合成できたことが明らかとなった（Table 5- 7.）。以上のことより、PS-*b*-PBO-OH

を出発物質として用い、ポリマーアニオンと PA 基との結合反応を順次行うことで、PBO を中央セグメントに有するテトラブロック共重合体の合成が可能であることが示された。

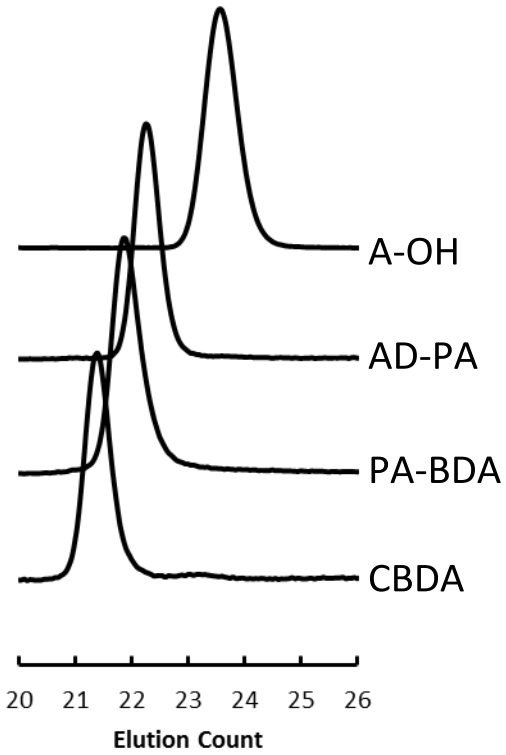


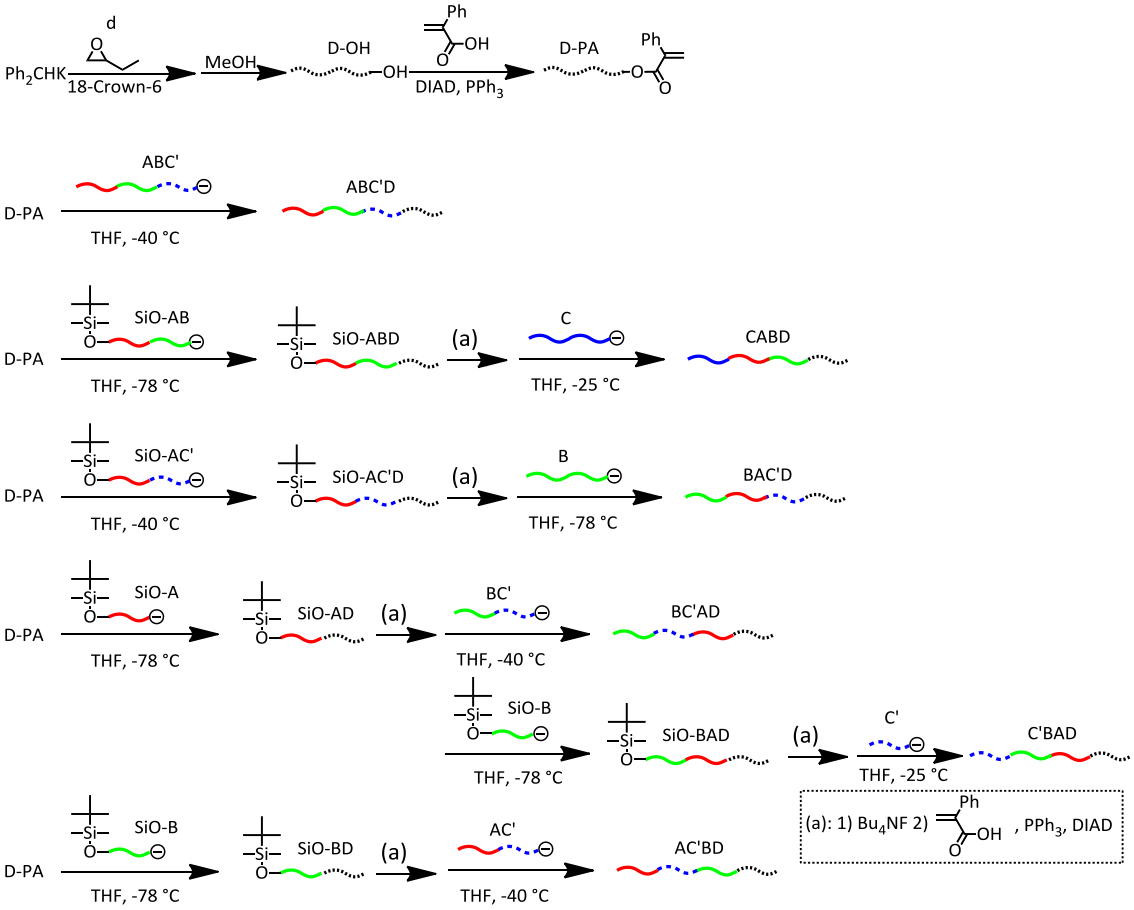
Figure 5- 13. CBDA テトラブロック共重合体と前駆体の SEC チャート

Table 5- 7. CBDA および BCDA テトラブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A / B / C / D)(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
CBDA	28.8	30.1	1.03	28/20/34/18	27/19/35/19
BCDA	40.5	40.1	1.03	34/25/23/18	30/28/25/17

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

5-3-3. PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体



Scheme 5- 3. 末端セグメントに D を有するテトラブロック共重合体の合成

Scheme 5- 3.に示したとおり、PBO-OH（D-OH）を出発物質として合成できるテトラブロック共重合体は、末端セグメントに D を有する ABCD、ACBD、BACD、BCAD、CABD、CBAD の 6 種類である。これらのテトラブロック共重合体は鎖末端に OH 基を導入したトリブロック共重合体をマクロ開始剤として用い、BO の開環重合を行うことで合成が可能であるように思われるが、これまでに述べたとおり、PBO アニオンは B や C セグメントと共存できないために実際にはマクロ開始剤を用いてテトラブロック共重合体を合成することは難しい。そこで、PBO の停止末端の OH 基を PA 基へと変換し、ビニルモノマーから調製されるポリマーアニオンと結合反応することで合成を試みた。また、ポリマーの精製を

