

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	特別に分子設計した1,1-ジフェニルエチレン誘導体を用いたリビングアニオン重合による多腕星型、及び樹木型ポリ(アルキルメタクリレート)の精密合成
Title(English)	
著者(和文)	松尾彰
Author(English)	
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5696号, 授与年月日:2004年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5696号, Conferred date:2004/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 15 年度 学位論文

特別に分子設計した 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を用いた
リビングアニオン重合による多腕星型、及び樹木型
ポリ(アルキルメタクリレート)の精密合成

東京工業大学
理工学研究科 有機・高分子物質専攻

松尾 彰

目次

第 1 章	序論.....	1
第 2 章	鎖末端に複数のベンジルブロミド基を有するポリアルキルメタ クリレートの合成	
2-1.	はじめに.....	23
2-2.	実験	
2-2-1.	溶媒及び試薬.....	30
2-2-2.	DPE 誘導体の合成.....	34
2-2-3.	鎖末端官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成.....	41
2-2-4.	測定機器.....	49
2-3.	結果と考察	
2-3-1.	鎖末端に 1 個および 2 個の BnBr 基を有する PMMA の合成.....	51
2-3-2.	鎖の両末端に 2 個ずつ BnBr 基を有する PMMA の合成.....	56
2-3-3.	鎖中に 2 個の BnBr 基を有するポリスチレン-block-PMMA の合成.....	59
2-3-4.	繰り返し法を用いた鎖末端に 4,8,16 個の BnBr 基を有する PMMA の合成.....	64
2-3-5.	繰り返し法による末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の 合成.....	72
2-3-6.	鎖末端に 2 個の BnCl 基、BnI 基、および BnOH 基を有する PMMA の合成.....	74
2-4.	まとめ.....	77
第 3 章	鎖末端 BnBr 基化 PMMA とリビングアニオンポリマーの反応による スターポリマーの合成	
3-1.	はじめに.....	83
3-2.	実験	
3-2-1.	試薬.....	90
3-2-2.	スターポリマーの合成.....	92
3-2-3.	測定機器.....	96
3-3.	結果と考察	
3-3-1.	PMMA レギュラースターポリマーの合成.....	97
3-3-2.	PMMA molecular asymmetry スターポリマーの合成.....	107
3-3-3.	PMMA セグメントを有するヘテロアームスターポリマーの合成.....	110
3-4.	まとめ.....	118

第 4 章	樹木型 PMMA の合成	
4-1.	はじめに.....	125
4-2.	実験	
4-2-1.	HEMA-TBS の合成.....	133
4-2-2.	樹木型ポリマーの合成.....	135
4-3.	結果と考察	
4-3-1.	樹木型 PMMA の合成	138
4-3-2.	固有粘度.....	146
4-3-3.	両親媒性樹木型 PMMA- <i>block</i> -PHEMA の合成.....	150
4-3-4.	両親媒性樹木型 PMMA- <i>block</i> -PHEMA の ¹ H NMR 測定	154
4-4.	まとめ	158
第 5 章	ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するポリマーアニオンを用いた分岐ポリマーの合成	
5-1.	はじめに.....	163
5-2.	実験	
5-2-1.	α -アルキル置換スチレン誘導体の合成	169
5-2-2.	DPE 誘導体の合成	172
5-2-3.	4 官能性停止剤の合成	175
5-2-4.	DPE 基を有する官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成.....	177
5-2-5.	鎖中型ポリマーアニオンの合成、およびスターポリマー合成への 応用.....	179
5-2-6.	Y 字型ポリマーアニオンの合成、およびデンドリマー型 スターポリマー合成への応用.....	181
5-3.	結果と考察	
5-3-1.	DPE 基を有する官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成.....	184
5-3-2.	ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有する 鎖中型ポリマーアニオンの合成.....	191
5-3-3.	PtBMA セグメントを有する鎖中型ポリマーアニオンを用いた 分岐ポリマーの合成	197
5-3-4.	Y 字型ポリマーアニオンの合成	206
5-3-5.	Y 字型ポリマーアニオンを用いたデンドリマー型 スターポリマーの合成.....	214
5-4.	まとめ	219
第 6 章	総括.....	225

第1章 序論

近年のリビング重合系の進歩、発展は目覚ましく、アニオン重合に加え様々な系でリビング重合が達成されている。それに伴い、様々な種類のポリマーの構造制御が可能となってきた。そして現在、それらのポリマーの構造を制御することにより、ポリマーの構造と物性の相関関係を明らかにし、新たな知見に基づくポリマーの分子設計を行うことにより、新たな機能発現を実現することが期待されている。特に最近では、分子の形状や構造、さらに官能基の導入位置などを操作し、新しい精緻な機能を発現させることを目的とした、ナノ構造体が大きな関心を集めている。ナノスケールの大きさを有するナノ構造体として、構造が厳密に規制されたポリマー、さらにそれらのポリマーの集合体やポリマー同士を結合させた巨大分子などが大きな注目を集めており、将来のポリマー材料への応用を考えると、精密重合技術の価値は増すばかりである。

古くから研究されているナノ構造体としては、ブロック共重合体を用いたミセル形成やマイクロ相分離構造が挙げられる。互いに非相溶なポリマー鎖が分子レベルで結合されたブロック共重合体では、異種ポリマーセグメント間の反発と同種ポリマーセグメントの凝集による自己組織化が起こり、数十ナノメートルの均一な形態や分布を持つドメインからなるマイクロ相分離構造が構築される。マイクロ相分離構造の形態やサイズは、様々なパラメーターによって支配されるが、ABジブロック共重合体においては各セグメントの体積分立の変化に伴い、Figure 1-1 に示すような5種類の基本的な構造¹が発現することがよく知られている。

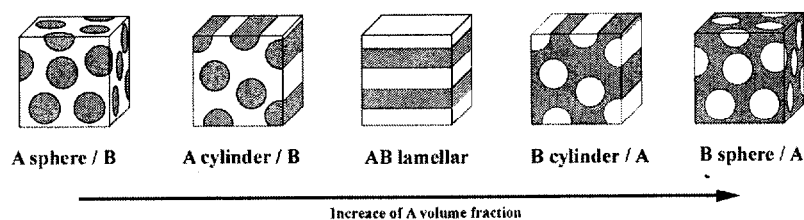


Figure 1-1.

ブロック共重合体のマイクロ相分離は、ポリマー鎖が多数集合してナノ構造体が構築される例であり、古くから研究がなされてきた。一方、近年大きな注目を集めているのが、単一分子でナノ構造を形成するグラフトポリマー、スターポリマー、 dendrimer、ハイパーブランチポリマーに分類される多分岐構造を有するポリマーである(Figure 1-2)。これらのポリマーは分岐鎖が結合して一つの巨大分子となっているため、その大きさは既にナノスケールになっており、単一の分子で安定した構造を構築すると考えられる。これはポリマー鎖が多数集合してナノ構造体を形成するミセルやマイクロ相分離と対照的である。

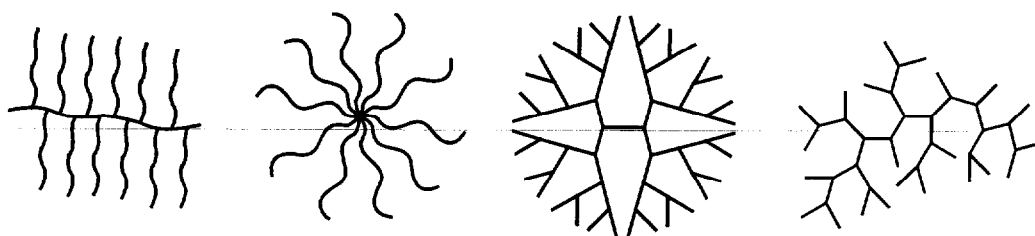


Figure 1-2.

さらに、最近では複数の分岐構造を併せ持った star-linear-star²⁻⁴、graft-on-graft⁵⁻⁸ (dendrigrraft⁹⁻¹¹)、star-graft¹²⁻¹³、dendrimer-linear^{14,15}、dendrimer-like star¹⁶⁻²² といった多重分岐ポリマーも報告されはじめた(Figure 1-3)。これらのポリマーに関する研究は合成法自体が発展途上にあり、従ってその物性に関してはまだ従来の結果からの推定にとどまっているが、今後の展開には大いに興味を持たれる。

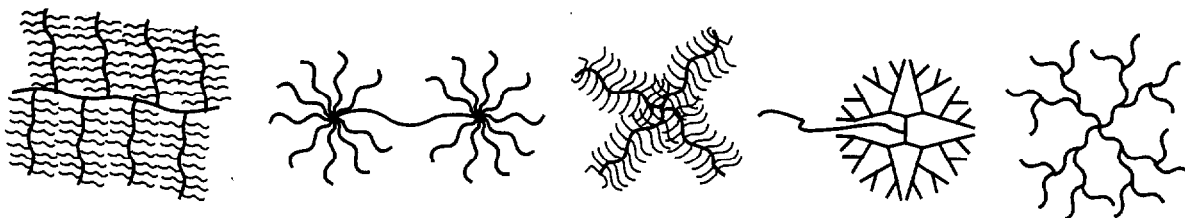


Figure 1-3.

これらのポリマーの中で star-graft ポリマーや dendrigrraft ポリマーでは比較的分子量の高い試料が合成され、最近の AFM(Atomic Force Microscope: 原子間力顕微鏡)

の進歩もあって、実際に分子の大きさを確認した報告がなされている。例えば Matyjaszewski ら¹³は、腕セグメントにポリ(*n*-ブチルアクリレート)がグラフトされた3本腕星型ポリマーブラシが雲母基板状で伸びきった形態を取り、1つのポリマー分子の大きさが約150nm(=1500Å)であったと報告している(Figure 1-4)。

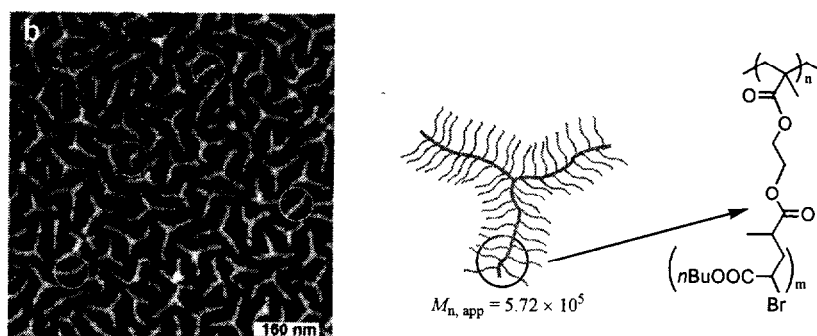
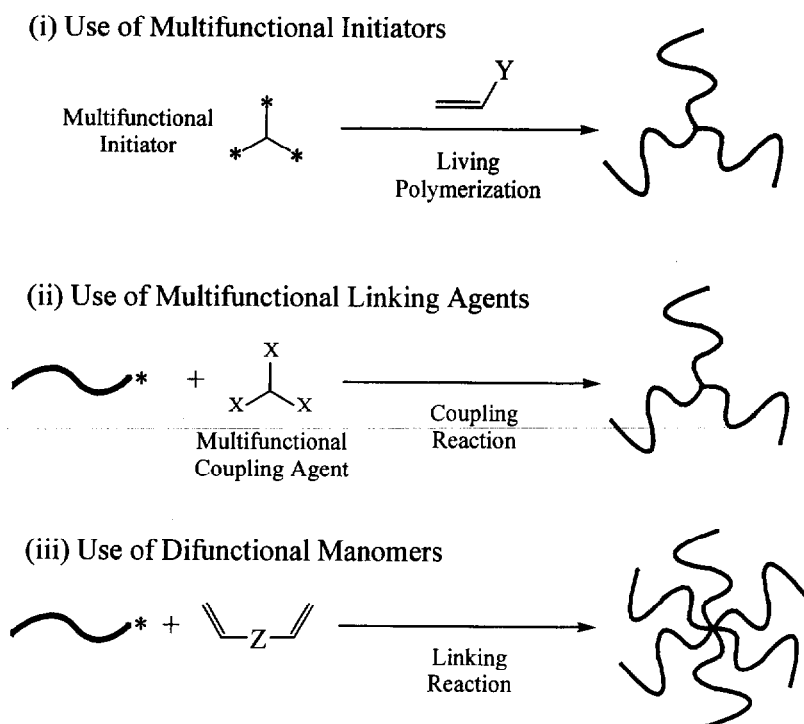


Figure 1-4.

また、Deffieux ら¹¹は合成した dendrigraft ポリマーの DLS 測定および AFM 測定を行い、分子1個が直径約100 nmの球状形態をとることを報告している。このようにナノサイズでの分子設計が可能になりつつあるが、こうした多重分岐ポリマーを精密に設計するためには各基本単位(スター、グラフト)における精密な分子設計が必須である。しかし、現時点ではこれらの分子設計法は未だ十分に確立されておらず、さらに各セグメントの分子量制御や、結合による構造制御に関する研究の蓄積が必要である。本研究では第一の目的として、先に挙げた多分岐ポリマーの中でも最も単純な分岐構造を有するスターポリマー、特に報告例の少ないポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するスターポリマーの精密合成法の確立を目的とし、さらに多重分岐ポリマーの精密合成について検討したい。

スターポリマーは1個の原子あるいはその周辺を核とし、そこから n 本($n > 3$)以上の腕ポリマーが放射状にのびた分岐点数1、末端基数 n の分岐ポリマーと定義される。前述したように、最近の様々なリビング重合系の発見、進歩に伴い、それらを用いたスターポリマー合成が報告されているが、アニオンリビング重合法を用い

る研究が歴史も古く、数多くの合成法が提案されている²³⁻²⁵。これらは、(i)多官能性開始剤からモノマーの重合を行う方法、(ii)多官能性停止剤によるリビングポリマーの結合を利用する方法、(iii)ジビニル化合物を用いてリビングポリマーを結合させる方法、の3法に大別できる(Scheme 1-1)。

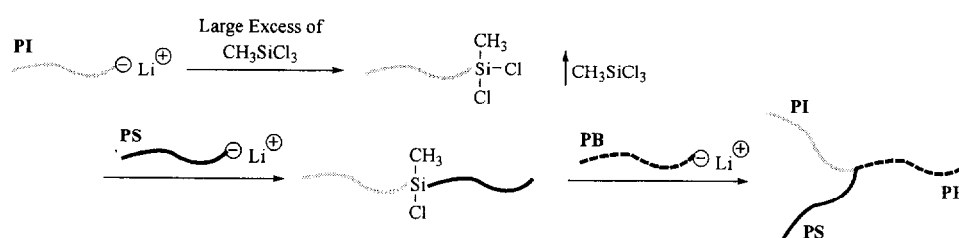


Scheme 1-1.

このうち(iii)によって得られるスターポリマーは、腕数の多いスターポリマーを容易に合成できる利点はあるが、本数を制御する事が困難なため構造の明確なスターポリマーの合成に用いることはできない。(i)の方法では、多官能性アニオン開始剤の合成が極めて困難である技術的問題に加え、複数の開始点から成長する腕ポリマー鎖長の均一性の検証が難しい原理的に大きな問題を抱えている。最近、Quirkら²⁶は3官能性アニオン開始剤を用いた構造が厳密なA₃型スターポリスチレンの合成を報告しているが、加えるモノマー量が少ない場合には2本鎖ポリマーが副生したことも報告している。さらに3本の腕ポリマー鎖長についても、その均一性についてはまだ疑問が残る。これに対し、(ii)の多官能性停止剤とリビングアニオン

ポリマーの反応によるスターポリマー合成では、リビングアニオン重合によって合成した腕ポリマーを反応させるため、腕ポリマーの構造は保証されている。また、停止剤中の官能基数を制御し、停止剤との反応が定量的に進むれば正確な腕数も保証されるため、構造の明確なスターポリマーの合成に最適と言えよう。現在は多官能性シリルクロリド(SiCl)化合物を停止剤として用いる方法(SiCl 法)が信頼性も高く、主流として用いられている。

SiCl 法は、1962年に Morton ら²⁷によるリビングポリスチレンとテトラクロロシラン(SiCl₄)のカップリング反応による4本鎖スターポリスチレンの合成報告に端を発する。彼らの報告では、目的の4本鎖スターポリマーに加えて3本鎖スターポリマーが副生することが示された。しかし、その後の改良によりカップリング反応が定量的に進行する条件が見出され、現在までにポリスチレン、ポリイソプレン、ポリブタジエンを腕セグメントに有する様々な腕数のレギュラースターポリマー合成が報告されている²⁸⁻³³。中でも Roovers らによる4本から128本までの腕数を持つ一連のスターポリブタジエン合成³⁴⁻³⁶は、その希薄溶液挙動の測定^{37,38}と合わせて特筆に値する。さらに、Hadjichristidis ら^{39,40}はこの方法を大きく拡張し、リビングポリマー活性末端の反応性と立体障害を巧みに利用、組み合わせる事により、様々な組成のヘテロアームスターポリマーの合成に成功している。具体例⁴¹を Scheme 1-2 に示す。



Scheme 1-2.

まず大過剰(約 100 倍過剰)のトリクロロメチルシラン(CH₃SiCl₃)とリビングポリイソプレンを反応させ、鎖末端に2個のSiCl基を有するポリイソプレンを合成す

る。過剰の CH_3SiCl_3 を減圧留去した後、リビングポリスチレンを反応させる。リビングポリスチレンの活性末端は2級のカルバニオンであり、かつフェニル基を有していることより立体障害が大きく、2個の SiCl 基の1個としか反応しない。最後に立体障害が小さいリビングポリブタジエンを反応させることで、ABC型ヘテロアームスターポリマーが得られる。この手法はリビングポリマーの反応性と立体障害を巧みに利用しているが、使用できるポリマーの種類や添加順序に大きな制限が生じる。このような制限にも関わらず、彼らは精力的に反応を展開し、 A_2B_2 ⁴²、 ABCD ⁴²、 AB_5 ⁴³、 A_8B_8 ⁴⁴型など、様々なヘテロアームスターポリマーの合成に成功している。

これに対し、本研究室では最近数年来、ベンジルハライド基を反応点とする合成経路を展開してきた。ベンジルハライド基の利用例を歴史的に見ると、1960年代、スターポリマー合成の初期においてベンジルクロリド(BnCl)基を用いた研究が盛んに行われている。例えば Figure 1-5 に示す多置換 BnCl 誘導体と、リビングポリスチレンの反応が行われたが、腕数の少ないポリマーに加えて腕数の多い高分子量体が副生し、目的の腕数を有するスターポリマーの収率は極めて低いことが報告されている⁴⁵⁻⁴⁸。これは金属-ハロゲン交換反応や1電子移動、ベンジルプロトン引き抜きなどの副反応が原因であると考えられるが、前後の多くの研究によってもこれらの副反応を抑えることは極めて困難であったため、後の展開を待たなければならなかった。

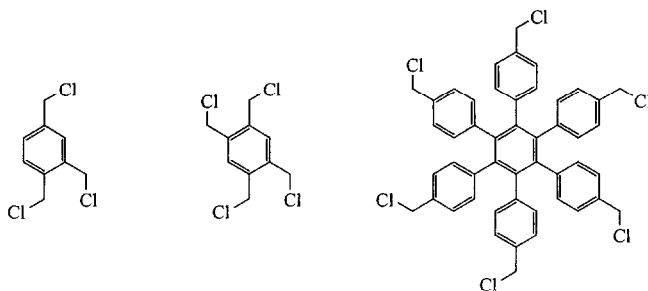
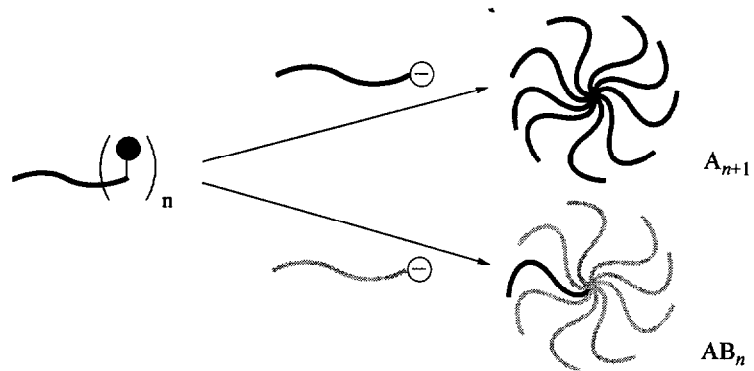


Figure 1-5.

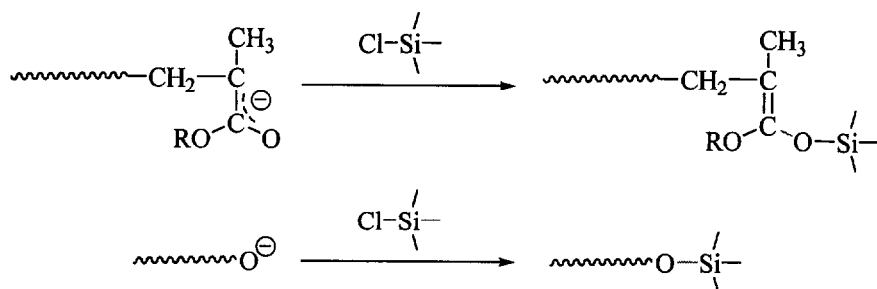
これらの問題を解決するきっかけとなったのが Gauthier と Möller らの報告⁴⁹である。彼らは BnCl 基との反応においてポリスチリルリチウムの活性末端を、1,1-ジフェニルエチレン(DPE)でキャップすることで求核性を下げ、THF 存在下、低温で反応を行うことにより、従来報告されていた副反応が大幅に抑制され、ほぼ定量的にカップリング反応が進行することを見出した。さらに、本研究室の柳ら^{50,51}は、ポリ(3-ハロメチルスチレン)とアニオンリビングポリマーの反応について詳細に検討を行い、BnCl 基のみならず、より高反応性のベンジルブロミド(BnBr)基においても条件を選ぶことで副反応が抑えられ、目的のカップリング反応が定量的に進行する事を見出した。また、これと平行して本研究室の林ら^{52,53}は、ポリマー鎖末端に厳密に規制された個数の BnCl 基を導入する全く新しい合成経路を開発し、これとリビングポリスチレンとの反応により 3~6 本腕のレギュラースターポリスチレンの合成に成功した。さらに最近、本研究室の原口^{54,55}は林らの合成経路さらに大きく展開し、新たな繰り返し反応を開発することでポリマー鎖末端に 2, 4, 8, 16, 32 個の BnBr 基の導入に成功し、さらにリビングポリスチレンと反応させることで 3~33 本の腕セグメントを有する一連のレギュラーポリスチレンの合成を可能にした。本研究室で開発したスターポリマー合成法の大きな特徴は、初めて多官能性停止剤として末端官能基化ポリマーを用いたことにある。この末端官能基化ポリマーの合成については第 2 章で詳細に述べるが、末端に多数の BnBr 基を導入する合成法の確立により、腕数の多いスターポリマーの合成も可能となった。また、この末端官能基化ポリマーは、多官能性停止剤にあらかじめポリマー鎖が導入されているため、異なる種類のリビングポリマーと反応させるとヘテロアームスターポリマーが、レギュラースターポリマーと同一の方法論で合成できる大きな利点を有している(Scheme 1-3)。



Scheme 1-3.

ここで **BnBr** 基と **SiCl** 基とを比較してみると、その反応性に大きな差が見られる。多官能性 **SiCl** 化合物をカップリング反応に用いた場合、反応が進行して **Cl** 原子がポリマー鎖に置換されるに伴い、**Cl** 原子の電子吸引効果の減少により **Si** 原子上の電子密度が高くなり、さらに **Si** 原子周りの立体障害が大きくなるためリビングポリマーに対する反応性が著しく低下してしまい、腕数の多いスターポリマーの合成には非常に長い時間(場合によっては数ヶ月)が必要となる。特に 4 本以上の腕数を持つスターポリマーでは、立体障害の小さいブタジエンのリビングポリマーしか使用する事が出来ず、ポリスチレンなどはその末端をブタジエンでキャップして用いる必要が生じる。これに対して本研究室では、芳香環上の **BnBr** 基を 1 つに制限することで電子的効果を考える必要がなくなり、また立体障害も軽減することで、**DPE** キャップにより大きな立体障害を有し求核性の下がったリビングポリスチレンであっても、極めて速い速度(32 個の **BnBr** 基に対して、THF 中、 -40°C の条件下、わずか 10 分で反応率 93%)で反応が進行することを見出した。さらにもう一つの違いは、使用可能なリビングポリマーの種類にある。**SiCl** 法はポリスチレン類、ポリジエン類のリビングポリマーには適用できるが、アクリレート、メタクリレート、さらにエチレンオキシドより生成したリビングポリマーとの反応では **Si-O** 結合を生成し、容易に加水分解を受けるため適用できない大きな問題を有している (Scheme 1-4)。本研究ではポリ(メタクリレート)セグメントを有するスターポリマー、

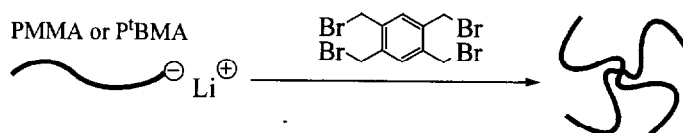
および多分岐ポリマーの開発を目的としていることより、ここで背景について詳しく述べる。



Scheme 1-4.

ポリ(メタクリレート)は塗料、接着剤、繊維処理剤、感光性樹脂、樹脂・ゴム改質剤、光学材料など、またポリエチレンオキシドは水溶性のため、分散剤、界面活性剤原料の他、湿潤剤として化粧品に用いられるなど、工業的に極めて重要なポリマーである。特にポリ(メタクリレート)はエステル部位を様々に置換することで、様々な有用な機能を付与でき、このように多種多様な機能、性能を備えたポリマーは他に類を見ない。メタクリレートは、エステル部位を利用した機能性官能基の導入反応が容易なことに加え、それによってモノマーのアニオン重合性があまり影響を受けないため、機能性ポリマーの精密合成を行う上で極めて好都合である。我々の研究室においても水酸基⁵⁶や糖残基⁵⁷、Rf基⁵⁸、メソゲン⁵⁹を有するメタクリレートのリビングアニオン重合に成功しており、それぞれ親水性、水溶性、撥水撥油性、液晶性ポリマーが得られている。こうした機能性ポリマーセグメントはスターポリマーの機能化を目指す上で極めて魅力的であり、特にヘテロアームスターポリマーにおいて親水性と疎水性、結晶性と非晶性など、相反する性質のセグメントを導入した場合の挙動には興味を持たれる。このように魅力的なポリマーセグメントではあるが、これらのリビングアニオンポリマーと SiCl 基を反応させた場合、前述したように加水分解を受けやすい Si-O 結合を形成する^{60, 61}ため利用できず、これらのセグメントの導入には SiCl 法以外の方法論が必要となる。

これに対し、BnBr 基はスチレン、ジエン類はもとより、原理的にはアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル、エチレンオキシドやプロピレンスルフィドのリビングポリマーに対しても十分な反応性と、安定な結合を形成する能力を有している。例えば Andrews ら⁶²は、BnBr 基とメチルメタクリレート(MMA)のリビングポリマーのカップリング反応について報告を行っている。彼らは MMA のリビングポリマー($M_n=1000$)を α,α' -ジブromoキシレンによって 2 量化させる反応において、2 量化物が約 90%の収率で得られたと報告している。その後、彼らはスターポリマー合成への応用を試みた⁶³が、詳細な結果は報告されていない。一方、1999 年に Hadjichristidis ら⁶⁴は 1,2,4,6-テトラキs(ブromoメチル)ベンゼンを多官能性停止剤として用いた A₄型レギュラースター-PMMA、およびポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)(P^tBMA)の合成を報告した(Scheme 1-5)。アニオンリビング重合法による構造の明確なポリ(メタクリレート)のレギュラースターポリマーとしては、これが初の報告である。



Scheme 1-5.

また、我々は鎖末端 BnBr 基化ポリスチレンの開発に成功したことより、^tBMA のリビングポリマーとの反応を行いポリスチレン、P^tBMA、ポリ(α -メチルスチレン)からなる新規 AB₂、AB₃、AB₄、A₂B₄、AB₄C 型ヘテロアームスターポリマーの合成にも成功した^{65,66}(Figure 1-6)。

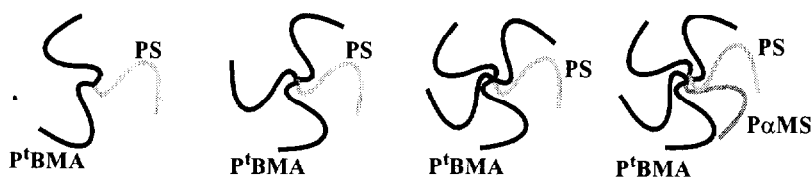
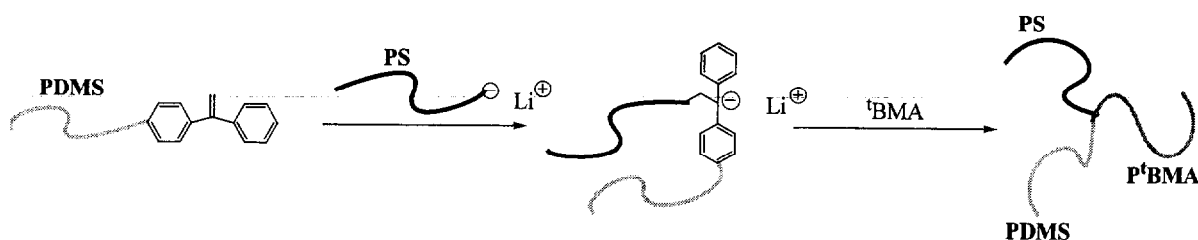


Figure 1-6.

これらの報告はどちらも **BnBr** 基を用いた最近の成果であるが、アニオンリビング重合法を用いてポリ(メタクリレート)セグメントをスターポリマーに導入した例としては、以下に述べる DPE アニオンを利用した方法が、これらに先だっているか報告されている。

藤本ら⁶⁷は、鎖末端に DPE 部位を有するポリジメチルシロキサン(PDMS)を合成後、リビングポリスチレンと反応させることでその結合部分に DPE アニオンを生成させ、このアニオンから ^tBMA の重合を行うことで、ABC 型ヘテロアームスターポリマーの合成に成功した(Scheme 1-5)。



この方法は、単独重合性のない DPE が、ポリスチリルリチウムのようなアニオン種と 1:1 反応してポリスチレン鎖の結合とともに DPE アニオンへと変化した後も、その DPE アニオンはなお高い反応性を有しており、メタクリレートモノマーの重合を開始することが出来る、特別な反応性を巧みに利用した方法である。この DPE 特有の反応性を利用した同様の方法を用いて、Abetz ら⁶⁸がポリスチレン、ポリブタジエン、PMMA からなる ABC 型、Young ら⁶⁹がポリイソプレン、PMMA からなる A₂B₂ 型のヘテロアームスターポリマーの合成を報告している。この他にも Dumas⁷⁰、Hadjichristidis ら⁷¹の報告があるが、いずれもポリ(アルキルメタクリレート)セグメントの導入本数は 1 本に限られている。これらの合成法は、従来極めて困難であったポリ(アルキルメタクリレート)セグメントの導入に成功した貴重な例である。一方、これらの方法は、それぞれ目的のスターポリマーに対応する特有の合成経路であるため、同様の方法論でさらなる展開、例えばセグメントの導

入本数を変える展開は非常に困難になってくる。いずれの方法もポリ(アルキルメタクリレート)セグメントの導入に際して DPE アニオンからの開始反応を利用しており、複数セグメントの導入には複数の DPE アニオンが必要になる。この時、DPE とポリスチリルリチウム(あるいはアニオン種)との間に厳密な当量性が要求される技術的な困難と同時に、複数の開始点から成長する各腕セグメント鎖長が等しいかどうかという原理的な問題も現れてくる。一方、Hadjichristidis ら⁶⁴ が用いたような多置換 BnBr 化合物を用いる方法では、停止剤中の BnBr 基数を制御する事により、任意の腕数を有するスターポリマーの合成が可能であるが、その生成物はレギュラースターポリマーに限定される。我々は SiCl 法がスターポリマーの合成方法として確固たる地位を築き得たのは、同一の官能基、方法論を用いてレギュラースターポリマー、ヘテロアームスターポリマーの双方が合成可能である広い応用が出来ることが大きな理由であると考えている。現在、レギュラースターポリマーとヘテロアームスターポリマーのそれぞれの合成方法に大きな開きがあるポリ(アルキルメタクリレート)のスターポリマー合成において、双方に適用可能な系統的な方法論が待ち望まれている。

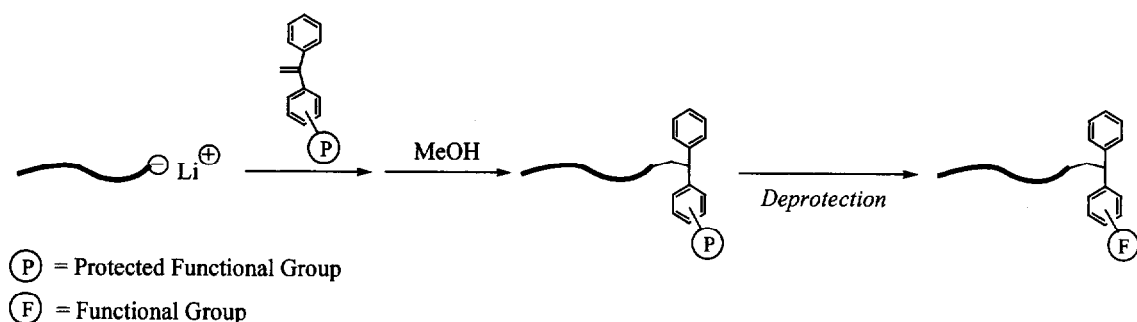
そこで、本論文の本題である双方に適用可能な方法論について述べる。先に述べた本研究室で開発した鎖末端 BnBr 基化ポリマーとのカップリングによる合成法⁵²⁻⁵⁵を詳細に検討してみると、本論文の目的実現に極めて近いことが分かってきた。Scheme 1-3 に示したように、我々の方法では末端官能基化ポリマーの主鎖と同種のリビングポリマーを反応させる事でレギュラースターポリマーの合成、さらに異種のリビングポリマーを反応させる事でヘテロアームスターポリマーが合成できる。ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントの導入については、BMA のリビングポリマーを用いた系において既に成功しており^{65,66}、Andrews⁶²や Hadjichristidis ら⁶⁴の結果を考慮すれば、PMMA セグメントについても同様に導入可能であると期待

される。一方、停止剤として用いる末端官能基化ポリマーの主鎖は、現時点ではポリスチレンとポリ(α -メチルスチレン)に限られており、それらを含むヘテロアームスターポリマーしか合成できない。レギュラースターポリマー合成を可能とするには、鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成が必須となる。もし、鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成が可能となれば、ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するスターポリマー合成全域を適用範囲に収めることが出来るため、鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)が最も重要な Key Material として浮かび上がってくる。そこで、本研究ではまず、鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の精密合成を行い、次いでそれらのポリマーを用いたポリ(アルキルメタクリレート)スターポリマーの合成を行う。

そこで、鎖末端官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成について触れたい。アニオンリビング重合法を用いて末端官能基化ポリマーを合成するには、官能基化開始剤によりモノマーの重合を開始する方法と、官能基化停止剤により重合を停止する方法の2法がある⁷²。ポリ(アルキルメタクリレート)において用いられるのは、多くの場合、多官能性開始剤を用いた官能基化であり、ポリスチレンの末端官能基化がほとんど官能基化停止剤を用いて行うことを考えると対照的である。これには2つの理由が考えられる。

第1に成長末端の反応性の違いが挙げられる。スチレン類のリビングポリマーの活性末端カルバニオンは高い反応性を有し、多くの求電子試薬と反応する。本研究室では保護した官能基を有するハロゲン化アルキルを用い、リビングポリマーとの反応後に脱保護する事で鎖末端に目的の官能基を定量的に導入する方法を報告している。また、我々^{73, 74}や Quirk ら⁷²は官能基化 DPE を用いる手法を提案している(Scheme 1-7)。これは DPE がアニオン種と 1:1 反応し、かつ単独重合しない性質を利用するもので、官能基を有する DPE 誘導体とリビングアニオンポリマーを反

応させることにより、ポリマー鎖末端に定量的に官能基を導入する事に成功している。



Scheme 1-7.

これに対し、アルキルメタクリレートのアニオン重合では生成するエノレートアニオンの反応性が低いため、使用できる停止剤に限られる。実際に官能基化に用いられた例としては CO_2 ^{75,76} と *p*-ヨードメチルスチレン⁶²、ベンズアルデヒド⁷⁷ が報告されているが、リビングポリスチレンに適用可能なアルキルハライド化合物、DPE 誘導体との反応による官能基化は極めて困難である。

第2に官能基化開始剤の合成のし易さが挙げられる。スチレン類のアニオン重合を開始するには極めて高い反応性を有するアルキルリチウムを初めとした有機アルカリ金属化合物が必要となるが、純度の高い開始剤の合成には煩雑な操作が伴う上に、溶解性などの問題もあり容易に合成することが出来ない。これに対し、メタクリレートの重合では、アルキルリチウム、アルカリ金属-ナフタレン錯体と DPE の反応によって生成する DPE アニオンを開始剤として用いる事が出来る。ここで DPE に官能基をあらかじめ置換しておけば、容易に官能基化アニオンの合成が可能となる。すなわちスチレン類において成長末端での官能基化に用いられていた DPE 誘導体を、開始剤として利用できることとなり、停止法での困難を補完する形となる。これまでに保護した水酸基⁷⁰ やジメチルアミノ基⁷⁸ を有する DPE の使用が報告されているが、原理的にはスチレン類で従来報告されてきた様々な DPE

誘導体が使用できる。

次にベンジルハライドの導入について考えてみたい。ポリマー鎖末端にベンジルハライド基を導入する試みは、ポリスチレンを主鎖とする系で過去にいくつか報告例がある。リビングポリマー活性末端に対して過剰の α,α' -ジクロロキシレンを用い、2つの **BnCl** 基のうち片方だけを反応させようとする試み^{79, 80}であったが、多量の2量化物が副生し、失敗に終わっている。ベンジルハライド基は、リビングアニオンポリマーはもとより様々な求核試薬と反応する官能基である。それゆえに大きな価値を有しているが、一方で、その高反応性が鎖末端への導入の際には副反応の原因となり、定量的な導入を困難にしている。そこで本研究室では、**BnCl** 基、あるいは **BnBr** 基を直接導入するのではなく、以下の様に2段階を経る合成経路を開発した⁸¹。まずリビングポリスチレンと *tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル(SMP)基を有する DPE 誘導体との反応により、ポリマー鎖末端に SMP 基を導入する。その後、官能基変換反応により SMP 基を **BnCl** 基、あるいは **BnBr** 基へと導く(Scheme 1-8)。

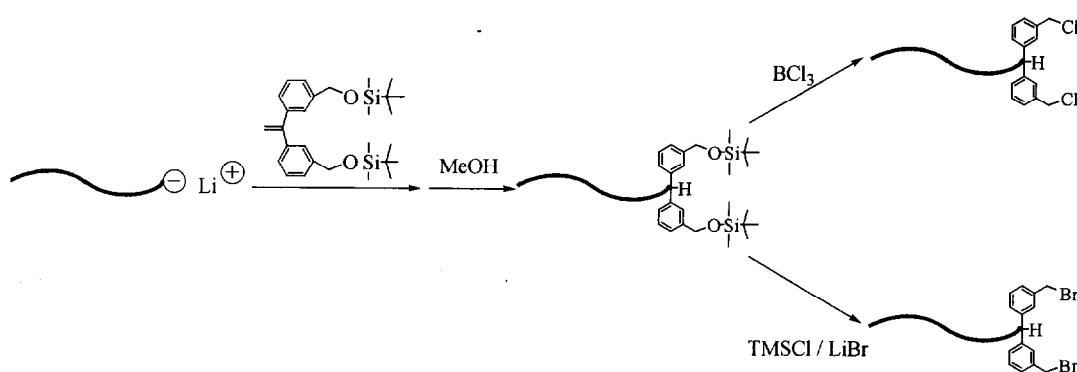


Figure 1-8.

このように導入反応と官能基変換反応を分離する事により、従来極めて困難であったポリマー鎖末端への定量的なベンジルハライド基導入に初めて成功した。本研究では、ベンジルハライド基の前駆体となるこの DPE 誘導体をポリ(アルキルメタクリレート)鎖末端へ導入するため、前述したように DPE 誘導体をアニオン化して

開始剤として用い、官能基変換を経て鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成を試みる。まず、^tBuLi により DPE 誘導体を官能基化アニオン開始剤に変え、これによりメタクリレートのリビングアニオン重合を行う。ついで官能基変換反応により BnBr 基へ変える。そして本研究ではさらに DPE アニオンとの繰り返し反応により BnBr 基数を倍増させる方法を検討する。さらに順次リビングポリマーとの反応を行い、スターポリマーの合成を試みる。実際の合成や官能基変換反応の詳細については続く第2章で述べ、スターポリマー合成について第3章で述べる。

以上、ポリ(アルキルメタクリレート)スターポリマーと、その合成に必要な鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成について述べてきた。本研究で述べる方法はスターポリマーに組み込まれる全てのセグメントがリビングアニオン重合によって合成されるため、反応が定量的に進行すれば得られるスターポリマーは鎖長に加え構造も極めて明確となる。また、先に述べたように、ポリ(アルキルメタクリレート)は機能性ポリマーとしても広く用いられており、こうしたポリマーセグメントをスターポリマーに導入する方法論を開発することは、機能性スターポリマーの合成経路を確立することともなり、本方法の汎用性と合わせて、非常に大きな意味を持つと考えられる。

本論文は6章からなる。

第1章に続く第2章では鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の精密合成について検討した。主鎖として最も一般的なメチルメタクリレート(MMA)に加えて、2級、3級のエステルであるイソプロピルメタクリレート(iPMA)、*tert*-ブチルメタクリレート(tBMA)について検討を行った。また、BnBr 基以外のベンジルハライド基としてベンジルクロリド(BnCl)基、ベンジルヨウダイド(BnI)基の導入についても検討した。

第3章では、第2章で合成した鎖末端 BnBr 基化 PMMA とアニオンリビングポリマーの反応により構造の明確なレギュラースターポリマーおよびヘテロアームスターポリマーの合成を行った。

第4章では末端官能基化リビングポリマー同士の繰り返し反応により、構造の規制された樹木型 PMMA、及び両親媒性樹木型ポリマーの合成を行った。

第5章ではポリ(メタクリレート)鎖中に導入した DPE 骨格を利用したスターポリマー、および dendritic 型スターポリマーの合成を行った。

第6章では本論文を総括した。

References

- (1) Molau, G. E. In *Block Polymer*, Aggarwal, S. L., Ed.; Plenum press: New York, 1970
- (2) Knauss, D.; Huang, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2055-2062.
- (3) Houli, S.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Vlassopoulos, D. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6592-6597.
- (4) Haraguchi, N.; Hirao, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9364-9372.
- (5) Tomalia, D.; Hedstrand, D. M.; Ferritto, M. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1435-1438.
- (6) Gauthier, M.; Möller, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4548-4553.
- (7) Gauthier, M.; Li, W.; Tichagwa, L. *Polymer*, **1997**, *38*, 6363-6370.
- (8) Hempenius, M., Michelberger, W.; Möller, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5602-5605.
- (9) Muchtar, Z.; Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7595-7600.
- (10) Schappacher, M.; Darnard, J.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *24*, 762-769.
- (11) Schappacher, M.; Deffieux, A.; Putaux, J. L.; Vovolle, P.; Lazzaroni, R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5776-5783.
- (12) Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7371-7377.
- (13) Matyjaszewski, K.; Qin, S.; Boyce, J. R.; Shirvanyants, D.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1843-1849.
- (14) Fréchet, J. M. J. *Science*, 1994, *263*, 1710-1715.
- (15) Gistov, I.; Ivanova, T.; Fréchet, J. M. J. *Macromol. Rapid. Commun.* 1994, *15*, 387-393.
- (16) Trollsås, M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4644-4651;
- (17) Hedrick, J. L.; Trollsås, M.; Hawker, C. J.; Athoff, B.; Claesson, H.; Heise, A.; Mecerreyes, D.; Jérôme, R.; Dubois, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8691-8705.
- (18) Angot, S.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5418-5426.
- (19) Hou, S.; Chaikof, E. L.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3874-3881.

- (20) Francis, R.; Taton, D.; Logan, J. L.; Masse, P.; Gnanou, Y.; Duran, R. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8253-8259.
- (21) Hou, S.; Taton, D.; Saule, M.; Logan, J.; Gaikof, E.; Gnanou, Y. *Polymer* **2003**, *44*, 5067-5074.
- (22) Chalari, I.; Hadjichristidis, N. *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1519-1526.
- (23) L. H. Hsieh; Quirk, R. P. In *Anionic Polymerization. Principles and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996, pp 333 - 368.
- (24) Meneghetti, S. P.; Lutz, P. J.; Rein, D. In *Star and hyperbranched Polymers*; Mishra, M. K., Kobayashi, S., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1999, pp 27-57.
- (25) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747-3792.
- (26) Quirk, R. P.; Tsai, Y. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8016-8025.
- (27) Morton, M.; Helminiak, T. E.; Gadkary, S. D.; Bueche, F. *J. Polym. Sci.* **1962**, *57*, 471-482.
- (28) Roovers, J.; Bywater, S. *Macromolecules* **1972**, *5*, 384-388.
- (29) Roovers, J.; Bywater, S. *Macromolecules* **1974**, *7*, 443-449
- (30) Hadjichristidis, N.; Roovers, J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974**, *12*, 2521-2533.
- (31) Hadjichristidis, N.; Guyot, A.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1978**, *11*, 668-672.
- (32) Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* **1980**, *13*, 191-193.
- (33) Roovers, J.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1983**, *16*, 214-220.
- (34) Toporowski, P. M.; Roovers, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* **1986**, *24*, 3009-3019.
- (35) Zhou, L.-L.; Hadjichristidis, N.; Toporowski, P. M.; Roovers, J. *Rubber Chem. Technol.* **1992**, *65*, 303-314.
- (36) Roovers, J.; Zhou, L.-L.; Toporowski, P. M.; Zwan, m.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4324-4331.

- (37) Douglas, J. F.; Roovers, J.; Freed, K. F. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4168-4180.
- (38) Willner, L.; Jucknischke, O.; Richter, D.; Roovers, J.; Zhou, L.-L.; Toporowski, P. M.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Lin, M. Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3821-3829.
- (39) Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 857-871.
- (40) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Vlahos, C. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *142*, 71-127.
- (41) Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4649-4651.
- (42) Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2479-2484.
- (43) Velis, G.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1999**, *32*, 534-536.
- (44) Avgeropoulos, A.; poulos, Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6076-6078.
- (45) Wenger, F.; Yen, S.-P. *S. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)* **1962**, *3*, 162-167.
- (46) Yen, S.-P. *S. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)* **1963**, *4*, 332-342.
- (47) Altares, T. Jr.; Wyman, D. P.; Allen, V. R.; Meyersen, K. *J. Polym. Sci., Part A* **1965**, *3*, 4131-4151.
- (48) Meunier, J. C.; van, Leemput, R. *Makromol. Chem.* **1971**, *142*, 1-20.
- (49) Gauthier, M.; Möller, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4548-4553.
- (50) Ryu, S. W.; Hirao, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4765-4771.
- (51) Ryu, S. W.; Hirao, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1727-1736.
- (52) Hayashi, M.; Kojima, K.; Hirao, A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2425-2433.
- (53) Hayashi, M.; Negishi, Y.; Hirao, A. *Proc. Japan Acad.* **1999**, *75, Ser. B*, 93-96.
- (54) Hirao, A.; Hayashi, M.; Haraguchi, N. *Macromol. Symp.* **2002**, *183*, 11-16.
- (55) Hirao, A.; Haraguchi, N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7224-7231.
- (56) Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3213-3224.
- (57) 森 秀晴 平成 5 年度 学位論文(東京工業大学)

- (58) Ishizone, T.; Sugiyama, K.; sakano, Y.; Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Polym. J.* **1999**, *31*, 983-988.
- (59) Yamada, M.; Iguchi, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 50-58.
- (60) Rathke, M. W.; Sullivam, D. F. *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 67-72.
- (61) Baumgarten, J.; Müller, A. H. E.; Hogen-Esch, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 353-359.
- (62) Anderson, B. C.; Andrews, G. D.; hrthur, P. Jr.; Jacobson, H. W.; Melby, L. R.; Playtis, A. J.; Sharkey, W. H.. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1599-1601.
- (63) Andrews, G. D.; Melby, L. R. *Polym. Sci. Technol.* **1984**, *25*, 357-380.
- (64) Pitsikalis, M.; Sioula, S.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Cook, D. C.; Li, J.; Mays, J. *W. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4337-4350.
- (65) Hirao, A.; Matsuo, A.; Morifuji, K.; Tokuda, Y.; Hayashi, M. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 680-686.
- (66) Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A. *Polymer* **2002**, *43*, 7125-7131.
- (67) Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Isono, Y. *Polymer* **1992**, *33*, 2208-2213.
- (68) Hückstädt, H.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 599-606.
- (69) Fernyhough, C. M.; Young, R. N.; Tack, R. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5760-5764.
- (70) Lambert O.; Reutenauer, S.; Hurtrez, G.; Riess, G.; Dumas, P. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 143-149.
- (71) Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8429-8432.
- (72) L. H. Hsieh; Quirk, R. P. In *Anionic Polymerization*; Marcel Dekker: New York, 1996, pp 261 - 306.
- (73) Hirao, A.; Hayashi, M. *Acta. Polym.* **1999**, *50*, 219-231.
- (74) Hirao, A.; Hayashi, M.; Haraguchi, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1171-1184
- (75) Ohata, M.; Ikeda, S.; Akatani, S.; Isono, Y. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5131-5136.

- (76) Fontanie, F.; Ledent, J.; Sobry, R.; François, E.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *Macromolecules*, 1993, 26, 1480-1482.
- (77) Gnanou, Y. *Polymer* 1994, 35, 4011-4014.
- (78) Quirk, R. P.; Zhu, L.-F. *Br. Polym. J.* 1990, 23, 47-54.
- (79) Burgess, F. J.; Richards, D. H. *Polymer*, 1976, 17, 1020-1023.
- (80) Burgess, F. J.; Cunliffe, A. V.; MacCallum, J. R.; Richards, D. H. *Polymer*, 1977, 18, 726-730.
- (81) Hirao, A.; Hayashi, M. *Macromolecules* 1999, 32, 6450-6460.

第2章 鎖末端に複数のベンジルブロミド基を有する

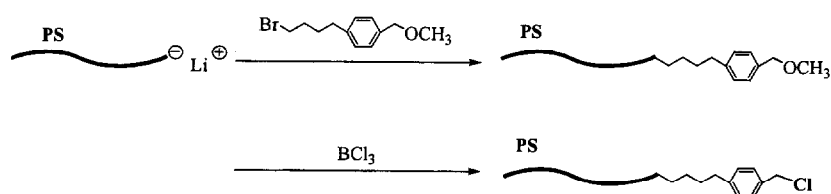
ポリ(アルキルメタクリレート)の合成

2-1. はじめに

本章では、アニオンリビング重合法による鎖末端に厳密に規制された個数のベンジルハライド基を有するポリ(アルキルメタクリレート)の合成を目的とする。序論で述べたように本研究室では最近数年来、鎖末端ベンジルハライド基化ポリスチレンの精密合成法の開発を行ってきた。高反応性のベンジルハライド基は、本研究で目的とするリビングポリマーとのカップリング以外にも様々な求核試薬との反応が知られており、種々の機能性置換基や分子団の導入が可能な非常に有用な官能基である。本研究室で開発した方法はポリマー鎖末端にベンジルハライド基を定量的に導入できるだけでなく、その導入個数も制御できる全く新しい画期的な方法である。まずこの方法について背景とともに詳しく述べる。

序論で触れたように、ベンジルハライド基をポリマー鎖末端に導入しようとする試みは古くから行われていたが、十分な結果は得られていなかった。例えば Richards ら^{1,2}は、リビングポリスチレンと 10 倍過剰の α,α' -ジブロモキシレンを直接反応させて鎖末端ベンジルブロミド(BnBr)基化ポリスチレンの合成を試みたが、2 量化物が 75%副生したと報告している。本研究室でも α,α' -ジクロロキシレンを用いた同様の反応を行ったが、目的の末端ベンジルクロリド(BnCl)基化ポリスチレンは最大でも 70%しか得られなかった。最近になり、Winnik ら³がイソプレンのリビングポリマーを、かさ高い複素環で置換した DPE 型化合物と反応さ

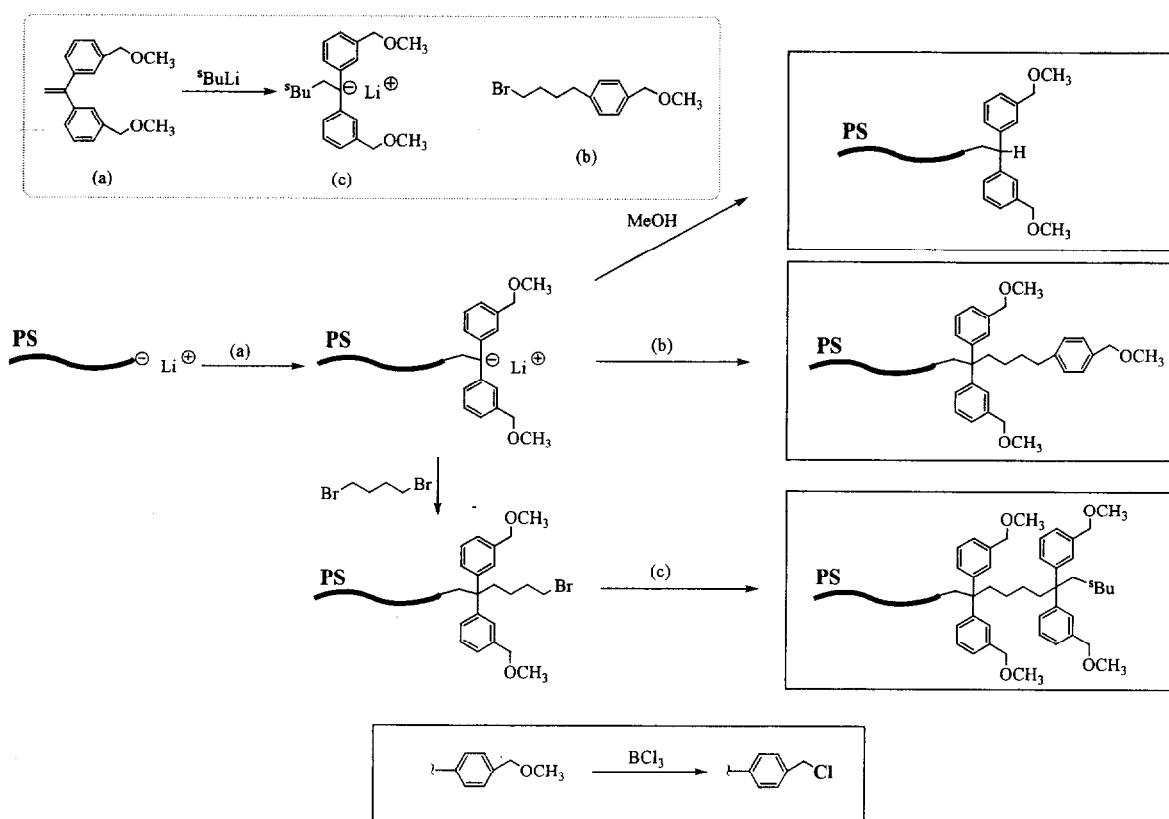
せて活性末端の反応性を下げた後、過剰の α,α' -*p*-ジブロモキシレンと反応させることで、高収率(>95%)で鎖末端 BnBr 基化ポリマーを合成することに成功している。しかし、この方法では大過剰の試薬が必要となり問題は残る。このようなベンジルハライド基の直接導入に伴う障害を除くため、本研究室の林ら⁴は前駆体となる官能基を導入した後、官能基変換によってベンジルハライド基へと変える新しい導入法を開発した。リビングポリマーにメトキシメチルフェニル(MMP)基を有するアルキルハライド型停止剤を反応させて、鎖末端に1個のMMP基を導入した後、 BCl_3 で処理することによってMMP基をBnCl基へ変換する方法である(Scheme 2-1-1)。



Scheme 2-1-1.

この方法ではベンジルハライド基を得るまでに2段階の反応が必要となるが、直接導入の場合に起こる2量化の問題を回避でき、また停止剤の使用量はリビングポリマーに対して等量、あるいはわずかに過剰(1.2倍)で良いという大きな利点を持っている。この方法はメトキシメチル基を置換した新規のDPE誘導体の開発によって大きく展開し、例えばScheme 2-1-2に示すように反応を展開することで複数個のBnCl基の導入が可能となった。さらにMMP基に加え、*tert*-ブチルジメチルシリロキメチルフェニル(SMP)基がLiBr/TMSClによりBnBr基へ、NaI/TMSClによりベンジルヨード(BnI)基へ変換されること⁵が見出され、BnCl基だけでなくBnBr基、BnI基を導入することが可能となった。この方法は、従来

報告されている末端官能基化ポリマーの官能基導入数が厳密に規制されたものでは、ベンジルハライド基以外のものを含め2個までに制限されていたことと比べ、多数の官能基を導入できる方法として画期的なものであり、さらに多数の官能基導入(鎖末端に1~8個、鎖中に1~16個)にも成功した^{6,7}。さらに多くの官能基の導入は4置換(Figure 2-1-1)、あるいはそれ以上の置換基を有する停止剤を合わせて使うことで原理的には可能であるが、合成行程の煩雑さや使用する化合物の精製度などの問題から、現実的には問題も多い。



Scheme 2-1-2.

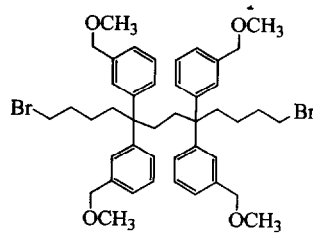
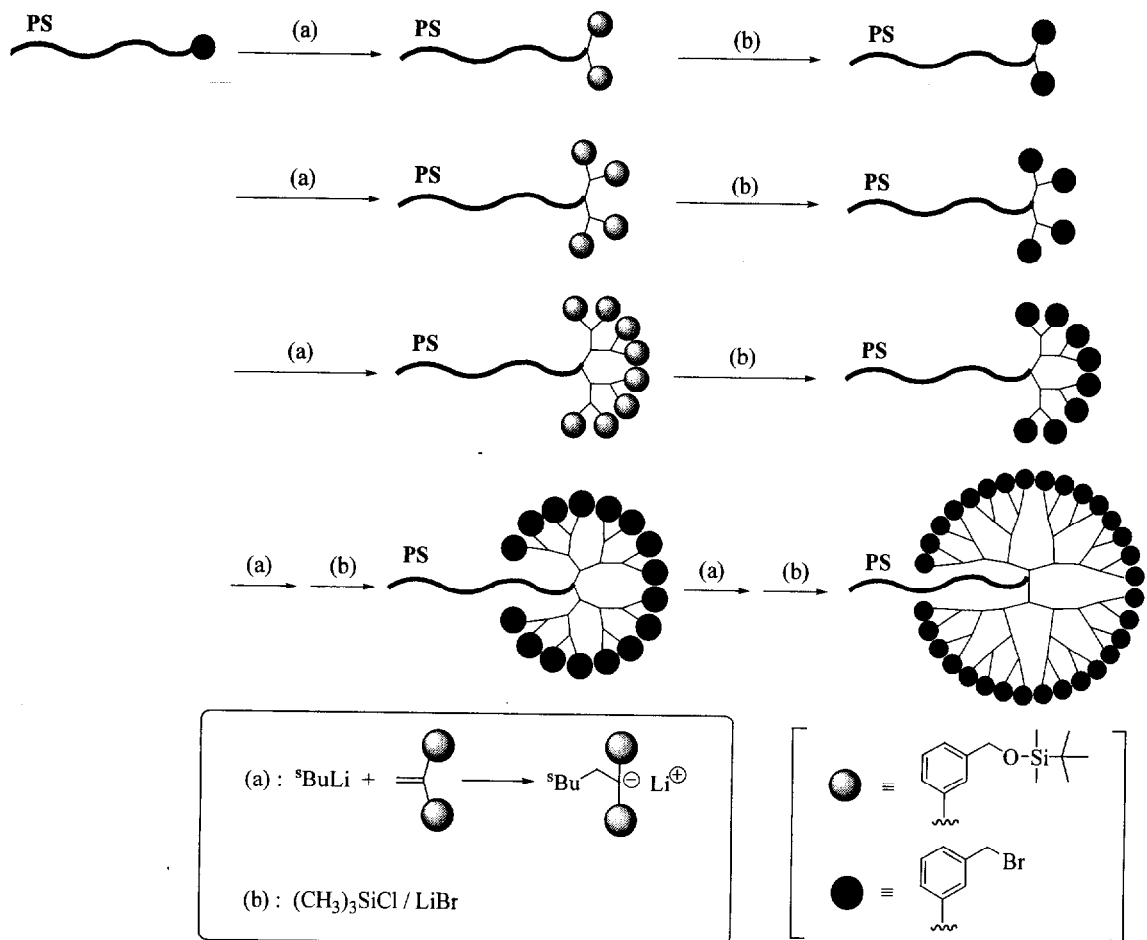


Figure 2-1-1.

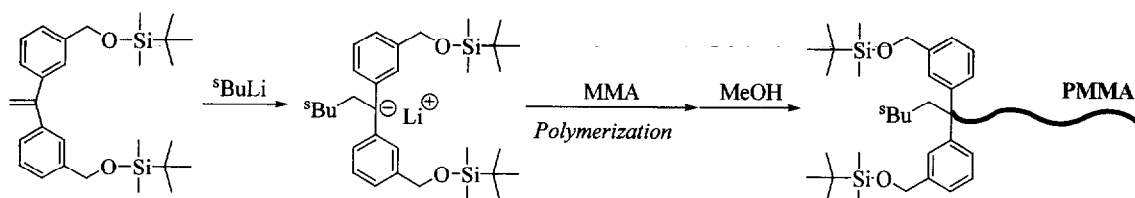
この問題に対して、本研究室の原口ら^{8,9}は、(i)ベンジルハライド基化ポリマーと DPE アニオンの反応、(ii)官能基変換反応、の 2 種類の反応を繰り返すだけで、官能基数を倍増できる極めて画期的な方法(Scheme 2-1-3)を開発し、鎖末端に最大で 64 個と例のない多数の BnBr 基を導入することに成功した。



Scheme 2-1-3.

こうした成功を踏まえ、本研究においてもポリ(アルキルメタクリレート)鎖末

端に SMP 基を導入した後、LiBr / TMSCl によって BnBr 基へと変換し、さらに 2 置換官能基化 DPE アニオンとの反応を繰り返すことで、鎖末端に複数の BnBr 基を導入する事を試みる。序論で述べたように、アルキルメタクリレートのリビングポリマーの活性末端エノラートの反応性はポリスチレンに比べて低いことを考慮して、本研究では開始剤による官能基導入に着目した。ポリスチレンの末端官能基化のために開発した DPE 誘導体を使えることも、この方法の利点である。まず $^s\text{BuLi}$ を DPE 誘導体と反応させることで官能基化開始剤を *in situ* で合成し、ここからアルキルメタクリレートのリビング重合を行う (Scheme 2-1-4)。



Scheme 2-1-4.

この開始剤からスチレンの重合を開始することも可能であるが条件が厳しく、官能基化には必ずしも適さない。官能基化開始剤を用いた場合、リビング重合であれば全てのポリマー鎖末端に定量的に官能基が導入される利点があり、本研究においても鎖末端への定量的な SMP 基導入が期待できる。

ここで本法をポリ(アルキルメタクリレート)に適用するにあたり、最も注意しなければならないのは、繰り返し反応で使用する高反応性の試薬である LiBr / TMSCl、及び DPE アニオンに対する側鎖エステル基の安定性であろう。LiBr / TMSCl による官能基変換反応では中間体として TMSBr が生成するが、この中間体は極めて反応性が高く、Figure 2-1-2 に示す官能基化ポリマーには使用できない

ことが本研究室の過去の結果から明かとなっている。また炭化水素系ポリマーであるポリイソプレンに用いた場合にも Friedel-Crafts 反応が併発し、高分子量体が生成することが明かとなっている。さらに 3 級エステルが TMSBr により加水分解されること¹⁰も報告されており、その他のエステルに対する安定性も検討すべき点である。

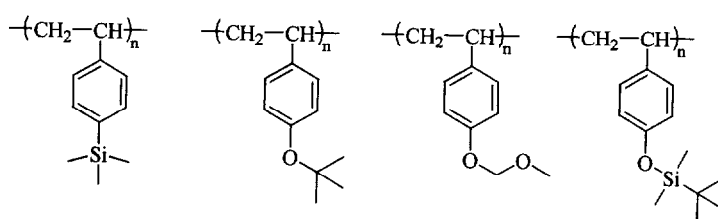


Figure 2-1-2.

このような高反応性の TMSBr がポリ(アルキルアクリレート)側鎖のエステル基に影響を及ぼさずに、SMP 基とだけ反応するかどうかは現在まだ明かではなく、本法の素反応として詳細に検討する必要がある。また、DPE アニオンについても、その高い求核性を考慮すると十分な注意が必要である。実際、エステル基が様々な求核試薬と反応することは広く知られており、例えばポリメチルメタクリレートとリビングポリスチレンの反応によるグラフトポリマーの合成^{11,12}が報告されている。本研究で用いる DPE アニオンは、ポリスチリルリチウムよりも求核性は低い一般的な極めて高い部類に属し、ポリ(アルキルメタクリレート)側鎖中のエステル基が DPE アニオンに対して完全に安定である知見はまだ得られていない。繰り返し法の素反応として、この反応についても詳細に検討する必要がある。特に繰り返し反応を行う場合、わずかの副反応さえも後に大きな影響を与えることを考えると、完全な反応と安定性が強く要求される。

本章では主鎖として最も代表的なポリメチルメタクリレート(PMMA)に加え、1

級エステルを有するポリエチルメタクリレート(PEMA)、2級エステルを有するポリイソプロピルメタクリレート(PⁱPMMA)、3級エステルを有するポリ(*tert*-ブチルメタクリレートについて)(P^tBMA)を用いて、それぞれ BnBr 基化反応を行い、SEC、VPO、¹H NMR を用いて詳細に検討した。PMMA については、ポリスチレンで成功している BCl₃、NaI / TMSCl を用いた官能基変換についても検討を行い、他のベンジルハライド基(BnCl 基、BnI 基)の導入を検討した。また *tert*-ブチルジメチルシリル基は水酸基の保護基であることより脱保護についても検討した。本研究では用いないが、水酸基は反応性基として大きな用途が期待できる官能基である。さらに、DPE アニオンとの反応と官能基変換反応の繰り返しによる鎖末端への複数の BnBr 基の導入を試み、SEC、VPO、¹H NMR による解析に加えて、MALDI TOF MS を用いてより詳細な検討を行った。

2-2. 実験

2-2-1. 溶媒および試薬

(a) 溶媒

特に指定のない溶媒は市販一級品をそのまま使用し、脱水する場合は CaH_2 で一晩脱水した後、蒸留して使用した。

- 凍結乾燥用ベンゼン (Benzene)

市販特級品を使用した。

- 脱水テトラヒドロフラン (Tetrahydrofuran, THF)

市販一級品にナトリウムワイヤーを加え、窒素気流下で 8 時間還流した。デカンテーションによりナトリウムワイヤーを取り除き、さらに LiAlH_4 を加えて数時間還流した後に蒸留し、三方コック付容器内に窒素下で保存した。

(b) 試薬

特に記述のない試薬は市販品をそのまま使用した。

- アセトフェノン (Acetophenone)

市販一級品を CaH_2 で一晩脱水後、減圧蒸留した。

- 酢酸エチル (Ethyl acetate)

使用する直前に CaH_2 で一晩脱水しておいた市販一級品を蒸留して使用した。

- ・ 臭化リチウム (Lithium bromide)

市販一級品を乳鉢で粉碎し、減圧下で 30 分毎にブンゼンバーナーで加熱しながら 8 時間乾燥し、デシケーター内に保存した。

- ・ クロロトリメチルシラン (Chlorotrimethyl silane, TMSCl)

市販品(99%)を CaH_2 で一晩脱水後、蒸留した。

(c) アニオン重合に用いた溶媒

- ・ ヘプタン

市販一級品に濃硫酸を加えて一晩攪拌した後に水道水で洗浄、 CaCl_2 で一晩脱水した。デカンテーションにより CaCl_2 を取り除き、 P_2O_5 を加えてさらに一晩脱水した。デカンテーションにより P_2O_5 を取り除き、少量の *n*-ブチルリチウム (*n*-BuLi) と少量の 1,1-ジフェニルエチレン(DPE)を加えて窒素気流下で還流した。橙色を呈する事を確認した後に蒸留した。これを三方コック付容器内に窒素下で保存し、脱水ヘプタンとした。この脱水ヘプタンに少量の *n*-BuLi と少量の DPE を加え、高真空下で 1,1-ジフェニルヘキシルリチウムの橙色を呈するまで攪拌した後、trap-to-trap 法により蒸留し各種試薬の希釈に使用した。

- ・ テトラヒドロフラン

脱水 THF にナフタレンとナトリウム片を加え、高真空下でナトリウム-ナフタレン錯体の緑色を呈するまで攪拌した後、trap-to-trap 法により蒸留し各種試薬の希釈に使用した。

(d) アニオン重合に用いた試薬

• 1,1-ジフェニルエチレン (1,1-Diphenylethylene, DPE)

市販品を CaH_2 で一晩脱水後、減圧蒸留した。純度をガスクロマトグラフィーにて確認した後、高真空下で $^n\text{BuLi}$ を加えて攪拌し、1,1-ジフェニルヘキシルリチウムの赤色を呈することを確認した後に蒸留し、重合用溶媒で希釈して使用した。

• 塩化リチウム (Lithium chloride)

市販特級品を乳鉢で粉碎し、減圧下で 30 分毎にブンゼンバーナーで加熱しながら 8 時間乾燥した。これをさらに高真空下で 1 時間毎にブンゼンバーナーで加熱しながら 3 日以上乾燥させた後、重合用 THF で希釈して使用した。

• *sec*-ブチルリチウム (*sec*-Butyl lithium, $^s\text{BuLi}$)

市販品(関東化学 約 1.0 M シクロヘキサン溶液)を高真空下、ヘプタンで希釈して使用した。正確な濃度は *s*-BuLi に対してやや過剰の DPE(THF 溶液)を -78°C で加えて 1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウムを生成させ、このアニオン特有の赤色が消失するまで標準 *n*-オクタノール(THF 溶液)を加える比色滴定によって求めた。

(e) モノマー

• スチレン (Styrene)

市販品を 5% 水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液、水道水の順で洗浄し、無水硫酸

マグネシウム(MgSO₄)で一晩乾燥した。MgSO₄をろ別した後に CaH₂でさらに一晩乾燥後、減圧蒸留した。次いで高真空下で2~3 mol%のフェニルマグネシウムクロリド(PhMgCl)を加えて蒸留し、重合用 THF で約 1M に希釈して使用した。

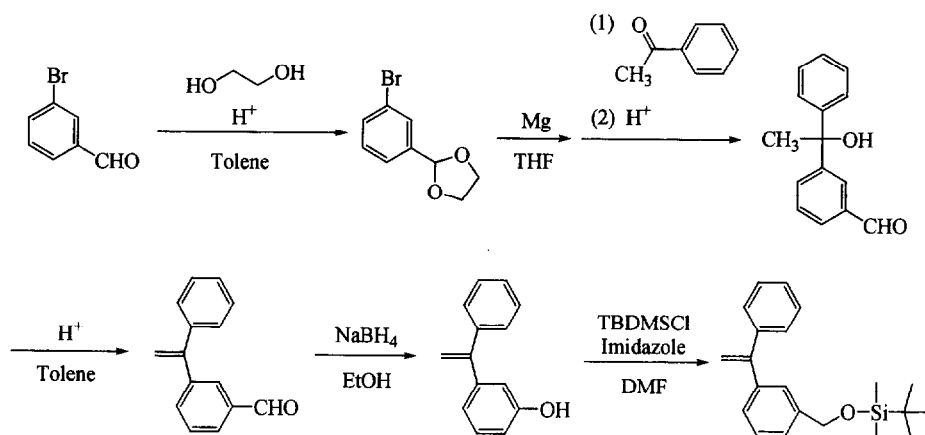
- メタクリル酸メチル (Methyl methacrylate, MMA)
- メタクリル酸エチル (Ethyl methacrylate, EMA)
- メタクリル酸イソプロピル (Isopropyl methacrylate, iPMA)
- メタクリル酸 *tert*-ブチル (*tert*-Butyl Methacrylate, tBMA)

市販品を 5% 水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液、水道水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で一晩乾燥した。MgSO₄をろ別した後に CaH₂でさらに一晩乾燥後、減圧蒸留した。次いで高真空下で CaH₂ 存在下より蒸留し、さらに 1~3 mol%のトリオクチルアルミニウム((Oct)₃Al)を加え、淡黄色に着色する事を確認した後に蒸留した後、THF で約 10 w/v%に希釈して使用した。

2-2-2. DPE 誘導体の合成

(a) 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-Si)の合成



Scheme 2-2-1.

2-(3-ブロモフェニル)-1,3-ジオキソランの合成

500 ml 二口ナス型フラスコに 3-ブロモベンズアルデヒド 40.7 g (220 mmol)、エチレングリコール 21.3 g (343 mmol)、一級トルエン 200 ml、*p*-トルエンスルホン酸一水和物 0.24 g (1.50 mmol)を量り取り、Dean-Stark 装置を用いて、生成する水を共沸により取り除きながら 6 時間還流した。ガスクロマトグラフィー (GC) により 3-ブロモベンズアルデヒドの消費を確認した後、室温まで放冷し、約 5 g の炭酸水素ナトリウム粉末を加えて反応を停止した。少量の水を加えて系が弱塩基性であることを確認した後、反応溶液を水道水で数回洗浄し、有機層に安定剤として少量の無水炭酸カリウムを加え、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で一晩乾燥した。溶媒を減圧留去した後、CaH₂ 存在下から減圧蒸留し、無色透明の液体を得た。

収量 48.2g (210mmol) 収率 95.5% bp. 66.0 - 67.0 °C / 3 mmHg

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.64 (s, 1H, Ar), 7.49 (d, 1H, Ar), 7.40 (d, 1H, Ar), 7.26 (d, 1H, Ar), 5.79 (s, 1H, -CH-), 4.08 (m, 4H, -CH₂-)

• 1-(3-ホルミルフェニル)-1-フェニルエチレンの合成

窒素置換した 200 ml ニロナス型フラスコに削状マグネシウム 1.60 g (65.9 mmol)、精製 THF 80 ml を量り取り、ここに少量の 1,2-ジブロモエタンを加えて攪拌し、マグネシウム表面を活性化した。次に、精製 THF 10ml で希釈した 2-(3-ブロモメチルフェニル)-1,3-ジオキソラン 10.1 g (44.0 mmol)を窒素置換した滴下ろうとに入れ、0 °Cで約 20 分かけて滴下した後、室温で 30 分攪拌した。GC により原料の消失を確認した後、アセトフェノン 6.60 g (55.0 mmol)を 0 °Cで滴下し、滴下終了後、室温で終夜攪拌した。その後、10% 硫酸 50 ml を加えて反応を停止した。系が酸性であることを確認した後、ジオキソラン環を完全に加水分解するために更に 30 分、室温で攪拌した。有機層を分け取り、水層をジエチルエーテルで抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO_4 で一晩乾燥させたのち、溶媒を減圧留去し、淡黄色の液体を得た。この液体を 200ml ナス型フラスコに移し、一級トルエン 80ml に溶解させた。ここに *p*-トルエンスルホン酸一水和物 0.30g (1.88mmol)を加え、9 時間乾還流した。反応進行を ^1H NMR により確認した後、室温まで放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 40 ml を加えて反応を停止した。有機層を分け取り、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを加えて一晩乾燥した。溶媒を減圧留去して褐色粘性液体を得た。生成物の構造を ^1H NMR にて確認し、精製は行わずに次の反応に用いた。

粗収量 8.95g (43.0mmol) 粗収率 100%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 10.0 (s, 1H, -CHO), 7.85-7.28 (m, 9H, Ar), 5.54 (s, 1H, =CH₂), 5.52 (s, 1H, =CH₂)

• 1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)-1-フェニルエチレンの合成

200 ml ナス型フラスコに 1-(3-ホルミルフェニル)-1-フェニルエチレン 8.95 g (43.0 mmol)、一級エタノール 90ml を量り取り、氷浴で冷やしながら NaBH_4 粉末 2.44 g (64.5 mmol) を少しずつ加えた。 NaBH_4 を全て加えた後、0°C で 20 分攪拌し、その後室温で 2 時間攪拌した。 $^1\text{H NMR}$ 測定によりアルデヒド起因のシグナル (10.0ppm) が消失したことを確認したのち、2N 塩酸 30ml を加えて未反応の NaBH_4 を分解し、反応を停止した。溶媒を減圧留去した後、水道水を加えて塩を溶解させ、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムを加えて一晩乾燥した後、溶媒を減圧留去し、淡黄色粘性液体を得た。この化合物は精製せずにそのまま次の反応に用いた。

粗収量 8.42 g (40.0 mmol) 粗収率 93.1%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.38-7.26 (m, 9H, Ar), 5.54 (s, 1H, =CH₂), 5.52 (s, 1H, =CH₂), 4.67 (s, 2H, -CH₂-O-)

• 1-(3-tert-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)-1-フェニルエチレンの合成

窒素置換した 200 ml 二口ナス型フラスコに 1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)-1-フェニルエチレン 8.42 g (40.0 mmol)、イミダゾール 6.81 g (100 mmol) を量り取り、

乾燥 DMF 50ml に溶解させた。この溶液を水浴(23℃)で冷やしながら固体 *tert*-ブチルジメチルシリルクロリド 6.63 g (44.0 mmol)を少量ずつ加えた後、室温で終夜攪拌した。その後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 30 ml を加えて反応を停止した。系が弱塩基性であることを確認した後、水道水 150ml を加えてヘキサンで抽出した。有機層を水道水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた無色透明の液体を Et₃N で前処理したシリカゲルを用いたフラッシュカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 ヘキサン:ベンゼン = 2:1)により精製し、無色透明の液体を得た。

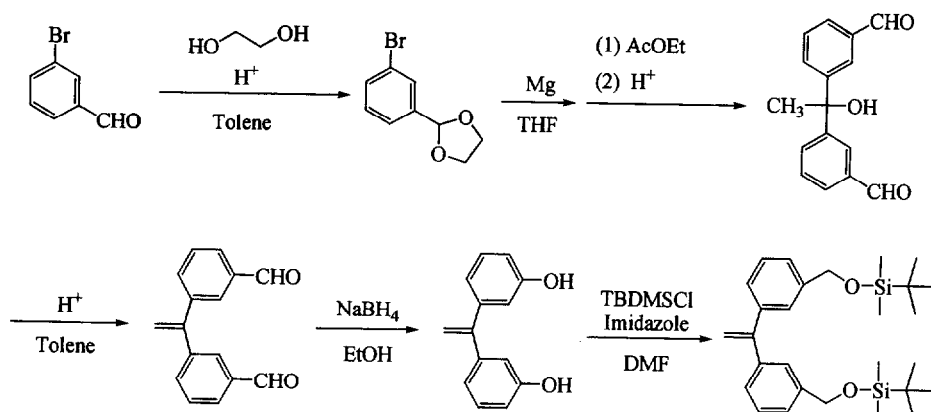
収量 8.44 g (26.0 mmol) 収率 65.0 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.30-7.15 (m, 9H, aromatic), 5.39 (s, 1H, =CH₂), 5.38 (s, 1H, =CH₂), 4.67 (s, 2H, CH₂O), 0.85 (s, 9H, C-CH₃), 0.01 (s, 6H, Si-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.6, 141.4, 128.4, 128.2, 128.2, 127.7, 126.9, 126.1, 125.5 (aromatic), 150.2 (C=CH₂), 114.3 (C=CH₂), 65.0 (CH₂O), 26.0 (C-CH₃), 18.5 (C-CH₃), -5.16 (Si-CH₃)

得られた DPE-Si は沸点が高く蒸留による精製が困難なことより、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を繰り返した後、高真空下で一晩脱気し、THF で希釈して反応に用いた。

(b) (1,1-ビス(3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)エチレン (DPE-Si₂)の合成



Scheme 2-2-2.

• 1,1-ビス(3-ホルミルフェニル)エチレンの合成

窒素置換した 500 ml ニロナス型フラスコに削状マグネシウム 5.05g (208mmol)、精製 THF 200ml を量り取り、ここに少量の 1,2-ジブロモエタンを加えて攪拌し、マグネシウム表面を活性化した。次に、精製 THF 50ml で希釈した 2-(3-ブロモメチルフェニル)-1,3-ジオキソラン 32.0g (140mmol)を窒素置換した滴下ろうとに入れ、0 °Cで約 20 分かけて滴下した後、室温で 1 時間攪拌した。GC により原料の消失を確認した後、酢酸エチル 6.22g (70.6mmol)を 0 °Cで滴下し、滴下終了後、室温で終夜攪拌した。その後、10% 硫酸 50 ml を加えて反応を停止した。系が酸性であることを確認した後、ジオキソラン環を完全に加水分解するために更に 30 分、室温で攪拌した。有機層を分け取り、水層をジエチルエーテルで抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥させたのち、溶媒を減圧留去し、淡黄色の液体を得た。この液体を 500ml ナス型フラスコに移し、一級トルエン 200ml に溶解させた。ここに *p*-トルエンスルホン酸一水和物 0.30g (1.88mmol)を加え、9 時間乾還流した。反応進行を ¹H NMR により確認した後、室温まで放冷し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 80 ml を加えて反

応を停止した。有機層を分け取り、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムを加えて一晩乾燥した。溶媒を減圧留去して得られた黄色粘性液体をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒 ヘキサン:酢酸エチル = 10:1)により精製し、無色透明の液体を得た。

収量 9.91g (41.9mmol) 収率 59.9%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 10.0 (s, 2H, $-\text{CHO}$), 7.88-7.84 (m, 4H, Ar), 7.60-7.51 (m, 4H, Ar), 5.63 (s, 2H, $=\text{CH}_2$)

• 1,1-ビス(3-ヒドロキシメチルフェニル)エチレンの合成

300 ml ナス型フラスコに 1,1-ビス(3-ホルミルフェニル)エチレン 9.91g (41.9mmol)、一級エタノール 100ml を量り取り、氷浴で冷やしながら NaBH_4 粉末 1.68g (44.4mmol) を少しずつ加えた。 NaBH_4 を全て加えた後、 0°C で 20 分攪拌し、その後室温で 2 時間攪拌した。 $^1\text{H NMR}$ 測定によりアルデヒド起因のシグナル (10.0ppm) が消失したことを確認したのち、2N 塩酸 30ml を加えて未反応の NaBH_4 を分解し、反応を停止した。溶媒を減圧留去した後、水道水を加えて塩を溶解させ、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムを加えて一晩乾燥した後、溶媒を減圧留去し、白色ロウ状の固体を得た。ほぼ純品であることを $^1\text{H NMR}$ により確認し、そのまま次の反応に用いた。

収量 9.70g (40.4mmol) 収率 96.4%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 7.36-7.24 (m, 8H, Ar), 5.48 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.69 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.70 (broad, 2H, $-\text{OH}$)

• 1,1-ビス(3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)エチレンの合成

窒素置換した 200 ml ニロナス型フラスコに 1,1-ビス(3-ヒドロキシメチルフェニル)エチレン 9.70g (40.4mmol)、イミダゾール 3.03g (44.5mmol)を量り取り、乾燥 DMF 50ml に溶解させた。この溶液を水浴(23°C)で冷やしながら固体 *tert*-ブチルジメチルシリルクロライド 12.8g (84.9mmol)を少量ずつ加えた後、室温で終夜攪拌した。その後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 30 ml を加えて反応を停止した。系が弱塩基性であることを確認した後、水道水 150ml を加えてヘキサンで抽出した。有機層を水道水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた無色透明の液体を Et₃N で前処理したシリカゲルを用いたフラッシュカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 ヘキサン:ベンゼン = 6:1)により精製し、無色透明の液体を得た。

収量 16.9g (36.0mmol) 収率 89.4%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.30-7.19 (m, 8H, aromatic), 5.45 (s, 2H, =CH₂), 4.73 (s, 4H, CH₂O), 0.92 (s, 18H, C-CH₃), 0.08 (s, 12H, Si-CH₃)

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.5, 141.4, 128.1, 127.0, 126.1, 125.5 (aromatic), 150.3 (C=CH₂), 114.2 (C=CH₂), 65.0 (CH₂O), 26.0 (C-CH₃), 18.5 (C-CH₃), -5.14 (Si-CH₃)

得られた DPE-Si は沸点が高く蒸留による精製が困難なことより、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を繰り返した後、高真空下で一晩脱気し、THF で希釈して反応に用いた。

2-2-3. 鎖末端官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成

主鎖 PMMA の試料について詳細を以下に示す。PMMA 以外の PEMA、P¹PMMA、P¹BMA についてもモノマーの重合時間を EMA-20 分、¹PMA-1 時間、¹BMA-5 時間として PMMA と同様に行った。

(a) 鎖末端に 1 個のベンジルブロミド基を有する PMMA の合成

DPE-Si を用いて鎖末端に 1 個の SMP 基を有する PMMA を合成した後、LiBr / TMSCl を用いた官能基変換反応により SMP 基を BnBr 基へ変換した。具体的な反応例を以下に示す。

⁵BuLi 0.209mmol (0.0750M, ヘプタン溶液)と DPE-Si 0.314 mmol (0.101M, THF 溶液)を-78°Cで 20 分間反応させた後、LiCl 0.642mmol (0.184M, THF 溶液)を加えて-78°Cで 5 分間放置した。ここに MMA 24.9mmol (1.29M, THF 溶液)を激しく攪拌しながら加えた後、-78°Cで 30 分間重合した。メタノールで重合を停止した後、重合溶液を大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。次いで THF / ヘキサン系での再沈殿操作を行った後、ポリマーを風乾し、ベンゼンに溶解させた。このベンゼン溶液をハイフロスーパーセル(Aldrich)を通してろ過し、ポリマー内に残存する無機塩(LiCl、MeOLi)を取り除いた。得られた透明ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行い、鎖末端に 1 個の SMP 基を有する PMMA (PMMA(SMP)₁)を得た。SMP 基からベンジルブロミド基への官能基変換反応は以下のように行った。

窒素置換した 100ml ニロナス型フラスコに、ポリマー2.30g (M_n NMR= 12500, SMP 基: 0.184mmol)と LiBr 0.780g (8.98mmol)を量り取り、脱水クロロホルム 40ml、

脱水アセトニトリル 10ml を加えた。ここにトリメチルクロロシラン 1.50ml (11.8mmol)を加え、攪拌しながら 40°Cで 24 時間反応させた。24 時間後に水道水 20ml を加えて反応を停止し、有機層を分け取り、水層をクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水道水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残さを THF に溶解させ、大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。THF / ヘキサンでの再沈殿操作を行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を 2 回以上行い、鎖末端に 1 個のベンジルブロミド基を有するポリマー (PMMA(BnBr)₁)を得た。

PMMA(SMP)₁: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20- 6.90 (m, 9H, Ar), 4.66 (s, 2H, -CH₂-O-), 3.7-3.4 (m, 362H, -COOCH₃), 2.1-1.6 (m, 253H, -CH₂-C(CH₃-), 1.1-0.5 (m, 364H, -CH₂-C(CH₃-), 0.90 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 0.03 (s, 6H, Si(CH₃)₃)

PMMA(BnBr)₁: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.20- 6.90 (m, 9H, Ar), 4.45 (s, 2H, -CH₂-Br), 3.7-3.4 (m, -COOCH₃), 2.1-1.6 (m, -CH₂-C(CH₃-), 1.1-0.5 (m, -CH₂-C(CH₃-)

なお、PMMA と無機塩の分離は、ハイフロスーパーセルを用いたろ過以外に、メタノールと水の混合溶媒を用いた再沈殿操作によっても可能である。この場合はメタノールと水の混合溶媒(メタノール/水 = 4/1~10/1 v/v)に PMMA の THF 溶液を加え、通常のリ沈殿操作と同様に PMMA を沈殿させる。水とメタノールの混合比は PMMA の分子量および THF 溶液の濃度により適宜調節する。初めは少量で試行し、様子を見ながら MeOH 量を増やすのが良い。M_n ≈ 10000 の PMMA であっても MeOH 比が高すぎると一部溶解するので注意が必要である。PMMA

の分子量が比較的大きい(目安は $M_n > 20000$) 場合には、PMMA がメタノールに完全に溶解しなくなるため、純メタノールを用いることが出来る。

(b) 鎖末端に 2 個のベンジルブロミド基を有する PMMA の合成

DPE-Si₂ を用いて鎖末端に 2 個の SMP 基を有する PMMA(SMP)₂ を合成した後、官能基変換反応を経て合成した。具体的な手順は PMMA(BnBr)₁ に倣った。

PMMA(SMP)₂: ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): d = 7.2-6.9 (m, 8H, Ar), 4.65 (s, 4H, -CH₂-O-), 3.5-3.7 (m, 376H, -COOCH₃), 1.6-2.0 (m, 251H, -CH₂-C(CH₃)-), 0.6-1.1(m, 372H, -CH₂-C(CH₃)-), 0.89 (m, 18H, -C(CH₃)₃), 0.03 (s, 12H, -Si(CH₃)₂-)

PMMA(BnBr)₂: ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): d = 7.2-6.9 (m, 8H, Ar), 4.45 (s, 4H, -CH₂-Br), 3.4-3.8 (m, -COOCH₃), 1.6-2.0 (m, -CH₂-C(CH₃)-), 0.6-1.1(m, -CH₂-C(CH₃)-)

Anal. Calcd for C₆₄₆H₁₀₂₅O₂₅₀Br₂: C, 59.91; H, 7.98; O, 30.88; Br, 1.23. Found: C, 60.88; H, 7.75; O, 30.12; Br, 1.25.