簡便にするため、5 種類のテトラブロック共重合体ではメタノールへの溶解性が高い P^{t}BMA（C）の代わりにメタノールへの溶解性が比較的低い PMMA（C’）を用いて合成を行った。

PBO-OH と α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応は、条件を検討した結果、OH 基に対して約 30 倍過剰の各試薬を用いて反応温度を 40 °C とし、2 回繰り返すことで完全に PA 基が導入されることが確かめられた。また、PBO-PA は溶解性が高いために再沈殿が難しく、メタノールによる洗浄では精製度が不十分であったため、分取用 SEC により Mitsunobu 反応で使用した低分子化合物を取り除き、分取用 SEC の溶離液である THF の安定化剤である BHT を取り除くためにメタノールとクロロホルムの混合溶媒による透析を行ったのち、ベンゼンからの凍結乾燥を行うことで精製した。

PA 基との結合反応は、A、B アニオンを用いる場合は-78 °C で、C アニオンを用いる場合は-25 °C で、C’アニオンを用いる場合は-40 °C で行った。ABC’アニオン、SiO-AB アニオン、SiO-AC’アニオン、SiO-A アニオン、SiO-B アニオンと D-PA の結合反応はいずれも定量的に進行したことが SEC 曲線の面積比から明らかとなった。SiO-A アニオンと PA 基との結合反応では、PA 基のエステルカルボニル基への反応を防ぐために、PS アニオンを DPE でキャップし、求核性を下げることで定量的に PA 基との結合反応が進行した。まず、モノマーの逐次添加で合成した ABC’アニオンと PA-D の結合反応で得られた ABC’D テトラブロック共重合体は分取用 SEC を用いて単離し、設計通りの一次構造を有する目的の ABC’D テトラブロック共重合体であることを ^{1}H NMR、SEC、SEC-LS 測定により確認した（Table 5- 8.）。

続いて、上記の結合反応で得られたジブロック共重合体（SiO-AD、SiO-BD）およびトリブロック共重合体（SiO-ABD、SiO-AC’D）の開始末端の SiO 基の脱保護を行った。いずれも ^{1}H NMR 測定により SiO 基が完全に OH 基に脱保護されたことを確認し、反応前後の SEC 測定により主鎖の断裂等の副反応が起きていないことを確かめた。さらに、得られた

OH 基を α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応により定量的に PA 基へと変換し、開始末端に PA 基を有するジおよびトリブロック共重合体（PA-AD、PA-BD、PA-ABD、PA-AC'D）を合成した。

次に、所定のポリマーアニオンと上記で合成したジブロック共重合体およびトリブロック共重合体の PA 基の結合反応を行った。結合反応はいずれも定量的に進行したことが SEC 曲線の面積比から確認された。分取用 SEC で高分子量体を単離し、^{1}H NMR、SEC、SEC-LS による解析を行ったところ、目的の CABD、BAC'D、BC'AD、AC'BD の 4 種類のテトラブロック共重合体が設計通りの分子量、組成比、狭い分子量分布で合成されたことが明らかとなった（Table 5- 8.）。

一方、SiO-B アニオンと PA-AD の結合反応も定量的に進行し、開始末端に SiO 基を有する SiO-BAD トリブロック共重合体が得られた。続いて SiO 基の脱保護、α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応により PA-BAD トリブロック共重合体を合成した。最後に、C' アニオンとの結合反応を-40 °C で行った。結合反応の定量的な進行を SEC 測定により確認し、分取用 SEC により目的の C'BAD テトラブロック共重合体を単離した。^{1}H NMR 測定により設計通りの組成比を有し、SEC および SEC-LS 測定により分子量分布の狭い目的の分子量を有する C'BAD テトラブロック共重合体の合成に成功したことを確認した（Table 5- 8.）。いずれの分子設計に加え、実際の合成もすべて予想通りにうまく進行したことより、ここで用いた方法論が有効であることがあらためてわかった。

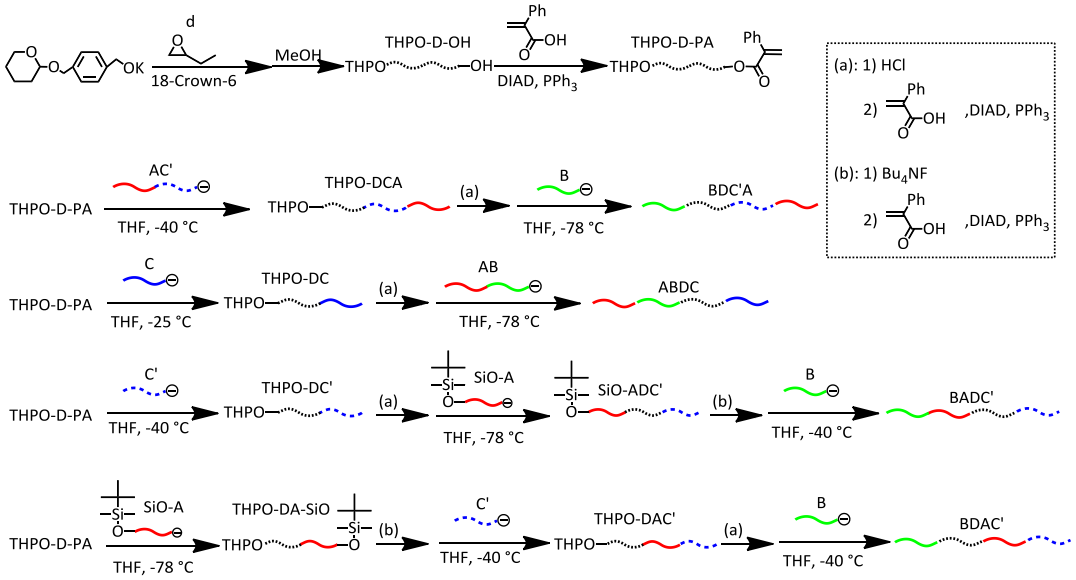
Table 5- 8. 末端セグメントに D を有するテトラブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A / B / C or C' / D)(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
ABC'D	33.7	35.5	1.05	22/28/36/14	26/27/34/13
CABD	35.6	38.9	1.02	38/22/27/13	42/20/26/12
BAC'D	32.6	31.8	1.03	32/33/18/17	31/34/19/17
BC'AD	43.5	42.6	1.05	29/24/36/11	29/27/33/11
C'BAD	49.7	50.9	1.03	28/30/27/15	25/24/36/15
AC'BD	45.2	43.2	1.03	23/25/34/18	26/24/34/16