(c) 結合部分に 2 個の BnBr 基を有するポリスチレン-*block*-PMMA 共重合体の合成

^sBuLi を開始剤として THF 中、-78°C で重合したスチリルのリビングポリマーに DPE-Si₂ を加えた。そのまま 15 分間反応させた後、約 3 倍当量の LiCl を加えて 5 分放置した後、激しく攪拌しながら MMA を加えた。-78°C で 30 分間重合させた後、反応を MeOH で停止し、反応溶液を大量の MeOH に注いでポリマーを沈殿させた。THF / MeOH での再沈殿操作により生成した後、ベンゼン溶液からの凍

結乾燥を行った。官能基変換反応は前述の手順に従って行い、結合部分に 2 個の BnBr 基を有するポリスチレン-*block*-PMMA 共重合体を得た。

(d) 両鎖末端に 2 個、計 4 個のベンジルブロミド基を有する PMMA の合成

鎖末端 SMP 基化リビングポリマー同士をカップリングさせて合成した。DPE-Si₂ を用い、前述の手順に従って合成した MMA のリビングポリマーに、-78°C に冷却した α,α' -ジブロモ-*p*-キシレンの THF 溶液(約 0.4 倍当量)を加えた。反応溶液を-40°Cで 24 時間放置した後、反応を MeOH で停止し、反応溶液を大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。THF / ヘキサンでの再沈殿操作を行った後、ベンゼンに溶解させ、ハイフろスーパーセルを通してろ過し、ポリマー内に残存する無機塩(LiCl、LiBr、MeOLi)を取り除いた。得られたポリマーは両鎖末端官能基化 PMMA と過剰に用いた未反応 PMMA の混合物であるため、以下に述べる分別沈殿操作により分離した。

ポリマー約 1g をベンゼン 50ml に溶解させ、白濁が生じるまでゆっくりとヘキサンを加えた(約 60ml)。この白濁溶液を 0°Cに冷却し、30 分程度攪拌した後、そのまま 0°Cで静置した。この操作により上澄みに低分子量ポリマーが、沈殿物に高分子量ポリマーが分離される。この操作を適宜繰り返し、目的の両鎖末端官能基化 PMMA を分離した。得られたポリマーをベンゼン溶液から凍結乾燥し、官能基変換反応により両鎖末端に 2 個ずつ、計 4 個のベンジルブロミド基を有する PMMA ((BnBr)₂PMMA(BnBr)₂)を得た。

(e) 鎖末端に 4、8、16 個のベンジルブロミド基を有する PMMA の合成

鎖末端に 4 個のベンジルブロミド基を有する PMMA (PMMA(BnBr)₄)は、^sBuLi と DPE-Si₂ の反応によって官能基化 DPE アニオンを合成し、先に合成した PMMA(BnBr)₂ を反応させて鎖末端に 4 個の SMP 基を導入し、官能基変換反応を経て合成した。具体的な反応例を以下に示す。

^sBuLi 0.811mmol (0.253M, ヘプタン溶液)と DPE-Si₂ 0.995ml (0.173M, THF 溶液)を-78°Cで 30 分間反応させた。ここに PMMA(BnBr)₂ 3.55 g (M_n NMR= 13000, 8.12 w/v% THF 溶液, SMP 基: 0.546mmol)を-78°Cで加えた。そのまま 30 分間反応させた後、メタノールを加えて反応を停止した。反応溶液を大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。THF / ヘキサンでの再沈殿操作を行った後、ベンゼンに溶解させ、ハイフろスーパーセルを通してろ過し、ポリマー内に残存する無機塩 (LiBr, MeOLi)を取り除いた。得られた透明ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行い、鎖末端に 4 個の SMP 基を有する PMMA を得た。

窒素置換した 100ml 二口ナス型フラスコに、得られたポリマー3.29g (M_n NMR= 13800, SMP 基: 0.954 mmol)と LiBr 2.99g (34.4mmol)を量り取り、脱水クロロホルム 60 ml、脱水アセトニトリル 15 ml を加えた。ここにトリメチルクロロシラン 5.00 ml (39.4 mmol)を加え、攪拌しながら 40°Cで 24 時間反応させた。24 時間後に水道水 20ml を加えて反応を停止し、有機層を分け取り、水層をクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水道水で洗浄した後、無水 MgSO₄ で乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残さを THF に溶解させ、大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。THF / ヘキサンでの再沈殿操作を行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を 2 回以上行い、鎖末端に 4 個のベンジルブロミド基を有するポリマー

(PMMA(BnBr)₄)を得た。

鎖末端に 8 個、16 個の BnBr 基を有する PMMA(BnBr)₈、PMMA(BnBr)₁₆ も同様に合成した。

PMMA(BnBr)₄: ¹H NMR: δ 7.2-6.9 (m, aromatic), 4.45 (s, 8H, -C₆H₄-CH₂Br), 3.4-3.8 (m, -COOCH₃), 1.6-2.0 (m, -CH₂-C(CH₃-), 0.6-1.1 (m, -CH₂-C(CH₃-).

Anal. Calcd for C₆₈₆H₁₀₇₁O₂₅₀Br₄: C, 60.39; H, 7.91; O, 29.36; Br, 2.34. Found: C, 61.62; H, 7.75; O, 28.29; Br, 2.35.

PMMA(BnBr)₈: ¹H NMR: δ 7.2-6.9 (m, aromatic), 4.42 (m, 16H, -C₆H₄-CH₂Br), 3.4-3.8 (m, -COOCH₃), 1.6-2.0 (m, -CH₂-C(CH₃-), 0.6-1.1 (m, -CH₂-C(CH₃-). Anal. Calcd for C₇₆₆H₁₁₆₃O₂₅₀Br₈: C, 61.29; H, 7.81; O, 26.65; Br, 4.26. Found: C, 61.46; H, 7.62; O, 25.77; Br, 4.15.

PMMA(BnBr)₁₆: ¹H NMR: δ 7.2-6.9 (m, aromatic), 4.38 (m, 32H, -C₆H₄-CH₂Br), 3.4-3.8 (m, -COOCH₃), 1.6-2.0 (m, -CH₂-C(CH₃-), 0.6-1.1 (m, -CH₂-C(CH₃-). Anal. Calcd for C₉₂₆H₁₃₄₇O₂₅₀Br₁₆: C, 62.61; H, 7.64; O, 22.55; Br, 7.20. Found: C, 62.77; H, 7.41; O, 22.48; Br, 7.34.

(f) 鎖末端に 2 個のベンジルクロリド基を有する PMMA の合成

鎖末端に 2 個の SMP 基を有する PMMA を BCl₃ と反応させて合成した。具体的な反応例を以下に示す。

窒素置換した 100ml 二口ナス型フラスコに、ポリマー 0.330 g (M_n NMR = 12900, SMP 基: 0.0511 mmol) を量り取り、脱水 CH₂Cl₂ 20 ml を加えた。ここにシリンジ

で BCl_3 0.600 ml (1M CH_2Cl_2 溶液)を加え、 20°C で2時間反応させた。2時間後に MeOH 2 ml を加えて反応を停止した。反応溶液を水道水で洗浄した後、無水 MgSO_4 で乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残さを THF に溶解させ、大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。THF / ヘキサンでの再沈殿操作を行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を2回以上行い、鎖末端に2個の BnCl 基を有するポリマー($\text{PMMA}(\text{BnCl})_2$)を得た。

$^1\text{H NMR}$: δ 6.9-7.2 (m, 8H, aromatic), 4.53 (s, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$), 3.5-3.7 (m, 367H, $-\text{COOCH}_3$), 1.6-2.0 (m, 250H, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-}$), 0.6-1.1 (m, 375H, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-}$).

(g) 鎖末端に2個のベンジルヨード基を有する PMMA の合成

鎖末端に2個の SMP 基を有する PMMA を $\text{NaI} / \text{TMSCl}$ と反応させて合成した。反応は $\text{PMMA}(\text{BnBr})_2$ と同様に実施した。ただし官能基変換反応は 15°C 、24 時間で行った。

$^1\text{H NMR}$: δ 7.2-6.9 (m, 8H, aromatic), 4.41 (m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{I}$), 3.5-3.7 (m, 367H, $-\text{COOCH}_3$), 1.6-2.0 (m, 247H, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-}$), 0.6-1.1 (m, 371H, $-\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-}$).

(h) 鎖末端に2個のベンジルアルコール基を有する PMMA の合成

PMMA 鎖末端の SMP 基を $(n\text{Bu})_4\text{NF}$ で脱保護する事により合成した。具体的な反応例を以下に示す。

窒素置換した 100ml 二口ナス型フラスコに、ポリマー 0.300 g (M_n NMR = 13100, SMP 基: 0.0458 mmol) を量り取り、脱水 THF 20 ml に溶解させた。ここに $(n\text{-Bu})_4\text{NF}$

(1.00 ml, 1.00 mmol, 1 M THF 溶液)を加え、25°Cで6時間反応させた。6時間後に溶媒を減圧留去した後、残さを THF に溶解させ、水に注いでポリマーを沈殿させた。THF / 水での再沈殿操作を行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を2回以上行い、鎖末端に 2 個のベンジルアルコール(BnOH)基を有するポリマー (PMMA(BnOH)₂)を得た。

¹H NMR: δ 7.2-6.9 (m, 8H, aromatic), 4.42 (m, 4H, -C₆H₄-CH₂-OH), 3.5-3.7 (m, 367H, -COOCH₃), 1.6-2.0 (m, 250H, -CH₂-C(CH₃)-), 0.6-1.1 (m, 380H, -CH₂-C(CH₃)-).

2-2-4. 測定機器

(a) SEC (Size Exclusion Chromatogram)

TOSOH HLC-8020 を用い、溶媒は THF、送液速度を 1.0 mL/min、カラムオーブン温度を 40°C に設定して測定を行った。標準 PMMA を用いて作成したキャリブレーションカーブから分子量($M_{n, SEC}$)、および分子量分布(M_w/M_n)を求めた。

(b) NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Bruker DPX-300 (300MHz) を用いて測定した。測定は全て $CDCl_3$ 溶液、25°C で行った。ケミカルシフトは $CDCl_3$ 中のクロロホルム($CHCl_3$, 7.26ppm)を基準とした。

(c) VPO (Vapor Pressure Osmometry)

Coroma 177 (コロナエレクトロニクス(株))を用いて測定した。サーミスタ(TM-32K)を用い、不平衡電圧直読式により出力を表示した。溶媒にはベンゼンを用い、40°C で測定を行った。

(d) 元素分析 (Elemental Analysis)

Yanaco MT-5、Yanaco YS-10 を用い、C、H、O、Br の測定を東京工業大学資源化学研究所元素分析室に依頼した。

(e) MALDI-TOF MS (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight)

Mass Spectrometry)

Shimadzu AXIMA-CFR を用いて測定を行った。窒素レーザー(337nm)を用い、リニアモード(positive)での測定を行った。マトリックスには 1,8-dihydroxy-9(10*H*)-anthracenone (dithranol)を用い、イオン化剤にはトリフルオロ酢酸ナトリウム塩(NaTFA)を用いた。サンプルの調整は以下の通りである。ポリマー約 1 mg を量り取り、THF 1 mL に溶解させる。これとは別に Dithranol 10 mg、NaTFA 1 mg を混合したものを THF 1 mL に溶解させ、マトリックス溶液とする。なお、マトリックス溶液は不安定なため測定の直前に調整する。次にポリマー溶液から 50 μ L、マトリックス溶液から 50 μ L を量り取り、これらを混合する。この混合溶液 1 μ L を測定試料台状にスポットし、風乾させた後に測定を行った。

2-3. 結果と考察

2-3-1. 鎖末端に1個および2個の BnBr 基を有する PMMA の合成

本項では官能基化開始剤を用いた鎖末端 SMP 基化ポリマーの合成、LiBr / TMSCl による官能基変換の2段階反応を経て、鎖末端に1個および2個の BnBr 基を有する PMMA の合成を試みた。官能基化開始剤の合成に用いる DPE 誘導体として Figure 2-3-1 に示す DPE-Si、DPE-Si₂ を用いることで、それぞれ1個、2個の SMP 基を導入した。

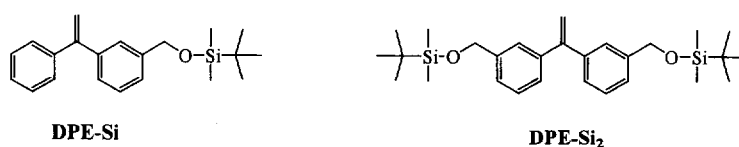
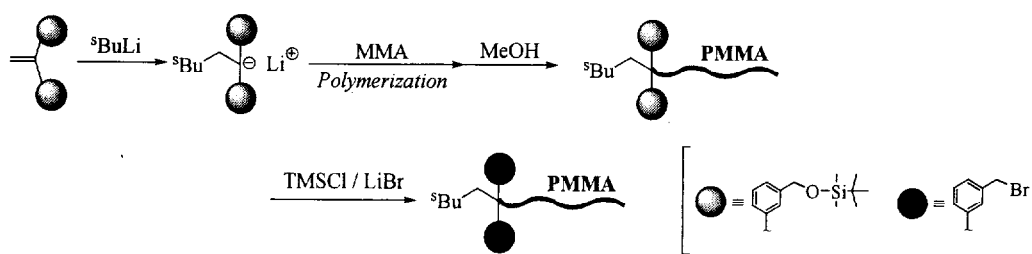


Figure 2-3-1.

Scheme 2-3-1 に2個の SMP 基および BnBr 基の導入を示す。初めに1個の SMP 基を導入し、後述する繰り返し反応によって2個へ増やすことも可能と考えられるが、反応段数が増えること、および繰り返し反応で用いる DPE-Si₂ によって初めから2個の SMP 基を有するポリマーが得られることから、2個の SMP 基の導入には DPE-Si₂ を用いた。



官能基化開始剤による鎖末端 SMP 基化 PMMA (PMMA(SMP)_n (n = 1, 2)) の合成結果を Table 2-3-1 に示す。SEC カーブはどちらも対称な単峰性のピークを示し、

通常の無置換 DPE を用いた場合と同様、分子量分布の狭いポリマーが得られた。SEC による実測分子量($M_{n, SEC}$)も計算分子量($M_{n, calcd}$)と比較的良く一致している。 $^1\text{H NMR}$ 測定では $-\text{CH}_2\text{O}-$ に起因するシグナル(4.65 ppm)と $-\text{SiCH}_3$ に起因するシグナル(0.03 ppm)の強度比が、いずれの試料も理論値と一致したことから SMP 基の分解は起こっておらず、全てのポリマーに定量的に SMP 基が導入されていることが明かとなった。 $-\text{SiCH}_3$ のプロトン数を基準としてメチルエステル部のシグナル強度との比較により求めた分子量($M_{n, NMR}$)は計算値と極めて良く一致しており、BnBr 基化ポリマーの前駆体として理想的なポリマーが得られたことが明かとなった。

次いで LiBr / TMSCl (LiBr は SMP 基に対して 50 倍過剰、LiBr:TMSCl= 1:1.25) を用いて官能基変換反応を試みた(結果は Table 2-3-1 に合わせて示した)。PMMA(SMP) $_2$ から PMMA(BnBr) $_2$ への変換反応前後の SEC カーブを Figure 2-3-2 に、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを Figure 2-3-3 に示す。SEC カーブは反応前と同じ、狭く対称な形状を保っている。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルからは、前駆体ポリマーに見られた Si- CH_3 起因のシグナル(0.03 ppm)、C- CH_3 起因のシグナル(0.89 ppm)が完全に消失し、また $-\text{CH}_2\text{O}-$ に起因するシグナルが 4.65 ppm から BnBr 基に特徴的な 4.45 ppm へ完全に移動し、定量的に BnBr 基へ変換されたことが明かとなった。一方、 $-\text{COOCH}_3$ に起因するシグナル(3.4-3.8 ppm)に変化は無く、また他のシグナルにも変化は見られなかった。SEC 測定結果とあわせてエステル基の分解や主鎖の切断のような副反応は起こっていないことが明かとなった。BnBr 基に起因するシグナルとメチルエステルに起因するシグナルの強度比から求めた導入率は 99% (1.98 個)と定量的であり、目的通りの末端官能基化 PMMA が得られた。

PMMA(SMP)₁ から PMMA(BnBr)₁ への変換反応についても同様に反応が定量的に進行したことを確認した。

以上より LiBr / TMSCl による官能基変換反応は、主鎖に PMMA を用いた場合もポリスチレンと同様に副反応なく定量的に進行し、鎖末端に 1 個、2 個の BnBr 基を有する PMMA (PMMA(BnBr)₁、PMMA(BnBr)₂) が得られることが明かとなった。TMSBr が 3 級のエステルと反応することが過去に報告されていることより、ブロモ化反応中の副反応が心配されたが問題はないことが示された。

Table 2-3-1. Synthesis of chain-end-functionalized PMMA with one and two *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl and benzyl bromide moieties. ^a

polymer	$M_n \times 10^{-3}$				M_w/M_n	Functionality ^b	
	calcd	SEC	VPO	¹ H NMR		calcd	¹ H NMR
PMMA(SMP) ₁	12.3	13.3	N.D. ^c	12.5	1.03	1	1.0 ₀
PMMA(BnBr) ₁	12.4	12.9	12.0	12.4	1.03	1	1.0 ₃
PMMA(SMP) ₂	13.0	12.2	N.D. ^c	13.1	1.03	2	2.0 ₀
PMMA(BnBr) ₂	13.0	12.3	13.5	13.0	1.03	2	1.9 ₈

^a Yields of polymers were quantitative in all cases.

^b Functionality of *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl and benzyl bromide moieties.

^c Not determined.

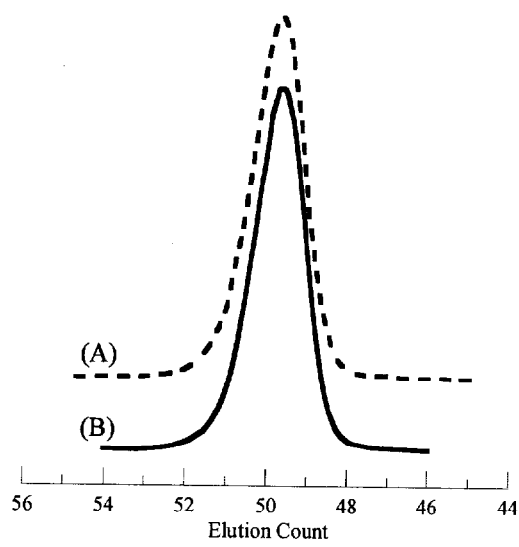


Figure 2-3-2. SEC profiles of chain-end-functionalized PMMAs before (A) and after transformation reaction. (B)

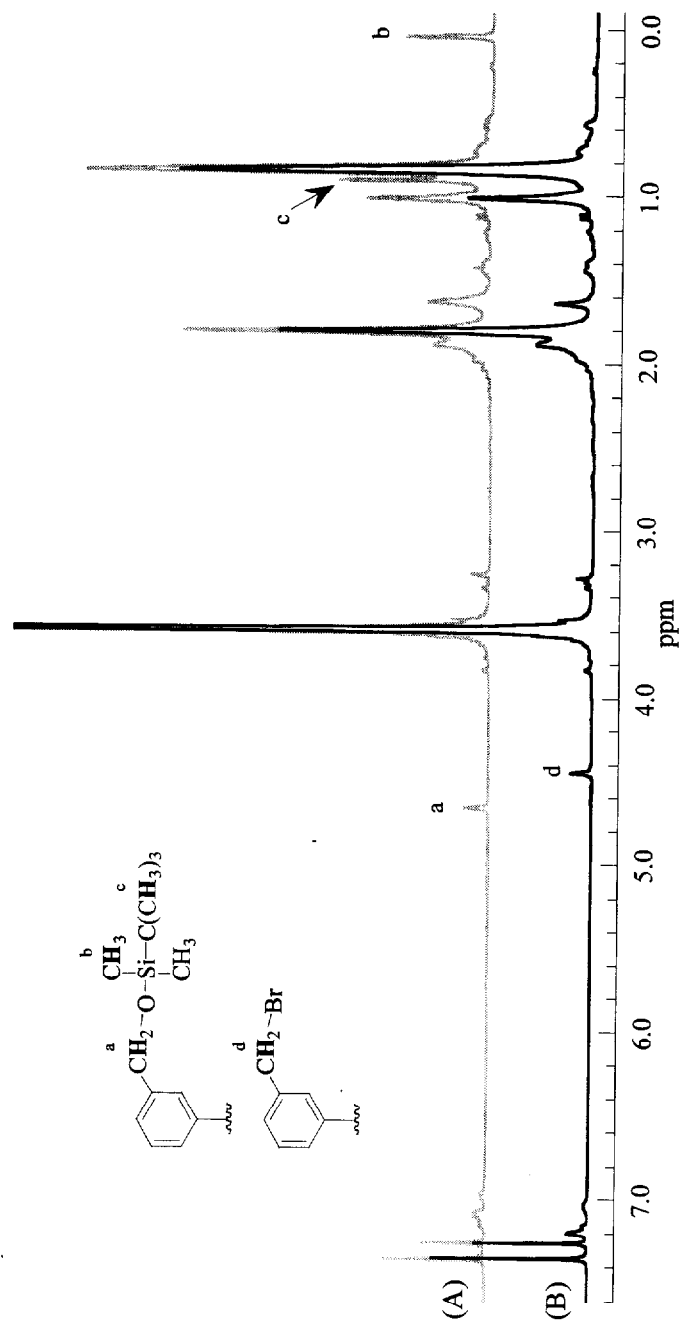
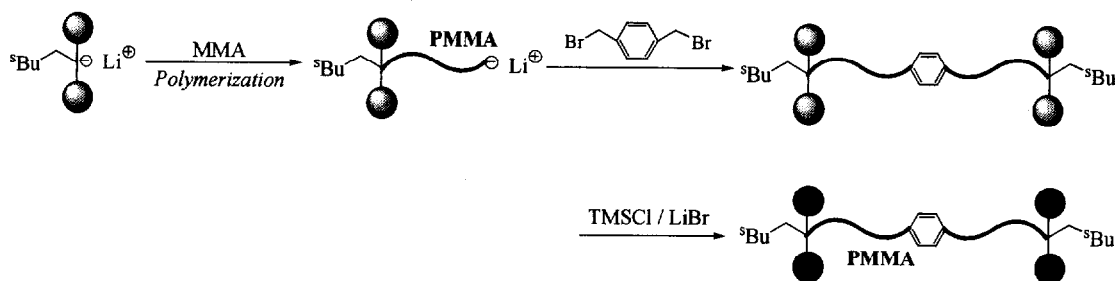


Figure 2-3-3. ^1H NMR spectra of chain-end-functionalized PMMAs before (A) and after transformation reaction (B).

2-3-2. 鎖の両末端に 2 個ずつの BnBr 基を有する PMMA の合成

本法では官能基化開始剤を用いているため、反応途中で得られるリビングポリマーは開始断片に官能基を有する“ α -官能基化リビングポリマー”である。ここでは DPE-Si₂ を用いて合成した、鎖末端に 2 個の SMP 基を有するリビングポリマーを α, α' -*p*-ジブロモキシレンでカップリングさせることにより、両鎖末端に 2 個ずつ SMP 基を有する PMMA を合成し、BnBr 基へと変換した(Scheme 2-3-1)。



Scheme 2-3-2.

カップリング反応は THF 中、 -40°C で 24 時間行い、官能基変換反応は前述の手順に従った。カップリング反応直後の粗生成物、分別沈殿後、官能基変換後の解析結果を Table 2-3-2 に、SEC カーブを Figure 2-3-4 に示す。カップリング反応にリビングポリマーよりもやや少ない量の α, α' -*p*-ジブロモキシレンを用いたため、粗生成物の SEC カーブは 2 峰性を示し、低分子量側に未カップリングの片末端 SMP 基化 PMMA、高分子量側に目的の両末端 SMP 基化 PMMA のピークが観察された。その他のピークは観察されなかった。それぞれのピークは単峰性で分子量分布が狭く、分子量は計算値と良く一致していた。また両ピークの面積比から、カップリング反応が定量的に進行したことが明かとなった。BnBr 基と PMMA リビングポリマーのカップリング反応については第 3 章で詳しく述べるが、このように定量的に反応す

ることは停止法を用いた分岐ポリマー合成に必須の条件であり、BnBr 基がこの目的に適した官能基であることを示していると言える。この粗生成物はベンゼン / ヘキサンを用いた分別沈殿により分離した。分子量に大きな差がないため完全に分離することはできなかったが、両末端 SMP 基化ポリマー((SMP)₂PMMA(SMP)₂)を73%と比較的高収率で単離することに成功した。得られた(SMP)₂PMMA(SMP)₂を官能基変換反応により両末端 BnBr 基化 PMMA((BnBr)₂PMMA(BnBr)₂)へと変換した。反応前後で SEC カーブに変化は見られず、また ¹H NMR スペクトルから反応が定量的に進行したことが確認された。以上より、官能基化開始剤とカップリング剤を併用することで PMMA 鎖の片末端だけでなく、両末端にも BnBr 基を導入することが可能なことが示された。

Table 2-3-2. Synthesis of both-chain-end-functionalized PMMA with four *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl and benzyl bromide moieties.

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n	Functonality	
	calcd.	SEC	¹ H NMR		calcd	¹ H NMR
(SMP) ₂ PMMA(SMP) ₂ ^a	11.6	12.5	12.6	1.01	4	4.00
(BnBr) ₂ PMMA(BnBr) ₂	12.4	12.8	12.4	1.02	4	3.9 ₈

^a Yield of crude product was quantitative. Yield after fractional precipitation was 73%.

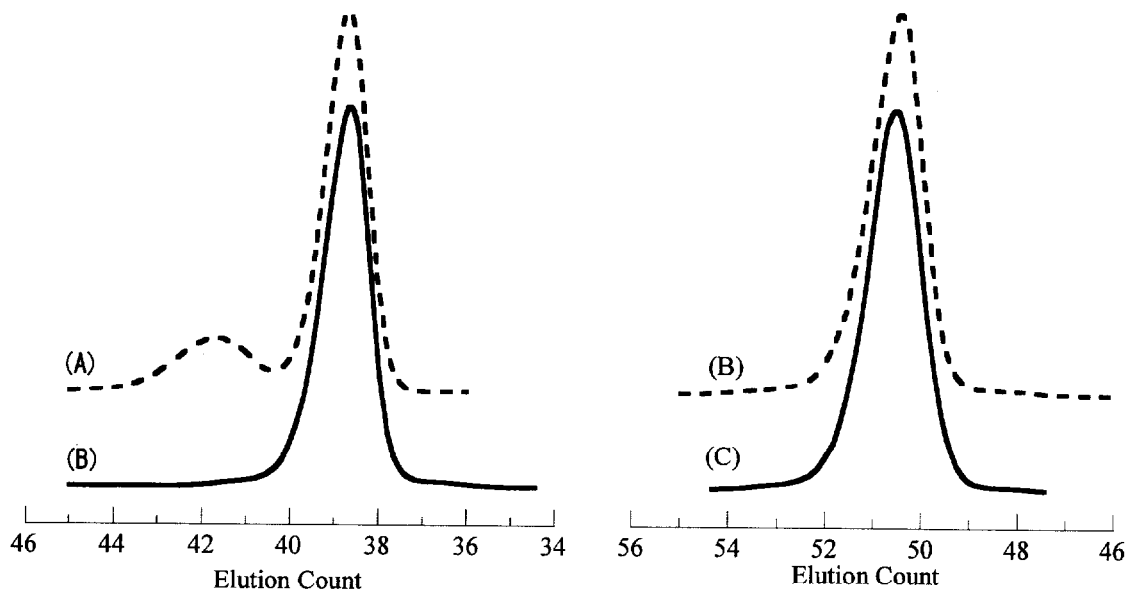
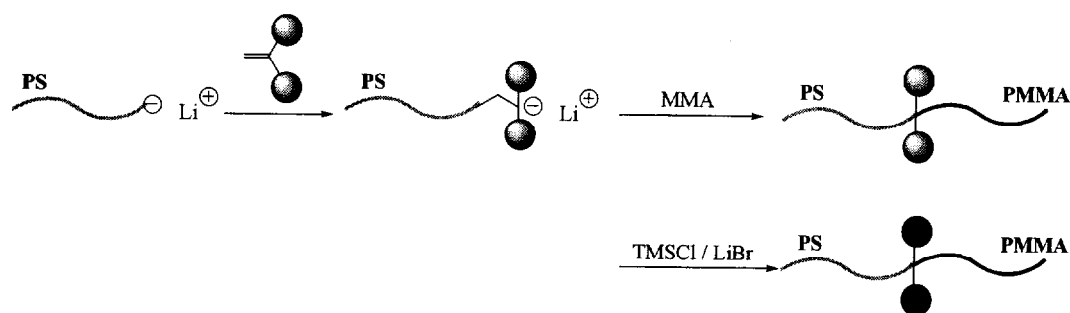


Figure 2-3-4. SEC profiles of both-chain-end-functionalized PMMAs: crude product (A), after fractional precipitation (B), and after transformation reaction (C).

2-3-3. 鎖中に2個の BnBr 基を有するポリスチレン-*block*-PMMA の合成

前項までに PMMA 鎖の片末端および両末端への BnBr 基の導入について述べた。これらは $t\text{BuLi}$ と DPE-Si および DPE-Si₂ の反応によって得られる官能基化開始剤を用いたが、本項ではポリスチリルリチウムと DPE-Si₂ の反応により末端官能基化リビングポリスチレンを合成し、そこから MMA の重合を開始することで鎖中への SMP 基の導入を行い、官能基変換反応により鎖中への BnBr 基の導入を行った (Scheme 2-3-3)。また、ジアニオン型開始剤を用いた PMMA 鎖中央への官能基導入についても検討した。まずブロック共重合体への導入について述べる。



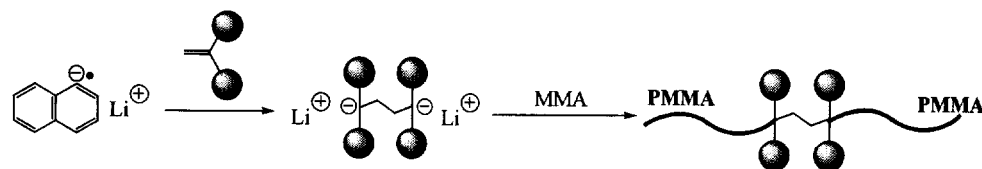
Scheme 2-3-3.

ポリスチレンやジエン類のリビングアニオンポリマーに DPE を反応させ、そこからメタクリレートのコポリマーを合成することでブロック共重合体を合成する例はこれまでに多数報告されており、この時、官能基化 DPE を用いて鎖中官能基化を実現する方法を Quirk¹³ は "living functionalization" として紹介している。例えば Dumas¹⁴ は保護した水酸基を有する DPE を用いてポリスチレン-*block*-PMMA を合成し、その水酸基を ϵ -カプロラクトンの重合開始に利用して ABC 型ヘテロアームスターポリマーを合成している。また Winnik¹⁵⁻¹⁷ はアントラセン置換の DPE 型化合物を用いてポリスチレン-*block*-PMMA、ポリイソプレン-*block*-PMMA の結合部分にア

ントラセンを導入し、マイクロ相分離やミセル形成挙動を観測する際のプローブとして利用している。本研究室においてもポリスチレン-*block*-PMMA の結合部分への α -メチルスチリル基の導入を報告¹⁸している。このようにいくつかの報告例はあるが、BnBr 基を導入した例は無い。鎖中に導入した官能基は Dumas の例にも見られるように多分岐ポリマーの前駆体として大きな役割を果たすと期待される。序論でも述べたように BnBr 基は様々なアニオンリビングポリマーとの反応が可能であり、様々な組成のスターポリマーが合成できることより、その価値は極めて高い。

得られたポリマーの解析結果を Table 2-3-3 に示す。SEC カーブ(Figure 2-3-5)は対称性の良い単峰性のピークを示し、官能基変換前後で形状に変化は見られなかった。¹H NMR スペクトルより算出した SMP 基、BnBr 基の導入率はそれぞれ 98.5% (1.97 個)、100% (2.05 個)と定量的であり、組成比も設計値とほぼ一致した。今回は全体の分子量を約 20000、スチレンと MMA の組成比をほぼ 1:1 に設計したが、各セグメントはアニオンリビング重合によって合成するため、任意の分子量、組成比のブロック共重合体を設計することが可能である。特にここで合成したポリスチレン-*block*-PMMA は、互いが非相溶なセグメントであるため、マイクロ相分離すると予想される。この場合、セグメント境界に BnBr 基が配列することとなり、その応用には興味を持たれる。

次に、ジアニオンから MMA の重合を開始することで鎖中央への官能基導入を試みた。具体的には DPE-Si₂ をナフタレン-Li 錯体によって 2 量化して官能基化ジアニオンを合成し、ここに LiCl を添加した後に MMA の重合を試みた(Scheme 2-3-4)。これにより鎖の中央に 4 個の SMP 基を有する PMMA が得られることになる。



Scheme 2-3-4.

得られたポリマーの解析結果を Table 2-3-3 に、SEC カーブを Figure 2-3-6 に示す。SEC カーブは分布の広い 2 峰性($M_w/M_n = 1.14$)となり、ジアニオンからの重合開始が均一に進行していないことが示唆された。これは官能基化の問題ではなく、MMA の重合挙動そのものに起因する問題と考えられる。この問題を解決するために、モノマー濃度を下げる、モノマーを少量ずつ数回に分けて加えるなどの工夫を加えたが結果は改善せず、またモノマーを ^tBMA に変えても同様の結果となった。このように 2 峰性のポリマーが得られる原因は定かではないが、本研究室では同様のジアニオンに ^tBMA を少量加えた後に MMA を重合することで、比較的分子量の狭い単峰性のポリマーを得ることに成功している¹⁹。^tBMA は MMA よりも重合速度が遅いことから推測すると、重合速度が大きな効果を持っていると考えられる。しかし、後述するように ^tBMA セグメントは官能基変換反応に耐えないため、本研究では使用できない。本研究室ではジエチル亜鉛を添加することで、カリウムナフタレン錯体で 2 量化した DPE ジアニオンから分子量分布の狭い両末端成長 PMMA を得ることに成功している²⁰。今後、こうした LiCl 以外の添加剤についても検討する必要があると考えられる。

Table 2-3-3. Synthesis of in-chain-functionalized polystyrene-*block*-PMMA^a

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n	Functionality	
	calcd	SEC	¹ H NMR		calcd	¹ H NMR
PS(SMP) ₂ PMMA ^b	19.3	21.7	20.7	1.02	2	1.9 ₇
PS(BnBr) ₂ PMMA	20.6	20.0	20.6	1.02	2	2.0 ₅
PMMA(SMP) ₄ PMMA	17.7	15.4	N.D. ^c	1.15 ^d	2	N.D. ^c

^a Yields of polymers were quantitative in all cases.

^b In-chain-functionalized Polystyrene-*block*-PMMA. [styrene]/[MMA] = 47:53(¹H NMR), 49:51 (calcd)

^c Not Determined.

^d Bimodal.

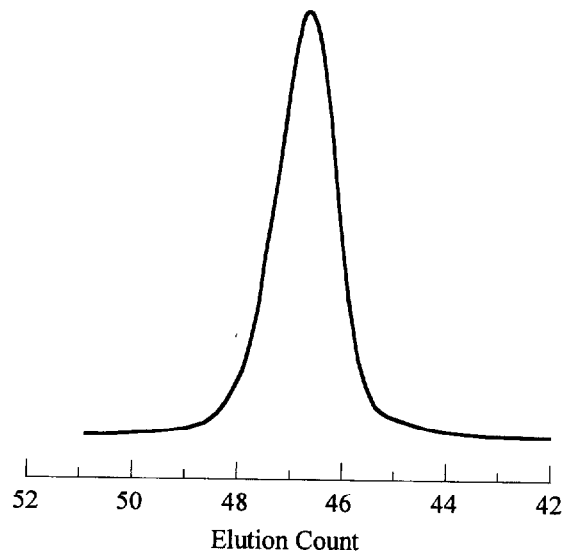


Figure 2-3-5. SEC profile of in-chain-functionalized polystyrene-*block*-PMMA with two benzyl bromide moieties.

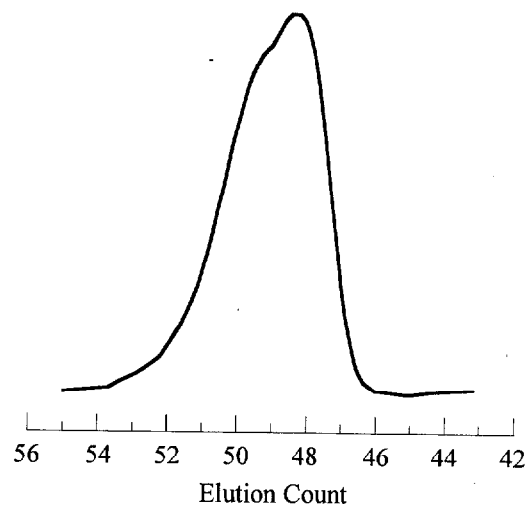


Figure 2-3-5. SEC profile of in-chain-functionalized PMMA with four *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl moieties.

2-3-4. 繰り返し法を用いた鎖末端に 4、8、16 個の BnBr 基を有する

PMMA の合成

本項では先に得られた PMMA(BnBr)₂ の鎖末端 BnBr 基と、^sBuLi と DPE-Si₂ の反応によって得られる官能基化 DPE アニオンのカップリング反応により、鎖末端に 4 個の SMP 基を導入し、次いで官能基変換により 4 個の BnBr 基へと変換して PMMA(BnBr)₄ を合成した。さらにこれらの反応を繰り返して多数の BnBr 基の導入を行った(Scheme 2-3-5)。

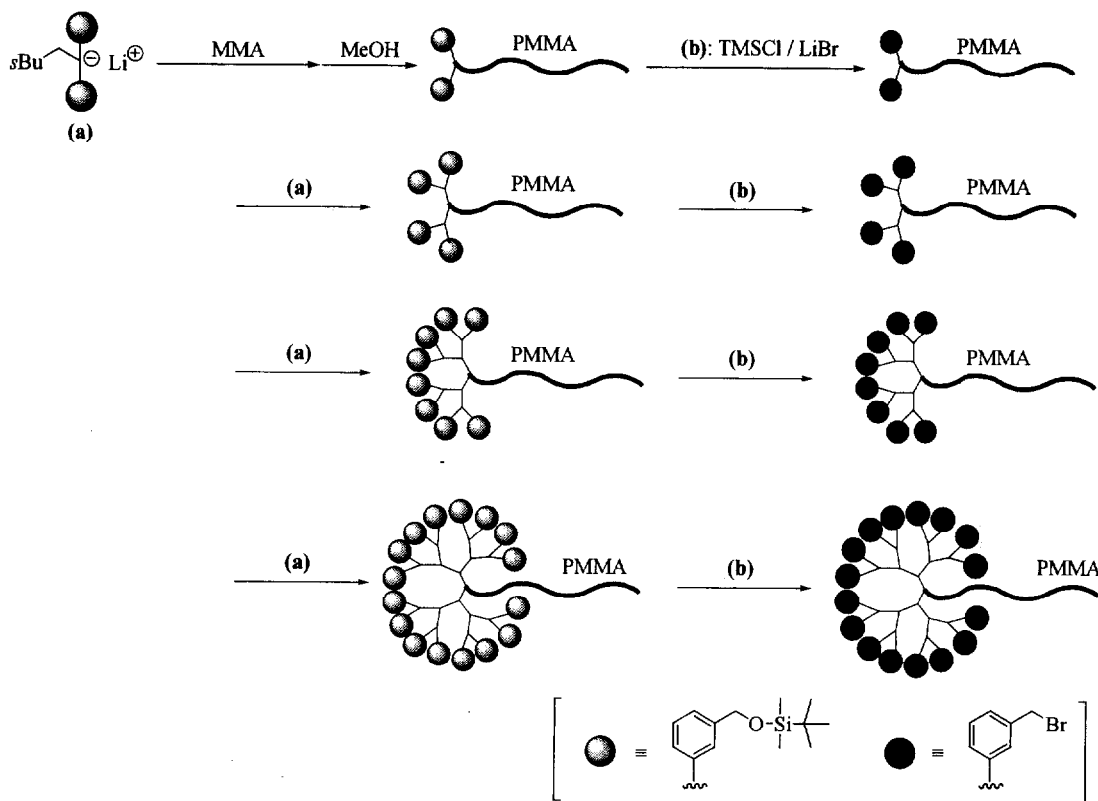


Figure 2-3-5.