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

5-3-4. THPO-PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体

前節までに、4 種類のセグメント（A、B、C（または C'）、D）から構成される 12 種類のテトラブロック共重合体のうち、8 種類は PS-*b*-PBO-OH（AD-OH）と PBO-OH（D-OH）を出発物質として用い、停止末端の OH 基を PA 基へ変換し、ポリマーアニオンの結合反応を行うことにより合成に成功したことを述べた。残りの 4 種類のテトラブロック共重合体（BDCA、ABDC、BADC、BDAC）は、Scheme 5- 4.に示したとおり、THPO-PBO-OH（THPO-D-OH）を出発物質として合成を試みた。



Scheme 5- 4. THPO-PBO-OH を出発物質として合成するテトラブロック共重合体

PBO の停止末端の OH 基を PA 基へと変換し、ポリマーアニオンと結合反応し、続いて THP 基を脱保護、Mitsunobu 反応により PA 基へ変換し、最後にポリマーアニオンと結合反応する合成経路を設計した。二段階目で行われる THP の脱保護は酸性条件であるため、一段階目の結合反応に用いるポリマー種は酸性条件に安定な PS（A）と PMMA（C'）を用いることとした。P*t*BMA は 3 級エステルであり、酸性試薬により加水分解されポリメタクリル酸になることが知られているが、THP 基を脱保護するために必要な酸性条件下では P*t*BMA は安定であることが ^{1}H NMR 測定により確認されたため、一部の合成では P*t*BMA（C）も用いて合成を行った。また、BDAC テトラブロック共重合体の合成では、THPO 基の存在下で SiO 基の脱保護を行う必要があるが、SiO 基の脱保護を Bu_4NF で行う場合は THP 基が脱保護されることなく安定であることが報告されているため、同条件で脱保護を試みた。[22]

THPO-PBO-OH と α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応と精製は、PBO-OH の場合と同様に行い、THP-PBO-PA を合成した。反応前後で THP 基は安定に存在していることを ^{1}H NMR 測定により確認した。

まず初めに、BDC'A と ABDC テトラブロック共重合体の合成を行った。AC'アニオン、C アニオンと THPO-PBO-PA 基との結合反応をそれぞれ-40 °C、-25 °C で行った。結合反応はいずれも定量的に進行したことを SEC 曲線の形状と面積比から確認した。続いて、上記の結合反応で得られた THPO-DC'A、THPO-DC の開始末端の THP 基の脱保護を HCl、THF 中、室温で行った。^{1}H NMR 測定により THP 基が完全に OH 基に脱保護されたことと *tert*-ブチルエステルが加水分解されていないことを確認し、さらに反応前後の SEC 測定により主鎖の断裂等の副反応が起きていないことを確かめた。得られた OH 基を α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応により定量的に PA 基へと変換し、開始末端に PA 基を有する PA-DC'A および PA-DC を合成した。

BDC'A テトラブロック共重合体は B アニオンと PA-DC'A トリブロック共重合体の組み

合わせで、ABDC テトラブロック共重合体は AB アニオンと PA-DC ジブロック共重合体の組み合わせで-78 ℃ で結合反応を行い、分取用 SEC により目的のテトラブロック共重合体を単離した。SEC、SEC-LS、^{1}H NMR 測定により、いずれも結合反応は定量的に進行し、設計通りの分子量と組成比を有する分子量分布の狭い目的の BDC'A および ABDC テトラブロック共重合体であることが明らかとなった（Table 5- 9)。

次に BADC'テトラブロック共重合体の合成を試みた。まず、上記と同様に PA-DC'ジブロック共重合体を C'アニオンと THP-D-PA との結合反応、続く THP 基の脱保護、Mitsunobu 反応により合成した。次に開始末端に SiO 基を有する PS アニオンを DPE でキャップして求核性を低くした SiO-A アニオンと PA-DC'の結合反応を-78 ℃ で行った。結合反応が定量的に進行したことを確認し、続いて SiO 基の脱保護を行った。Bu_4NF による SiO 基の脱保護は、A と D の結合点に存在するベンジルエステル結合が Bu_4NF に少量含まれる Bu_4NOH により加水分解されることを防ぐために Bu_4NF と同量のフェノール存在下で行った。^{1}H NMR 測定により脱保護が定量的に進行したことを確認し、反応前後の SEC 曲線の形状に変化が見られなかったことから、ベンジルエステルの加水分解等の副反応が起きていないことを確かめた。続いて α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応により PA 基を導入した。最後に、B アニオンと PA-ADC'の結合反応を-78 °C で行った。結合反応の定量的な進行を SEC 測定により確認し、分取用 SEC により高分子量体を単離した。得られたポリマーは ^{1}H NMR 測定により設計通りの組成比を有し、SEC および SEC-LS 測定により分子量分布の狭い設計通りの分子量を有する目的の BADC'テトラブロック共重合体であることが明らかとなった（Table 5- 9.)。

最後に、BDAC'テトラブロック共重合体の合成について述べる。一段階目に、上記と同様に DPE でキャップされた SiO-A アニオンと THPO-D-PA の結合反応を-78 °C で行った。SEC 測定により結合反応の定量的な進行を確認し、続いて SiO 基を Bu_4NF で脱保護した。反応後の ^{1}H NMR 測定により、SiO 基が OH 基へと定量的に脱保護され、THP 基が定量的