この操作に含まれる 2 つの反応、カップリング反応と官能基変換反応のうち、後者が定量的に進行することはすでに明かにした。ここでは BnBr 基と DPE アニオンのカップリング反応が側鎖エステルとの反応を起こさずに定量的に進行することが

最も重要である。特に本反応では定量的に BnBr 基を反応させるため、過剰(1.2-1.5 倍)の DPE アニオンを使用する。従って、目的のカップリング反応が終了後も反応を停止するまで残存 DPE アニオンと側鎖エステルが共存することになる。前述したようにエステル基が種々の求核試薬の攻撃を受けることは広く知られており、実際にポリスチリルリチウムが PMMA のメチルエステルを攻撃することが報告されている。DPE アニオンの求核性はポリスチリルリチウムよりは低い、それでも極めて高反応性のカルバニオンであることより、DPE アニオンと側鎖エステルの共存についての検討を行った。

実験は、通常の手順に従って合成した末端を DPE でキャップしたポリスチリルリチウム($M_{n, SEC} = 5220$, $M_w/M_n = 1.05$)と PMMA ホモポリマー($M_{n, SEC} = 4960$, $M_w/M_n = 1.04$)を THF 中、 -78°C で 1 時間反応させた。ポリスチレン末端の DPE アニオンは繰り返し反応で用いる DPE-Si₂ から生成するアニオンと同じ構造であることより、そのモデルと考えられる。これらのポリマーは分子量が近く、かつ狭い分子量分布を有していることから、混合物であっても SEC 測定においてほとんど同じ留出時間に単峰性のピークとして観察される。よってこれらのポリマー間で反応が起これば高分子量体が生成し、その生成は SEC 測定によって容易に検出することが出来る。実際に DPE で修飾したリビングポリスチレンに PMMA ホモポリマーを加えると、DPE アニオン特有の濃赤色に変化は見られず、1 時間後に反応を停止するまでその色を保っていた。得られたポリマーの SEC 測定では高分子量体の生成は全く見られなかった。従ってポリスチレン末端の DPE アニオンによるエステル攻撃は無く、THF 中、 -78°C で 1 時間は PMMA と DPE アニオンが安定に共存できることが明かとなった。ポリスチレンでの繰り返し反応の結果から、1 時間という時間は

BnBr 基と DPE アニオンが反応するのに充分であることが分かっており、その後の実験からこのカップリング反応は 30 分以内に完結することが明かとなり、さらに問題がないことが分かった。

次いで鎖末端に 4 個の SMP 基を導入するため、PMMA(BnBr)₂ と 1.5 倍過剰の官能基化 DPE アニオンを THF 中、-78°C で 30 分間反応させた。得られたポリマーの SEC カーブは反応前とほぼ同じ形状を保っていた。¹H NMR 測定では PMMA(BnBr)₂ に見られた 4.45 ppm の -CH₂Br に起因するシグナルが消失し、新たに -CH₂O に起因するシグナル(4.65 ppm)、C-CH₃ 起因のシグナル(0.89 ppm)、Si-CH₃ 起因のシグナル(0.03 ppm)が観察された。一方、-COOCH₃ に起因するシグナルに変化は見られず、エステルへの求核付加攻撃は起こっていないようである。実際、これらのシグナル強度から求めた導入率は 101% (4.04 個)となり、誤差範囲で定量的な導入が確認された。こうして得られた鎖末端に 4 個の SMP 基を有する PMMA を官能基変換により 4 個の BnBr 基を有する PMMA (PMMA(BnBr)₄)へと変え、さらに反応を繰り返すことで 8 個、16 個の BnBr 基を有する鎖末端官能基化 PMMA を合成した(Table 2-3-4)。これらの SEC カーブ(Figure 2-3-7)は、いずれの試料も狭い単峰性のピークとなり、反応を繰り返すにつれて高分子量側へ移動している様子が観察された。これは PMMA 主鎖の分子量が変化したのではなく、BnBr 基の導入数に応じて末端基の分子量が増加するためである。参考として 4、8、16 個の BnBr 基を導入した際の末端構造を Figure 2-3-8 に示す。ここに示したように末端構造は dendritic 状の構造を有し、おそらく球状の形状をとっていると推測される。この推測は SEC 測定によっても支持される。各段階とも $M_{n, SEC}$ は計算値よりも小さく、その差は導入数が増えるにつれて(末端 dendritic の世代が進むにつれて)大きくなっている。

同様の傾向は主鎖ポリスチレンの場合にも観察され、末端 dendrimer の排除体積が直鎖の場合よりも著しく小さくなっているため、見かけ上の分子量が小さく見積もられると考えられる。このように、導入数が増加するにつれて $M_{n, SEC}$ では正確な分子量を見積もることが困難になるため、 $^1H NMR$ スペクトルからの分子量算出に加え、VPO による絶対分子量($M_{n, VPO}$)測定、元素分析を行った。元素分析より得られた C、H、O、Br の値は実測値(Table)と計算値が測定誤差以内で一致しており、 $M_{n, VPO}$ も計算分子量と一致していることより、得られたポリマーが目的通りの分子量を有していることが支持された。

これらの結果より、繰り返し反応により PMMA 鎖末端に複数の BnBr 基を導入できることが明かとなったが、さらに詳細な検討を行うため、末端に 2 個 SMP 基を有する PMMA($M_{n, SEC} = 6470$)とそれを出発原料として合成した末端に 4 個の SMP 基を有する PMMA について MALDI TOF MS 測定を行った(Figure 2-3-9)。末端に 2 個 SMP 基を有する PMMA のスペクトルは 6355.6 Da を中心とするピーク群からなり、これは 58 量体に Na^+ が付加した値(6255.6)と完全に一致し、また各ピークの差は 100 Da と MMA モノマーの分子量に一致した。このことから SMP 基が定量的に導入された理想的な末端官能基化 PMMA であることが明かである。このポリマーを出発原料として合成した 4 個の SMP 基を有する PMMA のスペクトルは高分子両側に移動し、7145.90 Da を中心とする一連のピーク群を形成している。この値は繰り返し構造から求められる 58 量体の値(7145.1)と極めて近い。また、他の分子量を示すピークはほとんど観察されていないことより、DPE アニオンが PMMA 主鎖エステルに付加するなどの副反応が起こっていないことがあらためて示された。

以上より、従来ポリスチレンを基に展開してきた繰り返し法による多官能基化が

リマーの合成方法が PMMA にも適用可能となったことが明かとなった。反応中に LiBr / TMSCl および DPE 誘導体アニオンのような極めて高反応性の試薬を用いているにもかかわらず、主鎖エステルに影響なく目的の反応のみが進行したことは驚くべきであると同時に、本方法が多官能基化ポリマーの合成法として極めて優れていることが明かとなった。特に繰り返し反応が何回にもわたって可能なことは、用いた 2 つの反応が完全に進行し、一方副反応がないことを示しており、予想以上に“完全”な反応であることが今回も示された。

Table 2-3-4. Synthesis of chain-end-functionalized PMMAs with 2, 4, 8, and 16 benzyl bromide moieties ^a

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$				M_w/M_n	Functionality ^b	
	calcd.	SEC	¹ H NMR	VPO		calcd	¹ H NMR
PMMA(BnBr) ₂	13.0	12.3	13.0	13.5	1.04	2	1.9 ₈
PMMA(BnBr) ₄	13.6	12.4	13.6	13.2	1.03	4	3.9 ₇
PMMA(BnBr) ₈	15.0	12.9	15.1	14.7	1.03	8	8.5 ₀
PMMA(BnBr) ₁₆	17.9	14.2	17.9	18.4	1.03	16	16.8

^a Yields of polymers were quantitative in all cases.

^b Functionality of benzyl bromide moieties.

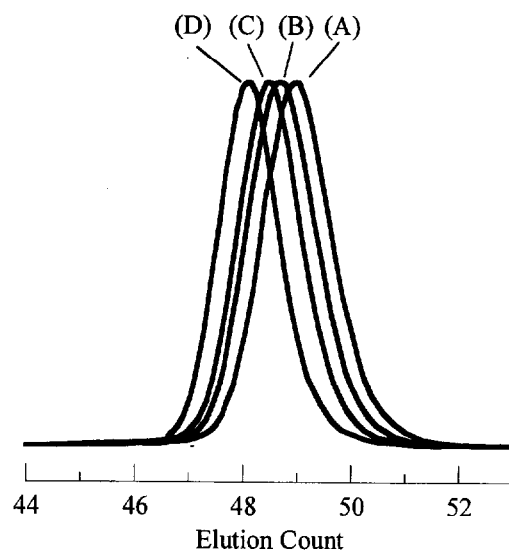


Figure 2-3-7. SEC profiles of PMMA(BnBr)₂ (A), PMMA(BnBr)₄ (B), PMMA(BnBr)₈ (C), and PMMA(BnBr)₁₆ (D).

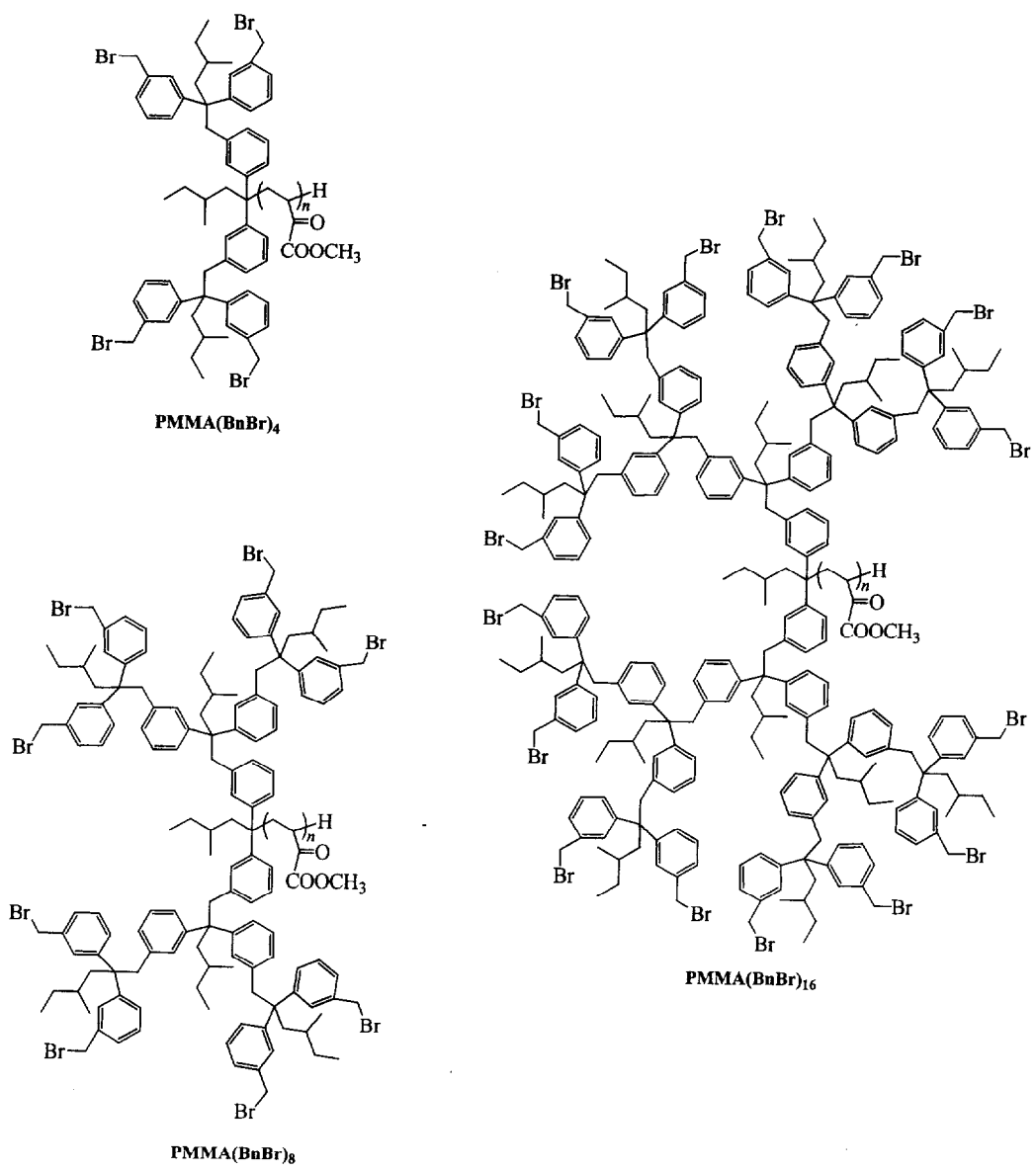


Figure 2-3-8. Chemical structures of PMMA(BnBr)_4 , PMMA(BnBr)_8 , and PMMA(BnBr)_{16}

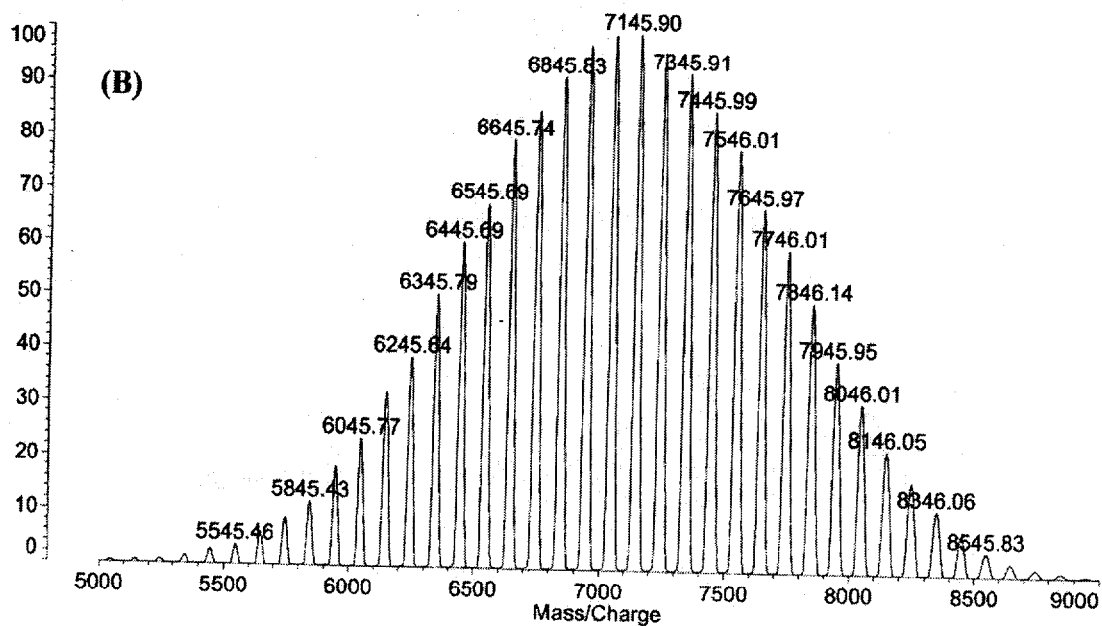
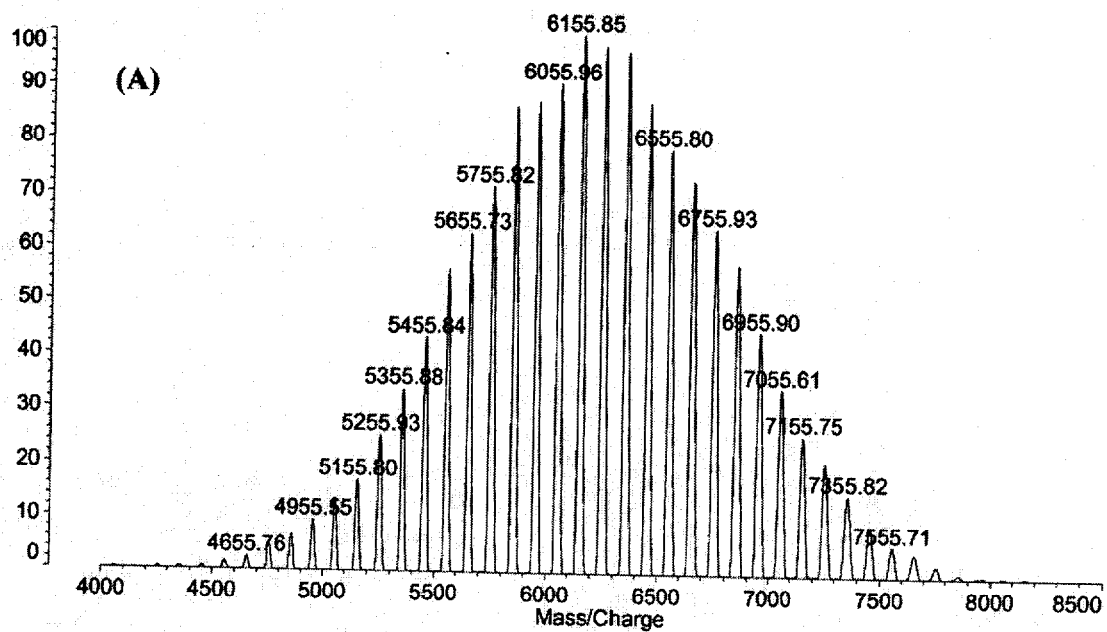


Figure 2-3-9. MALDI-TOF MS spectra of chain-end-functionalized PMMAs with two tert-butyldimethyl- silyloxymethylphenyl groups (A) and four tert-butyldimethylsilyloxymethylphenyl groups (B).

2-3-5. 繰り返し法による末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成

前項までに主鎖 PMMA のポリマーを用いて繰り返し法に基づく鎖末端への多数の BnBr 基の導入について検討し、この方法が PMMA に対しても有効であることを明らかにした。本項では他の代表的なポリ(アルキルメタクリレート)である PEMA、P¹PMMA、P¹BMA の 3 種について末端 BnBr 基化ポリマーの合成を試みた。

鎖末端に 2 個の SMP 基を有するポリマーを出発原料として反応を行った結果を Table 2-3-5 に示す。まず最初の SMP 基導入においては、いずれのポリマーも官能基化開始剤を用いた 2 個の SMP 基の導入に成功し、構造の明確なポリマーが得られている。それぞれについて官能基変換反応を試みた結果、PEMA および P¹PMMA は、PMMA と同様に副反応なく定量的に SMP 基が BnBr 基へ変換されたことを SEC 測定および ¹H NMR 測定より確認した。それに対して、P¹BMA は官能基変換反応後に明らかにポリマーの性状が変化し、SEC 測定では溶出せず、CDCl₃ にはほとんど溶解しなかった。そこで CD₃OD に溶解させて ¹H NMR 測定を行った結果、*tert*-ブチルエステルのかなりの部分の加水分解が確認された。LiBr / TMSCl を用いた官能基変換反応では TMSBr が *in situ* で生成するが、これは *tert*-ブチルエステルやベンジルエステルなど、脱離基が安定なカチオンを生成する場合には選択的に加水分解することが知られている。本研究の結果もこれに対応しており、3 級エステルの *tert*-ブチルエステルは加水分解され、ポリ(メタクリル酸)に変換されたようである。なお、得られたポリマーの精製は困難であったため ¹H NMR 測定で十分な分解能が得られず、SiCH₃ に起因するピークの消失は確認できたが、BnBr 基への変換の確

認は出来なかった。一方、2級以下のエステルを有する PⁱPMA、PEMA の主鎖は官能基変換反応に対して安定であり、目的通り 2 個の BnBr 基を有するポリマー、PEMA(BnBr)₂、PⁱPMA(BnBr)₂ が得られた。これらのポリマーは DPE アニオンを用いた繰り返し反応にも耐え、4 個の BnBr 基を有する PEMA(BnBr)₄、PⁱPMA(BnBr)₄ を定量的に得ることに成功した。

現段階では、末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)として得られているのは PMMA、PEMA、PⁱPMA の 3 種のみであるが、本結果から類似の 1 級や 2 級のアルキルエステルを有するポリマーは、問題なく末端 BnBr 基化が達成できると考えている。序論でも述べたように、ポリ(アルキルメタクリレート)は様々な機能性を有していることより、その末端に高反応性の BnBr 基を導入できる本方法の価値は極めて高い。

Table 2-3-5. Synthesis of chain-end-functionalized poly(alkyl methacrylate)s with two and four *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl and benzyl bromide moieties. ^a

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n	Functionality	
	calcd	SEC	¹ H NMR		calcd	¹ H NMR
PEMA(SMP) ₂	11.0	13.9	12.4	1.03	2	2.0 ₀
PEMA(BnBr) ₂	12.3	13.9	12.3	1.03	2	2.1 ₂
PEMA(SMP) ₄	13.2	14.9	13.2	1.03	4	3.9 ₈
PEMA(BnBr) ₄	13.0	14.9	13.0	1.03	4	4.2 ₀
P ⁱ PMA(SMP) ₂	12.1	13.9	13.3	1.03	2	2.0 ₀
P ⁱ PMA(BnBr) ₂	13.2	13.3	13.2	1.04	2	2.0 ₈
P ⁱ PMA(SMP) ₄	14.1	15.1	14.1	1.04	4	4.0 ₂
P ⁱ PMA(BnBr) ₄	13.9	13.8	13.9	1.03	4	4.2 ₀
P ⁱ BMA(SMP) ₂	10.9	10.6	11.5	1.03	2	2.0 ₀

^a Yield of polymers were quantitative in all cases.

2-3-6. 鎖末端に 2 個の BnCl 基、BnI 基、および BnOH 基を有する

PMMA の合成

これまで LiBr / TMSCl による SMP 基から BnBr 基への官能基変換反応について述べたが、SMP 基は他の官能基への変換も可能である。本項では BCl₃ による BnCl 基化、NaI / TMSCl による BnI 基化、および(ⁿBu)₄NF による BnOH 基化について検討した。

PMMA(SMP)₂ と BCl₃ の反応をポリスチレンの場合と同じ条件、CH₂Cl₂ 中、0℃、30 分間で行った場合は反応が未完結であったため、反応温度を 20℃に上げ、かつ反応時間を 2 時間に延ばして実験を行った。得られたポリマーの SEC カーブは狭い単峰性の形を維持していた。¹H NMR 測定より SMP 基に起因するシグナルが完全に消失し、4.53 ppm に-C₆H₄-CH₂Cl に特徴的な新しいピークが出現したことが観察された。他のシグナルに変化は見られず、メチルエステルがこの反応に対して安定であることが示された。シグナル強度比から求めた導入率は 97.0%と定量的であった。

NaI / TMSCl による反応は LiBr / TMSCl と同様に、ただし反応温度を 15℃に下げたで行った。これは後述するようにエステルの加水分解を避けるためである。得られたポリマーはやや褐色の粉末となった。SEC カーブは反応前と同様の分布の狭い単峰性の形状を保っており、¹H NMR スペクトルからは SMP 基に起因するピークの消失、4.41 ppm に新たなピークの出現が観察された。この 4.41ppm のシグナルは -C₆H₄-CH₂I に特徴的であり、またそのシグナル強度から定量的に BnI 化反応が進行したことが明かとなった。このように NaI / TMSCl がエステルに影響せず、目的の

官能基変換反応だけが進行したことは極めて興味深い。NaI / TMSCl や TMSI を用いたエステルの加水分解¹⁰については過去に報告があり、メチルエステルは 80% 近い収率で加水分解されることが報告されている。これらの反応と本研究の違いはその反応温度にある。過去の加水分解反応は 70℃以上、時には還流(アセトニトリル中)という条件下で行われたのに対し、本研究では先に述べたように 15℃と比較的低温で行っている。この温度の差が功を奏し、エステルの加水分解を起こさずに目的の官能基変換反応のみが進行したと考えられる。

(^tBu)₄NF を用いた SMP 基の脱保護による BnOH 基化は、*tert*-ブチルジメチルシリル基が水酸基の保護基として広く用いられていることから予想される。実際、脱保護反応はエステル基の加水分解や主鎖への影響を伴わずに定量的に進行したことが、SEC 測定、¹H NMR 測定から確認された。得られたポリマーは通常の PMMA と同様の白色粉末であったが、THF / ヘキサンを用いた通常の再沈殿操作ではポリマーがヘキサン中で凝集し、十分に精製できなかつた。THF / 水を用いることで精製には成功したが、このような変化が鎖末端に導入されたわずか 2 個の水酸基によって引き起こされたと考えると極めて興味深い。水酸基が他の様々な官能基の前駆体として使用できることに加え、水酸基自身がポリマーの性質に与える影響には大きな興味を持たれる。

以上のポリマーの解析結果を Table 2-3-6 に示す。Figure 2-3-10 にこれらのポリマーの ¹H NMR スペクトルの 4.0-5.0ppm 付近の拡大図を BnBr 基の場合と合わせて示す。従来ポリスチレンを基盤に展開してきた SMP 基の官能基変換を利用した方法が、ポリ(アルキルメタクリレート)にも適用可能なことが示され、本方法の優秀性が改めて示されたと言えるだろう。

Table 2-3-6. Synthesis of chain-end-functionalized PMMAs with two benzyl chloride, iodide, and benzyl alcohol moieties. ^a

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$				M_w/M_n	Functionality	
	calcd	SEC	¹ H NMR	VPO		calcd	¹ H NMR
PMMA(BnCl) ₂	12.7	13.4	12.7	12.0	1.04	2	1.9 ₄
PMMA(BnI) ₂	12.9	13.5	12.9	11.9	1.04	2	1.9 ₄
PMMA(BnOH) ₂	12.7	13.5	12.7	N.D.	1.04	2	1.9 ₇

^a Yield of polymers were quantitative in all cases.

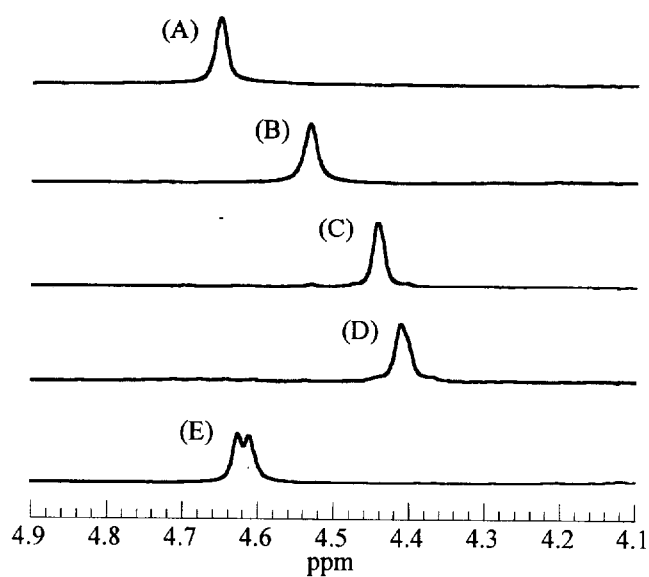


Figure 2-3-10. Expanded ¹H NMR spectra of chain-end-functionalized PMMAs with two *tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl (A), benzyl chloride (B), benzyl bromide (C), benzyl iodide (D), and benzyl alcohol moieties.

2-4. まとめ

本章では厳密に規制された構造を有する鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成を目的として、ポリマー鎖末端への SMP 基の導入、LiBr / TMSCl による BnBr 基化反応を検討した。PMMA、PEMA、P^tPMMA、および P^tBMA について反応を行った結果、3 級エステルを有する P^tBMA を除く 3 種類のポリマーで、目的の官能基変換反応が側鎖エステル基に全く影響を与えずに進行することが明らかとなり、鎖末端に 1 個、あるいは 2 個の BnBr 基を有する新規の官能基化ポリ(アルキルアクリレート)の合成に成功した。次に、得られた鎖末端 BnBr 基化ポリマーと官能基化 DPE アニオンのカップリング反応、および官能基変換反応の繰り返しによる多数の BnBr 基導入について検討した結果、PEMA、P^tPMMA では 4 個、PMMA では 4、8、16 個の BnBr 基の導入に成功した。PMMA についてはこれらの鎖末端での展開に加えて、両鎖末端、ブロック共重合体の結合点への導入にも成功した。これらのポリマーは設計通りの分子量と狭い分子量分布、厳密に規制された個数の BnBr 基を有する理想的な末端官能基化ポリマーである。なお、BnBr 基の導入数はここで示した数に限らず、反応を繰り返すことで 32 個、64 個とさらに多数の導入が可能と考えられる。繰り返し反応により官能基数を倍増させるためには、各段階での反応が副反応無く完全に進行することが求められるが、16 個まで定量的に導入できたことや、MALDI-TOF MS の結果を合わせると、さらに多数の BnBr 基を導入できる可能性は極めて高い。なお、繰り返し反応で用いた DPE アニオンは極めて高い求核性を有するにも関わらず、本研究の条件下では側鎖エステル基へ求核付加攻撃しないことは、今後の展開を考える上で大変興味深い。本研究室では、ポリ

マー中に導入した BnBr 基と官能基化 DPE アニオンとの反応によるマルチ官能基化を提案している (Scheme 2-4-1)。これまでにポリスチレン末端への 16 個のフェノール性水酸基⁹、8 個の 1,3-ブタジエニル基²¹、8 個の DPE 基²² の導入に成功しているが、この方法がポリ(アルキルメタクリレート)にも適用できると考えられる。すなわち本研究で導入した官能基は BnBr 基は、さらに多種多様な官能基を導入するための反応点となる。

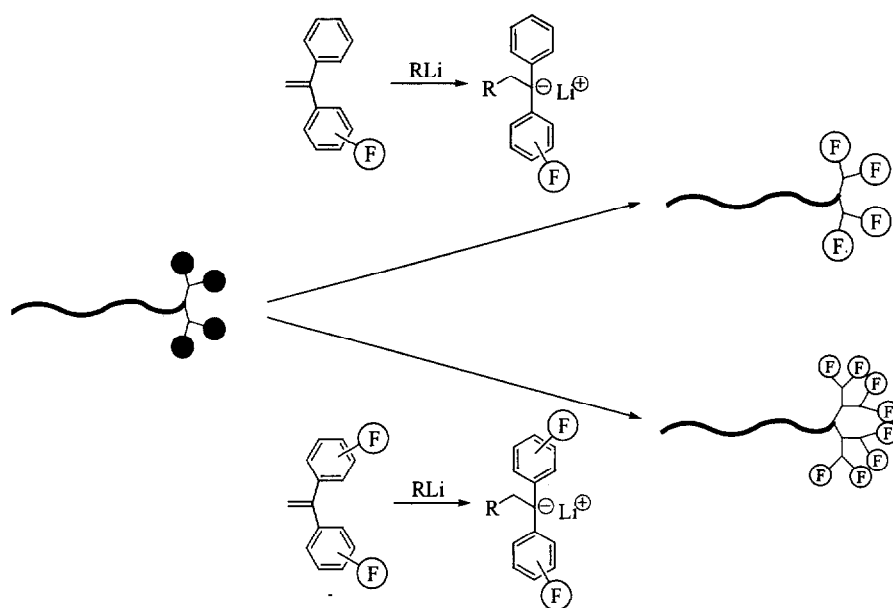


Figure 2-4-1.

こうした BnBr 基での展開に加えて、SMP 基から BnCl 基、BnI 基、BnOH 基への変換に成功した。中でも BnI 基化反応では、通常はエステルの加水分解に用いられる NaI / TMSCl を用いたにも関わらず、反応温度を下げる工夫により官能基変換反応のみを選択的に進行させることに成功した。このように多様な官能基へ直接変換できることは SMP 基の大きな利点であり、本研究では従来ポリスチレンのみで展開してきた方法がポリ(アルキルメタクリレート)にも適用できることを明らかにした。

本研究で用いた PMMA、PEMA、PPMA について見ると、そのガラス転移点はそれぞれ 105°C、65°C、81°C と多様である。ポリ(アルキルメタクリレート)を主鎖として用いることで、末端官能基だけでなく主鎖の性質による特性付けが可能となる。先に述べたように 2 級以下のアルキルエステルであれば官能基変換に耐えると考えられ、例えば 2-エチルヘキシルメタクリレート(オクチルメタクリレート)を用いれば、ガラス転移点が -70°C の末端官能基化ポリマーが得られると期待される。もちろん導入する官能基は SMP 基から直接誘導されるものに限らない。ポリ(アルキルメタクリレート)主鎖の多様性と導入できる官能基の組み合わせは数えきれず、このことはマルチ官能基化ポリマーの合成法としての本方法の極めて高い価値を示している。望み通りの特性を有するいわゆる “Tailor-Maid Polymer” を合成するための方法としても、本方法は有効であると考えられ、本方法によって得られる官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の今後の展開には大きな期待が寄せられる。

References

- (1) Burgess, F. J.; Richards, D. H. *Polymer*, **1976**, *17*, 1020-1023.
- (2) Burgess, F. J.; Cunliffe, A. V.; MacCallum, J. R.; Richards, D. H. *Polymer*, **1977**, *18*, 726-730.
- (3) Tong, J.-D.; Ni, S.; Winnik, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1482-1486.
- (4) Hayashi, M.; Kojima, K.; Hirao, A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2425-2433.
- (5) Hirao, A.; Hayashi, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6450-6460.
- (6) Hayashi, M.; Negishi, Y.; Hirao, A. *Proc. Japan Acad.* **1999**, *75*, Ser. B, 93-96.
- (7) Hirao, A.; Hayashi, M.; Negishi, Y.; Haraguchi, N.; Loykulnant, S. *Macromol. Symp.* **2002**, *181*, 73-94.
- (8) Hirao, A.; Hayashi, M.; Haraguchi, N. *Macromol. Symp.* **2002**, *183*, 11-16.
- (9) Hirao, A.; Haraguchi, N. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7224-7231.
- (10) Friedrich, E.; DeLucca, G. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1678-1682.
- (11) Gallot, Y.; Rempp, P.; Parrod, J. *Polym. Lett.* **1963**, *1*, 329
- (12) Gallot, Y.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *J. Polym. Sci.* **1968**, C22, 527
- (13) L. H. Hsieh; Quirk, R. P. In *Anionic Polymerization*; Marcel Dekker: New York, Basel, 1996, pp 261 - 306.
- (14) Lambert O.; Reutenauer, S.; Hurtrez, G.; Riess, G.; Dumas, P. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 143-149.
- (15) Ni, S.; Zhang, P.; Wang, Y.; Minnik, M. A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5742
- (16) Tcherkasskaya, O.; NI, S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 610

- (17) Schillen, K.; Yekta, A.; Ni, S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 210
- (18) Hirao, A.; Haraguchi, N.; Sugiyama, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 48-54.
- (19) Loykulant, S.; Hirao, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1284-1296.
- (20) 尾崎 裕之 平成 6 年度 博士論文 (東京工業大学)
- (21) Higashihara, T.; Kitamura, M.; Harahguchi, N.; Sugiyama, K.; Hirao, A.
Macromolecules **2003**, *36*, 6730-6738.
- (22) 原口 直樹 平成 14 年度 学位論文 (東京工業大学)

第3章 鎖末端 BnBr 基化 PMMA とリビングアニオンポリマーの反応による スターポリマーの合成

3.1. はじめに

本章では、鎖末端に 2、4、8、16 個の BnBr 基を有する構造の明確な PMMA をプレポリマーとして用い、リビングアニオンポリマーとのカップリング反応により、PMMA セグメントを有する構造の明確なレギュラーおよびヘテロアームスターポリマーの合成を行う。本方法では全てのセグメントがリビングアニオン重合法によって合成され、その分子量も自在に制御できる大きな利点を有している。序論でも述べたように、ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有する構造の明確なスターポリマーは、比較的合成の簡単なレギュラースターポリマーを含めてもその報告数は少ない。そこで、これまでの報告例を挙げ、本研究の方法と比較してみたい。

現在までに報告されているポリ(アルキルメタクリレート)スターポリマーは、主にリビングアニオン重合法や GTP (Group Transfer Polymerization)を用いて合成されているが、近年、リビングラジカル重合法、特に ATRP (Atom transfer radical polymerization)による合成が盛んに報告されるようになってきたことから、まずリビングラジカル重合による合成について述べる。

ATRP 系での合成は主に多官能性開始剤からの開始反応を利用した方法が澤本¹、Matyjaszewski²、Hedrick ら³⁻⁵により報告されている。リビングラジカル重合の開始剤となるハライド化合物は比較的簡単に合成できるため多用されている

が、複数の開始点から成長する腕ポリマー鎖長が等しいかどうかという原理的な問題はほとんど顧みられていない。数少ない検討例として、澤本ら⁶はカリックスアレン型開始剤より合成した4本鎖スターPMMAを加水分解し、腕セグメントの単独解析を行っているが、その分子量分布は1.58~1.92と広いものであった。また、Hedrickら⁷は12官能性ATRP開始剤を用いたスターPMMAの合成について詳細に検討し、得られたスターポリマーの分子量分布が狭くとも未反応の開始基が残存している場合があったこと、全ての開始基を消費するには分子量を上げる必要があったことを報告しており、多官能性開始剤から得られるスターポリマーの構造の精密さについての疑問が残る。最近、Gnanouら⁸によりARTPによるヘテロアームスターポリマーの合成が報告されたが、構造がAB₂型に限定されており、また複数の開始基からの開始反応を利用している点では先の原理的な問題を抱えたままである。

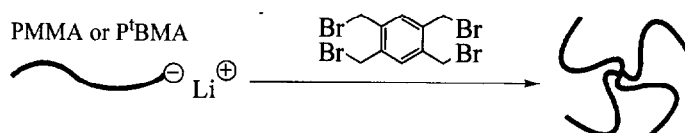
同様に多官能性開始剤を利用し、かつ腕ポリマーの単独解析を行った例として、Wnekら⁹の報告が挙げられる。彼らは環状シロキサン型GTP開始剤より合成した4本鎖スターPMMAを加水分解し、解析を行っている。その結果、腕セグメントがほぼ設計通りの分子量を有していることを確認しており、条件を選べば多官能性開始剤による合成も可能なようであるが、その確認の困難さは変わらない。

次に、本研究で目的とするアニオン重合法を用いた例についてやや詳しく述べる。アニオン重合では序論で述べた3法、(i)多官能性開始剤からのモノマーの重合を開始する方法、(ii)多官能性停止剤によるリビングポリマーの結合を利用する方法、(iii)ジビニル化合物によりリビングポリマーを結合させる方法、のそれぞれに対応した系での報告がなされている。それぞれ、(i)ジビニルベンゼンコア

からの *tert*-ブチルアクリレート(^tBA)の重合¹⁰、(ii) MMA、^tBMA のリビングポリマーと多官能性 BnBr 化合物の反応¹¹⁻¹³、(iii) MMA のリビングポリマーとエチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)の反応¹⁴、が挙げられる。このうち(i)は最大 1300 本の腕数のポリマーが得られたとしているが、腕ポリマーの実際の分子量を求めることが出来ないことに加え、得られたポリマーの SEC カーブは大変分布の広い多峰性のピークを示し、構造は全く制御されていない。(iii)では腕ポリマーがあらかじめリビング重合によって合成されており、その単離も可能なため、分離後のスターポリマーについてある程度正確な解析が可能であるが、事前にその腕数を制御することは困難である。これらに対し(ii)は、腕ポリマーおよび得られるスターポリマーの構造の明確さにおいて最も優れていると考えられ、本研究でもこの停止法によるスターポリマー合成を行う。しかし、実際にこの方法によって構造の明確なポリ(アルキルメタクリレート)スターポリマーが得られたのは、ごく最近であることは序論でも述べたとおりである。ここで過去の報告例について詳しく述べる。

Andrews ら¹¹は MMA のリビングポリマー(PMMA-Li)と α,α' -*p*-ジブロモキシレンの反応が THF 中、-78°Cにおいて高い反応率で進行することを見出し、1,3,5-トリス(ブロモメチル)ベンゼンおよび 1,2,4,6-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼンとの反応による 3 本鎖、4 本鎖スターポリマー合成に応用した。その結果については SEC カーブが示されたのみで詳細な検討は加えられていないが、 $M_n \approx 1000$ の低分子量リビングポリマーを用いたにも関わらず、どちらの反応においても腕数の少ないカップリング物が残存し、4 本鎖のスターポリマーにいたってはほとんど得られていない。彼らは活性末端エノレートアニオンの失活を嫌い、反応温

度を上げなかったようであるが、これが反応率の低下を招いたと考えられる。これに対し Nguyen ら¹²は高温での活性末端エノレートアニオンの安定性を上げるため、PMMA-Na($M_n = 48500$)の末端を少量の^tBMAで修飾し、1,3,5-トリス(ブロモメチル)ベンゼンとの反応を15°Cで1時間行った。その結果、70%の反応率で目的の3本鎖スターポリマーを得ることに成功した。残りの30%中に2量体はほとんどなく(0.9%)、大部分は未反応のプレポリマーであった。彼らはこのプレポリマー残存について、停止剤中の不純物により失活したと説明している。この報告は対カチオンがNa⁺のリビングポリマーを用いたために分子量分布が1.12と通常Li⁺/LiClの系で得られるものよりも若干広く、またそのカップリング反応挙動を単純に比較することは出来ないが、反応温度の効果を示していると言える。一方、Hadjichristidis ら¹³は1999年に1,2,4,6-テトラキス(ブロモメチル)ベンゼンを停止剤として用いた4本鎖レギュラースターPMMAおよびP^tBMAの合成を報告した(Scheme 3-1-1)。



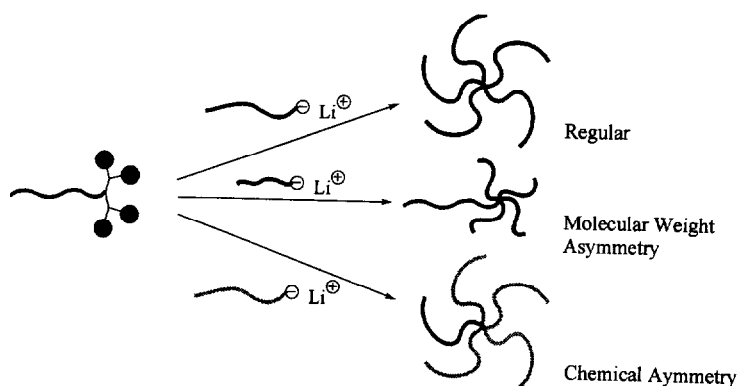
Scheme 3-1-1.

彼らはLiClを添加していないPMMA-Li($M_n = 43100$)とのカップリング反応がTHF中、-78°Cで2日間で完結し、LiClを添加したP^tBMA Li($M_n = 22000$)では完結までに-20°Cで3週間を要したと報告している。この4本鎖レギュラースターポリマーは、これまでに報告された中で最も明確な構造を有するが、カップリング反応完結までに比較的長い時間を必要とすることも明かとなった。

ここで本研究の方法を考えると、過去の報告例との相違点は第一に腕セグメン

トの導入本数にある。過去の報告が低分子型停止剤をコアとした最大でも4本鎖のスターポリマーであるのに対し、本研究ではAA'₂、AA'₄、AA'₈、AA'₁₆型のスターポリマーが合成できる利点がある。構造の明確なポリ(アルキルメタクリレート)レギュラースターポリマーの合成において、5本以上の腕数を有する報告はこれまでにない。低分子停止剤を用いる方法でも、停止剤中のBnBr基数を増やすことで導入本数を増やすことは原理的には可能である。しかし、4置換より多数のBnBr基を有する化合物は市販されていない。そのため、停止剤を個別に合成することとなるが、一般にBnBr化合物は刺激性が強く、催涙性を持つことを考慮すると、その合成や精製は非常に困難と考えられる。一方、本研究で用いるPMMA(BnBr)_nは、第2章で述べたように繰り返し法を用いて連続的に合成されており、その精製法も再沈殿のみと極めて簡便である。また、ポリマー鎖に結合しているため刺激性も低く、催涙性も無いようである。このように従来、取り扱いが困難であったBnBr基を比較的安全に取り扱えることも本方法の利点と言えるだろう。第二の相違点は、多様なヘテロアームスターポリマーが容易に合成可能な点である。従来のポリ(アルキルメタクリレート)ヘテロアームスターポリマーは、化学構造の異なるポリマー鎖が結合したchemical asymmetryに限られており、その合成には、序論で述べたように目的のスターポリマーに対応する独特の方法を必要とする。一方、本方法ではchemical asymmetryだけでなく、分子量の異なるmolecular weight asymmetryも、同じプレポリマーから合成できる。これらの合成方法の違いは、用いるリビングアニオンポリマーの違いだけであり、方法論はレギュラースターポリマーの場合と変わらない。すなわちポリ(アルキルメタクリレート)のスターポリマー合成において、レギュラースターポリマーとヘテロ

アームスターポリマーの双方に適用可能な初めての系統的方法となる(Scheme 3-1-2)。



Scheme 3-1-2.

本章では $\text{PMMA}(\text{BnBr})_n$ ($n = 2, 4, 8, 16$) とリビングアニオンポリマーの反応により、PMMA セグメントを有する構造の明確なスターポリマーの合成を試みた。リビングポリマーとして、プレポリマーの PMMA セグメントとほぼ同じ分子量 ($M_n = 11000$) を有する MMA のリビングポリマー (PMMALi) を用いてレギュラースター PMMA を、高分子量 PMMALi ($M_n = 30000$) を用いて molecular weight asymmetry スター PMMA を合成した。リビングポリマーの分子量を大きくすることでカップリング反応速度が遅くなることが予想され、そうした場合でもカップリング反応を完結させる条件を見出すことが重要と考えた。さらに t BMA、スチレンおよびイソプレンのリビングアニオンポリマーを用いてヘテロアームスターポリマーの合成を試みた。 t BMA のリビングポリマーとの反応では、全セグメントがポリ(ポリアルキルメタクリレート) からなる新規のヘテロアームスターポリマーが得られる。スチレン、イソプレンのリビングポリマーは、そのままでは反応性が高すぎるため DPE でキャップして用いるが、なお極めて高い求核性を有するアニオン種であり、目的のカップリング反応が副反応無く進行するか興味を持たれる。得られたスターポリマーは SEC、 ^1H NMR、SLS 測定による解析を行った。レギ

ユラースターポリマーについては固有粘度の測定も行い、直鎖ポリマーの粘度との比 g' について検討した。

3-2. 実験

3-2-1. 試薬

本章で新たに用いた試薬について示す。2-2 に記載したものは省略した。

(a) 開始剤

- ジフェニルメチルカリウム (Diphenylmethyl potassium)

アルゴン気流下、室温で金属カリウム 2.89 g (73.9 mmol) とナフタレン 11.9 g (93.0 mmol) を脱水 THF 150 ml 中で反応させてカリウムナフタレン錯体を調整し、これにジフェニルメタン 12.7g (76.4 mmol) を加えて 30°C で 48 時間反応させて合成した。これを高真空下でアンプルに封じて使用した。正確な濃度は標準 *n*-オクタノール溶液を用い、室温での比色滴定によって求めた。

(b) モノマー

- イソプレン

市販品を 10% 水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液、水道水の順で洗浄し、無水硫酸マグネシウム(MgSO₄)で一晩乾燥した。MgSO₄ をろ別した後に CaH₂ でさらに一晩乾燥後、窒素下で蒸留した。次いで高真空下、0°C で 2 ~ 5 mol % の *n*-ブチルリチウムを加え、淡黄色に着色する事を確認した後に高真空を保ったまま 0°C で蒸留し、重合用ヘプタンで約 1.70 M に希釈して重合に使用した。

(b) プレポリマー

前章で合成した PMMA(BnBr)_{*n*} (*n* = 2, 4, 8, 16) を用いた。2-2-3 で述べた方法で精

製した後、特級ベンゼンに溶解させてガラス濾過器(G3)を用いて濾過し、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を繰り返すことで、徹底的に水分を除去した。最後に約50℃で加熱しながら真空脱気し、高真空下で THF で 2~5 w/v% に希釈してアンプルに封じた。

3-2-2. スターポリマーの合成

(a) レギュラースターPMMA および molecular weight asymmetry スターPMMA の合成

PMMA(BnBr)_n と MMA のリビングアニオンポリマーとのカップリング反応によって合成した。反応は原則として BnBr 基に対して約 2 倍過剰のリビングポリマーを用いた。具体例として 17 本鎖レギュラースターPMMA の合成法を示す。

s-BuLi 0.112 mmol (0.0403 M, ヘプタン溶液)と DPE 0.175 mmol (0.0461 M, THF 溶液)を-78℃で 30 分間反応させ、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウムを合成した。次いで LiCl 0.337 mmol (0.0937 M, THF 溶液)を加えて 5 分間放置した後、激しく攪拌しながら MMA 12.0 mmol (1.01M, THF 溶液)を加え、-78℃で 30 分間重合させた。その後、PMMA(BnBr)₁₆ 0.0742g (M_n , NMR = 17,900, 2.06 w/v%, BnBr 基: 0.0663 mmol)を-78℃で加え、-40℃で 6 時間反応させた後、メタノールを加えて反応を停止した。反応溶液を大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは THF / ヘキサンでの再沈殿操作を行った後、ハイフロスーパーセルを用いたろ過により残存する無機塩を取り除き、ベンゼン / ヘキサンによる分別沈殿操作により目的のスターポリマーを分離した。分別沈殿操作の詳細については後述する。分離したスターポリマーは THF / MeOH での再沈殿操作で精製した後、ベンゼン溶液から凍結乾燥し、目的の 17 本鎖レギュラースターPMMA 0.770 g (収率 92%)を得た。分離した過剰の PMMA ホモポリマー(腕セグメント)は、THF / ヘキサンを用いた再沈殿操作により精製し、最後にベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

他のスターポリマーも上記の方法と同様に合成した。なお、ポリマーと無機塩

の分離に、ハイフロスーパーセルではなく 2-2-1.(a)で述べた水メタノール混合溶媒を用いた場合、得られたポリマーは風乾後も水を含んでいたため、分別沈殿前にベンゼン溶液からの凍結乾燥が必要であった。また、molecular weight asymmetry スターポリマー合成では、カップリング生成物、過剰の腕セグメントポリマーとも分子量が大きかったため、純メタノールを用いた再沈殿操作によって無機塩も取り除くことが出来た。

以下に分別沈殿操作の手順について示す。

ポリマー約 1 g を 200mL ナス型フラスコに取り、ベンゼン 50 mL に溶解させる。ここに白濁が生じるまでゆっくりとヘキサンを加える(高分子量体の分子量にもよるが 40~60 mL)。しばらく攪拌しても白濁が消えない程度のヘキサンを加えた後、この白濁溶液を 0°C に冷却する。さらに 30 分程度攪拌したのち、そのまま 0°C で静置する。この操作により上澄みに低分子量ポリマーが、沈殿物に高分子量ポリマーが分離される。上澄みをデカントにより取り除いた後に、この操作を適宜繰り返す、目的のスターポリマーを分離した。なお、上澄みについても同様に行い、腕セグメントを分離した。

(b) ヘテロアームスターポリマーの合成

PMMA(BnBr)_n と、^tBMA、スチレンおよびイソプレンのリビングアニオンポリマーとの反応によって合成した。それぞれの合成法について以下に示す。

^tBMA のリビングポリマーは、約 3 倍当量の LiCl を加えた 1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、およびジフェニルメチルカリウムを開始剤として用い、

THF 中、 -78°C でそれぞれ4時間、1時間重合させて合成した。ここに $\text{PMMA}(\text{BnBr})_n$ を加え、THF 中、 -78°C で時間を変えて反応させた。リビングポリマーは BnBr 基に対して約2倍当量を用いた。1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後、THF / 水メタノール混合溶媒(メタノール/水 = 3/1~6/1 v/v)による再沈殿を行った。ポリマーを凍結乾燥した後、ベンゼン / ヘキサンを用いた分別沈殿により、過剰に用いた $\text{P}^{\text{t}}\text{BMA}$ ホモポリマーと目的のスターポリマーを分離した。分離したスターポリマーは THF / 水メタノール混合溶媒による再沈殿を行ったのち、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。分離した過剰の $\text{P}^{\text{t}}\text{BMA}$ ホモポリマー(腕セグメント)の精製も同様に行った。

スチレンのリビングポリマーは、 sBuLi を開始剤として用い、THF 中、 -78°C で20分間重合させて合成した。このリビングポリマーに約1.2倍当量の DPE を加えて30分間反応させ、活性末端を DPE で修飾して $\text{PMMA}(\text{BnBr})_n$ との反応に用いた。カップリング反応は THF 中、 -78°C で1時間行った。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後、THF / メタノールを用いた再沈殿を行った。ポリマーを風乾した後、シクロヘキサン / ヘキサンを用いた分別沈殿により、過剰に用いたスチレンホモポリマーと目的のスターポリマーを分離した。分離したスターポリマーは THF / メタノールによる再沈殿を行ったのち、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。分離した過剰のポリスチレンホモポリマー(腕セグメント)の精製も同様に行った。

イソプレンのリビングポリマーは、 sBuLi を開始剤として用い、ヘプタン中、 40°C で2時間重合させて合成した。重合溶液からヘプタンを減圧留去した後、 -78°C に冷却した THF を加えてポリイソプレニルリチウムの THF 溶液とした。こ

こに約 1.2 倍当量の DPE を加えて -78°C で 24 時間反応させて活性末端を DPE で修飾し、カップリング反応に用いた。カップリング反応は THF 中、-78°C で 1 時間行った。少量のメタノールを加えて反応を停止した後、溶媒を減圧留去した。残さにメタノールを加えて攪拌し、ポリマー内の低分子不純物および塩を溶かした。メタノールを適宜入れ替えて、この操作を繰り返しポリマーを精製した後、HPLC を用いた分取操作によって過剰のイソプレンホモポリマーとスターポリマーを分離した。分取操作後に得られたポリマーはスターポリマー、ホモポリマーとも BHT (2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol, THF に含まれる酸化防止剤) を大量に含むため、MeOH 中での攪拌により精製し、最後にベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

3-2-3. 測定機器

(a) SLS (Static Light Scattering)

Photal SLS-600R を用いて測定した。He-Ne レーザー($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)を光源とし、THF 中、 25°C で測定を行い、Berry プロットを用いて分子量を決定した。 dn/dc の測定には Photal DRM-1020 を用いた。

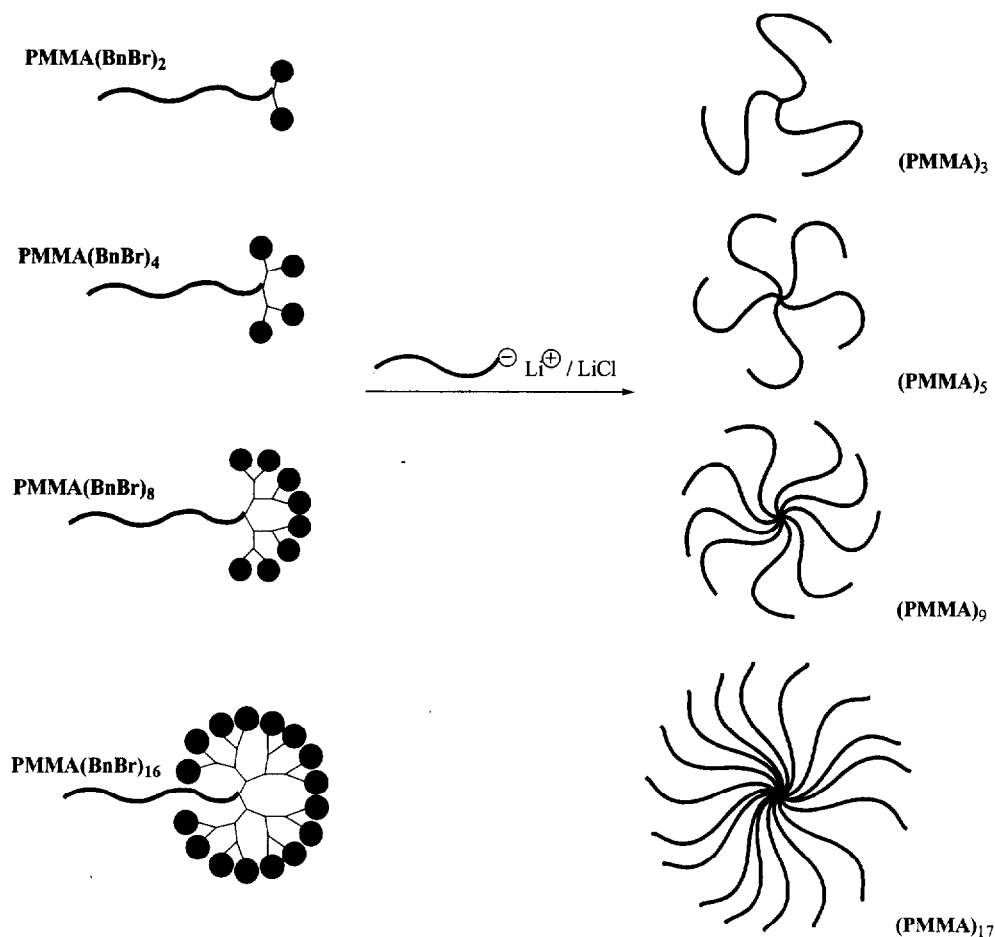
(d) 粘度測定

Uddelohde 粘度計を用い、THF 中、 25°C での固有粘度を測定した。

3-3. 結果と考察

3-3-1. PMMA レギュラースターポリマーの合成

PMMA(BnBr)_n と MMA のリビングアニオンポリマー(PMMA-Li)のカップリング反応において、PMMA-Li の分子量をプレポリマーの PMMA セグメントと同程度 ($M_n = 11000$) に設計することによりレギュラースターポリマーを合成した (Scheme 3-3-1)。



Scheme 3-3-1.

PMMA-Li は分子量分布を狭めるために LiCl を添加して合成した。予備的な実験で Andrews¹¹ や Hadjichristidis ら¹³ の系と同様に LiCl を添加せずに MMA を重合したところ、分子量分布の狭いポリマーが得られなかったためである。LiCl を添

加せずに分子量分布の狭いポリマーを得るには、モノマーを非常にゆっくりと加える必要があり、通常は MMA を蒸留しながら加える方法が採られる。これは非常に煩雑な操作となるのに対して、本実験のように開始剤と MMA を一度に混合してリビングポリマーを合成する方法は簡便であるが、LiCl の添加が必須と考えられる。LiCl は活性末端に配位して錯体を形成し活性末端を安定化、すなわち反応性を低下させることにより重合中の副反応を抑制する¹⁵が、この影響で本研究で利用するカップリング反応速度が遅くなると予想される。一方、MMA のリビングポリマー活性末端はそれほど安定ではなく、本研究室では LiCl を添加した場合においても -78°C、24 時間後には 20% が失活することを確認している¹⁶。カップリング反応を促進するために反応温度を上げれば、失活速度も速くなると考えられ、これらのバランスをとりつつカップリング反応が完結する条件を見出すことが、合成成功の大きな鍵となる。そこで、プレポリマーを PMMA(BnBr)₄ に固定し、いくつか条件を変えて AA'₄ 型レギュラースターポリマーの合成を試みた。

実際の反応は BnBr 基に対して約 2 倍過剰のリビングポリマーを用いて行った。結果を Table 3-3-1 に示す。-78°C で 40 時間反応させて得られたポリマー(AA'₄-1) の SEC カーブ(Figure 3-3-1)では、高分子量側にカップリングによって生成したポリマーのピーク、低分子量側に過剰に用いたリビングポリマーのピークが観察され、その他のピークは観察されなかった。どちらのピークも対称な単峰性の形状を有している。分別沈殿によりこれら 2 つのポリマーを分離し、解析を行ったところ、カップリングにより得られたポリマーの SEC カーブは対称性の良い、分布の狭い形状を保っていた。SEC より決定した分子量($M_{n, SEC}$)は、予想通り計算分子量($M_{n, calcd}$)より小さな値となった。これは、分岐ポリマーの流体力学的半径が

同じ分子量の直鎖ポリマーに比べて小さく制限されているため、 $M_{n, SEC}$ は実際の分子量よりも小さく見積もられるからである。そこで正確に検討するため、静的光散乱(SLS)測定により絶対分子量($M_{w, SLS}$)を測定した。その結果、得られたカップリング物の分子量は計算分子量($M_{w, calcd} = M_{n, calcd} \times M_w / M_n$)と極めて良く一致していた。以上より、PMMA(BnBr)₄ と PMMA-Li のカップリング反応は、LiCl を添加した場合でも -78℃で 40 時間以内に完結することが示された。Hadjichristidis らは LiCl を添加していない系において、反応完結までに -78℃で 48 時間を要したと報告している¹³。彼らが用いた PMMA-Li($M_n = 43100$)の活性末端の反応性は LiCl 添加系のそれより高いと考えられるが、比較的長い時間を要した原因として、カップリング反応は PMMA-Li の分子量の影響を大きく受けると推測される。この効果については次項、molecular asymmetry スターポリマーの合成で検討した。

次に反応時間を短くするため、反応温度を -40℃に上げて実験を行った。この実験に先立ち、-40℃での PMMA-Li 活性末端の安定性を確かめるためポスト重合を行ったところ、PMMA-Li の活性末端は THF 中、-40℃、6 時間で 30%が失活することが明かとなった。-78℃、24 時間後の失活率が 20%であることと比較して、やはり失活速度も速くなっており、こうした条件下でカップリング反応が完結するかどうか重要なポイントとなる。反応結果は Table 3-3-1 に合わせて示した。反応時間を -78℃の場合と同じ 40 時間とした AA'₄-2、短縮して 6 時間とした AA'₄-3 においてカップリング反応が定量的に進行し、目的の 5 本鎖レギュラースターポリマーの合成に成功した。さらに反応時間を 1 時間と短くした AA'₄-4 では、得られたポリマーの SEC カーブは単峰性であったが $M_{n, SEC}$ が明らかに小さく、 $M_{w, SLS}$

から求めた反応率は 62%となり反応が完結しないことが明かとなった。

これらの結果より、反応条件を -40°C 、6 時間に固定し、他の 3 本鎖(AA'₂)、9 本鎖(AA'₈)、17 本鎖(AA'₁₆)レギュラースターポリマーの合成を試みた。反応混合物の SEC カーブはいずれ場合も 2 峰性で、高分子量側に目的のスターポリマーと思われるピーク、低分子量側に過剰に用いたリビングポリマーのピークのみが観察された。例として AA'₁₆ の分別沈殿前後の SEC カーブを Figure 3-3-2 に示す。これらのポリマーを分別沈殿により分離し、解析を行った結果を Table 3-3-2 に示す。いずれのポリマーも $M_{n, \text{SEC}}$ は $M_{n, \text{calcd}}$ よりも小さく、分岐構造を有していることが示唆された。一方、 $M_{w, \text{SLS}}$ は $M_{w, \text{calcd}}$ と良く一致し、16 本の導入を試みた AA'₁₆ においても、反応は 6 時間以内に完結することが明かとなった。このように比較的多数の PMMA 鎖を導入を行った報告は現在まで全く無く、当初は立体障害やカップリング反応完結前に活性末端が失活することなどを心配していたが、問題なく反応が進行することが明かとなった。

こうして得られた 3、5、9、17 本鎖の構造をさらに検証するために、固有粘度 $[\eta]_{\text{star}}$ の測定を行い、同一分子量の直鎖ポリマーの固有粘度 $[\eta]_{\text{linear}}$ との比、 g' 値 ($g' = [\eta]_{\text{star}} / [\eta]_{\text{linear}}$) を求めた。 g' 値はスターポリマーの腕数と密接な関係を持ち、理論式およびモデルポリマーを用いた半経験式が算出されている。 g' 値はポリマーの種類によらず腕数のみに依存するため、スターポリマーの腕数を評価するのに非常に有効である。ここで得られたスターポリマーは、厳密には全ての腕セグメントが同一の分子量を有するレギュラー型ではないが、プレポリマー中の PMMA セグメントの分子量と PMMA-Li の分子量を約 11000 に揃えていることからレギュラースターと見なすことが出来ると考えた。スターポリマーの THF 中、

25°Cでの固有粘度を測定し、直鎖ポリマーの固有粘度は Mark-Houwink-Sakurada の式 eq (1)、理論 g' 値は Douglas、Roovers および Freed らによって提唱されている式 eq(2)を使用した。

$$[\eta] = KM_w^\alpha \quad (K = 7.5 \times 10^{-3}, \alpha = 0.72) \quad \text{eq(1)}^{17}$$

$$g' = \{[(3f-2)/f^2]^{0.58} [0.724 - 0.015(f-1)]\} / 0.724 \quad \text{eq(2)}^{18}$$

を用いた。Table 3-3-3 に示すように、実測 g' 値は理論値に近いが、やや異なる場合も観察された。PMMA のレギュラースターポリマーにおいて、実測 g' 値が理論値と合わないことは過去に Hadjichristidis らによっても報告されている¹⁴。彼らは理論式が実際のスターポリマーコア付近の立体障害を考慮していないためと説明している。彼らが用いた理論式と今回我々が用いた式(eq(2))は異なり、また彼らが用いた $[\eta]_{\text{linear}}$ 式も不明であるため単純に比較することは出来ないが、我々はこの違いは eq(1)の定数、 K および α にあると考えた。eq(1)の定数は、ラジカル重合によって合成された極めて分子量の大きな試料を基に決定されているため、その立体構造が本研究で用いたリビングアニオン重合法によって合成された試料とは大きく異なるため、本研究には適さない。そこで新たに同条件でリビングアニオン重合法を用いて直鎖 PMMA を合成し、それらを基に新たな定数 eq (3)を決定した。

$$[\eta] = KM_w^\alpha \quad (K = 1.11 \times 10^{-2}, \alpha = 0.695) \quad \text{eq(3)}$$

ここで合成した直鎖 PMMA は、スターポリマー中に導入された PMMA セグメントと同じ構造を有しており、アニオンリビング重合法により合成した試料に適していると考えられる。この eq(3)を用いて g' 値を再度計算した結果、理論値により近い値となり、その構造が支持された。それでも腕数が多くなるにつれて差が

大きくなる理由は、コア付近の構造が dendritic 状になっており、単純なモデルスターと異なっているためと考えられる。

以上の結果より、鎖末端に 2、4、8 および 16 個の BnBr 基を有する鎖末端官能基化 PMMA と PMMA-Li とのカップリング反応が THF 中、 -40°C で 6 時間以内に完結し、構造の明確な 3、5、9 および 17 本鎖レギュラースター PMMA が得られることが明らかとなった。本研究室では既に BnBr 基とポリスチレンやジエン類のリビングアニオンポリマーが定量的に反応し、スターポリマー合成に利用できることを報告している^{19,20}。PMMALi の活性末端であるエノレートアニオンは、その求核性がスチレンやジエン類から生成するカルバニオンと比較して非常に低いことに加えて、失活しやすい大きな欠点を有している。PMMA-Li が -40°C 、6 時間で 30% が失活することは既に述べたが、ポリスチリルリチウム(PS-Li)やイソプロペにるリチウム(PI-Li)は、この条件下でも 1 週間以上安定である。この違いはカップリング反応の条件を大きく制限する。本項の初めでも述べたように、カップリング速度と失活速度のバランスを見極めた反応条件設定が、合成成功のための重要な鍵となる。その点において、本項で適用した条件は 17 本鎖スターポリマーの合成に成功したことが示すように、非常に優れていると言える。今後は、本方法をより一般的なものとするためにも、さらに多数の腕が導入可能かどうかについての検討に興味を持たれる。

Table 3-3-1. Synthesis of 5-arm star-branched PMMAs^a

Polymer	Temp. (°C)	Time (hr)	Living Polymer		$M_n \times 10^{-3}$		SEC		Star Polymer		$M_w \times 10^{-3}$		M_w/M_n		no. of arms		
			SEC	$M_n \times 10^{-3}$	SEC	SEC	calcd	51.1	51.7	calcd	51.1	51.7	calcd	51.7	1.02	calcd	5.0 ₇
AA'4-1	-78	40	9.20	50.1	41.8	51.1	51.7	1.02	51.1	51.7	1.02	5	5.0 ₇				
AA'4-2	-40	40	10.1	53.7	43.1	55.3	56.2	1.03	55.3	56.2	1.03	5	5.0 ₈				
AA'4-3	-40	6	11.3	58.5	45.3	59.6	61.5	1.02	59.6	61.5	1.02	5	5.1 ₆				
AA'4-4	-40	1	10.6	55.7	37.9	57.9	41.3	1.04	57.9	41.3	1.04	5	3.4 ₈				

^a Linking reactions were carried out in THF. PMMA(BnBr)₄ ($M_n = 13600$) was used in all cases.

Table 3-3-2. Synthesis of 3-, 5-, 9-, and 17-arm star-branched PMMAs^a

Polymer	Living Polymer	Star Polymer							
	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$		dn/dc	M_w/M_n	no. of arms	
	SEC	calcd	SEC	calcd	SLS			calcd	SLS
AA' ₂	13.9	39.1	38.0	39.9	40.5	0.0837	1.02	3	3.0 ₄
AA' ₄	11.3	58.5	45.3	59.6	61.5	0.0877	1.02	5	5.1 ₆
AA' ₈	10.4	96.7	58.6	99.6	105	0.0876	1.02	9	9.4 ₅
AA' ₁₆	11.5	200	91.7	208	205	0.0880	1.04	17	16.7

^a Linking reactions were carried out in THF at -40°C for 6hr. Yields of polymers were quantitative in all cases. The M_n values of PMMA segments in PMMA(BnBr)_n were 12600 g/mol in all cases.

Table 3-3-3. Intrinsic Viscosities and g' values for star-branched PMMAs

no. of arms	$M_w \times 10^{-3}$ ^a	$[\eta]$ (mL / g)			g'		
		$[\eta]_{\text{star}}$ ^b	$[\eta]_{\text{linear}}$		calcd ^e	obsd	
			eq(1) ^c	eq(3) ^d		eq(1) ^c	eq(3) ^e
3	40.5	14.8	15.6	17.8	0.83	0.95	0.83
5	61.5	15.9	21.0	23.7	0.63	0.76	0.67
9	105	16.2	30.9	34.4	0.42	0.52	0.47
17	205	16.9	50.1	54.8	0.24	0.34	0.31

^a Determined by SLS.

^b Measured in THF at 25°C .

^c Calculated from $[\eta]_{\text{linear}} = 7.5 \times 10^{-3} \times M_w^{0.72}$.

^d Calculated from $[\eta]_{\text{linear}} = 1.11 \times 10^{-2} \times M_w^{0.695}$.

^e Calculated from $g' = [(3f - 2) / f^2]^{0.58} [0.724 - 0.015(f - 1)] / 0.724$

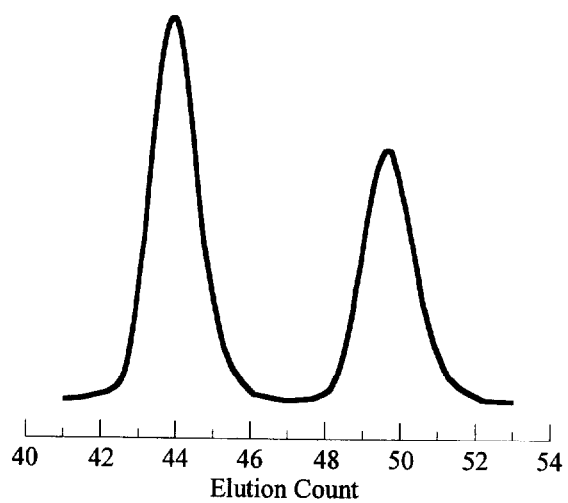


Figure 3-3-1. SEC profile of crude reaction mixture.

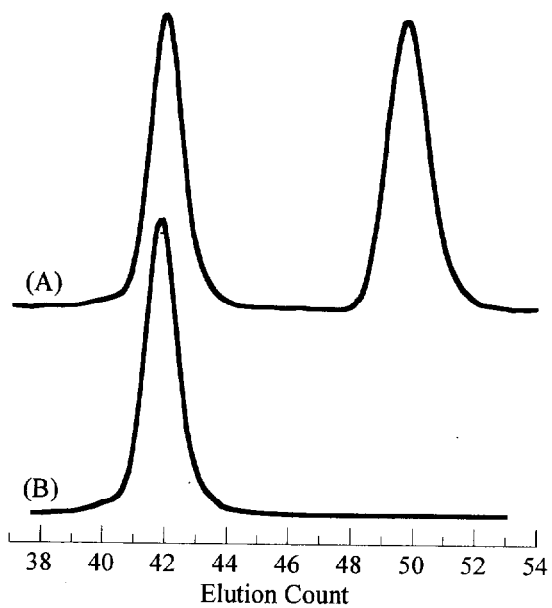


Figure 3-3-2. SEC profiles of crude reaction mixture (A) and the 17-arm star-branched PMMA isolated by fractional precipitation (B).

3-3-2. PMMA molecular asymmetry スターポリマーの合成

前項で触れたように、カップリング反応は PMMA-Li の分子量の影響を大きく受けると考えられる。本項ではプレポリマーを PMMA(BnBr)₈ に固定し、PMMA-Li の分子量を 30000 と大きく設定することにより AA'₈ 型 molecular asymmetry スターポリマーの合成を試みた。反応を -40°C で行った結果を Table 3-3-4 に示す。

レギュラースターポリマーの合成と同様に、BnBr 基に対して約 2 倍過剰の PMMA-Li を用い、6 時間反応させて得られた反応混合物の SEC 測定では、単峰性で分布の狭い 2 つのピークが観察された。これらのポリマーを分別沈殿によって分離した。解析を行った結果、低分子量側ポリマーの分子量は過剰に用いたリビングポリマーの計算分子量に一致したが、高分子量側のポリマーの SEC 測定では $M_{n, \text{calcd}} = 266000$ に対して $M_{n, \text{SEC}} = 125000$ と予想外に小さな値となった。詳細に検討するために SLS 測定により絶対分子量を測定した結果、 $M_{w, \text{calcd}} = 278000$ に対して $M_{w, \text{SLS}} = 179000$ とやはり小さく、ここから求めた反応率は 62.7%であった。同条件下で $M_n = 11000$ のリビングポリマーが 16 個の BnBr 基と完全に反応したとことと比較して、リビングポリマーの分子量を上げることによって、予想外に、おそらく立体障害によりカップリング反応が影響を受けることが明かとなった。反応時間を 24 時間に延ばすと反応率は 79.3%に上昇したが、定量的な導入には至らなかった。

そこで、用いるリビングポリマー量を 2 倍から 4 倍とし、反応時間も 48 時間とさらに延長した。その結果、得られたポリマーの $M_{w, \text{SLS}}$ が $M_{w, \text{calcd}}$ と一致し、 $M_n = 30000$ の PMMA-Li の導入が完結し、目的の AA'₈ 型 molecular weight asymmetry スターポリマーが得られたことが明かとなった。分子量を大きくした

ことにより、このように反応条件の変更を余儀なくされた理由は、PMMA-Li の失活しやすさにある。PMMA-Li の本質的な求核性は $M_n = 11000$ と 30000 とで大きな差は無いと考えられる。一方、ポリマー鎖が長くなることで PMMA-Li の運動性の低下、あるいは立体障害が増加し、見かけの反応性が低下する。これに対し、失活反応は Figure 3-3-3 に示すように活性末端での分子内 6 員環形成反応であるため、分子量にかかわらず一定の速度で進行し、結果としてカップリング反応前に失活するポリマーが増加する。今回はこの失活で失われるリビングポリマーを補うため 4 倍過剰の PMMA-Li を用いたが、収率の観点からは残念ながら最良の選択とは言えない。失活反応が高温で加速されることを考えると、むしろ低温、長時間での反応も検討の余地があろう。また、Müller らは失活反応速度が溶媒によって変化し、ジメトキシエタン > THF > テトラヒドロピランの順に遅くなることを報告している²¹。このジメトキシエタンを“添加剤”として用いるアプローチも検討する価値があると思われる。

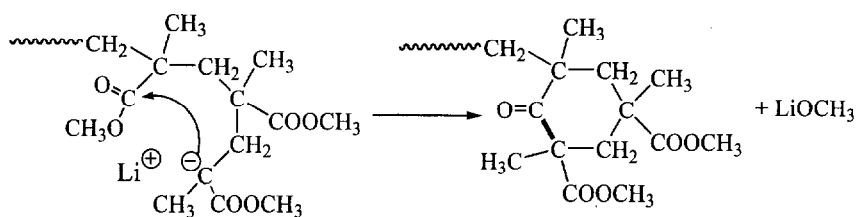


Figure 3-3-3.

Table.3-3-4. Synthesis of AA'₈ asymmetric star-branched PMMA_s^a

Time	Living	Star-branched polymer					C.E. ^b (%)
	Polymer	$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$		M_w/M_n	
	$M_n \times 10^{-3}$ SEC	calcd	SEC	calcd	SLS		
6	31.4	266	125	278	179	1.04	62.7
24	31.4	266	137	272	218	1.02	79.3
48	30.0	254	135	259	255	1.02	98.2

^a Linking reactions were carried out in THF at -40°C. Segment A: PMMA(BnBr)₈ ($M_n = 15000$)^b Coupling efficiency based on $M_{w, SLS}$

3-3-3. PMMA セグメントを有するヘテロアームスターポリマーの合成

本項では PMMA(BnBr)_n ($n = 2, 4, 8$) と ^tBMA、スチレンおよびイソプレンのリビングアニオンポリマーの反応によるヘテロアームスターポリマーの合成を試みた。結果を Table 3-3-5 に示す。

1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウムを開始剤とし、約 3 倍当量の LiCl を添加して合成した ^tBMA のリビングポリマー ($M_n = 5300$, BnBr 基に対して約 2 倍当量) と PMMA(BnBr)₂ ($M_n = 5200$) を THF 中、-40°C で反応させた。48 時間後に反応を停止して SEC 測定を行った結果、カップリング反応生成物のうち、目的の AB₂ 型スターポリマーは 33% しかなく、67% は AB ジブロック共重合体であることが明らかとなった。従って P^tBMA-Li と BnBr 基の反応は、PMMA-Li の場合に比較して非常に遅いことがわかった。この反応を完結させるため Hadjichristidis らは、反応温度を -20°C に上げ、反応時間も 3 週間に延長している¹³ が、メタクリレート活性末端の安定性や実際の実験を考えると、この対策には問題も多い。これに対し、我々はジフェニルメチルカリウムから開始した ^tBMA のリビングポリマー (P^tBMA-K) の活性末端が極めて安定で、かつ高い反応性を有することから、カップリング反応に P^tBMA-K を用いることを考えた。実際、我々は鎖末端 BnBr 基化ポリスチレンと P^tBMA-K の反応により、ポリスチレン、P^tBMA、ポリ(α-メチルスチレン) からなる AB₂、AB₃、A₂B₄、AB₄C 型ヘテロアームスターポリマーの合成に成功している²²。これらのカップリング反応は THF 中、-40°C で 1 時間行ったが、その後の検証で -78°C においても 5 時間以内にカップリング反応が完結することを確認している。そこで本研究では P^tBMA-K (BnBr 基に対して約 1.7 倍過剰) と PMMA(BnBr)₂、PMMA(BnBr)₄ の反応を THF 中、-78°C で行い、反応時間

は 1 時間とさらに短縮して、 AB_2 、 AB_4 型ヘテロアームスターポリマーの合成を試みた。得られたポリマーの SEC 測定では、カップリング反応によって生成した高分子量体と、過剰に用いたリビングポリマーのみが観察された。どちらのピークも対称で分布の狭い形状を有しており、ベンゼン / ヘキサンによる分別沈殿後もその形状に変化はなかった。例として AB_4 型ポリマー合成の SEC カーブを Figure 3-3-4 に示す。 $^1\text{H NMR}$ 測定により求めた分子量、および SLS 測定により求めた絶対分子量とも、それぞれの計算値と良く一致し、目的の AB_2 、 AB_4 型ヘテロアームスターポリマーが得られたことが明かとなった。これらのポリマーは、2 成分のポリ(アルキルメタクリレート)セグメントからなるヘテロアームスターポリマーとして、全く新規のポリマーである。また、 $P^t\text{BMA}$ セグメントは PMMA セグメント存在下でも選択的に加水分解されポリ(メタクリル酸)へ変換でき、水溶性、イオン性セグメントとなる。 $P^t\text{BMA}$ セグメントはこうした機能性セグメントの前駆体として極めて価値が高いと言えるだろう。

ここで、 $P^t\text{BMA-K}$ の反応性について考えてみたい。一般に非常に反応性が低いと考えられているエノレートアニオンを用いたにもかかわらず、 -78°C という低温で、しかも 1 時間と短時間で反応が完結したことは驚くべきである。この結果より $P^t\text{BMA-Li}$ 、 $P^t\text{BMA-K}$ の求核性の強さを比較すると、 $P^t\text{BMA-Li} \ll P^t\text{BMA-K}$ と言える。また、Nguyen¹²、Hadjichristidis ら¹³ の結果からは $P^t\text{BMA-Li} \ll P^t\text{BMA-Na}$ の関係が導かれる。実際には Li 系では LiCl を添加しているためにさらに反応性が低下していると考えられ、単純な比較は出来ないが、同様の関係が Müller ら²³ によって重合速度定数にも見出されている。対カチオンによるこのような反応性の違いは、リビングポリスチレンにおいて $\text{PS-Li} > \text{PS-K}$, PS-Na であることと逆の

関係にある。これについて Quirk²⁴ は次のように説明している。リビングアニオンポリスチレンの活性末端カルバニオンは、芳香環上に広く非局在化しているため、対カチオンとの相互作用が弱い。そのため溶媒和イオン対になりやすく、対カチオンのイオン半径が小さい方が反応性は高く(重合速度は速く)なる。一方、エノレートアニオンでは、負電荷は主に酸素原子上に局在するため、対カチオンと強く相互作用する。そのため、接触イオン対の存在比が高く、対カチオンが大きい方が反応性が高くなる。メタクリレート類のリビングアニオンポリマーの活性末端について、本研究のようなカップリング反応に主眼を置いた議論はあまりなされてこなかったが、これまでの動力的議論で蓄積された知見は、カップリング反応についても有効と考えられる。また、こうした対カチオンによる反応性の差を考えると、P^tBMA セグメントの導入に P^tBMA-Li ではなく P^tBMA-K を用いた本研究での選択は、非常に有効であったと言えるだろう。

次に、スチレンおよびイソプレンのリビングポリマー($M_n \approx 10000$)との反応による AB₄ 型ヘテロアームスターポリマーの合成について述べる。PS-Li 活性末端の反応性は極めて高く、PMMA の側鎖エステルと直接反応することが報告されており^{25,26}、PI-Li も同等の反応性を有すると考えられる。そのため本研究では、これらのリビングポリマーの活性末端を DPE でキャップして使用した。これにより活性末端は前章の繰り返し反応で用いた DPE-Si₂ のアニオンと同じ構造となり、副反応無く BnBr 基と定量的に反応することが期待される。反応は BnBr 基に対して 1.5 倍過剰のリビングポリマーを用い、THF 中、-78℃で 1 時間行った。末端を DPE で修飾したリビングポリスチレン(PS-D-Li)、およびリビングポリイソプレン(PI-D-Li)は THF 中で濃赤色を示すが、この色はカップリング反応開始から 1 時間

後に MeOH で反応を停止するまで保たれていた。得られたポリマーの解析結果を **Table 3-3-5** に示す。反応混合物の SEC 測定では、これまでと同様にカップリング生成物と過剰に用いたリビングポリマーの2つのピークのみが観察され、心配された側鎖エステル基への求核攻撃による高分子量体の生成は見られなかった。例として PS-D-Li を用いた場合の分別沈殿前後の SEC カーブを **Figure 3-3-5** に示す。目的のスターポリマーと考えられる高分子量体と過剰のリビングポリマーは、ポリスチレンの場合はシクロヘキサン/ヘキサンを用いた分別沈殿、ポリイソプレンの場合は HPLC を用いた分取操作により分離した。どちらのポリマーも $^1\text{H NMR}$ 測定より求めた組成比、および SLS 測定より求めた絶対分子量が AB_4 型ヘテロアームスターポリマーの計算値と誤差範囲内で一致した。すなわち、これらのリビングポリマーは側鎖エステル基へは攻撃せず、**BnBr** 基と定量的に反応したことが再び示された。本研究室ではポリスチレン鎖末端に導入した **BnBr** 基が、スチレンおよびイソプレンのリビングアニオンポリマーと定量的に反応し、スターポリマーを与えることを既に報告している^{19,20}。今回、プレポリマー主鎖が PMMA の場合も側鎖エステル基に影響なく、目的のカップリング反応だけが定量的に進行することが明かとなり、本方法の適用性の広さが改めて示されたと言えるだろう。

続いて $M_n \approx 30000$ の PS-Li を用いて、 AB_8 型ヘテロアームスターポリマーの合成を試みた。3-3-2 で、PMMA-Li を用いたカップリング反応が、分子量により大きく影響を受けることを明かにした。もし PS-Li も同様に影響を受ける場合、その対策は PMMA-Li の場合よりも困難であると予想される。単純に反応時間を延ばす、あるいは反応温度を上げるといった条件で反応させた場合には、側鎖エス

テル基への攻撃が併発するおそれがあるためである。2-3-4 で、PMMA ホモポリマーと PS-D-Li との共存実験の結果、THF 中、 -78°C 、1 時間ではエステル基への求核攻撃は起きなかったことを述べたが、反応時間を 24 時間に延長した場合には、求核攻撃により生成したと考えられる 3~4%のカップリング物の生成が確認された。その生成量から、エステル基攻撃の速度は速くはないようであるが、長時間、高温下で反応を行った場合にはエステル基への攻撃が無視できない危険性があることを示している。このような制限された条件下で、高分子量リビングポリマー導入の可能性を確認することは、末端官能基化 BnBr 基化 PMMA を分岐ポリマーのビルディングブロックとして使用する上で、重要な知見になると考えられる。

実際の反応には、BnBr 基に対して約 2 倍当量のポリスチリルリチウム($M_n = 28500$)を用い、活性末端を DPE で修飾した後、PMMA(BnBr)₈ と THF 中、 -78°C で 12 時間反応させた。12 時間後も系は DPE アニオンの濃赤色を保っており、MeOH で反応を停止するまで消えなかった。得られたポリマーの解析結果は Table 3-3-5 に示した。得られたポリマーの SEC 測定では、カップリング生成物のピークと過剰に用いたポリスチレンのピークに加え、リビングポリスチレンの 2 量化物のピークが観察された。この 2 量化物は、リビングポリスチレンを長時間放置した場合に観察されるものであり、エステル基との反応による生成物ではない。エステル基攻撃によって生成する高分子量体のピークは観察されなかった。分別沈殿により高分子量体を分離、解析した結果、¹H NMR 測定および SLS 測定の双方とも、実測値は計算値と良く一致し、目的の AB₈ 型ヘテロアームスターポリマーが得られたことが明かとなった。PS-D-Li のカップリング反応は、分子量を上げた場合

でも PMMA-Li ほどには影響を受けないようである。これは、PS-D-Li の活性末端が PMMA-Li とは対照的に安定であり、かつ高い求核性を有していることによる。本研究室では、ポリ(3-ブロモメチルスチレン)(DP=33)と PS-D-Li の反応において、 $M_n = 68800$ と分子量の大きなリビングポリマーでも -40°C 、168 時間で定量的に反応することを見出しており²⁷、導入するリビングポリマーの分子量による障害は、PS-D-Li の場合はあまり大きくないようである。すでに述べた理由から既報の反応条件を本研究に適用することは難しいため、単純に比較することは出来ないが、PMMA(BnBr)_n との反応においても、より高分子量の PS-D-Li の導入が出来る可能性は高いと考えられる。なお、本項で得られた (PMMA)(PS)₄、(PMMA)(PS)₈ および (PMMA)(PI)₄ は、互いに非相溶なセグメントからなるヘテロアームスターポリマーであるため、マイクロ相分離、ミセル形成などにおいて興味深い挙動を示すと考えられ、そうした挙動の詳細な解析にも、本研究で得られた構造の明確な試料は役立つと期待される。

Table 3-3-5. Synthesis of asymmetric star-branched polymers^a

Polymer	Living polymer ^b		Star-branched polymer					M_w/M_n	
	$M_n \times 10^{-3}$		$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$		dn/dc		
	SEC	calcd	SEC	calcd	¹ H NMR	SLS			
AB ₂	PtBMA	9.66	31.7	26.7	32.3	32.3	33.3	0.0844	1.02
AB ₄	PtBMA	11.3	58.5	37.2	59.6	59.6	62.7	0.0786	1.03
AB ₄	PI	10.6	55.7	59.8	56.2	56.2	56.1	0.104	1.02
AB ₄	PS	10.5	55.3	45.1	55.8	55.8	58.5	0.162	1.02
AB ₄	PS	28.5	243	147	248	248	258	0.177	1.03

^a Linking reactions were carried out in THF at -78°C for 1 hr. Yields of polymers were quantitative in all cases. Segment A: PMMA (Mn of PMMA were 12600 g/mol in all cases).