に存在していることを確かめた。続いて、OH 基と α-フェニルアクリル酸との Mitsunobu 反応により PA 基を導入し、PBO の鎖末端に THPO 基、PS の鎖末端に PA 基を有する PBO-*b*-PS ジブロック共重合体（THPO-DA-PA）を合成した。二段階目に、上記で合成した THPO-DA-PA と C'アニオンとの結合反応を-40 °C で行った。結合反応は定量的に進行し、THPO-DAC'トリブロック共重合体が合成された。次に、THP 基を HCl により脱保護した。反応後の ^{1}H NMR 測定により THP 基が定量的に脱保護されたことを確認し、SEC 測定により主鎖の断裂などの副反応が起きていないことを確認した。続いて、OH 基を PA 基へとエステル化し、PA-DAC'トリブロック共重合体を合成した。最後に、B アニオンと -78 °C で結合反応を行った。SEC 曲線のピーク面積比より結合反応が定量的に進行したことを確認し、分取用 SEC により目的の BDAC'テトラブロック共重合体を単離した。^{1}H NMR 測定により目的の組成比を有していること、SEC および SEC-LS 測定により設計通りの分子量と狭い分子量分布を有する目的の BDAC'テトラブロック共重合体であることが明らかとなった。

以上より、THPO-PBO-OH を出発物質として用いることで、PS-*b*-PBO-OH を用いる場合と比べ、より多様な中央セグメントに PBO を有するテトラブロック共重合体が合成できることが示された。

Table 5- 9. THPO-D-OH を出発物質として合成したテトラブロック共重合体の解析結果

type	$M_n \times 10^{-3}$ (g/mol)		M_w/M_n [b)]	composition (A / B / C or C' / D)(wt%)	
	calcd	SEC-LS[a)]		calcd	^{1}H NMR
BDC'A	37.6	37.5	1.05	24/29/28/19	24/28/32/16
ABDC	36.5	34.3	1.03	27/28/29/16	25/24/33/17
BADC'	36.7	35.9	1.04	31/35/15/19	31/34/14/21
BDAC'	43.1	44.7	1.05	31/24/27/18	28/27/24/21

[a)] Determined by SEC equipped with triple detectors. [b)] Estimated by SEC using standard polystyrenes.

5-4. 結論

本章ではポリスチレン（PS、A)、ポリ（2-ビニルピリジン）（P2VP、B)、ポリ（メタクリル酸*tert*-ブチル）（P*t*BMA、C）（またはポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA、C'))、ポリブチレンオキシド（PBO、D）の4種類ポリマーセグメントからなる12種類の連鎖順を有するテトラブロック共重合体の合成を検討した。PBOの活性末端アニオンはエステル交換反応等の副反応を引き起こすために、P2VPやP*t*BMAと安定に共存することは難しく、これらのポリマーの存在下でBOの重合を行うことは困難であることを明らかにした。PBOセグメントを有するブロック共重合体は、唯一、末端OH官能基化PSをマクロ開始剤としてBOの重合を行う場合にPS-*b*-PBOジブロック共重合体が合成できるのみである。すなわち、モノマーのsequential polymerizationでPBOを含むブロック共重合体を合成することは難しく、反応性の異なる4種類のモノマーを用いたテトラブロック共重合体はいずれの連鎖順も合成できないこととなる。さらに、PBOアニオンはPA基と定量的に結合反応できないことも明らかとなり、PBOアニオンをPA基との結合反応に用いることができないため、テトラブロック共重合体の合成にはPBOセグメントを含むポリマーを出発物質として用いる合成経路を設計する必要がある。ここで、BOの重合をメタノールで停止して得られるポリマーの停止末端がOH基となっている点に着目し、OH基をPA基へと変換し、各種ビニルモノマー（St、2VP、*t*BMAまたはMMA）から合成されるポリマーアニオンと結合反応することでテトラブロック共重合体を合成する合成経路を設計した。テトラブロック共重合体の合成は、次に示す3種類のPBOを出発物質として用いた。

1) 停止末端 OH 官能基化 PS-*b*-PBO ジブロック共重合体（AD-OH）

2) 停止末端 OH 官能基化 PBO ホモポリマー（D-OH）

3) 開始末端THPO、停止末端OH官能基化PBOホモポリマー（THPO-D-OH）

AD-OH を出発物質として用いることで、ADBC、ADCB の 2 種類、D-OH を出発物質として用いることで末端に D セグメントを有する ABC'D、CABD、BAC'D、BC'AD、C'BAD、

AC'BD の 6 種類、THPO-D-OH を出発物質として用いることで BDC'A、ABDC、BADC'、BDAC'の 4 種類の合成を試みた。

PS-*b*-PBO-OHの末端の2級アルコールも前章までと同様にMitsunobu反応でPA基へと変換でき、P2VP-*b*-P*t*BMAアニオンとの結合反応によりBCDAテトラブロック共重合体の合成に成功した。ブロック共重合体の中央セグメントに開環重合性のモノマーから合成されるセグメントが導入されたブロック共重合体がポリマーアニオンとPA基との結合反応を用いることで合成できることが示された。さらに、開始末端にSiO基を有するP2VPアニオンとPS-*b*-PBO-PAの結合反応により開始末端にSiO基を有するSiO-BDAトリブロック共重合体を合成し、SiO基の脱保護、Mitsunobu反応によりPA-BDAトリブロック共重合体へと変換した。最後に、Cアニオンとの結合反応によりCBDAテトラブロック共重合体の合成に成功した。今回は、開始末端に官能基を有さないCアニオンを用いたが、開始末端にSiO有するポリマーを結合反応することで、官能基変換とポリマーアニオンとの結合反応を繰り返すことができ、PBOセグメントを中央セグメントに有するブロック共重合体にさらなるブロックセグメントの導入が可能となる。