^b PtBMA: poly(tert-butyl methacrylate). PI: polyisoprene. PS: polystyrene.

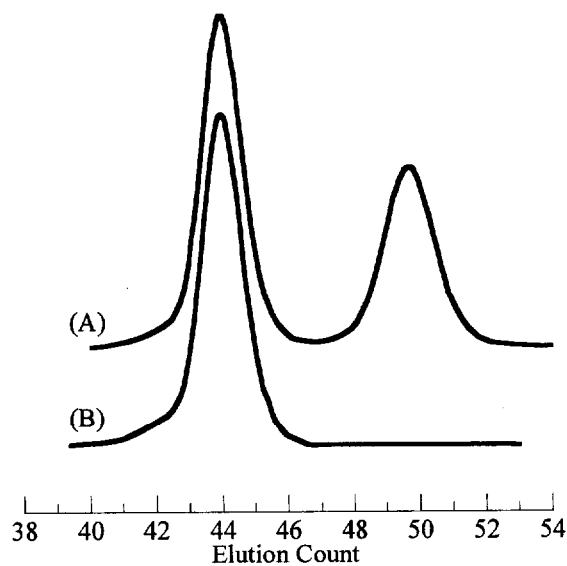


Figure 3-3-4. SEC profiles of crude reaction mixture (A) and the AB₄ asymmetric star-branched polymer isolated by fractional precipitation (B). Segment A is PMMA, and B is P^tBMA.

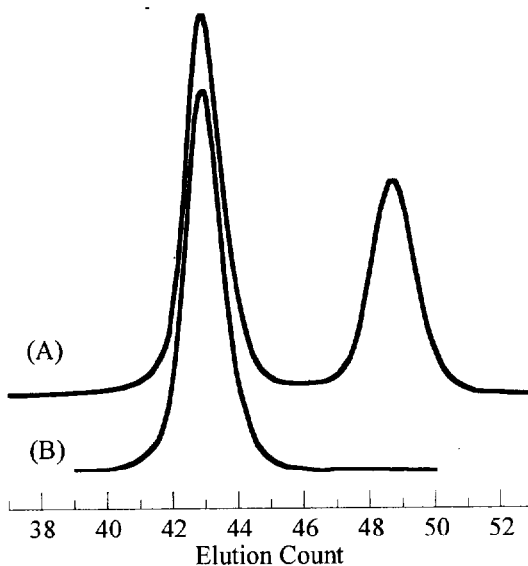


Figure 3-3-5. SEC profiles of crude reaction mixture (A) and the AB₄ asymmetric star-branched polymer isolated by fractional precipitation (B). Segment A is PMMA, and B is polystyrene.

3-4. まとめ

本章では $\text{PMMA}(\text{BnBr})_n$ をプレポリマーとして用い、種々のアニオンリビングポリマーとのカップリング反応により、PMMA セグメントを有する構造の明確なスターポリマーの合成を試みた。レギュラースターポリマー合成を目的とした PMMA-Li ($M_n \approx 11000$) との反応では、その活性末端の求核性の低さおよび不安定さにもかかわらず、反応条件を検討することで 6 時間と短時間で 16 本までの導入に成功し、3、5、9 および 17 本鎖レギュラースターPMMA が定量的に得られた。リビングアニオン重合法による、5 本鎖以上の腕数の制御され、厳密に構造の規制されたレギュラースターPMMA として初の報告である。この合成で利用した PMMA-Li と BnBr 基の反応効率、当初の我々の予想を超えており、今後、さらに多数の腕の導入に興味を持たれる。一方、PMMA-Li の分子量を $M_n \approx 30000$ と大きくした場合は、レギュラースターポリマー合成と同じ条件では反応が完結しない困難も明らかになった。反応条件の再検討により定量的な導入に成功したが、より高分子量のセグメントの導入に向け、さらに適した条件を探索する必要があると思われる。

また、リビングポリマーを $\text{P}^t\text{BMA-K}$ 、 PS-D-Li 、 PI-D-Li と変えることで、それぞれ P^tBMA セグメント、ポリスチレンセグメント、ポリイソブレンセグメントを有するヘテロアームスターポリマーの合成に成功した。ヘテロアームスターポリマーの合成では、それぞれのリビングポリマー活性末端が高い反応性を有していることより、レギュラースターポリマー合成時よりもさらに短い 1 時間以内にカップリング反応が完結することを見出した。現在主流となっている SiCl 法が、反応完結までに比較的長い時間を要することと比較して大きな利点と言えよう。

また、SiCl 法との比較においては、序論で述べた通り、MMA や ^tBMA のリビングアニオンポリマーとの反応が可能なのが最大の利点である。レギュラースターポリマーはもとより、これまで独特の方法を採らなければ合成できなかったポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するヘテロアームスターポリマーが、反応させるリビングポリマーを変えるだけで、レギュラースターポリマーと同じ方法で簡便に合成できることは、鎖末端 BnBr 基化 PMMA の利用によって生まれた最大の利点である。本章で合成したヘテロアームスターポリマーは (PMMA)(^tBMA)₄、(PMMA)(PS)₄、(PMMA)(PS)₈ および (PMMA)(PI)₄ の 4 種類であるが、2-ビニルピリジンやエチレンオキシドのリビングアニオンポリマーも BnBr 基と定量的に反応することが分かっている^{28,29}。これらのセグメントの導入によりさらに多彩な分子設計が可能となる。^tBMA セグメントが加水分解によってポリ(メタクリル酸)へ変換できることは既に触れたが、ポリ(4-ビニルピリジン)セグメントは 4 級塩化によりカチオン性セグメントとなり、ポリエチレンオキシドは水溶性と極めて特徴的な性質を有している。こうした性質を活かした“機能性スターポリマー”の合成には大きな期待が寄せられる。また、本章ではプレポリマー主鎖を PMMA に限って実験を行ったが、前章で合成した BnBr 基を有する PEMA、^tPPMA および PMMA-*block*-PS も、もちろん使用できる。先に述べた使用可能なリビングポリマーの種類と合わせて、これらの組み合わせによって合成できるヘテロアームスターポリマーの種類は極めて多彩である。特に PMMA-*block*-PS を用いた場合には 3 成分系ヘテロアームスターポリマーの合成が可能となり、そのマイクロ相分離挙動には大きな興味を持たれる。3 成分系ヘテロアームスターポリマーは合成自体が困難であるため、マイクロ相分離構造について

の報告例も限られているが、中でも Hadjichristidis ら^{30,31} が報告した PMMA セグメントを有するヘテロアームスターポリマーのマイクロ相分離挙動には興味を持たれる。彼らはポリスチレン、ポリイソプレン、PMMA からなるヘテロアームスターポリマーのマイクロ相分離形態として **Figure 3-4-1** に示す2つの構造を報告している。現在の所、これらの他に PMMA セグメントを有するヘテロアームスターポリマーのマイクロ相分離構造についての報告はないが、ポリスチレン、ポリブタジエン、PMMA からなるトリブロック共重合体で見出された様々な構造³²⁻³⁴ を考えると、今後の展開には大きな期待が寄せられ、また、そうした試料の合成にあたり、その組成(ポリマーの種類、腕数や鎖長)を制御できる方法として、本研究で開発した方法が大いに役立つと期待される。

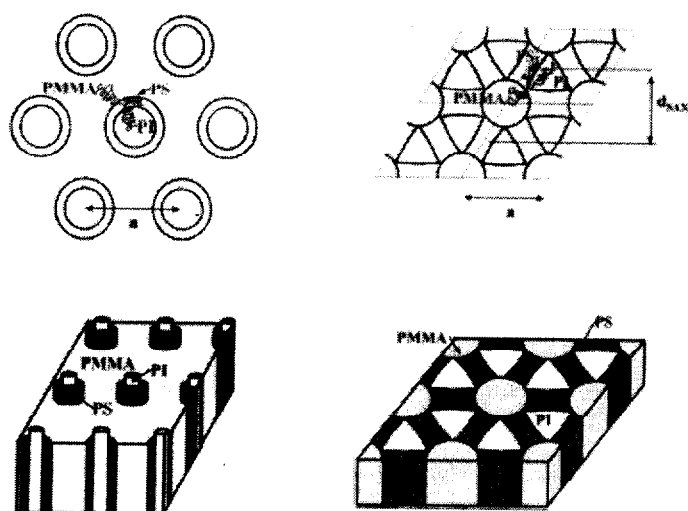


Figure 3-4-1. Schematic representation of the microdomain morphology of asymmetric star-branched polymers having PMMA segment.

References

- (1) Ueda, J.; Matsuyama, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; *Macromolecules*, **1998**, *31*, 557
- (2) Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Pyun, J.; Kickelbick, G.; Diamanti, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6526-6535.
- (3) Heise, A.; Hedrick, J. L.; Trollsås, M.; Miller, R. D.; Franck, C. W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 231-234.
- (4) Heise, A.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8647-8648.
- (5) Heise, A.; Nguyen, C.; Malek, R.; Hedrick, J. L.; Franck, C. W.; Miller, R. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2346-2354.
- (6) Ueda, J.; Kamigaito, M.; Satamoto, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6762-6768.
- (7) Heise, A.; Diamanti, S.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3798-3801.
- (8) Francis, R.; Lepoittevin, B.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9001-9008.
- (9) Zhu, Z.; Rider, J.; Yang, C. Y.; Gilmartin, M. E.; Wnek, G. E. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7330-7333.
- (10) Tsitsilianis, C.; Lutz, P.; Graff, S.; Lamps, J.-L.; Rempp, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5897-5902
- (11) Andrews, G. D.; Melby, L. R. *Polym. Sci. Technol.* **1984**, *25*, 357-380.

- (12) Nguyen, T.; Kausch, H.-H. *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1985**, *6*, 391-396.
- (13) Pitsikalis, M.; Sioula, S.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Cook, D. C.; Li, J.; Mays, J. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4337-4350.
- (14) Efstratiadis, V.; Tselikas, G.; Hadjichristidis, N.; Li, J.; Yunan, W.; Mays, J. W. *Polym. Int.* **1994**, *33*, 171-179.
- (15) Wang, J. S.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 6776-6781.
- (16) Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3213-3224.
- (17) Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *Polym. Lett.* **1967**, *5*, 753-759.
- (18) Douglas, J. F.; Roovers, J.; Freed, K. F. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4168-4180.
- (19) Hirao, A.; Hayashi, M.; Haraguchi, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1171-1184.
- (20) Hirao, A.; Hayashi, M.; Tokuda, Y.; Haraguchi, N.; Higashihara, T.; Ryu, S. W. *Polym. J.* **2002**, *34*, 633-658.
- (21) Müller, A. H. E. in *Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms, and Synthesis*; McGrath, J. E. Ed., ACS Symposium Series 166, American Chemical Society, Washington, D.C., 1981, pp 441-461
- (22) Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A. *Polymer* **2002**, *43*, 7125-7131.
- (23) Müller, A. H. E. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, *32*, 87-104.
- (24) L. H. Hsieh; Quirk, R. P. In *Anionic Polymerization*; Marcel Dekker: New York, Basel, 1996, pp 641-684.
- (25) Gallot, Y.; Rempp, P.; Parrod, J. *Polym. Lett.* **1963**, *1*, 329

- (26) Gallot, Y.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. J. *Polym. Sci.* 1968, C22, 527
- (27) Ryu, S. W.; Hirao, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1727-1736.
- (28) Hirao, A.; Haraguchi, N. *Macromolecules* **2002**, 35, 7224-7231.
- (29) 原口 直樹 平成 14 年度 学位論文 (東京工業大学)
- (30) Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. *Macromolecules* **1998**, 31, 5272-5277.
- (31) Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. *Macromolecules* **1998**, 31, 8429-8432.
- (32) Krappe, U.; Stadler, R.; Voigt-Martin, I.; *Macromolecules* **1995**, 28, 4558-4561.
- (33) Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voigt-Martin, I.; Leibler, L.
Macromolecules **1995**, 28, 3080-3097.
- (34) Auschra, C.; Stadler, R. *Macromolecules* **1993**, 26, 2171-2174.

第4章 樹木型 PMMA の精密合成

4-1. はじめに

前章では、鎖末端 BnBr 基化 PMMA とリビングアニオンポリマーのカップリング反応を利用して、PMMA セグメントを有する構造の明確なスターポリマーを合成した。スターポリマーは序論でも述べたように、最も基本的な分岐構造を有する分岐ポリマーである。一方、最近になり (a) graft-on-star^{1,2}、(b) star-*b*-linear-*b*-star³⁻⁵、(c) star-on-star (umbrella star)^{6,7}、(d) dendrimer-like star⁸⁻¹⁴ といった、複数の分岐構造を併せ持ったスターポリマー類似の分岐ポリマーがいくつか報告されるようになってきた(Figure 4-1-1)。これらの新分岐ポリマーは、その合成方法自体が発展途上にあるために報告例も少なく、さらにその構造についても厳密な制御の観点からはまだ充分とは言えないことが多いため、その物性も従来からの推定に止まっている。しかし、その特異な形状から発現する新たな物性は大変興味深く、大きな期待が寄せられている。

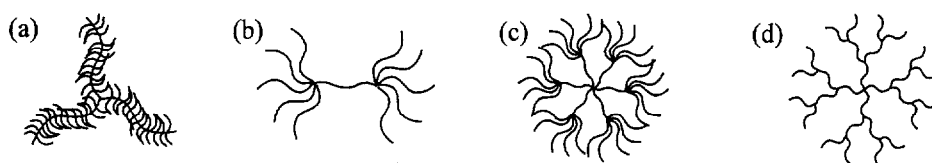


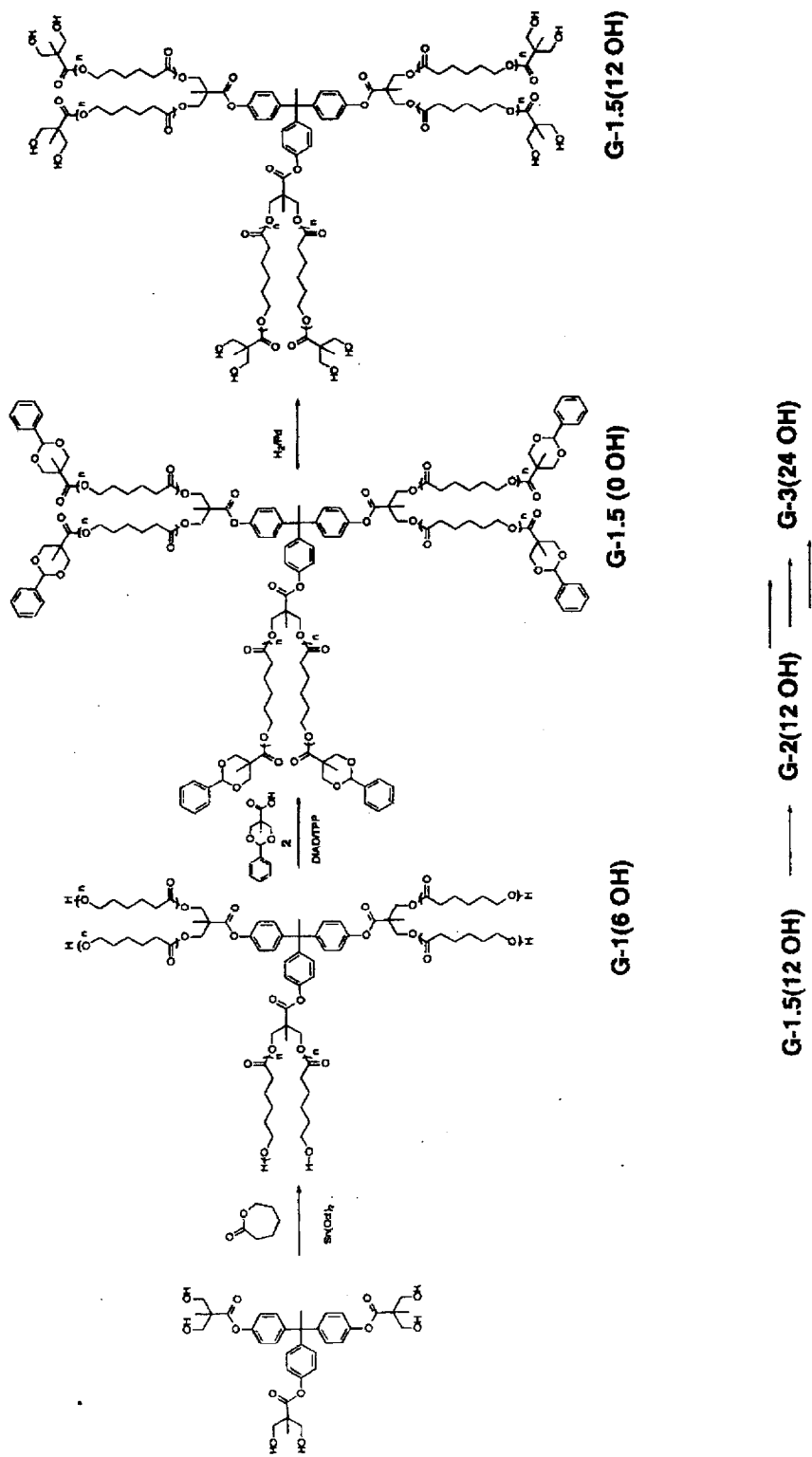
Figure 4-1-1.

これらのうち dendrimer-like star(デンドリマー型スターポリマー)は、デンドリマー類似の構造を有しているが結合鎖が低分子ではなく、世代ごとに規則的に分岐した腕セグメントを有するスターポリマーである。分岐数を厳密に制御することで極めて明確な多分岐構造を構築でき、かつ比較的少ない分岐数であっても、世代が進むにつれて腕数、すなわち分子量が飛躍的に増加する特徴を有する。また、世代数

や分岐点数、分岐点での分岐数、分岐点の間隔などを変えることで多彩な分子設計が可能で、大きな魅力である。こうした分子設計により、通常の dendrimer では到達困難な大きさのナノ微粒子の設計も可能と考えられ、材料としての応用も期待される。実際に Hedrick らは dendrimer 型 star polymer が 1 分子で数 10 nm オーダーの大きさを安定して維持できることに注目し、半導体基板に使用されるナノ多孔質材料への応用を提案している¹⁵。また、両親媒性セグメントの導入による単分子ミセル(unimolecular micelle^{16,17})の構築が示唆されており^{9,10}、固体物性、溶液物性の両面から極めて興味深い。そこで本章では、こうした dendrimer 型 star polymer の合成方法に焦点を当て、本研究の主眼であるポリ(アルキルメタクリレート)セグメントの導入を検討したい。

dendrimer 型 star polymer は、1 つの分子内に複数の分岐構造を有するため、収率の良い合成には効率の良い多段の高分子反応が要求されるため、合成が極めて難しく、特定のグループに限定される。さらに、その多くは第 2 世代までにとどまっており、反応を繰り返して第 3 世代以降の合成の可能性を残す方法は、現時点では Hedrick と Granou らのグループの報告に限られる。そこで、これらの合成方法から dendrimer 型 star polymer 合成へのアプローチ法を検討したい。

Hedrick ら⁸は以下の手順で dendrimer 型 star polymer を合成している。まず、dendrimer 型多官能性開始剤から ϵ -カプロラクトン(CL)の開環重合を行い、レギュラー star polymer (ϵ -カプロラクトン)(PCL)を合成する(第一世代: G-1)。次いで PCL の末端水酸基を化学修飾して 2 つの水酸基を導入し、これを開始点として再び CL の開環重合を行い、第二世代 dendrimer 型 PCL(G-2)を合成する。さらに G-2 の PCL 鎖末端の水酸基を同様に用いて G-3 の合成に成功した(Scheme 4-1-1)。

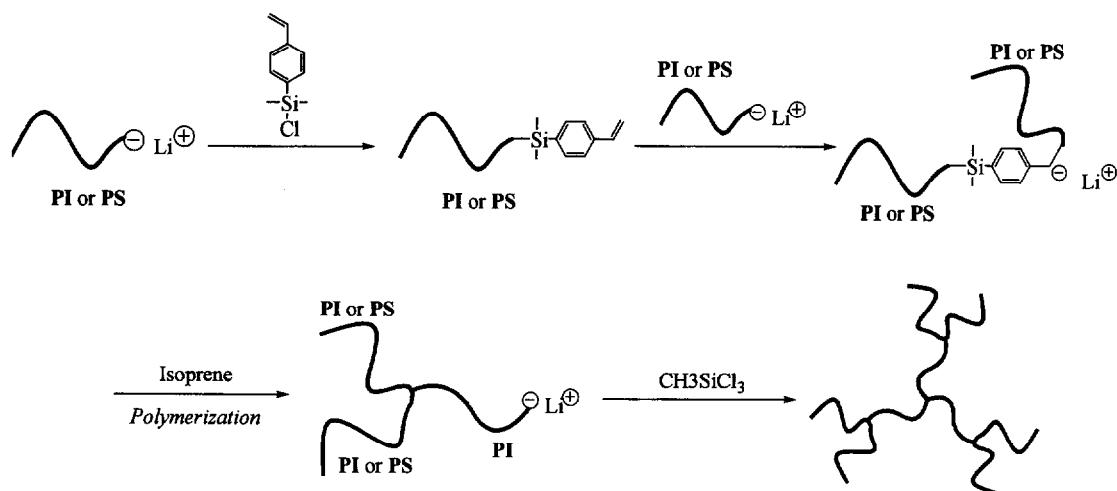


Scheme 4-1-1.

また、水酸基に変えてブロモイソブチル基を導入し、ATRPにより PMMA やポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)を G-2 セグメントとして導入することや、4 分岐を有する G-2 デンドリマー型 PCL の合成も報告している⁹。Gnanou らは、同様の展開をポリエチレンオキシド(PEO)を主鎖とする系で展開している¹⁸。多官能性開始剤からエチレンオキシドの重合を行い、通常のスターポリマー(G-1)を合成した後、PEO 鎖末端の水酸基を化学修飾により 2 個の水酸基へ変え、分岐点を導入した。その後、開始反応と鎖末端化学修飾を繰り返すことで G-4 までのデンドリマー型 PEO の合成に成功したと報告している。残念ながら高世代までの合成を行っているのは 1 報のみである。実際には高分子反応を積み重ねることは極めて困難であることが原因と思われる。彼らはその後は ATRP 開始基を利用し、ポリスチレン鎖¹⁰やポリ(アクリル酸)セグメント¹¹の導入による両親媒性、水溶性デンドリマー型スターポリマーの合成を報告している。

彼らの方法に共通して見られるのは、第 1 世代から順次構築していく“divergent 法”とも言える手順である。これに対して、“convergent 法”による合成が Hadjichrisitidis ら¹⁴により報告されている。彼らは鎖末端にスチリル基を有するポリスチレンマクロモノマーを、ポリスチリルリチウム溶液に少量ずつゆっくりと加えることにより、ポリマー鎖中にスチリルアニオンを有するポリマーを合成した。この鎖中アニオンからイソプレンの重合を行い、3 本鎖スターポリマー型リビングポリマーを合成し、これを多 SiCl 型停止剤と反応させることで、第 2 世代デンドリマー型スターポリマー(G-2)の合成に成功した(Scheme 4-1-2)。同様の手順でスチレンをイソプレンに変えたポリマーも合わせて報告している。これらのポリマーは分岐数が制御された構造の明確なポリマーであるが、現在の所、第 2 世代までの合成

に限られている。

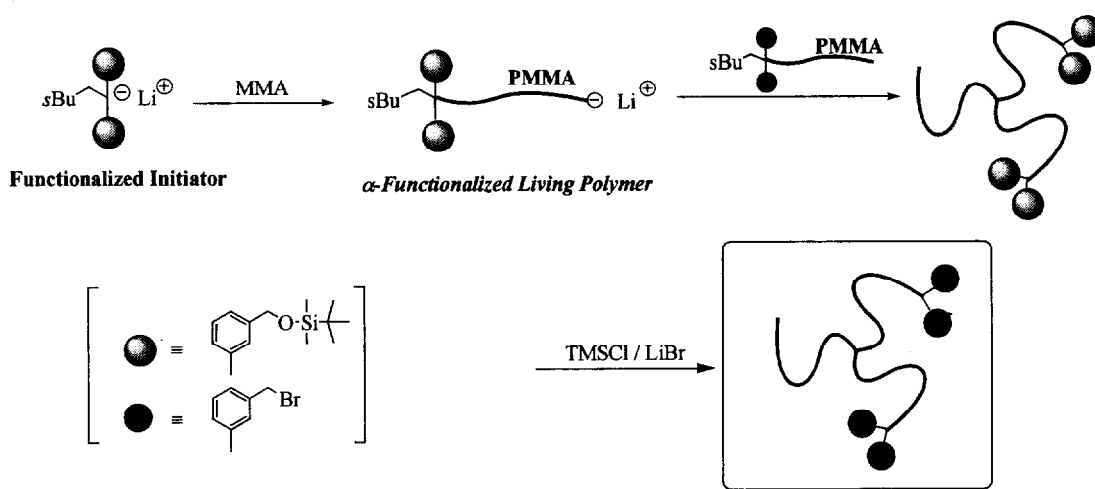


Scheme 4-1-2.

この Hadjichristidis らの報告と、先の Hedrick、Gnanou の報告を比較すると、G-2 ポリマーにおいて決定的な差異を見ることが出来る。Hadjichristidis の G-2 ポリマー鎖末端は無修飾であるのに対し、Hedrick、Gnanou の G-2 ポリマー鎖末端には水酸基が存在する。この水酸基が“divergent 法”による繰り返しを可能としている。PCL や PEO の鎖末端は必然的に水酸基となるが、1 つの水酸基を化学修飾により 2 つ以上に増やし、次なる重合反応の開始点としたことが、 dendritic 型スターポリマーの合成を可能とした鍵と言えるだろう。すなわち、スターポリマーの鎖末端に分岐点となる官能基を導入することが、 dendritic 型スターポリマーの合成に繋がるのである。

ここで本研究でのスターポリマー合成について考えてみたい。本研究ではこれまでに (i) 官能基化開始剤を用いて PMMA 鎖末端に SMP 基を導入できること、(ii) 官能基変換反応により SMP 基を BnBr 基へ定量的に変換できること、(iii) MMA のリビングアニオンポリマー (PMMA-Li) は BnBr 基と定量的にカップリング反応すること、を明らかにしてきた。ここで (i) に注目すると、合成時に生成するリビングポリ

マーは開始断片に SMP 基を有する α -官能基化リビングポリマーであり、その活性末端の反応性は通常の PMMA-Li に等しい。よって(iii)より PMMA(BnBr) $_n$ との反応により、鎖末端に 2 個の SMP 基を有するスターポリマーが容易に合成できることが分かる。さらに(ii)より、導入された鎖末端 SMP 基は BnBr 基へ変換できる(Scheme 4-1-3)。



Scheme 4-1-3.

すなわちスターポリマーの末端に次の分岐点となる 2 個の BnBr 基を導入でき、先に述べた dendritic 型スターポリマー合成の手順に合致する。こうして鎖末端に導入された BnBr 基と、 α -SMP 基化 PMMA-Li とのカップリング反応、官能基変換反応を繰り返すことで規則的に分岐したポリマーが得られると考えられる。

本方法の大きな利点は、連続的に高世代までの合成が可能であること、全てのセグメントがリビングアニオン重合法によって合成されるため、その構造を極めて高度に制御できることにある。世代毎のポリマー鎖導入にはリビングポリマーを用いた停止法を採用しているため、各世代を構成するポリマーセグメントの構造は明確なものとなる。先に述べた Hedrick や Gnanou らの方法では、1 世代前のポリマーを多官能性開始剤として用いるが、これまでに何度も述べたように、多官能性開始

剤による分岐ポリマー合成では、その腕鎖長の均一性の確認が困難である。Hedrickらは ATRP を用いて G-2 セグメントに導入した PMMA と、G-1 PCL スターポリマーを加水分解により分離し、PMMA セグメントについて解析を行っている。その結果、PMMA セグメントがほぼ設計通りの分子量と、通常の ATRP により合成した場合と同様の分子量分布を有していることを確認したと報告している。しかし、その場合においても分解前の dendritic 型スターポリマーの分子量分布が $M_w/M_n = 1.09$ 、PMMA セグメントの分子量分布は 1.11 と、リビングアニオン重合法によるものよりも若干広い。また、他のポリマーでは dendritic 型スターポリマーの分子量分布が 1.11~1.50 と広く分布している。一般に、スターポリマーの分子量分布は腕セグメントの分子量分布よりも狭くなることが知られており、腕セグメントはさらに広い分子量分布を有していると推測される。これらの観点から、やはり先にリビングポリマーを合成しておき、停止法を用いる本方法が、構造の明確な分岐ポリマーの合成には好適であると言えるだろう。

以上より本章では、第2章で合成した両鎖末端に2個ずつ BnBr 基を有する PMMA、 $(\text{BnBr})_2\text{PMMA}(\text{BnBr})_2$ を出発(G-0)として、 α -SMP 基化 PMMA-Li とのカップリング反応、続く官能基変換反応を繰り返すことで、規則的に分岐した樹木型 PMMA の合成を試みた。また、PMMA に加えて、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (PHEMA)の導入も試みた。PHEMA セグメントは、親水性を有する機能性セグメントである。序論でも述べたように、機能性ポリ(メタクリレート)セグメントを導入できることが、BnBr 基を反応点として用いる利点である。PHEMA のようなポリ(アルキルメタクリレート)以外の機能性セグメントの導入は、これが初の試みとなり、

BnBr 基を用いたカップリング反応の適用範囲の広さを示すことが期待される。また、得られる両親媒性ポリマーは、内側に疎水性の PMMA セグメント、外側に親水性 PHEMA セグメントを有する 2 層構造をとる。こうしたポリマーは単分子でミセルを形成することが知られており、新規単分子ミセルとしても興味深いと考えられる。

4-2. 実験

4-2-1. 2-*tert*-ブチルジメチルシリロキシエチルメタクリレート

(HEMA-TBDMS)の合成

窒素置換した 500 mL ニロナス型フラスコに、単蒸留により精製した 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 20.1 g (154 mmol)、イミダゾール 12.5 g (183 mmol)を量り取り、乾燥 DMF 150 mL に溶解させた。この溶液を水浴(20°C)で冷やししながら、固体 *tert*-ブチルジメチルシリルクロリド 24.2g (161 mmol)を少量ずつ加えた後、室温で終夜攪拌した。18 時間後、約 100 mL の DMF を減圧留去し、残った反応溶液に 5 % NaOH 水溶液 100 mL を加えて反応を停止した。反応溶液をエーテルで抽出した後、得られた有機層を水道水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去して得られた無色透明の液体を、Et₃N で処理したシリカゲルを用いたフラッシュカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 ヘキサン:酢酸エチル = 30:1 → 15:1 で傾斜)により精製した。溶媒を減圧留去して得られた無色透明液体を CaH₂ 存在下から減圧蒸留し、無色透明の液体を得た。

収量 29.8g (122 mmol) 収率 79.2% bp. 44.6-45.0°C / 0.1 mmHg

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.12 (s, 1H, (Z) CH=), 5.57 (s, 1H, (E) CH=), 4.22 (t, 2H, COOCH₂), 3.85 (t, 2H, -CH₂-OSi), 1.95 (s, 3H, =C(CH₃)), 0.89 (s, 9H, Si-C-CH₃), 0.06 (s, 6H, Si-CH₃)

¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ = 167.5 (C=O), 136.4 (CH₂=C), 125.6 (CH₂=C), 66.0 (CH₂-OSi), 61.3 (COOCH₂), 25.9 (C(CH₃)), 18.4 (=CCH₃, SiC(CH₃)₃), -5.26 (Si(CH₃)₂)

得られた HEMA-TBDMS は高真空下で CaH_2 存在下から蒸留した。さらに約 1 mol%の $(\text{Oct})_3\text{Al}$ を加え、淡黄色に着色することを確認した後に蒸留し、THF で約 10 w/v%に希釈して使用した。

4-2-2. 樹木型ポリマーの合成

(a) 樹木型 PMMA の合成

第一世代分岐 PMMA (G-1)は、第 2 章で合成した両鎖末端に 2 個ずつ BnBr 基を有する $(\text{BnBr})_2\text{PMMA}(\text{BnBr})_2$ をプレポリマー(G-0)として用い、PMMA-Li との反応によって合成した。

s-BuLi 0.208 mmol (0.0814M, ヘプタン溶液)と DPE-Si₂ 0.279 mmol (0.0774 M, THF 溶液)を-78°Cで 20 分間反応させた後、LiCl 0.675 mmol (0.184 M, THF 溶液)を加えて-78°Cで 5 分間放置した。ここに MMA 20.4 mmol (1.40 M, THF 溶液)を激しく攪拌しながら加え、-78°Cで 30 分間重合させた。その後、 $(\text{BnBr})_2\text{PMMA}(\text{BnBr})_2$ 0.368 g (M_n , NMR = 12400, 6.18 w/v%, BnBr 基: 0.119 mmol)を-78°Cで加え、-40°Cで一晩反応させた。20 時間後にメタノールを加えて反応を停止した。反応停止後のポリマーの精製およびは分別沈殿操作は第 3 章のレギュラースターポリマー合成と同様に行った。以下に SMP 基から BnBr 基への官能基変換反応手順を示す。

窒素置換した 200 mL ナス型フラスコに、G-1 0.960g (M_n = 55600, SMP 基: 0.138 mmol)と LiBr 0.610 g (7.02mmol)を量り取り、脱水クロロホルム 60 mL、脱水アセトニトリル 15 mL を加えた。ここにトリメチルクロロシラン 0.660 mL (5.18 mmol)を加え、攪拌しながら 40°Cで 24 時間反応させた。24 時間後に水道水 20 mL を加えて反応を停止し、有機層を分け取った後に水層をクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水道水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去し、残さを THF に溶解させ、大量のメタノールに注いでポリマーを沈殿させた。THF / メタノールでの再沈殿操作を行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を 2 回以上行い、鎖末端に 2 個ずつ BnBr 基を有する第一世代分岐 PMMA(G-1Br)

0.95g (収率 99.0%)を得た。

第2世代ポリマー(G-2, G-2Br)、第3世代ポリマー(G-3)も同様に合成した。

(b) G-3 セグメントに PHEMA-TBS を有する分岐ポリマー(G-3-HEMA-TBS)の合成
G-2Br と HEMA-TBS のリビングアニオンポリマーの反応により合成した。

s-BuLi 0.223 mmol (0.0814M, ヘプタン溶液)と DPE 0.275 mmol (0.0688 M, THF 溶液)を-78°Cで20分間反応させた後、LiCl 0.784 mmol (0.189 M, THF 溶液)を加えて-78°Cで5分間放置した。ここに HEMA-TBS 9.11 mmol (0.607 M, THF 溶液)を激しく攪拌しながら加え、-78°Cで30分間重合させた。次いで G-2Br 0.750 g ($M_{n, NMR} = 142000$, 4.48 w/v%, BnBr 基: 0.0845 mmol)を-78°Cで加えた後、-40°Cで36時間反応させた。36時間経過後にメタノールを加えて反応を停止した。重合溶液から溶媒を減圧留去した後、THFで希釈し、大量のヘキサンに注いでポリマーを沈殿させた。HEMA-TBS ホモポリマーはヘキサンに溶解するため、この操作により目的の G-3HEMA-TBS と過剰に含まれる HEMA-TBS ホモポリマーを分離することが出来る。この再沈殿操作を2回繰り返した後、分離した G-3-HEMA-TBS は THF / MeOH 系での再沈殿により精製を行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。また、ヘキサンに溶解させた PHEMA-TBS ホモポリマーは溶媒を減圧留去した後、少量の THF に溶解させた。この溶液を再び大量のヘキサンに注ぎ、わずかに混入した G-3-HEMA-TBS を取り除いた。得られた PHEMA-TBS を THF 溶液とし、大量の脱イオン水に少量ずつ加えて、ポリマーを析出させ、精製 PHMEA-TBS を得た。PHMEA-TBS もベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

(c) G-3-HEMA-TBS の脱保護反応

窒素置換したナス型フラスコに G-3-HEMA-TBS 0.100 g ($M_n = 302000$, TBS 基: 0.113 mmol)を量り取り、脱水 THF 9 mL に溶解させた。ここに(*n*Bu)₄NF 1.00 mL (1M THF 溶液, 1.00 mmol)を加え、室温(15°C)で一晩攪拌した。12 時間後に脱イオン水 1 mL を加えて反応を停止した。約 1/2 ~ 2/3 の THF を減圧留去した後、この溶液を約 80 mL の脱イオン水に少量ずつ加えてポリマーを沈殿させた。室温で 10 分ほど攪拌した後、氷浴につけてさらに 10 分攪拌した。氷浴につけたまましばらく静置し、ポリマーが沈殿するのを確認した後、濾過によってポリマーを取り出した。得られたポリマーを再び少量の THF に溶かし、約 80 mL のヘキサンに少量ずつポリマーを加えてポリマーを沈殿させた。濾過によってポリマーを取り出し、1,4-ジオキサンに溶解させ、グラスフィルターで濾過した後に、1,4-ジオキサン溶液からの凍結乾燥を行った。さらに約 50°C で加熱しながら真空脱気を行い、G-3-HEMA 0.079g (91%)を得た。

4-3 結果と考察

4-3-1 樹木型 PMMA の合成

本章では両末端に 2 個ずつ BnBr 基を有する $(\text{BnBr})_2\text{PMMA}(\text{BnBr})_2$ を出発物質とし、 α -SMP 基化 PMMA-Li とのカップリング反応、さらに BnBr 基への官能基変換反応の繰り返しによって樹木型 PMMA を合成した (Scheme 4-3-1)。 $(\text{BnBr})_2\text{PMMA}(\text{BnBr})_2$ を出発ポリマーとしたため、第 1 世代ポリマー(G-1)はスターポリマーではなく H 型ポリマーとなる。多官能性 BnBr 基化合物を停止剤として用いることで、スターポリマーの合成も可能であるが、本研究ではデンドリマー型ポリマーの特徴の一つである「分岐点の間隔」の制御の観点から、全ての分岐点をポリマー鎖で隔てる分子設計を行った。こうした分子設計が行えることも、本方法の利点であろう。

カップリング反応に用いる α -SMP 基化 PMMA-Li は、*s*-BuLi と DPE-Si₂ の反応によって得られる官能基化開始剤に LiCl を添加して MMA の重合を行うことにより合成した。この官能基化開始剤を用いることで、鎖末端に定量的に SMP 基が導入された PMMA が得られることは第 2 章で既に明らかにした。またカップリング反応はスターポリマー合成で述べたように定量的に進むことがわかっているため、構造の明確な鎖末端官能基化分岐ポリマーの合成が大いに期待される。分子量は各セグメントが等長になるよう $M_n \approx 11000$ に設定した。以下に実際の実験結果について述べる。

G-1 の合成は、BnBr 基に対して約 2 倍過剰の α -SMP 基化 PMMA-Li を用い、

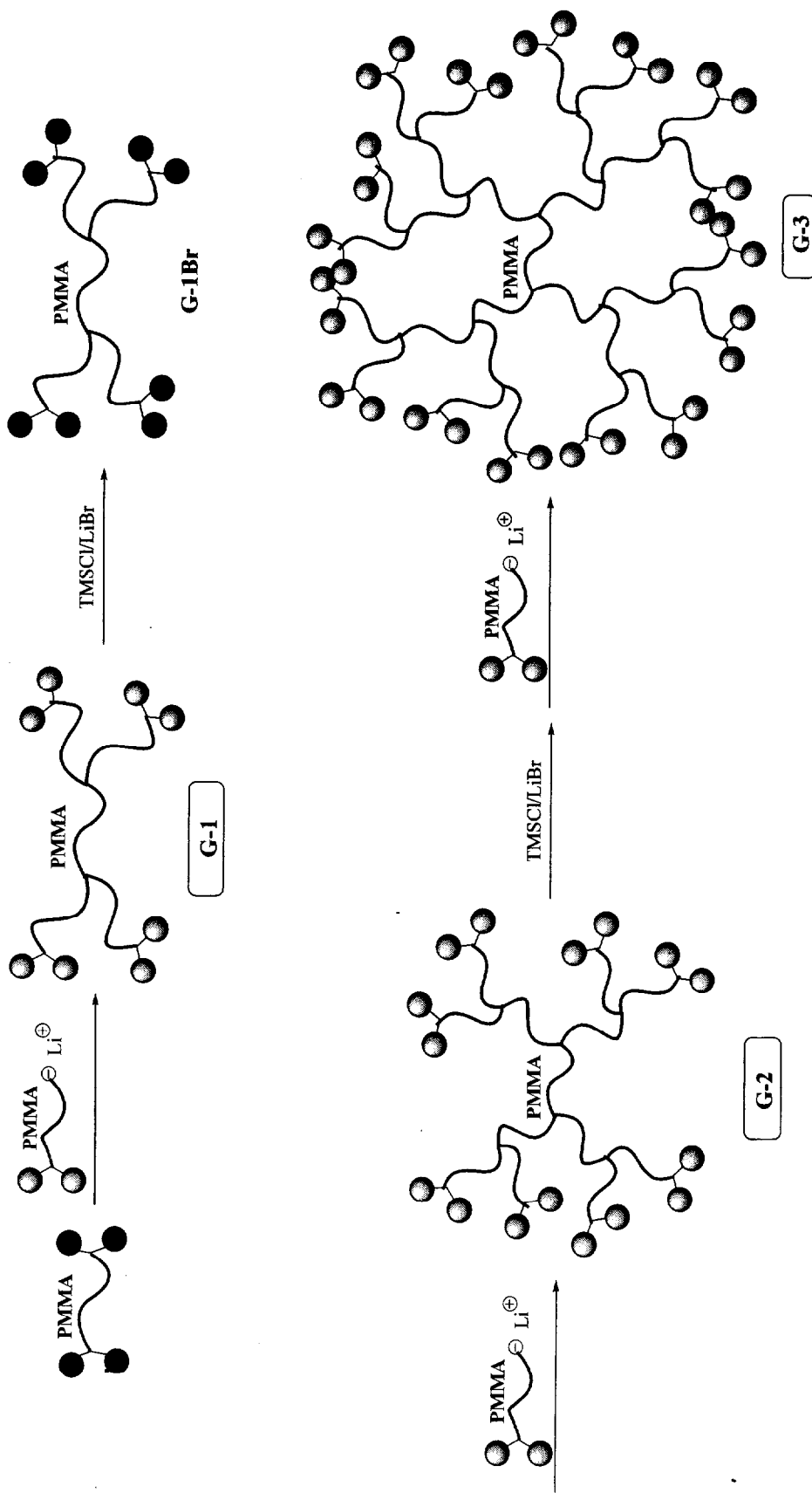
(BnBr)₂PMMA(BnBr)₂ とのカップリング反応を THF 中、-40°C で 24 時間行った。先のスターポリマー合成において、PMMA(BnBr)_n と PMMA-Li のカップリング反応が、 $M_n \approx 11000$ の場合には、6 時間以内に完結することを明かにした。本反応では BnBr 基が鎖の両末端にあるため、念のため反応時間を長く設定した。反応後に得られたポリマーの SEC カーブを **Figure 4-3-1(A)** に示す。SEC カーブは 2 峰性となり、低分子量側に過剰に用いた PMMA リビングポリマー、高分子量側に目的の G-1 に相当すると思われるポリマーのピークが観察され、どちらも対称で分布の狭い形状であった。これらのポリマーをそれぞれ分別沈殿によって分離した。**Figure 4-3-1(B)** に高分子量体のピークを示す。(A) と比較して、分別沈殿前後で形状に変化がないことが分かる。こうして分離したポリマーについて $M_{n, SEC}$ 、 $M_{n, NMR}$ および $M_{w, SLS}$ を測定した(**Table 4-3-1**)。 $M_{n, SEC}$ は予想通り $M_{n, calcd}$ よりも小さな値となり、分岐構造を有するポリマーであることが示唆された。一方、 $M_{n, NMR}$ および $M_{w, SLS}$ はそれぞれ計算値と良く一致した。 $M_{w, SLS}$ より求めた腕セグメントの導入率は 103% となり、目的通りの鎖末端官能基化 H 型 PMMA が得られたことが明かとなった。次に、得られた G-1 の鎖末端 SMP 基を官能基変換反応により BnBr 基へと変換した。通常通り SMP 基に対して約 50 倍当量の LiBr / TMSCl を用いて実験を行った結果、定量的に反応が進行したことが ¹H-NMR 測定により明かとなった。また、官能基変換反応後も SEC カーブ形状(**Figure 4-3-1(C)**)に変化はなく、主鎖は官能基変換反応に対して安定であることが再び示された。

こうして得られた G-1Br を用いて、第 2 世代ポリマー(G-2)の合成を試みた。なお、G-1Br は $M_n = 55200$ と比較的分子量の大きなポリマーである。そのため、これまで用いてきた $M_n \approx 11000$ のポリマーよりも水を不純物として含みやすいと考え

られる。そのためベンゼン溶液からの凍結乾燥を3回以上繰り返した後に、約50°Cで加熱しながら真空下で1日乾燥させた。さらに高真空下で一晩脱気し、徹底的に水分を取り除いてカップリング反応に用いた。これはG-3合成に用いたG-2Brについても同様である。なお、G-1Brのように比較的分子量の大きいBnBr基化PMMAをカップリング反応に用いた例はない。第3章でPMMA-Liの分子量を大きくした場合には、その反応性が低下することを明らかにした。プレポリマー側の分子量が大きくなった場合はBnBr基周りの立体障害が増加し、やはりカップリング反応が進行しにくくなると考えられる。そこでG-2合成では、BnBr基に対して約2倍量の α -SMP基化PMMA-Liを用い、THF中、-40°Cで反応時間を48時間に延長して行った。得られたポリマーのSECカーブを**Figure 4-3-2**に示す。得られたポリマーのSECカーブは期待通り、分布の狭い2つのピークからなり、カップリング反応が定量的に進行したことが示唆された。分別沈殿により分離したポリマーは極めて狭い分子量分布($M_w/M_n = 1.03$)と、計算通りの分子量を有していることが確認された(**Table 4-3-1**)。さらにLiBr/TMSClによる官能基変換反応も定量的に進行し、末端に16個のBnBr基を有する目的のG-2Brを定量的に得ることに成功した。G-2は $M_n = 144000$ の高分子量体であるが、このように分子量の大きなポリマーを用いた場合でも定量的に官能基変換反応が進行したことは、LiBr/TMSClによる官能基変換反応が極めて優れた反応であることを示している。

次いで第3世代分岐ポリマーG-3の合成を試みた。G-3合成のプレポリマーとなるG-2Brは、 $M_n = 142000$ とG-1Brよりもさらに大きな分子量を有している。そのため、カップリング反応には2.5倍過剰の官能基化PMMA-Liを用い、THF中、-40°Cで48時間行った。得られたポリマーのSECカーブを**Figure 4-3-3**に、解析結果を

Table 4-3-1 に示す。反応混合物の SEC カーブでは G-1、G-2 合成の場合と同様、極めて分布の狭い 2 つのピークが観察された。特に生成物のピークにカップリング反応の未完結による中間ポリマーが見られないことに注目したい。それぞれのポリマーを分別沈殿によって分離し、解析を行った。その結果、カップリング物の分子量は M_n , NMR、 M_w , SLS、それぞれが G-3 の計算分子量に一致し、 M_w , SLS から求めたカップリング反応率は 99.8% と定量的であった。これより、 $M_n = 321000$ の分子量を有する構造の明確な鎖末端官能基化多分岐 PMMA が得られたことが明かとなった。既に述べたように、プレポリマーとして用いた G-2Br は $M_n = 142000$ の高分子量ポリマーであり、そうしたポリマーに導入された 16 個の BnBr 基とのカップリング反応が定量的に進行したことは、PMMA-Li の安定性や反応性を考えると驚くべきであろう。得られた G-3 は鎖末端に計 32 個の SMP 基を有する dendritic 型多分岐ポリマーであり、各世代のセグメント長はリビングアニオン重合により完全に制御されている。3 回の反応の繰り返しにより、このように多数の官能基を有するポリマーが合成でき、かつその分子量を厳密に制御できることは、本方法が dendritic 型多分岐ポリマーの合成に極めて好適であることを示していると同時に、繰り返し反応で用いたカップリング、および官能基変換反応がほぼ完全に進行することを示している。従って、今後は異なる分子量での展開、高世代ポリマーの合成が十分に期待でき、それらの物性を含めた研究に興味を持たれる。



Scheme 4-3-1.

Table 4-3-1. Synthesis of dendritic branched PMMAs^a

Polymer	Living polymer		Branched polymer						Functionality (%)
	$M_n \times 10^{-3}$		$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$		M_w/M_n		
	SEC	calcd	SEC	¹ H NMR	calcd	SLS			
G-1	10.9	55.6	48.6	55.6	56.7	57.9	1.02	103 ^b	
G-1Br	-	55.2	47.8	55.2	-	-	1.02	99.5 ^c	
G-2	11.0	143	105	144	147	146	1.03	99.2 ^b	
G-2Br	-	143	104	142	-	-	1.02	99.8 ^c	
G-3	12.2	321	195	319	331	330	1.03	99.8 ^b	

^a Yields of polymers were quantitative in all cases.

^b Coupling efficiency determined by SLS.

^c Functionality of benzyl bromide moieties determined by ¹H NMR.

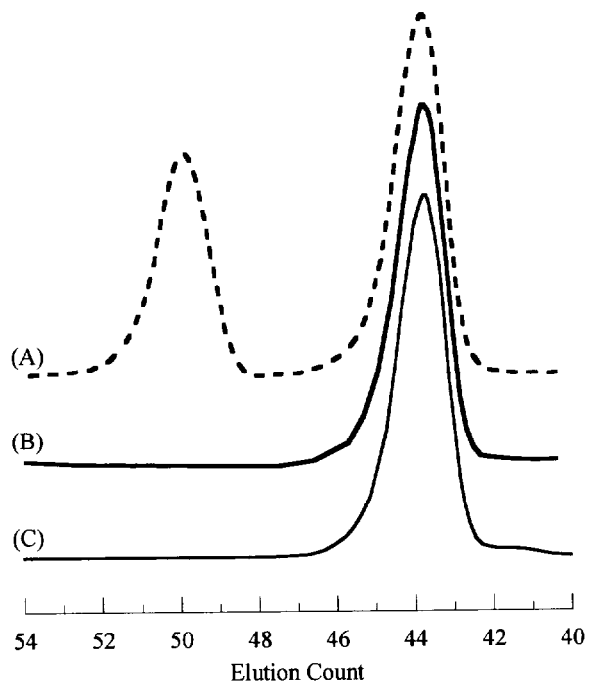


Figure 4-3-1. SEC profiles of crude product of linking reaction (A), the G-1 polymer after fractional precipitation (B), and after transformation reaction (C)

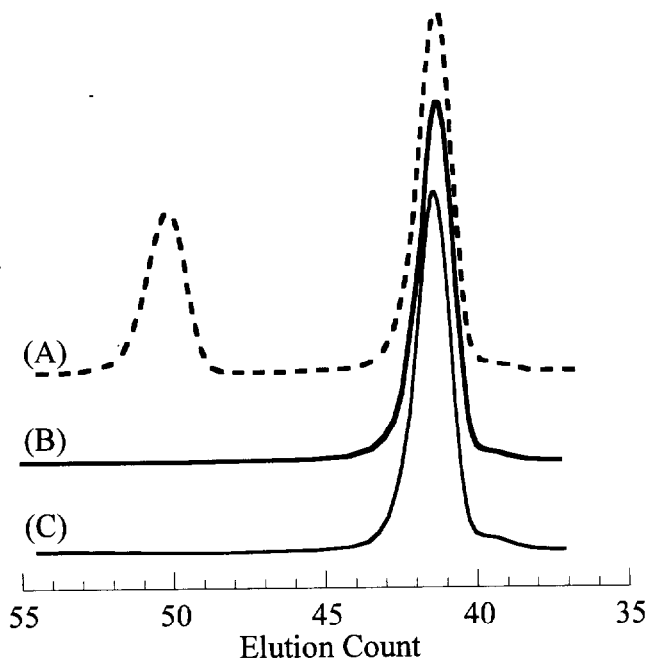


Figure 4-3-2. SEC profiles of crude product of linking reaction (A), the G-2 polymer after fractional precipitation (B), and after transformation reaction (C)

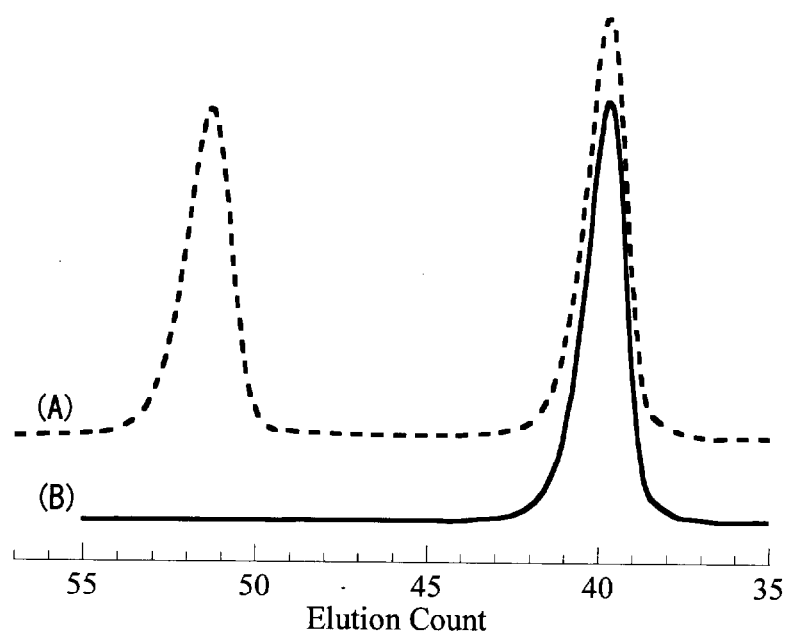


Figure 4-3-3. SEC profiles of crude product of linking reaction (A) and the G-3 polymer after fractional precipitation (B)

4-3-2 固有粘度

前項で得られたポリマーはいずれも新規の多分岐 PMMA であるため、溶液中や熔融状態、固体状態で特異な物性を示すと期待される。そこで本項では、それらの溶液中での固有粘度の測定を行い、対応する直鎖ポリマーとの比較を試みた。THF 中、25°Cでの測定結果を **Table 4-3-2** に示す。

g'_{br} 値は、今回合成した多分岐ポリマーの固有粘度 $[\eta]_{br}$ と直鎖状ポリマーの固有粘度 $[\eta]_{lin}$ の比である。いずれの試料についても、分岐構造から予想される通り 1 より小さな値となり、その粘度は直鎖状ポリマーよりも低いことが示された。個別の値については、G-1 は H 型ポリマーであるため Roovers らの報告¹⁹と比較することが出来る。彼らはセグメント長が等しい H 型ポリスチレンについて測定を行い、H 型ポリマーの g' 値は 0.73 になると報告している。この値は我々の 0.78 と極めて近いが、若干の差が見られる。彼らの用いた試料の分子量は $M_n = 111000 \sim 1690000$ と大きいのに対し、G-1 の分子量は $M_n = 55600$ であり、また各鎖末端には主鎖と大きく溶解性が異なり、かつ比較的分子量の大きな官能基である SMP 基が 2 個ずつ存在するため、その影響があると考えられる。また、 g' 値は用いる $[\eta]_{lin}$ の計算式によっても若干変わる。Roovers らはポリスチレンの Toluene 中、35°Cでの粘度式として $[\eta]_{lin} = 1.02 \times 10^{-2} M_w^{0.73}$ eq(1)²⁰を用いたが、この他に $[\eta]_{lin} = 0.996 \times 10^{-2} M_w^{0.73}$ eq(2)²¹、 $[\eta]_{lin} = 1.29 \times 10^{-2} M_w^{0.71}$ eq(3)²²などの式も報告されている。それらを用いると g' 値はそれぞれ 0.75、0.76 となり、我々の結果とほぼ一致する。本研究で用いた PMMA 粘度式についても同様のことが言え、本結果は実験誤差の範囲内でほぼ等しいと考えられる。

G-2、G-3 については新規の構造を有するポリマーであるため、過去に報告例が

ない。そこで、既に g' 値の計算式が分かっているスターポリマーと比較してみたい。 g'_{star} は同じ末端数(G-1: 4, G-2: 8, G-3: 16)を有するスターポリマーの固有粘度 $[\eta]_{\text{star}}$ と直鎖状ポリマーの $[\eta]_{\text{lin}}$ の比である。いずれの試料においても $g'_{\text{br}} > g'_{\text{star}}$ となり、今回合成した樹木型ポリマーが、同数の末端、すなわち腕数を有するスターポリマーよりも粘度が高いことが示された。これは、樹木型ポリマーでは内部の多重分岐構造により外側での鎖の広がりが増進されるためと考えられる。 g'_{star} からスターポリマーの固有粘度 $[\eta]_{\text{star}}$ を計算し($[\eta]_{\text{star}} = g' \times [\eta]_{\text{lin}}$)、分子量に対して $[\eta]_{\text{lin}}$ 、 $[\eta]_{\text{br}}$ 、 $[\eta]_{\text{star}}$ 、それぞれの値をプロットしたのが **Figure 4-3-4** である。予想通り樹木型ポリマーの粘度は、直鎖状ポリマーとスターポリマーの間にあるようである。同様の傾向は、Knauss らによっても報告されている。彼らはマクロモノマーを用いた方法により第2世代デンドリマー型スターポリマーを合成し、その粘度の測定を行った⁷。彼らのデータについて、その末端数を計算し、本研究と同様にプロットしたものが **Figure 4-3-5** である。やはりデンドリマー型スターポリマーが直鎖状ポリマーとスターポリマーの間に位置しており、こうした傾向はデンドリマー型分岐ポリマーの特性と考えられる。現段階では定性的な議論が中心であるが、こうした性質は分岐点数や分岐間隔によって変化すると考えられ、今後の展開に大きな興味を持たれる。

Table 4-3-2. Intrinsic viscosity of branched PMMAs

Polymer	$M_{w, SLS} \times 10^{-3}$	$[\eta]$ (mL/g)		g'_{br} ^c	g'_{star} ^d	
		$[\eta]_{br}$ ^a	$[\eta]_{linear}$ ^b			
G-1	57.9	18.1	22.7	0.80	0.71	(4arm)
G-2	164	25.3	43.1	0.59	0.46	(8arm)
G-3	330	34.7	76.0	0.46	0.25	(16arm)

^a Measured in THF at 25°C.

^b Calculated from $[\eta]_{linear} = 1.11 \times 10^{-2} \times M_w^{0.695}$.

^c $g'_{br} = [\eta]_{br} / [\eta]_{linear}$

^d $g'_{star} = [(3f-2)/f^2]^{0.58} [0.724 - 0.015(f-1)] / 0.724$

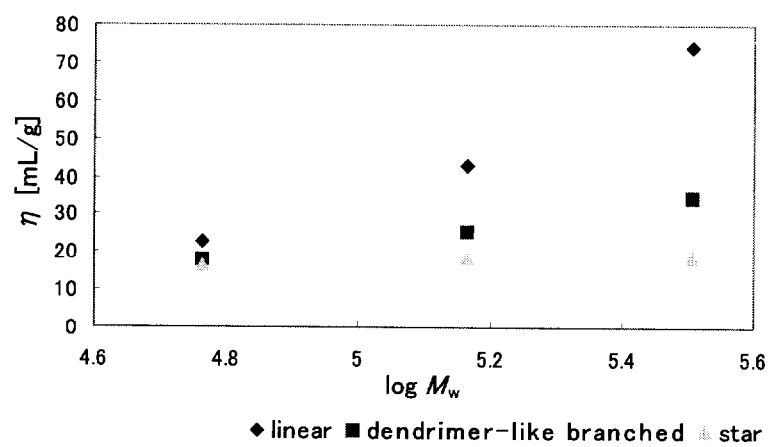


Figure 4-3-4. Intrinsic viscosity vs molecular weight relationship for linear(\diamond), dendritic (\blacksquare), and star (\blacktriangle) PMMAs.

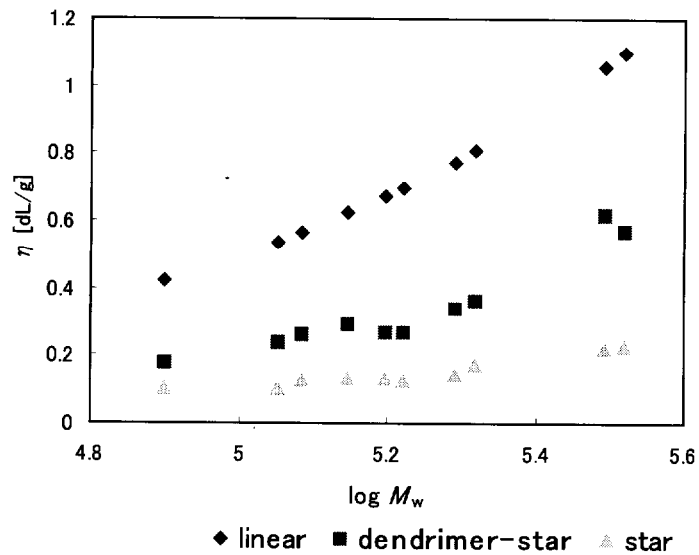


Figure 4-3-4. Intrinsic viscosity vs molecular weight relationship for linear(\diamond), dendritic (\blacksquare), and star (\blacktriangle) polymers.⁷

4-3-3 両親媒性樹木型分岐 PMMA-*b*-PHEMA の合成

本章で展開した方法は、カップリング反応の段階で用いるリビング PMMA のかわりに他のリビングポリマーを用いることにより、異なったポリマーセグメントの導入が可能となる。また、現在、様々な官能基化メタクリレートのリビングアニオン重合が可能であるため、有用な官能基の導入も大いに期待される。このことは本法の利点の一つでもある。そこで本項では、第 3 世代に親水性のポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)セグメントを有する樹木状両親媒性ポリマーの合成を行った。合成は、(i) G-2Br と HEMA-TBS のリビングアニオンポリマーのカップリング反応による G-3-HEMA-TBS の合成、(ii) G-3-HEMA-TBS に導入されたポリ(HMEA-TBS)セグメントの脱保護による G-3-HEMA への変換、の 2 段階からなる。まず G-3-HEMA-TBS の合成について詳細に述べる。

本合成は、BnBr 基と HEMA-TBS のリビングアニオンポリマー(PHEMA-TBS-Li)のカップリング反応により、PHEMA-TBS セグメントを導入する。序論で述べたように、BnBr 基とリビングアニオンポリ(メタクリレート)の反応を用いることにより、様々な機能性セグメントの導入が期待できる。PHEMA-TBS の脱保護によって得られる PHEMA は親水性ポリマーとして広く用いられており、機能性ポリマーの代表とも言える材料である。こうした機能性セグメントの導入による分岐ポリマーの機能化は極めて興味深い。一方、BnBr 基とのカップリング反応に MMA または BMA 以外のリビングアニオンポリ(メタクリレート)を用いた例はこれまでに例がなく、本研究が初めての試みとなる。本研究室では PHEMA-TBS-Li 活性末端の安定性について検討を行い、THF 中、 -78°C で 24 時間後には約 30% が失活することを報告している²³。この値は同条件下での PMMA-Li の失活率 20% よりもやや高く、ここで

もやはりカップリング反応速度とのバランスが反応成功の鍵を握っていると言える。

カップリング反応には BnBr 基に対して約 2.5 倍過剰の HEMA-TBS のアニオンリビングポリマー(PHEMA-TBS-Li)を用い、THF 中、 -40°C で 48 時間行った。失活を考慮して、PMMA-Li を用いる場合よりもさらにやや過剰のリビングポリマーを用いている。反応後に得られたポリマーの SEC カーブでは、G-3 合成の場合と同様、分布の狭い単峰性の 2 つのピークのみが観察された。低分子量側のポリマーが過剰に用いた PHEMA-TBS、高分子量側のポリマーがカップリング生成物に相当するこれらのポリマーを THF / ヘキサンを用いた再沈殿操作により分離し、それぞれ解析を行った結果を **Table 4-3-3** に示す。PHEMA-TBS ホモポリマーの分子量は、 $M_{n, \text{SEC}}$ 、 $M_{n, \text{NMR}}$ とも $M_{n, \text{calc}}$ と良く一致し、また分子量分布も狭いことから、構造の規制されたリビングポリマーであったことがわかる。また、カップリング生成物の分子量を $^1\text{H NMR}$ 、SLS により測定した結果、設計通りの分子量を有していることが明かとなり、目的の構造を有する G-3-HEMA-TBS が得られたことが明かとなった。先に述べたように、本反応で用いた PHEMA-TBS-Li と BnBr 基のカップリング反応は初の試みであったが、PMMA-Li とほぼ同じ条件下で、問題なく進行することが示された。PHEMA-TBS は側鎖に立体障害の大きな *tert*-ブチルジメチルシリロキシ基を有するポリマーのため、その影響を心配したがリビングポリマーの反応性の低下は見られないようである。本反応では約 2.5 倍過剰のリビングポリマーを用い、反応時間に 48 時間を設定したが、より少ない量のリビングポリマー、より短い反応時間でも反応が完結する可能性がある。モノマー合成に用いる *tert*-ブチルジメチルシリルクロリドが比較的高価な試薬であることを考えると、特にリビングポ

リマーの使用量は少なく済むことが望ましい。今後、条件の再検討によりさらに適した反応条件を見出すことが望まれる。

次に、こうして得られた G-3-HEMA-TBS の PHEMA-TBS セグメントの脱保護反応について述べる。2-3-6 で述べたように、*tert*-ブチルジメチルシリロキシ(TBS)基は(*n*Bu)₄NF により定量的に加水分解されることが知られている。本実験の脱保護反応は、ポリマー中の TBS 基に対して約 4 倍当量の(*n*Bu)₄NF を用い、反応溶液を室温(15°C)で 12 時間攪拌することで行った。反応前の ¹H NMR スペクトル(CDCl₃ 溶液)を Figure 4-3-6 に、反応後の ¹H NMR スペクトル(DMSO 溶液)を Figure 4-3-7 に示す。反応前の ¹H NMR スペクトルに見られる -Si-CH₃ に起因するシグナル(0.13ppm)、および C-CH₃ 起因のシグナル(0.90ppm)が、反応後には完全に消失しており、脱保護反応が完全に進行したことが確認できる。また、脱保護反応の前後でポリマーの性質に大きな変化が見られた。脱保護前のポリマーはクロロホルムに溶解し、メタノールには不溶であったが、脱保護後ポリマーにクロロホルムを加えても溶解せず膨潤するのみで、一方メタノールに溶解するようになった。また、脱保護前のポリマーの THF 溶液を水に注いだ場合、ポリマーは即座に界面に広がり水中へは分散しなかったが、脱保護後のポリマーは水中に分散するようになった。これらは間接的ではあるが、ポリマー表面が親水性セグメントで覆われたことを示している。こうした挙動を検証するため、次項で選択溶媒中での ¹H NMR 測定を行った。

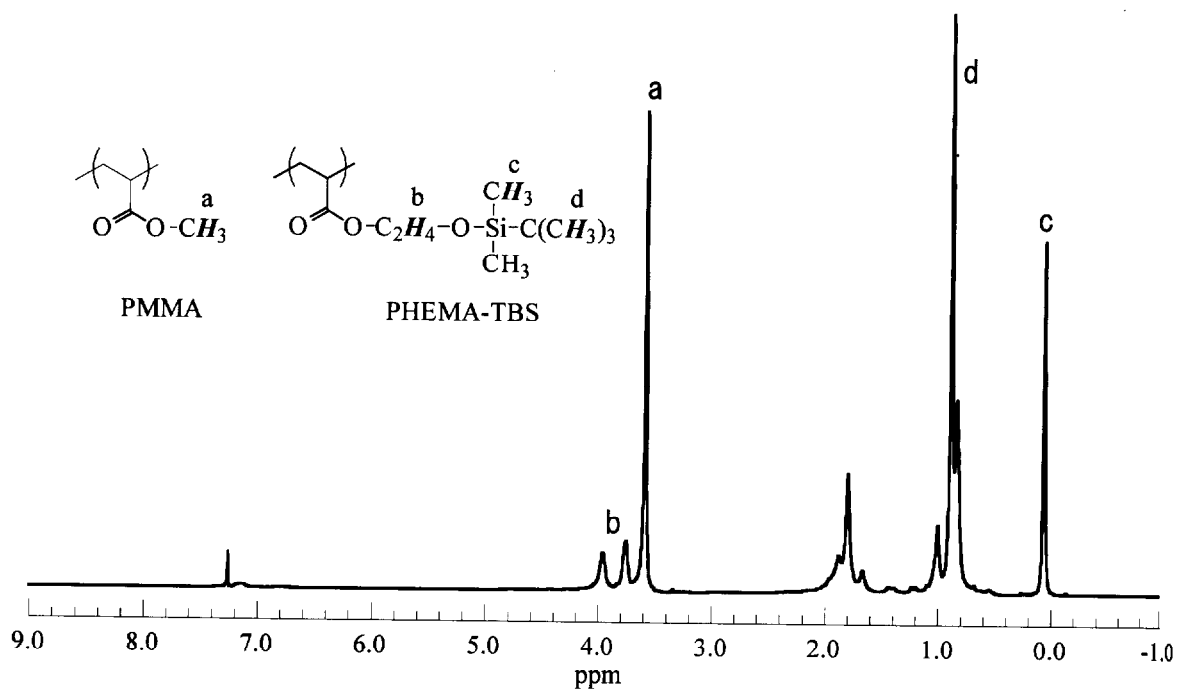


Figure 4-3-6. ¹H NMR spectrum of G-3HEMA-TBS in CDCl₃.

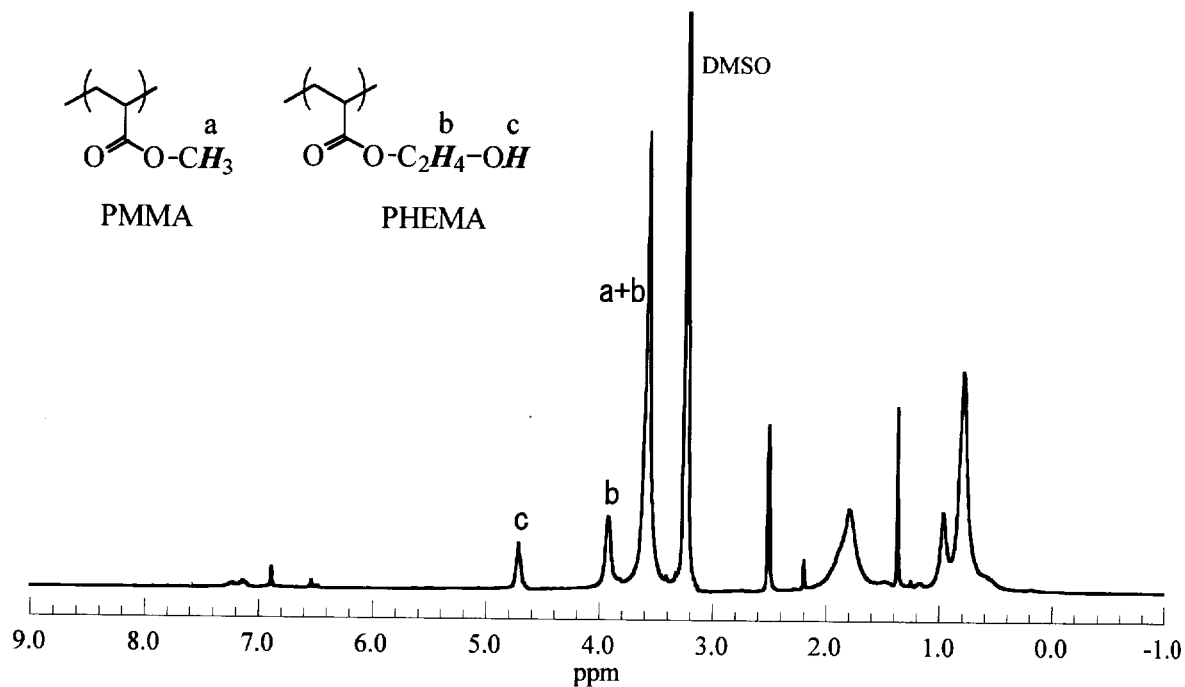


Figure 4-3-7. ¹H NMR spectrum of G-3HEMA in DMSO-d₆.

4-3-4 両親媒性ポリマーの ^1H NMR 測定

G-3-HEMA-TBS の脱保護によって得られる G-3HEMA は内側に疎水性の PMMA セグメント、外側に親水性の PHEMA セグメントを有する両親媒性の新規多分岐ポリマーである。両親媒性ブロック共重合体は、溶媒中でミセルを形成することが古くから知られている。直鎖状ポリマーの場合、いくつかのポリマー鎖が会合してミセルを形成するが、両親媒性の腕セグメントを有するスターポリマーは、1分子でミセル形態をとる“単分子ミセル”となることが報告されている^{16, 17}。G-3HEMA はスターポリマー類似の構造を有しており、単分子ミセルとしての挙動が期待される。そこで、本項では組成を変えた選択溶媒中での ^1H NMR 測定を行い、溶媒中でのポリマーの形態について観察した。

選択溶媒中での測定に先立ち、ポリマーの組成を確認するために PMMA および PHEMA の両セグメントを溶かす DMSO- d_6 中での ^1H NMR 測定を行った(Figure 4-3-7)。その結果、PHEMA の-OH が 4.74ppm に、-COOCH₂CH₂-が 3.95ppm に明確に観察された。PHEMA の-COOCH₂CH₂-と PMMA の-COOCH₃は重なって 3.61ppm にややブロードなピークとして観察されている。これらのシグナルの強度比 (-COOCH₂CH₂- : -COOCH₂CH₂- + -COOCH₃)は、理論値 1.0 : 4.2 に対して実測値 1.0 : 4.4 と、極めてよく一致しており、脱保護反応後もその明確な構造を保っていることが確認された。次に CDCl₃ と CD₃OD の混合溶媒中での測定を行った。CDCl₃ は PMMA の、CD₃OD は PHEMA の選択溶媒である。溶媒組成を変えて測定を行った結果、CDCl₃/CD₃OD = 25/75 v/v において観察された組成比が DMSO- d_6 中での測定値と一致したことより、この組成においてポリマー鎖が両セグメントとも完全に溶解し、広がった状態をとっていると考えられる。一方、溶媒の混合比を変えて測定

を行った結果を **Figure 4-3-8** に示す。それぞれのスペクトルの比較より、溶媒組成に応じて観測されるシグナル強度が異なることが分かる。 CDCl_3 が増加すると $-\text{COOCH}_3$ に起因するシグナル(75/25 組成溶媒中で 3.67 ppm)が強くなり、 CD_3OD が増加すると $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ に起因するシグナル(75/25 組成溶媒中で 4.06 ppm および 3.79 ppm)が強くなる。興味深いことにこの挙動は可逆であり、溶媒組成に応じてポリマーの形態が変化することが示された。いずれの組成においても溶液は透明で均一な状態を保っていた。 $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD} = 98/2$ v/v とすると PHEMA に起因するシグナルは完全に消失し、PMMA に起因するシグナルのみが観察された。これは PHEMA セグメントが凝集し、 ^1H NMR 測定で観察されないほど運動性が低下したことを示している。なお、G-3HEMA は純粋な CDCl_3 には溶解しないため、膨潤したゲル状の試料について ^1H NMR 測定を行ったところ、やはり PMMA に起因するシグナルのみが観測された。しかし、そのシグナルはブロードで、ゲル状の性状から予想される通り、PMMA 鎖自身の運動も制限されていることが示された。これに対して混合溶媒中では PMMA のシグナルしか観察されない場合においても、そのシグナルは鋭いことから、十分な運動性が確保された溶液状態にあると考えられる。次に溶液組成を $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD} = 5/95$ v/v とすると、PMMA に起因するシグナルはほとんど消失し、PHEMA に起因するシグナルのみが観察された。PMMA 部分がミクロスケールで不溶化、凝集したためと考えられる。これらの結果より、G-3HEMA は **Figure 4-3-9** に示すように希薄溶液中でミセルを形成していることが強く示唆され、溶媒組成に応じてその形状を変える環境応答性を示すと考えられる。ただし、現時点では単分子ミセルか、あるいは多数のポリマー分子が集まったものが断言出来ない。デンドリマー型スターポリマーにおいても同様の挙動が

Gnanou¹⁰、Hedrickら⁹により報告されているが、現段階では彼らも¹H NMR測定によりそのシグナル変化を確認したにとどまっている。既に述べたように dendritic polymer 型ポリマーの分子設計においては、世代数、分岐数、世代間のセグメント長など様々な要素があるが、これらの要素の変化がミセルの形成や会合数に与える効果には大きな興味を持たれる。さらに、これらの要素の制御により、より緻密な機能性単分子ミセルの設計も可能になると考えられる。本章で展開した方法ではこれらの要素を制御できることから、今後、光散乱測定による粒径の測定など詳細な検討を行い、そうした機能性ミセル設計の指針の確立が期待される。

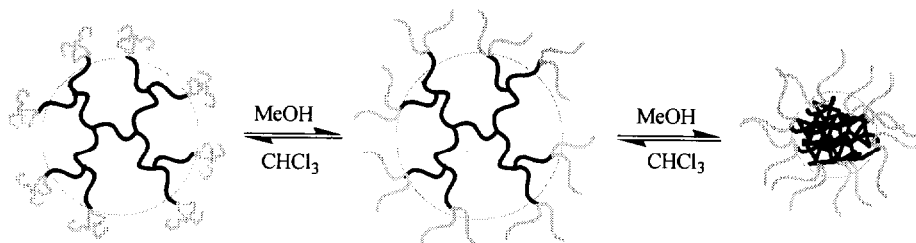


Figure 4-3-9.

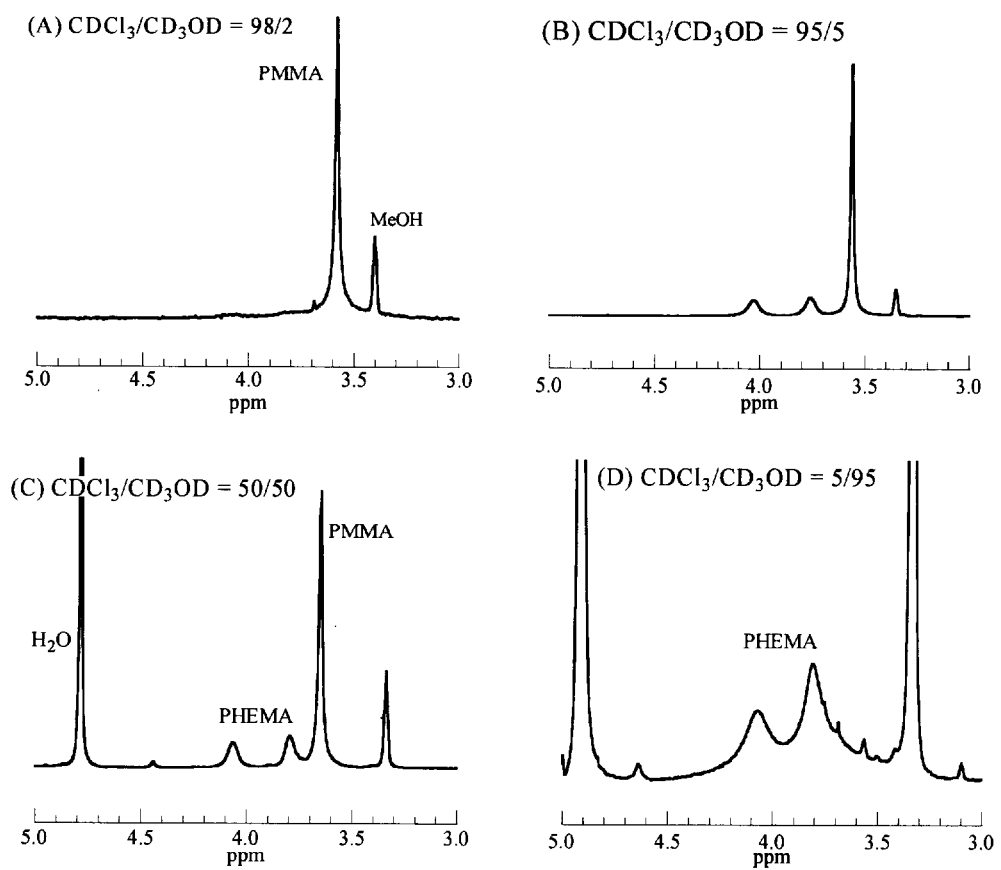


Figure 4-3-8. Expanded ^1H NMR spectrum of G-3HEMA in mixture of $\text{CDCl}_3 / \text{CD}_3\text{OD}$.

4-4. まとめ

本章では、 α -SMP 基化 PMMA-Li と鎖末端 BnBr 基化 PMMA のカップリング反応と、それに続く BrBr 基への官能基変換官能を繰り返すことで、デンドリマー状に分岐した腕セグメントを有する構造の明確な第 3 世代までの樹木型 PMMA(Figure 4-4-1)の合成に成功した。

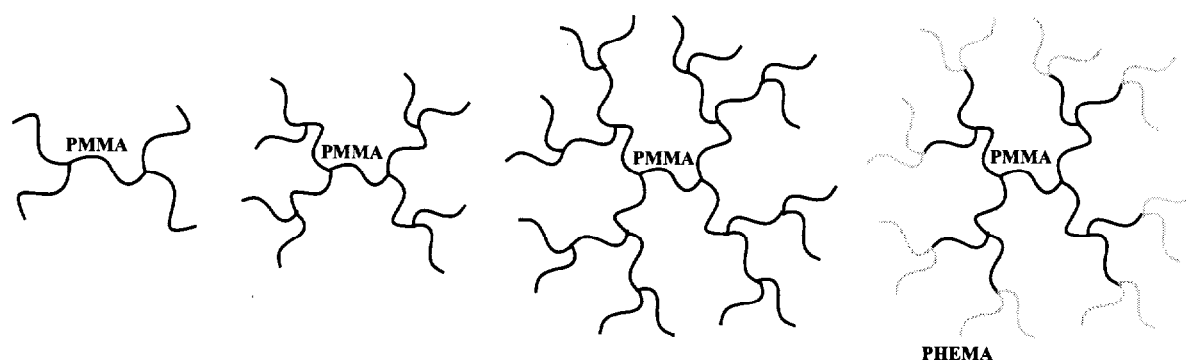
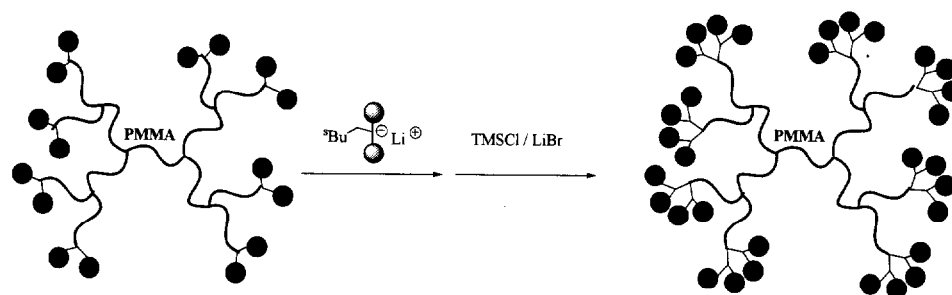


Figure 4-4-1.

これらのポリマーは、リビングアニオン重合によって合成されたセグメントからなるため事前に分子設計を行うことができ、得られるポリマーの構造が極めて明確な特徴を有する。本合成では両末端に 2 個ずつ BnBr 基を有する $(\text{BnBr})_2\text{PMMA}(\text{BnBr})_2$ を出発物質として用いたが、多官能性 BnBr 基を用いてデンドリマー型スターポリマーを合成することも、もちろん可能である。本合成では第 3 世代までの合成を行ったが、その鎖末端には SMP 基が導入されていることより、官能基変換反応を経て、さらに世代を重ねることも可能と考えられる。また、各世代での分岐数を 2 つとしたが、第 2 章で述べた繰り返し法を用いることで分岐数を倍増させることが可能である(Scheme 4-4-1)。すなわち本方法は、分岐点の数、分岐点での分岐数、分岐点の間隔のすべてを制御できる極めて画期的な方法である。

今後はこれらの要素を様々に変化させたポリマーを合成、解析し、樹木型分岐ポリマーの分子設計指針を確立することが強く求められる。



Scheme 4-1-1.

本研究で合成したポリマーの大きな特徴の一つは、その鎖末端に導入された SMP 基、および SMP 基から誘導される BnBr 基である。鎖末端に導入された BnBr 基は本研究で利用したカップリング反応だけでなく、様々な他の官能基への変換に利用できることを第 2 章で述べた。スターポリマーの鎖末端に導入された官能基により、特異な性質が発揮される例はこれまでにいくつか報告がある^{24, 25}。中でも Fréchet の PEO スターポリマー鎖末端への疎水性デンドロン導入¹⁶は、比較的簡単な化学修飾によってポリマーが環境応答性を付与され、単分子ミセルとなる点で極めて興味深い。このようにスターポリマー鎖末端への官能基導入は、その機能化にとって極めて有効である。 α -官能基化リビングポリマーを用いる本方法は、本章で合成したデンドリマー型多分岐ポリマーに限らず、スターポリマー合成への適用も可能であり、そうして得られる鎖末端官能基(SMP 基/BnBr 基)化分岐ポリマーの、さらなる官能基化による機能性付与には大きな興味を持たれる。

本合成法は、こうした鎖末端官能基化による機能性付与だけでなく、機能性ポリマーセグメントの導入による機能化も可能である。本研究では第 3 世代セグメントとして親水性の PHEMA を導入し、両親媒性樹木型ポリマーの合成に成功した。得

られた両親媒性樹木状ポリマーは、溶媒組成に応じてその形態が変化する環境応答性を示すことが¹H NMR 測定によって明かとなり、希薄溶液中では単分子ミセルを形成すると期待される。これまでも述べてきたように BnBr 基を用いた本方法の大きな特徴は、カップリング反応に用いるリビングポリマーを変えることにより、種々のポリマーセグメントを導入できる点にある。HEMA に限らず、他の官能基化メタクリレートを用いることでさらに多彩な機能性分子の設計が可能である。本研究で合成した PMMA、PHEMA からなる両親媒性ポリマーはそうした機能化樹木型ポリマーの一例に過ぎない。先に述べた分子設計指針の確立と合わせて、新規機能性分岐ポリマーの合成に大きな期待が寄せられる。

References

- (1) Schappacher, M.; Deffieux, A *Macromolecules* **2000**, *33*, 7371-7377.
- (2) Matyjaszewski, K.; Qin, S.; Boyce, J. R.; Shirvanyants, D.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1843-1849.
- (3) Knauss, D.; Huang, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2055-2062.
- (4) Houli, S.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Vlassopoulos, D. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6592-6597.
- (5) Haraguchi, N.; Hirao, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9364-9372.
- (6) Wang, F.; Roovers, J.; Toporowski, P. M. *Macromol. Rep.* **1995**, *A32 (Suppls 5 and 6)*, 951-958.
- (7) Knauss, D. M.; Huang, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6036-6042.
- (8) Trollsås, M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4644-4651;
- (9) Hedrick, J. L.; Trollsås, M.; Hawker, C. J.; Athoff, B.; Claesson, H.; Heise, A.; Mecerreyes, D.; Jérôme, R.; Dubois, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8691-8705.
- (10) Angot, S.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5418-5426.
- (11) Hou, S.; Chaikof, E. L.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3874-3881.
- (12) Francis, R.; Taton, D.; Logan, J. L.; Masse, P.; Gnanou, Y.; Duran, R. S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8253-8259.
- (13) Hou, S.; Taton, D.; Saule, M.; Logan, J.; Gaikof, E.; Gnanou, Y. *Polymer* **2003**, *44*, 5067-5074.