PBO-OHを出発物質に用いた6種類のテトラブロック共重合体（ABC'D、CABD、BAC'D、BC'AD、C'BAD、AC'BD）も同様の手法を用いて合成に成功した。開環重合性のモノマーを含むブロック共重合体は、マクロ開始剤を用いた開環重合による合成報告例が多いが、今回用いたBOは活性末端アニオンがBやCセグメントと共存できないために実際にはマクロ開始剤法による合成は難しい。本合成法により、マクロ開始剤を用いた開環重合が難しい場合でも、開環重合性モノマーからなるセグメントをブロック共重合体に導入できることが示された。

最後に、THPO-PBO-OHを用いて4種類のテトラブロック共重合体の合成を行った。THP基存在下でPBOの停止末端のOH基やSiO基をPA基へと変換できるため、停止末端のOHから誘導されるPA基と、THPO基から誘導されるPA基、さらに、ポリマーアニオンの開始末

端に導入したSiO基から導入されるPA基を適切に使い分けることで、PBOセグメントをブロック共重合体中の任意の位置に導入できることを示した。

以上の結果から、本論文を通して各章で述べてきたポリマーアニオンとPA基との結合反応がsequential polymerizationでは合成が難しい、4種類の反応性を有するモノマーからなるテトラブロック共重合体の合成にもすべて有効に適用できることが明らかになった。これにより、幅広い反応性や官能基を有するモノマーを用いる場合でも任意の連鎖順を有するブロック共重合体が合成できる、高い汎用性を有する優れた方法であることが示された。さらに、この章のブロック共重合体の合成の成功で、必ずしもアニオン重合で合成できないポリマーでも、アニオンに安定で末端にOH基を有していれば、ブロック鎖として使えることがわかる。例えば、リビングカチオン重合で得られるPTHF-OH、また両末端のHO-PTHF-OH、さらにリビングカチオン重合で合成可能な、片末端、両末端のOH化ポリイソブチレンも使用が期待される。またpolyhomologationで得られるPE-OHも使用できる。[23,24]このように別のリビング系にも応用ができる可能性があり、次の合成のターゲットと考えている。

Reference

(1) Gabor, A. H.; Ober, C. K. *ACS Symp. Ser.* **1995**, *614* (Microelectronics Technology), 281.

(2) Dimitrov, I.; Schlaad, H. *Chem. Commun.* **2003**, *23*, 2944.

(3) Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1653.

(4) Lu, H.; Cheng, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14114.

(5) Bailey, T. S.; Pham, H. D.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6994.

(6) Bailey, T. S.; Hardy, C. M.; Epps III, T. H.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7007.

(7) Boschetti-de-Fierro, A.; Müller, A. J.; Abetz, V. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1290.

(8) Koutalas, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Eur. Phys. J. E* **2004**, *15*, 457.

(9) Bluemle, M. J.; Zhang, J.; Lodge, T. P.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4449.

(10) Ekizoglou, N.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2166.

(11) Touris, A.; Lee, S.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 768.

(12) Touris, A.; Chanpuriya, S.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5551.

(13) Shefelbine, T. A.; Vigild, M. E.; Matsen, M. W.; Hajduk, D. A.; Hillmyer, M. A.; Crussler, E. L.; Bates, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8457.

(14) Takahashi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4859.

(15) Fragouli, P.; Iatrou, H.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3938.

(16) Allgaier, J.; Willbold, S.; Taihyun, C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 518.

(17) Billouard, C.; Carlotti, S.; Desbois, P.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4038.

(18) Misaka, H.; Tamura, E.; Makiguchi, K.; Kamoshida, K.; Sakai, R.; Satoh, T.; Kakuchi,

T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1941.

(19) Nilewski, C.; Deprez, N. R.; Fessard, T. C.; Li, D. B.; Geisser, R. W.; Carreira, E. M. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2011**, *50*, 7940.

(20) Iwasaki, T.; Agura, K.; Maegawa, Y.; Hayashi, Y.; Ohshima, T.; Mashima, K. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 11567.

(21) Bernady, K. F.; Floyd, M. B.; Poletto, J. F.; Weiss, M. J. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1438.

(22) Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Senda, S.; Hirao, A. *Macromolecules* **2013**, *46*, 819.

(23) Luo, J.; Shea, K. J. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1420.

(24) Zhang, H.; Alkayal, N.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 378.

第六章

総括

本研究では、リビングポリマーやリビングブロックポリマーの末端アニオンとポリマー鎖末端に導入したα-フェニルアクリレート（PA）基との結合反応を用いることで、従来合成が困難であった連鎖順を有する新規のブロック共重合体の精密合成を行った。PA 基はアクリル酸エステルのα位をフェニル基で置換しているため、高い求電子性を有し、α位のフェニル基の立体障害から単独重合性が極めて低いため、活性末端アニオンと 1：1 で定量的に結合反応が可能である。

第一章では、ブロック共重合体の特徴やリビングアニオン重合による合成例について取り上げ、本研究の背景を示した。また、本研究で提案する合成法の新規性、および特徴や利点について述べ、本研究の位置づけを行った。

第二章では、3 種類のポリマーセグメント、ポリスチレン（A）、ポリ（2-ビニルピリジン）（B）、ポリ（メタクリル酸メチル）（C）を任意の順序で結合させた、ABC 型、ACB 型、BAC 型の連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成を行なった。あらかじめ単独重合体、あるいはジブロック共重合体の開始末端に導入した *tert*-ブチルジメチルシリロキシ（SiO）基を脱保護反応、次いで Mitsunobu エステル化反応によって PA 基へ変換し、リビングポリマー、あるいはリビングジブロック共重合体の活性末端アニオンと結合反応を行うことで ACB 型（BCA 型）と BAC 型（CAB 型）の連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成に成功した。ここで用いた活性末端アニオンと PA 基の結合反応は、活性末端アニオンの反応性によらず、いずれも定量的に反応するため、従来合成できなかった B-A、C-A、および C-B 結合の形成が可能となった。これらの結合は対応するモノマーを開始剤に順次添加して重合する（sequential polymerization）方法では現時点では決してできな

い。そのためリビングアニオン重合法では反応性の異なる 3 種類のモノマーを用いた場合、モノマーの添加順序が制限され、合成されるトリブロック共重合体は、ABC 型に限定される。結合反応を基とした本合成法を用いることで、ACB 型と CAB 型のすべての連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成が可能となり極めて大きな意義がある。また、ACB と BAC トリブロック共重合体に加え、連鎖順が逆にはなるが同じ順である BCA と CAB トリブロック共重合体も、ACB や BAC トリブロック共重合体とは異なる合成経路を取ることにより合成に成功したことから本合成法の有用性が示された。

第三章では、第二章の合成法を発展させ、3 段階の反応性に分けられる合計 9 種類のモノマー、即ち最も反応性の低いスチレン（a）と α-メチルスチレン（a'）、中間の反応性を有する 2-ビニルピリジン（b）と 4-ビニルピリジン（b'）、そして最も反応性の高いメタクリル酸メチル（c）、メタクリル酸 *tert*-ブチル（c'）、メタクリル酸 2-（*tert*-ブチルジメチルシリロキシ）エチル（Si-HEMA）（c'）、メタクリル酸（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル（acetal- DIMA）（c'）、およびメタクリル酸フェロセニルメチル（FMMA）（c'）を用いて、両末端ブロックの反応性が同程度で化学構造の異なるセグメントを有する非対称なトリブロック共重合体 5 種類（A'BA、A'CA、BAB'、C'AC、および C'BC）と両末端ブロックの鎖長の異なるトリブロック共重合体 6 種類（ABA、ACA、BCB、BAB、CAC、CBC）の合成を検討した。リビングアニオン重合では、反応性が異なるモノマーを用いた場合、片末端成長型、両末端成長型どちらの開始剤を用いても、両末端ブロックの化学構造や鎖長の異なるトリブロック共重合体の合成はできなかった。本合成法を用いることで、初めて分子量、組成の明確な両末端ブロックの非対称なトリブロック共重合体の合成が可能になった。

第四章では、反応性が大きく異なるパラ位に電子求引性基を有するスチレン誘導体を用いて、ABC、BAC および ACB 型の 20 種類のトリブロック terpolymer と AB'A、B'AB'、AC'A、C'AC'、B'C'B'、C'B'C'の 6 種類のトリブロック copolymer の合成を試みた。A はポ

リスチレン、B は Poly(*N*-[(4-ethenylphenyl)methylene]cyclohexamine)、B' は Poly(2-(4-vinylphenyl)-4,4-dimethyl-2-oxazoline)、C は Poly(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl 4-vinylbenzoate)、C'は Poly(4-cyanostyrene)を用いた。スチレン誘導体である b（b'）、c（c'）のモノマーの反応性はそれぞれ 2VP と MMA に相当するため、鎖末端アニオンの反応性は、A アニオン＞B アニオン、B'アニオン＞C アニオン、C'アニオンの順となる。そのため、sequential polymerization で合成可能であるのは ABC 型の 4 種類、即ち ABC、AB'C、ABC'、および AB'C'に限られる。そこで、活性末端アニオンと鎖末端に導入した PA 基との結合反応を用いることで BAC と ACB 型のトリブロック共重合体の合成を試み、BAC、B'AC、BAC'、B'AC'、CAB'、C'AB'、ACB'、AC'B'、BC'A、B'C'A の 10 種類のトリブロック terpolymer の合成に成功した。一方、B 中のイミノ基は、極めて温和な条件でも一部分解する問題点が明らかになり、トリブロック共重合体の合成に必要な末端に OH 基を有する B 含有ポリマーの合成が困難なことより、CAB、C'AB、ACB、AC'B については合成には至っていない。また、BCA と B'CA については、結合点を PA 基とした場合は定量的な結合反応に至らなかった。そこで、結合点をより反応性の高い BnBr 基へと変さらした結果、定量的に結合反応が進行し、BCA ならびに B'CA の合成に成功した。さらに、B"にポリ（2-ビニルピリジン）、C"にポリ（メタクリル酸メチル）、C'"に poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate)を用い、B'AB"C"と B"C'"AB'テトラブロック共重合体も同じ結合反応を用いることで合成できた。第三章までにスチレン、ビニルピリジン、メタクリル酸エステル類が PA 基を用いた結合反応に使用できることを報告したが、上記のテトラブロック共重合体の合成に成功したことから、汎用ポリマーとパラ位に電子求引性基を有する一連のポリスチレン誘導体が含まれるブロック共重合体も PA 基を用いた結合反応により合成が可能であることを見出した。また、同じ化学種から構成されるブロック共重合体でも、連鎖順を変えることにより溶解性が変化することが確認され、連鎖順が物性に影響を与えることが示唆された。本研究において合成さ

れた特殊構造共重合体の示す物性としては極めて興味深い。

第五章では、ポリスチレン（A）、ポリ（2-ビニルピリジン）（B）、ポリ（メタクリル酸 *tert*-ブチル）（C）（または、ポリ（メタクリル酸メチル）（C））、ポリ（1,2-ブチレンオキシド）（D）が任意の順序で結合した ABCD 型の 12 種類の連鎖順を有するトリブロック共重合体の精密合成を試みた。ここで 1,2-ブチレンオキシドは最も反応性が高く、そのポリマーアニオンは最も反応性が低いので、d と D で表す。いずれも sequential polymerization 法では合成できない連鎖順であり、さらに、PBO アニオンは PA 基と定量的には結合反応できなかったことから、第四章までで用いたように D アニオンと PA の反応を用いることができない。そのために、新たに PS-*b*-PBO-OH（AD-OH）、PBO-OH（D-OH）、THPO-PBO-OH（THPO-D-OH）を出発材料として用いた。AD-OH を用いることで BCDA、CBDA テトラブロック共重合体、D-OH を用いることで末端ブロックに D を有する 6 種類のテトラブロック共重合体（ABCD、CABD、BACD、BCAD、CBAD、ACBD）、THPO-D-OH を用いることで、BDCA、ABDC、BADC、BDAC の 4 種類のテトラブロック共重合体の合成に成功した。通常、Sequential polymerization 法やマクロ開始剤法で開環重合性のモノマーを用いてブロック共重合体を合成する場合、開環重合性のモノマーから生成するセグメントは末端ブロックに位置するが、本合成法では、末端ブロックだけでなく、中央ブロックにも PBO セグメントを導入することができ、様々な反応性を有するモノマーを用いたブロック共重合体を任意の連鎖順で合成できる汎用性の高い合成法であることが示された。

以下に、本研究で得られるブロック共重合体の新規性、特徴、さらに今後の展開を述べる。

(1) 官能基を有するブロック共重合体の脱保護や官能基変換

第三章や第四章で用いた官能基を有するトリブロック共重合体は官能基を脱保護や他の官能基に変換することで両親媒性ブロック共重合体、機能性基を有するブロック共重合体に変換でき、従来とは異なるミセル形成や固体状態でのミクロ相分離構造にも興味がもた

れ、機能性高分子としての利用が期待される。

(2) さらなるブロック鎖の導入

第二章と第三章で合成したトリブロック共重合体の一部は鎖末端に SiO 基を有しているため、PA 基への官能基変換を行い、ポリマーアニオンと結合反応を行うことで、テトラやそれ以上の段数を有するブロック共重合体への誘導が可能であり、新たな特殊構造ポリマーの精密合成が期待できる。第四章や第五章で合成したトリおよびテトラブロック共重合体の場合も、鎖末端のブロック鎖を導入する際に、開始末端に SiO 基を導入しておくことで、同様にさらなるブロック鎖を導入し、テトラブロックやペンタブロック共重合体、さらにはマルチブロック共重合体を合成することが可能となる。また、SiO 基を脱保護して得られる OH 基は PA 基だけでなく、開環重合性モノマーのマクロ開始剤としての利用や、エステル化により ATRP の開始剤を導入し、リビングラジカル重合のマクロ開始剤としての利用、アジド基やアルキンを導入することでアジド-アルキンクリック反応による新たな官能基やブロック鎖の導入も可能であると考えられ、リビングアニオン重合で得られるブロック鎖だけでなく、他の重合法から得られる様々なブロック鎖の導入も可能である。また、第五章ではリビングアニオン重合法で得られる PBO を D セグメントして用いたが、末端に OH 基を有し、結合反応に用いる活性末端アニオンに安定なセグメントであれば、PBO と同様にブロック鎖として用いることが可能であり、リビングアニオン重合で合成されるポリマーはもちろん、開始剤や停止剤を工夫することで、リビングカチオン重合で合成されるポリ（THF）やポリイソブチレン、polyhomologation で得られるポリエチレンなどもブロック共重合体の末端や中央セグメントに導入できる可能性がある。

(3) 合成したトリおよびテトラブロック共重合体の物性評価

合成した新規のトリおよびテトラブロック共重合体の固体や溶液物性評価と分子レベルでの相分離、自己組織化、分子集合組織体の観察を行うことで、連鎖順がミクロ相分離構造や溶液物性などに対してどのような影響を与えるのか極めて興味深い。その一例として、

第四章では合成したトリブロック共重合体の各種溶媒に対する溶解性が連鎖順により異なることを見出した。これらのトリブロック共重合体の選択溶液中でのミセル形成挙動も連鎖順により異なることが予想される。

以上をまとめると、リビングアニオン重合と本研究で提案している、活性末端アニオンと PA 基との結合反応を組み合わせた合成法が、従来合成ができなかった、反応性の異なるモノマーからなる任意の連鎖順を有する多段のブロック共重合体の合成に高い汎用性を示すことが明らかとなった。今後、連鎖順が物性に与える影響を詳細に検討することで、構造と機能の関係を明らかにすることができ、ブロック共重合体を利用した材料開発に大きく貢献できることが期待される。

投稿論文

[1] Hirao A, Matsuo Y, Oie T, Goseki R, Ishizone T, Sugiyama K, et al. Facile synthesis of triblock co- and terpolymers of styrene, 2-vinylpyridine, and methyl methacrylate by a new methodology combining living anionic diblock copolymers with a specially designed linking reaction. Macromolecules 2011;44:6345–55. doi:10.1021/ma201352z.

[2] Matsuo Y, Oie T, Goseki R, Ishizone T, Sugiyama K, Hirao A. Precise synthesis of new triblock co- and terpolymers by a methodology combining living anionic polymers with a specially designed linking reaction. Macromol Symp 2013;323:26–36. doi:10.1002/masy.201100102.

[3] Matsuo Y, Konno R, Goseki R, Ishizone T, Hirao A. Tailored Synthesis of Triblock Co- and Terpolymers Composed of Synthetically Difficult Sequence Orders by Combining Living Anionic Polymerization with Specially Designed Linking Reaction. Macromol Chem Phys 2015. In Press. doi:10.1002/macp.201500475.

[4] Hirao A, Murano K, Oie T, Uematsu M, Goseki R, Matsuo Y. Chain-end- and in-chain-functionalized AB diblock copolymers as key building blocks in the synthesis of well-defined architectural polymers. Polym Chem 2011;2:1219–33. doi:10.1039/c0py00344a.

[5] Matsuo Y, Konno R, Ishizone T, Goseki R, Hirao A. Precise Synthesis of Block Polymers Composed of Three or More Blocks by Specially Designed Linking Methodologies in Conjunction with Living Anionic Polymerization System. Polymers 2013;5:1012–40. doi:10.3390/polym5031012.

[6] Matsuo Y, Hirao A. Iterative methodology combining living anionic polymerization with linking reaction for the precise synthesis of sequence-controlled multiblock polymers. *in preparation.*

国際学会発表

[1] ○Matsuo Y, Oie T, Goseki R, Hirao A. Synthesis of Triblock Ter(co)polymers of Styrene, 2-Vinylpyridine, and Methyl Methacrylate by Methodology Combining living Anionic Polymers and Specially Designed Linking Reaction. IUPAC

International Symposium on Ionic Polymerizations, Poster No.19, The University of Akron (Ohio, USA), 2011 年 7 月

[2] ○Matsuo Y, Goseki R, Hirao A. Precise Synthesis of New Triblock Terpolymers by means of Living AnionicPolymerization and Specially Designed Linking Reaction. JTBPS2012, P-2, West Japan General Exhibition Center (Kitakyusyu, Japan), 2012 年 9 月

[3] ○Konno R, Matsuo Y, Goseki R, Hirao A, Ishizone T. Precise Synthesis of Sequentially Different Triblock Ter(co)polymers Composed of Polystyrene Derivatives by Means of Linking Reaction of End-Functionalized Polymers with Anionic Living Polymers. JKJS2013, P-31, Tokyo Institute of Technology (Tokyo, Japan), 2013 年 10 月

[4] ○Matsuo Y, Konno R, Goseki R, Hirao A, Ishizone T. Precise Synthesis of New Triblock Terpolymers Composed of Polystyrene Derivatives by means of Living Anionic Polymerization and Specially Designed Linking Reaction. TJBPS2014, P-10, National Cheng Kung University (Tainan, Taiwan), 2014 年 11 月

[5] ○Matsuo Y, Konno R, Goseki R, Hirao A, Ishizone T. Precise Synthesis of Sequence-Controlled Triblock Terpolymers Composed of Styrene Derivatives by Means of Living Anionic Polymerization. IP15, P-41, Bordeaux INP (Bordeaux, France), 2015 年 7 月

[6] ○Matsuo Y, Konno R, Goseki R, Hirao A, Ishizone T. Precise Synthesis of Sequence-Controlled Tetrablock Quaterpolymers by Means of Living Anionic Polymerization. JTBPS2015, P03, Hokkaido University (Sapporo, Japan), 2015 年 9 月

[7] ○Matsuo Y, Konno R, Goseki R, Hirao A, Ishizone T. Precise synthesis of sequence-controlled triblock terpolymers composed of polystyrene derivatives by means of living anionic polymerization and linking reaction. APME2015, 2P-028, Pacifico Yokohama (Yokohama, Japan), 2015 年 10 月

国内学会発表

[1] ○尾家俊行、杉山賢次、松尾悠里、平尾明 「リビングアニオン重合法を用いた新規のシークエンシャルトリブロック共重合体の精密合成」、高分子学会 第 59 回高分子討論会、1D05、北海道大学、2010 年 9 月

[2] ○松尾悠里、尾家俊行、後関頼太、平尾明 「リビングアニオン重合法を用いた ABA'型非対称トリブロック共重合体の精密合成」、高分子学会 第 60 回高分子年次大会、1Pe009、大阪国際会議場、2011 年 5 月

[3] ○尾家俊行、松尾悠里、後関頼太、平尾明 「鎖末端に α-フェニルアクリレートを導入したポリマーとリビングポリマーの結合反応を用いた新規シークエンシャルトリブロック共重合体の精密合成」、高分子学会 第 60 回高分子年次大会、1Pf010、大阪国際会議場、2011 年 5 月

[4] ○松尾悠里、後関頼太、平尾明 「特別に分子設計した結合反応とリビングアニオン重合を組み合わせた方法を用いた非対称トリブロック共重合体の精密合成」、高分子学会 第 60 回高分子討論会、1Pb008、岡山大学、2011 年 9 月

[5] ○松尾悠里、後関頼太、今野竜二、平尾明「リビングアニオン重合法と特別に設計した結合反応による多段ブロック共重合体の精密合成」高分子学会　第61回高分子討論会、2004、名古屋工大学、2012年9月

[6] ○松尾悠里、今野竜二、後関頼太、平尾明、石曽根隆「リビングアニオン重合と特別に分子設計した結合反応によるポリスチレン誘導体から成る三元ブロック共重合体の精密合成」高分子学会　第62回高分子年次大会、1Pd006、京都国際会館、2013年5月

[7] ○松尾悠里、今野竜二、後関頼太、平尾明、石曽根隆「リビングアニオン重合と特別に分子設計した結合反応によるポリスチレン誘導体から成る三元ブロック共重合体の精密合成」高分子学会　第 62 回高分子討論会、1F14、金沢大学、2013 年 9 月

[8] ○今野竜二、松尾悠里、後関頼太、平尾明、石曽根隆「末端官能基化ポリマーとアニオンリビングポリマーとの結合反応を用いたポリスチレン誘導体セグメントからなる連鎖順が制御されたトリブロック共重合体の精密合成」高分子学会　第 62 回高分子討論会、2Pb028、金沢大学、2013 年 9 月

[9] ○松尾悠里、後関頼太、平尾明、石曽根隆「ポリエーテルセグメントを有する連鎖順の制御された多段ブロック共重合体の精密合成」高分子学会　第 63 回高分子討論会、2C03、長崎大学、2014 年 9 月

謝辞

本研究を行うにあたり、終始適切な指導、ご助言を賜りました、東京工業大学大学院　教授　石曽根隆先生、同名誉教授　平尾明先生、同講師　打田聖先生、同助教　後関頼太先生に心から感謝いたします。

東京工業大学大学院　教授　柿本雅明先生、同教授　手塚育志先生、同教授　大塚英幸先生、同准教授　早川晃鏡先生には本論文へのご助言を賜り、ご審査いただきました。厚く御礼申し上げます。

科学研究費補助金ならびに研究奨励金のご支援をいただきました独立行政法人日本学術振興会に厚く感謝いたします。

本研究の原点となる研究を行い、実験やガラス細工など細部にわたり丁寧なご指導、ご助言をいただき、大変お世話になりました、尾家俊行氏に心から感謝と御礼を申し上げます。また、共同研究者としてスチレン誘導体のトリブロック共重合体の合成に熱意を注いでいただいた、今野竜二氏に心から感謝申し上げます。

また、研究室生活を送る上で、様々な面でお世話になった平尾・石曽根研究室の皆さまに深く感謝し、御礼を申し上げたいと思います。

最後に、様々な支援をしていただいた両親、松尾博史、和子と夫、伊藤祥太郎博士に心から感謝いたします。

平成 28 年 2 月