- (14) Chalari, I.; Hadjichristidis, N. *J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1519-1526.
- (15) Hedrick, J. L.; Magbitang, T.; Connor, E. F.; Glauser, T.; Volksen, W.; Hawker, C. J.; Lee, V. Y.; Miller, R. D. *Chem. Eur. J.* **2002**, *15*, 3308-3319.
- (16) Gistov, I.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3785-3786.
- (17) Heise, A.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8647-8648.
- (18) Bera, T. K.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Polym. Mat. Sci. Eng.* **1997**, *77*, 126-127.
- (19) Roovers, J.; Toporowski, P. M. *Macromolecules* **1981**, *14*, 1174-1178.
- (20) Roovers, J.; Bywater, S. *Macromolecules* **1972**, *5*, 384.
- (21) Roovers, J.; Bywater, S.; *Macromolecules* **1972**, *5*, 385.
- (22) Corbin, N.; prud'homme, J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 1937.
- (23) Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3213-3224.
- (24) Taton, D.; Angot, S.; Gnanou, Y.; Wolert, E.; Setz, S.; Duran, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6030
- (25) Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3904-3910.

第5章 ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するポリマーアニオンを用いた分岐ポリマーの精密合成

5-1. はじめに

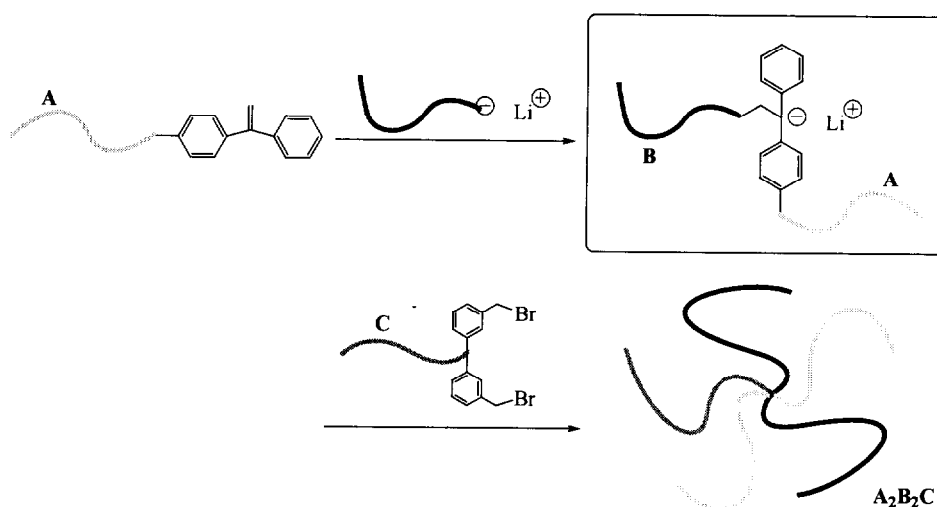
本研究では第3章、第4章を通じて、ポリマー鎖末端に導入された BnBr 基とメタクリレートのリビングアニオンポリマーのカップリング反応を利用して、分岐ポリマーの合成を行ってきた。この方法により、17本と多数の腕数を有する PMMA レギュラースターポリマーや種々のヘテロアームスターポリマー、第3世代樹木型 PMMA および両親媒性ポリマーの合成に成功した。序論で述べたように、こうした反応を可能としたのは鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)である。その合成については第2章で詳しく述べたが、鎖末端への SMP 基の導入と BnBr 基への定量的な官能基変換反応に基づき、さらに繰り返し法により鎖末端の BnBr 基を倍増させることにも成功し、多数の腕セグメント導入への道を示した。

ここでカップリング反応について考えてみたい。本研究室で展開してきた BnBr 基とリビングアニオンポリマーのカップリング反応を利用したスターポリマー合成では、主として BnBr 基に注目し、その個数の制御により腕セグメントの導入本数を制御してきた¹⁴。BnBr 基とリビングアニオンポリマーの反応は 1:1 反応であるため、例えば 16本の腕セグメントを導入するためには 16個の BnBr 基が必要となる。また、BnBr 基とリビングポリマーの反応に選択性を持たせることは難しく、反応時には全て同じセグメントが導入される。この方法には、BnBr 基化ポリマーとリビングアニオンポリマーの種類を同じくすることでレギュラースターポリマーが、異種ポリマーを用いることでヘテロアームスターポリマーが容易に合成でき

る利点があることは既に述べた。一方、ヘテロアームスターポリマーについては、この方法により望む全ての組成を実現することはできない。より柔軟なヘテロアームスターポリマー設計への要請に応えるべく、本研究室では新たな合成方法の開発を行っている^{5,6}。こうした方法の一つに、ポリマー鎖中にアニオンを生成させ、この“ポリマーアニオン”をカップリング反応に用いる方法⁷⁻⁹がある(Scheme 5-1-1)。この方法は以下の2段階からなる。

(i) 鎖末端に DPE を有するポリマー(マクロモノマー)とリビングアニオンポリマーの反応により、2つのポリマー鎖を結合させると同時に、その結合点に DPE アニオンを生じさせ、ポリマーアニオンとする。

(ii) 合成したポリマーアニオンと鎖末端 BnBr 基化ポリマーを反応させる。

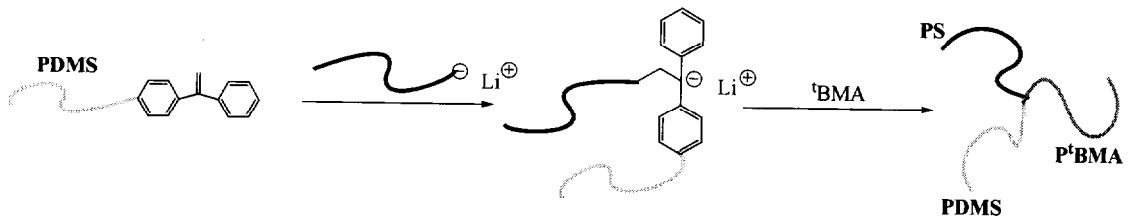


Scheme 5-1-1.

ポリマーアニオンを用いるこの方法により、1つの BnBr 基に2本のポリマー鎖を導入できる。さらにマクロモノマーとリビングポリマーを異種ポリマーとすることでヘテロアームスターポリマーが合成できる。すなわち、従来の BnBr 基とリビングアニオンポリマーのカップリング反応を利用した場合の利点を活かしたまま、この方法により A₂A'₂A''型、A₂B₂C 型、A₄A'₄A''型、A₄B₄C 型など、従来は合成困難

であった組成を有するヘテロアームスターポリマーの合成に成功した。これまでにポリスチレンやポリ(α -メチルスチレン)、ポリイソプレンからなるポリマーアニオンが用いられているが、新たにポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを導入できれば、これまで合成困難であった組成のポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するヘテロアームスターポリマー合成が可能になると考えられる。

ポリマーアニオンの利用は過去の報告にも見ることができる。藤本ら¹⁰は、鎖末端にDPE部位を有するポリジメチルシロキサン(PDMS)とリビングポリスチレンとの反応によりポリマーアニオンを生成させ、その鎖中アニオンから^tBMAの重合を行うことで、ABC型ヘテロアームスターポリマーの合成に成功した(Scheme 5-5-2)。



Scheme 5-1-2.

Abetzらは、同様のポリマーアニオンを用いる手法によりポリスチレン、ポリブタジエン、PMMAからなるABC型ヘテロアームスターポリマーの合成を報告している¹¹。彼らは第3成分であるポリ(アルキルメタクリレート)をポリマーアニオンからの開始法によって導入した後に反応を停止しているが、この反応によって得られる“Y字型ポリマーアニオン”(Figure 5-1-1)は、分岐構造を有するポリマーアニオンとして見れば極めて興味深い(今後区別のため、2本のポリマー鎖の結合点にアニオンを有するものを“鎖中型ポリマーアニオン”とし、“ポリマーアニオン”を鎖中型およびY字型の総称として用いる)。

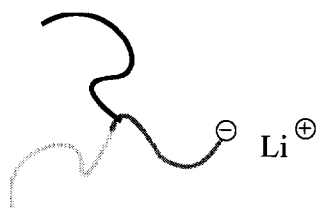
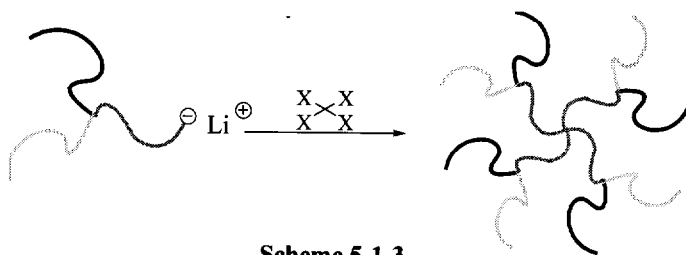
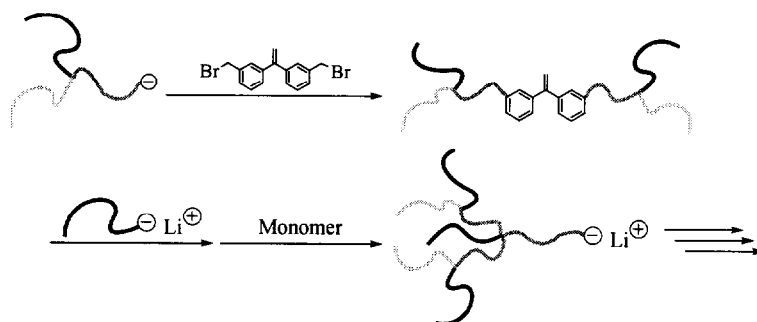


Figure 5-1-1.

本研究ではこれまで、メタクリレート類のリビングアニオンポリマーが BnBr 基と定量的に反応することより、このカップリング反応を利用した分岐ポリマー合成を展開してきた。こうした BnBr 基とのカップリング反応に Y 字型ポリマーアニオンを用いることで、新たな分岐ポリマーの合成が可能となると期待される。例えば **Scheme 5-1-3** に示すように 4 官能性 BnBr 停止剤と反応させることにより第 2 世代 dendromer 型スターポリマーが合成できる。また、**Scheme 5-1-4** に示すように BnBr 基を有する DPE 誘導体と反応させることにより、繰り返して反応が可能な dendromer 型分岐ポリマーが合成できる。第 4 章で展開した樹木型分岐ポリマーの合成が *divergent* 法に基づく合成であったことに対し、これらは *convergent* 法での合成に対応する。



Scheme 5-1-3.



Scheme 5-1-4.

このようにポリマーアニオンを分岐ポリマー合成のビルディングブロックとして用いることで、分岐ポリマーの設計範囲は大きく拡張される。そこで本章では、こうしたポリマーアニオンを利用したポリ(アルキルメタクリレート)セグメントの導入について検討したい。Y字型ポリマーアニオンは鎖中型ポリマーアニオンを用いて合成されることより、まず初めに鎖中型ポリマーアニオンの合成経路を確立する必要がある。従来の鎖中型ポリマーアニオンの合成法をポリ(アルキルメタクリレート)に適用することを考えると、ポリ(アルキルメタクリレート)ならではの問題が浮かび上がってくる。鎖中型ポリマーアニオンの合成において、過去に報告されている鎖末端 DPE 基化ポリマーの主鎖はいずれもポリスチレン、ポリ(α -メチルスチレン)、PDMS などの非極性ポリマーであり、ポリメタクリレート主鎖が用いられた例はない。DPE 基をアニオン化するためには、低分子アルキルリチウムやポリスチリルリチウムなど、極めて求核性の高い試薬が必要となり、この反応時にポリメタクリレートが存在した場合、側鎖エステル基への求核攻撃が起こる可能性が極めて高い。詳しくは後述するが、鎖末端に DPE 基を有するポリ(アルキルメタクリレート)は比較的容易に合成できるにもかかわらず、そのアニオン化に関する報告がないのは、こうした背景によるものと思われる。一方、本研究で行った予備的な実験の結果から、P^tBMA ホモポリマーと、 α -メチルスチレンのリビングアニオンポリマー(P α MS-Li)が THF 中、-78°C で安定に共存することが見出された。これは P^tBMA の *tert*-ブチルエステル基のかさ高さ、P α MS-Li の活性末端カルバニオンのかさ高さにより、エステル基への求核付加攻撃が抑えられたものと考えられる。この結果は、他のポリ(アルキルメタクリレート)についてもカルバニオン側のかさ高さを制御することにより、側鎖エステル基への求核攻撃を抑制できる可能性を示

唆している。そこで本章では、ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するポリマーアニオン合成のための基礎的な知見を得ることを目的とする。鎖末端および鎖中に DPE 基を有するポリ(アルキルアルキルメタクリレート)を合成し、種々のカルバニオン種との反応を行い、そのアニオン化反応を検討する。こうして得られるポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有する鎖中型ポリマーアニオン、およびそこからモノマーを重合することによって得られる Y 字型ポリマーアニオンは、先に示したように様々な分岐ポリマー合成のビルディングブロックとして、大いに役立つことが期待される。

本章ではまず、鎖中型ポリマーアニオンの合成に必要な鎖末端、および鎖中に DPE 基を有する PMMA、および P^tBMA を合成した。PMMA は 1 級のエステル基、P^tBMA は 3 級のエステル基を有する代表的なポリ(アルキルメタクリレート)である。次いで、合成した DPE 基化ポリ(アルキルアクリレート)と、活性末端のかさ高さを変えたポリスチリルリチウムとの反応を行い、側鎖エステル基との共存性、および DPE 基のアニオン化について検討し、鎖中型ポリマーアニオンの合成を試みた。活性末端のかさ高さを制御するために、**Figure 5-1-2** に示す α -アルキルスチレン誘導体を用いた。次いで、得られた鎖中型ポリマーアニオンを用いた Y 字型ポリマーアニオンの合成、およびそれらのポリマーアニオンを用いた分岐ポリマーの合成を試みた。

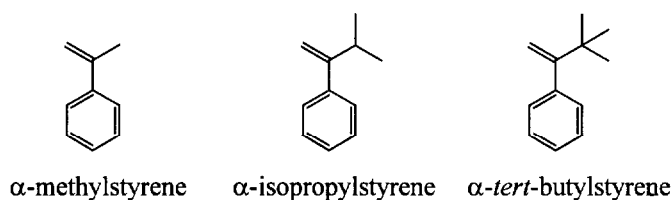


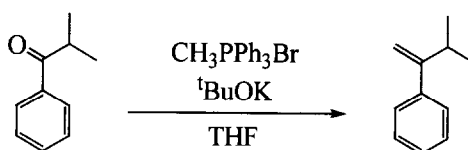
Figure 5-1-2.

5-2 実験

5-2-1. α -アルキル置換スチレン誘導体の合成

(α) α -イソプロペニルスチレン(α -ⁱPrSt)¹² の合成

Scheme 5-2-1 に従って合成した。



Scheme 5-2-1.

窒素置換した 200 mL ニロナス型フラスコに $\text{CH}_3\text{PPh}_3\text{PBr}$ 21.2 g (59.4 mmol)、 $t\text{BuOK}$ 7.43 g (66.2 mmol) を量り取り、脱水 THF 90 mL を加え、室温で 15 分間攪拌した。ここに脱水 THF 10 mL で希釈したイソブチロフェノン 8.09 g (54.6 mmol) を 0°C で滴下した。滴下が終了してから氷浴をはずし、室温で終夜攪拌した。15 時間後、水 30 mL を加えて反応を停止した。THF を減圧留去により取り除いた後に有機層を分け取り、水層をエーテルで抽出した。合わせた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水 MgSO_4 で一晩乾燥させた。溶媒を減圧留去した後に残った溶液を大量のヘキサンへ注いで $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ を沈殿させた。 $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ をろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた無色透明の液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサンのみ)により精製した。得られた無色透明の液体を CaH_2 存在下から減圧蒸留を行い、無色透明の液体を得た。

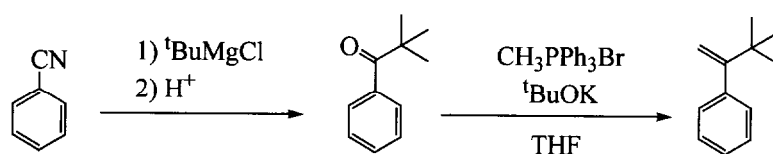
収量 6.55 g (44.8 mmol) 収率 82.1 % b.p. $48.2\sim 47.8^\circ\text{C}$ / 6mmHg

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34 - 7.29$ (m, 5H, aromatic), 5.16 (s, 1H =CH), 5.05 (s, 1H =CH), 2.85 (hept, 1H, CH), 1.11 (d, 6H, $-\text{CH}_3$)

^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): 155.9, 128.2, 126.7, 126.3 (aromatic), 142.9 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 110.0 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 32.4 (CH), 22.1 (CH_3)

得られた α - $^i\text{PrSt}$ は高真空下、ベンジルマグネシウムクロリド存在下から蒸留し、THFで希釈して反応に用いた。

(b) α -*tert*-ブチルスチレン(α - $^t\text{BuSt}$)の合成



Scheme 5-2-2.

• 2,2-ジメチルプロピオフェノンの合成¹³

窒素置換した 200 mL 二口ナス型フラスコに Mg 3.17 g (130 mmol)、乾燥エーテル 40 mL を量り取り、少量のジブromoエタンを加えて Mg を活性化した。ここに *tert*-ブチルクロリド 9.35 g (101 mmol)を少量加えて反応が始まるのを確認してから、反応熱でゆっくりと還流する程度の速度で残りを滴下した。滴下終了後、油浴でさらに 1 時間ほど還流させ、Grignard 試薬($^t\text{BuMgCl}$)を調整した。

窒素置換した 300ml 二口ナス型フラスコにベンズニトリル 9.17 g (88.9 mmol)、CuBr 200 mg、乾燥 THF 50 ml を量り取り、ここに $^t\text{BuMgCl}$ を室温で滴下した。滴下終了後、40°C で 12 時間攪拌した後に、油浴につけて更に 6 時間還流した。その後還流を止め、室温まで放冷した。室温まで冷えた反応溶液を氷浴で冷やししながら 10% H_2SO_4 100 mL を加えて、室温で終夜攪拌した。その後、水層と有機層を分離し、水層をエーテルで抽出し、合わせた有機層を無水 MgSO_4 で乾燥した。粗成生

物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 40/1)にて精製した。得られた無色透明の液体を CaH_2 存在下からの減圧蒸留により精製し、無色透明の液体を得た。

収量 6.63g (40.9 mmol) 収率 46.0% b.p. 71.8~72.8°C / 5mmHg

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67 - 7.39$ (m, 5H, aromatic), 1.35 (s, 9H - CH_3)

• α -*tert*-ブチルスチレン (α - $^t\text{BuSt}$)の合成

窒素置換した 200 mL ニロナス型フラスコに $\text{CH}_3\text{PPh}_3\text{Br}$ 12.4 g (34.8 mmol)、 $^t\text{BuOK}$ 4.46 g (39.7 mmol)を量り取り、乾燥 THF 50 mL を加え、室温で 15 分間攪拌した。ここに乾燥 THF 10mL で希釈した 2,2-ジメチルプロピオフェノン 5.10 g (31.4 mmol)を 0°Cで滴下した。滴下終了後に氷浴をはずし、室温で終夜攪拌した。12 時間後、水 50 mL を加えて反応を停止した。有機層を分け取り、水層をエーテルで抽出した。合わせた有機層を無水 MgSO_4 で乾燥させた。溶媒を減圧留去した後、残った溶液を大量のヘキサンへ注いで $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ を沈殿させた。 $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$ をろ別し、溶媒を減圧留去して得られた無色透明の液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサンのみ)にて精製した。得られた無色透明の液体を CaH_2 存在下から減圧蒸留を行った。

収量 3.80 g (23.7 mmol) 収率 75.4% b.p. 69.0~69.8°C / 11mmHg

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28 - 7.12$ (m, 5H, aromatic), 5.17 (s, 1H = CH), 5.76 (s, 1H = CH), 1.12 (s, 9H, - CH_3)

^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): 159.9, 129.1, 127.3, 126.3 (aromatic), 143.6 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 111.6 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 36.2 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 29.7 (- CH_3)

得られた α -¹BuSt は高真空下、約 3 mmol% のベンジルマグネシウムクロリド存在下から蒸留し、THF で希釈して反応に用いた。

5-2-2. DPE 誘導体の合成

(a) 1,4-ビス(1-フェニルエテニル)ベンゼン (*p*DDPE)¹⁴ の合成

Scheme 5-2-3 に従って合成した。

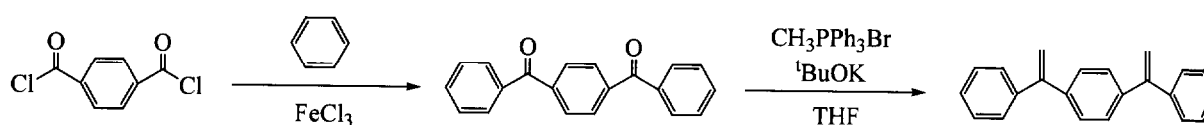


Figure 5-2-3.

・ 1,4-ジベンゾイルベンゼンの合成

窒素置換した 500 mL ナス型フラスコに塩化アルミニウム 49.8 g (373 mmol) を量り取り、乾燥ベンゼン 100 mL に懸濁させた。ここに乾燥ベンゼン 100 mL に溶解させたテレフタル酸クロリド 25.7 g (126 mmol) を 0°C で 30 分間かけて滴下した。滴下が終了した後に室温に戻し、さらに乾燥ベンゼン 50 mL を加えて終夜攪拌した。室温で 20 時間攪拌した後、氷浴で冷却しながら水道水約 50 mL を少しずつ加えて反応を停止した。反応混合物から吸引濾過により固形物と液体を分離し、液体を酢酸エチルで抽出し、固形物を水道水で洗浄した。有機層から溶媒を減圧留去して得られた固体と先に濾別した固形物を合わせたものに酢酸エチル 約 300 mL を加えて煮沸溶解させた。不溶物を濾別した後、再結晶操作(溶媒: 酢酸エチル)により白色固体を得た。

収量 27.0 g (収率 74.8%)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (s, 2H, Ar), 7.87 (d, 4H, Ar), 7.66 (t, 2H, Ar),

7.55 (t, 4H, Ar)

• 1,4-ビス(1-フェニルエテニル)ベンゼン (*p*DDPE) の合成

窒素置換した 300 mL ニロナス型フラスコに $\text{CH}_3\text{PPh}_3\text{Br}$ 15.1 g (42.3 mmol)、 $^t\text{BuOK}$ 5.14 g (45.8 mmol)を量り取り、乾燥 THF 50 mL を加え、室温で 15 分間攪拌した。ここに乾燥 THF 90mL に溶解させた 1,4-ジベンゾイルベンゼン 5.01 g (17.5 mmol) を 0°C で滴下した。滴下終了後に氷浴をはずし、室温で終夜攪拌した。15 時間後、水 50 mL を加えて反応を停止した。30 分間攪拌した後に静置し、水層と有機層を分離した。有機水層をエーテルで抽出し、先に分離した有機層と合わせて飽和食塩水で洗浄した。溶媒を減圧留去して得られた固形物をメタノールで洗浄し、不溶物を集めた。アセトン溶液からの再結晶操作により淡黄色針状結晶を得た。

収量 4.27 g (15.1 mmol) 収率 86.4%

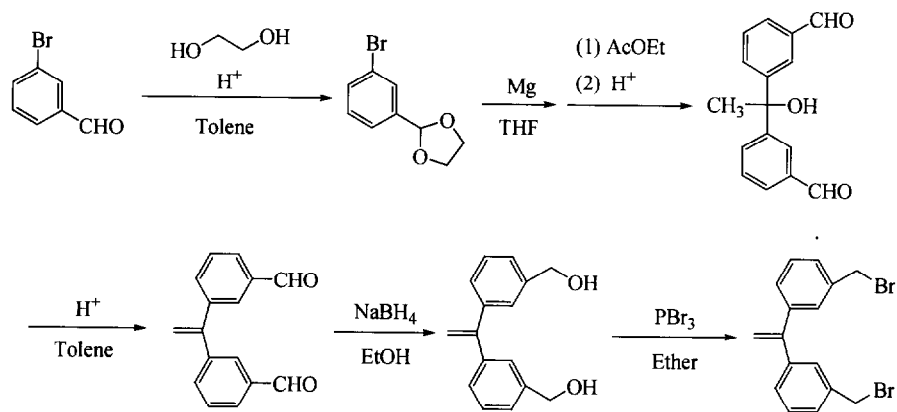
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36 - 7.31$ (m, 14H, Ar), 5.50 (s, 2H, =CH), 5.46 (s, 2H =CH)

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): $\delta = 149.8, 141.5, 140.9, 128.4, 128.3, 128.1, 127.8, 114.4$

得られた *p*DDPE は高真空下で一晩真空脱気した後、THF で希釈して反応に用いた。

(b) 1,1-ビス(3-ブロモメチルフェニル)エチレン(DPE- Br_2)の合成

Scheme 5-2-4 に従って合成した。



Scheme 5-2-4.

窒素置換した 100 mL ナス型フラスコに 1,1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)エチレン (第 2 章で合成) 3.00 g (12.5 mmol) を量り取り、乾燥エーテル 30 mL に溶解させた。ここに氷浴で冷却しながら PBr_3 5.13 g (19.0 mmol) をゆっくり滴下した。滴下終了後に氷浴をはずし、室温で攪拌した。1 時間後、 ^1H NMR 測定にて $-\text{CH}_2\text{-OH}$ のシグナルが消失したことを確認した。反応溶液を氷浴につけ、少量ずつゆっくりと水道水約 30 mL を加えて反応を停止した。油層を分け取った後、水層をエーテルで抽出し、あわせた有機層を無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥させた。溶媒を減圧留去して得られた淡黄色の固体を酢酸エチルに溶解させてシリカゲルに吸着させた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した(展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 40/1 v/v)。溶媒を減圧留去して白色の固体を得た。

収量 3.06 g (8.35 mmol) 収率 66.8 %

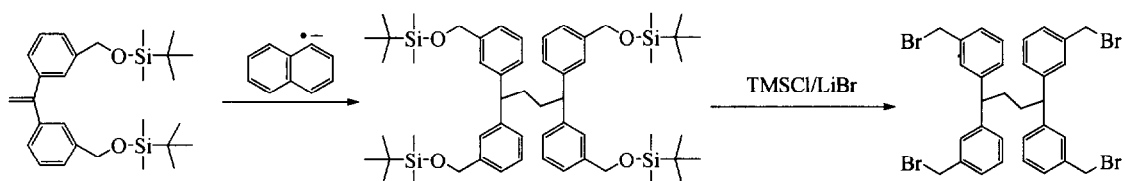
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37 - 7.23$ (m, 8H, Ar), 5.49 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.47 (s, 4H $-\text{CH}_2\text{Br}$)

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): $\delta = 141.8, 137.9, 128.9, 128.9, 128.6, 128.4$ (Ar), 149.0 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 115.4 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 33.5 ($-\text{CH}_2\text{Br}$)

得られた DPE-Br_2 は高真空下で一晩脱気した後、THF で希釈して反応に用いた。

5-2-3. 4 官能性停止剤の合成

(a) 1,1,4,4-テトラキス(3-ブロモメチルフェニル)ブタンの合成



Scheme 5-2-5.

• 1,1,4,4-テトラキス(3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)ブタン

反応は高真空下、 -78°C で行った。カリウム-ナフタレン錯体 11.1 mmol (0.440 M, THF 溶液)に、DPE-Si₂ 8.75 mmol (0.329 M, THF 溶液)を加えて1時間反応させた。1時間後、少量のメタノールを加えて反応を停止した。溶媒を減圧留去した後、残さをエーテル、メタノールの順で洗浄した。得られた淡黄色の固体をベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。この化合物は精製せずに次の反応に用いた。

収量 5.11 g (理論収量 4.17g)

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃): d = 7.29-7.06 (m, 16H, Ar), 4.71 (s, 8H, -CH₂-O-), 3.92 (s, 2H, Ph-CH-Ph), 2.03 (s, 4H, -CH₂-CH₂-), 0.96 (s, 36H, C-CH₃), 0.09 (s, 24H, Si-CH₃)

• 1,1,4,4-テトラキス(3-ブロモメチルフェニル)ブタンの合成

窒素置換した 200 mL ナス型フラスコに粗 1,1,4,4-テトラキス(3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)ブタン 5.11 g (前段階 100%として 4.37 mmol)、LiBr 3.20 g (36.8 mmol)を量り取り、乾燥アセトニトリル 70 mL、TMSCl 5.70 mL (44.8 mmol)を加えて 35 $^{\circ}\text{C}$ で一晩攪拌した。24 時間後、水道水約 30 mL を加えて反応を停止した。反応溶液をクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥させた。溶媒を減圧留去して得られた淡黄色固体について ¹H NMR 測定を行った結果、

Cl 化物の混入が認められた。そのため、この固体を乾燥アセトン 50 mL に溶解させ、LiBr 15.1 g (174 mmol)を加えて 15 時間還流して Cl を Br に置換した。溶媒を減圧留去した後、クロロホルムを加えて溶解させ、水道水で洗浄した。有機層を無水 MgSO₄ で一晩乾燥させた後、溶媒を減圧留去して淡黄色固体を得た。この固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン/CH₂Cl₂ = 1/2 v/v)にて精製し、白色固体を得た。

収量 1.32 g (1.84 mmol) 収率 42.0%

¹H NMR(300 MHz, CDCl₃): d = 7.28-7.06 (m, 16H, Ar), 4.45 (s, 8H, -CH₂-Br), 3.91 (s, 2H, Ph-CH-Ph), 2.01 (s, 4H, -CH₂-CH₂-)

得られた 1,1,4,4-テトラキス(3-ブロモメチルフェニル)ブタンはベンゼン溶液からの凍結乾燥を繰り返した後、高真空下で一晩真空脱気し、THF で希釈して反応に用いた。

5-2-4. DPE を有する官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成

(a) 鎖末端に DPE 基を有するポリ(アルキルメタクリレート)

*p*DDPE と ^sBuLi の反応によって得られる官能基化開始剤を用いて重合を行った。鎖末端に 1 つの DPE を有する PMMA を PMMA-DPE、P^tBMA を P^tBMA-DPE と表記する。以下に P^tBMA-DPE の合成法を示す。

^sBuLi 0.378 mmol (0.0874 M, ヘプタン溶液)と *p*DDPE 0.569 mmol (0.0397 M, THF 溶液)を-78°Cで 30 分間反応させた後、LiCl 1.20 mmol (0.437 M, THF 溶液)を加えて-78°Cで 5 分間放置した。ここに ^tBMA 12.2 mmol (0.841 M, THF 溶液)を激しく攪拌しながら加え、-78°Cで 5 時間重合させた。少量のメタノールを加えて重合を停止した後、溶媒を減圧留去し、残さを少量の THF に溶解させた。この溶液を、氷浴で冷却した大量の水/メタノール混合溶媒(脱イオン水/メタノール = 1/4 v/v)に注いでポリマーを沈殿させた。THF/水メタノール混合溶媒系での再沈殿操作を繰り返してポリマーを精製した後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

P^tBMA は各種有機溶媒に可溶なため、再沈殿に用いる貧溶媒には注意を要する。水だけでは過剰に用いた *p*DDPE が取り除けないため、有機溶媒を加える必要がある。上記例では水/メタノール = 1/4 で行ったが、この比はポリマーの分子量、THF 溶液の濃度により適宜調節する必要がある。初めは水量を多くして少量で試行し、様子を見ながらメタノール量を増やし、最終的に用いる混合比を決定するのが良い。

MMA は重合時間を 30 分間として同様に行った。ポリマーの精製は第 2 章に示した手順に従った。

PMMA-DPE: ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 7.1-7.4 (m, Ar), 5.3-5.5 (m, 2H, =CH₂), 3.7-3.5 (m, 169H, -COOCH₃), 1.7-2.1 (m, 107H, -CH₂-C(CH₃)-), 0.6-1.1 (m, 174H,

-CH₂-C(CH₃)-)

P^tBMA-DPE: ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): d = 7.1-7.4 (m, Ar), 5.3-5.6 (m, 2H, =CH₂),
0.3-2.2 (m, 480H, -CH₂-C(CH₃)-, ^sBu-)

(b) 鎖中央に DPE を有するポリ(アルキルアクリレート)の合成

MMA および ^tBMA のリビングアニオンポリマーと、DPE-Br₂ のカップリング反応によって合成した。それぞれを(PMMA)₂-DPE、(P^tBMA)₂-DPE と表記する。それぞれのリビングポリマーは、第 3 章で示した方法に従って合成した。PMMA-Li を用いる場合は、リビングポリマーが BnBr 基に対して約 1.4 倍過剰になるように設定し、THF 中、-40°C で 6 時間反応させた。P^tBMA-Ki を用いる場合は、BnBr 基に対して約 1.1 倍過剰のリビングポリマーを用い、THF 中、-40°C で 1 時間反応させた。ポリマーの精製は前述の方法に従った。

(PMMA)₂-DPE: ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ = 7.2-7.0 (m, Ar), 5.3-5.4 (m, 2H, =CH₂), 3.5-3.7 (m, -COOCH₃), 1.7-2.2 (m, -CH₂-C(CH₃)-), 0.4-1.2 (m, -CH₂-C(CH₃)-)

(P^tBMA)₂-DPE: ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): d = 6.9-7.3 (m, Ar), 5.2-5.4 (m, 2H, =CH₂), 0.5-2.6 (m, -CH₂-C(CH₃)-)

5-2-5. 鎖中型ポリマーアニオンの合成、およびスターポリマー合成への応用

P^tBMA-DPE とリビングアニオンポリマーの反応により鎖中型ポリマーアニオンを合成し、これを鎖末端に2個の BnBr 基を有するポリスチレン(PS(BnBr)₂)、およびポリ(α-メチルスチレン) (PαMS(BnBr)₂)とカップリング反応させることにより合成した。PS(BnBr)₂ および PαMS(BnBr)₂ の合成は既報¹⁵に従った。なお、各段階での反応を完結させるため、P^tBMA-DPE はリビングポリマーに対して約 1.5 倍過剰、鎖中型ポリマーアニオンも BnBr 基に対して約 1.5 倍過剰になるように設計した。以下にリビングポリスチレンを用いた場合の反応例を示す。

-78°Cに冷却した ^sBuLi 0.0441 mmol (0.0353M, ヘプタン溶液)に、スチレン 4.85 mmol (1.10M, THF 溶液)を激しく攪拌しながら加え、そのまま-78°Cで20分間重合させた。20分後、α-メチルスチレン 0.191 mmol (0.0494M, THF 溶液)を加え、-78°Cで2時間反応させポリマー鎖末端を α-メチルスチリルアニオンへ変換した。次に P^tBMA-DPE 0.852 g ($M_{n, SEC} = 10500$, 5.39 w/v%, THF 溶液, DPE 基: 0.0811 mmol)を加えて、さらに2時間反応させた。こうして P^tBMA とポリスチレンより構成された鎖中型ポリマーアニオンを合成した後、ここに PS(BnBr)₂ 0.132g ($M_{n, SEC} = 9440$, 5.33 w/v%, THF 溶液, BnBr 基: 0.0280 mmol)を加え、-78°Cで24時間反応させた。少量のメタノールを加えて反応を停止した後、溶媒を減圧留去した。残渣を THF に溶解させ、メタノールに注いでポリマーを沈殿させると同時に、過剰に用いた P^tBMA-DPE をメタノールに溶解させて分離した。メタノールに不溶のポリマーを回収し、HPLC を用いた分取操作により、それぞれのポリマーを分離した。分離したポリマーは THF/メタノール系での再沈殿により精製した。これらのポリマーは

P^tBMA セグメントを含むため、ポリマーが純メタノールに溶解することがある。その場合は適宜、水メタノール混合溶媒を用いた。いずれのポリマーも最後にベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

α -メチルスチレンのリビングポリマーを用いる場合は、重合時間を 2 時間とし、他は同様に行った。

次に(P^tBMA)₂-DPE を用いた鎖中型、およびスター型ポリマーアニオンと P α MS(BnBr)₂ のカップリング反応によるスターポリマー合成について述べる。鎖中型ポリマーアニオンの合成に用いたオリゴ(α -メチルスチリル)リチウム(oligo- α MS-Li)は、以下の手順で合成した。^tBuLi と約 4 当量の α -メチルスチレンを -78°C で混合した後に冷却を止め、室温で 30 秒程度攪拌する。その後、攪拌しながら再び -78°C に冷却した。こうして得られた oligo- α MS-Li と(P^tBMA)₂-DPE の反応を THF 中、-78°C で 2 時間行い、2 本の P^tBMA 鎖を有する鎖中型ポリマーアニオン(P^tBMA)₂-D-Li を合成した。2 本の P^tBMA 鎖、および 1 本のポリ(α -メチルスチレン)鎖からなるスター型ポリマーアニオン(P^tBMA)₂(P α MS)-D-Li は、ポリ(α -メチルスチリル)リチウムと(P^tBMA)₂-DPE を THF 中、-78°C で 2 時間反応させて合成した。これらのポリマーアニオンと P α MS(BnBr)₂ のカップリング反応は THF 中、-78°C でそれぞれ 24 時間、48 時間行った。得られたポリマーは前述の手順で分離、精製を行った。

5-2-6. Y字型ポリマーアニオンの合成、および dendritic 型スターポリマー合成への応用

(a) (P^tBMA)₂-PMMA-Li の合成

(P^tBMA)₂-DPE と oligo(αMS)-Li の反応により合成した鎖中型ポリマーアニオンに約 3 倍当量の LiCl を添加し、MMA の重合を行った。具体例を以下に示す。

^sBuLi 0.180 mmol (0.0623M, ヘプタン溶液) と α-メチルスチレン 1.05 mmol (0.131M, THF 溶液) を用いて前述の方法により合成した oligo(αMS)-Li と、(P^tBMA)₂-DPE 2.23g ($M_{n, SEC} = 10300$, 9.36 w/v%, THF 溶液, DPE 基: 0.217 mmol) を -78°C で 24 時間反応させた。その後、LiCl 0.606 mmol (0.124M, THF 溶液) を加えて -78°C で 5 分間放置した後、MMA 10.2 mmol (1.13M, THF 溶液) を加えて -78°C で 1 時間重合させた。

(b) (P^tBMA)(PαMS)-P^tBMA-K の合成

P^tBMA-DPE と、対カチオンに K⁺ を有する α-メチルスチレンのリビングポリマーのカップリング反応の後、^tBMA の重合を行うことで合成した。具体的な反応例を以下に示す。

Cumyl-K 0.173 mmol (0.0612M, THF 溶液) に、α-メチルスチレン 8.03 mmol (0.976M, THF 溶液) を加え、-78°C で 5 時間重合させた。5 時間後、重合溶液から約 1/3 の溶液(実測 0.0582 mmol) を分け取り、装置内に 0.115 mmol のリビングポリマーを残した。ここに P^tBMA-DPE 0.947 g ($M_{n, SEC} = 5420$, 8.55 w/v%, THF 溶液, DPE 基: 0.175 mmol) を加え、-78°C で 24 時間反応させた。24 時間後に ^tBMA 4.61 mmol (1.09M, THF 溶液) を加え、-78°C で 5 時間反応させた。

開始剤として用いる Cumyl-K は希釈により失活速度が速まるため(安定下限濃度目安: 0.05M)、小スケールでの実験の際は、上記例のように、分け取りにより調節する必要がある。

(c) $(P^tBMA)_2$ - P^tBMA -K の合成

$(P^tBMA)_2$ -DPE と Cumyl-K の反応によって合成した鎖中型ポリマーアニオンから、 $tBMA$ の重合を行うことで合成した。具体例を以下に示す。

Cumyl-K 0.168 mmol (0.0547M, THF 溶液)に、 $(P^tBMA)_2$ -DPE 1.73g (M_n , SEC = 9890, 7.11 w/v%, THF 溶液, DPE 基: 0.175 mmol)を加え、 -78°C で 12 時間反応させた。ここに $tBMA$ 4.61 mmol (0.824M, THF 溶液)を加え、 -78°C で 5 時間重合させた。

(d) Y 字型ポリマーアニオンを用いた dendritic 型スターポリマーの合成

$(P^tBMA)_2$ -PMMA-Li と 1,1,4,4-テトラキス(3-ブロモメチルフェニル)ブタンのカップリング反応により合成した。 $(P^tBMA)_2$ -PMMA-Li の合成には sBuLi 0.132 mmol、 α -メチルスチレン 0.466 mmol、 $(P^tBMA)_2$ -DPE 1.38 g (M_n , SEC = 9570, DPE 基: 0.144 mmol)、LiCl 0.503 mmol、MMA 6.79 mmol を用いた。合成手順は前述の通りである。得られた $(P^tBMA)_2$ -PMMA-Li に 1,1,4,4-テトラキス(3-ブロモメチルフェニル)ブタン 0.0174 mmol (0.00386M, THF 溶液, BnBr 基: 0.0696 mmol)を加え、 -40°C で 48 時間反応させた。48. 時間後に少量のメタノールを加えて反応を停止した。反応後に得られるポリマーは、高分子量体から順に(A)カップリングにより生成した dendritic 型スターポリマー、(B)過剰に用いた $(P^tBMA)_2$ -PMMA-Li、(C)過剰に用いた

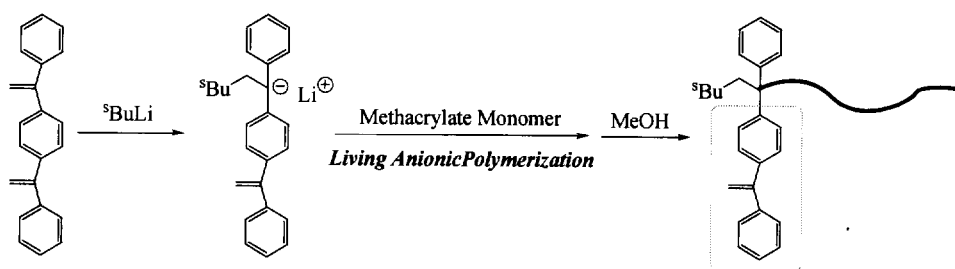
(P^tBMA)₂-DPE、(D) (P^tBMA)₂-DPE に含まれる P^tBMA ホモポリマー、計 4 種のポリマーの混合物である。これらの分別は以下のように行った。重合溶媒を減圧留去した後、少量の THF に溶解させる。この溶液を大量のヘキサンに注ぎ、ポリマーを沈殿させる。この段階で P^tBMA セグメントからなる(C)、(D)はヘキサンに溶解して取り除かれる。次に、回収したポリマーを再び THF 溶液とし、大量のメタノールに注いでポリマーを沈殿させる。この際、高分子量体である(A)が主に沈殿し、(B)がメタノールに溶解する。この THF/メタノール系での再沈殿操作により、(A)を分離する。回収したメタノール溶液から溶媒を減圧留去すると少量の(A)を含む(B)が得られる。この混合物をベンゼンに溶解させてハイフロスーパーセルを通して濾過したのち、溶媒を減圧留去して THF 溶液とする。これを再びメタノールに注いで(A)を沈殿させ、(B)と分離した。こうして分離した(A)、(B)についてベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

5-3. 結果と考察

5-3-1. DPE 基を有する官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)の合成

(a) 鎖末端に DPE 基を有するポリ(アルキルメタクリレート)の合成

第2章で述べたように、鎖末端官能基化ポリ(アルキルメタクリレート)は、官能基化 DPE と ${}^t\text{BuLi}$ の反応によって生成する官能基化 DPE アニオンを開始剤として用いることにより、比較的簡単に合成できる。同様に、DPE 基を導入するためには DPE 基を有する DPE 誘導体を用いればよいこととなる。本研究で用いた *p*DDPE は、2つの DPE 基が1つのベンゼン環を共有して *p* 位で結合した化合物である。Quirk ら¹⁶は、炭化水素溶媒中で *p*DDPE とポリスチリルリチウム(PS-Li)を反応させた結果、2つめの C=C 結合は反応しにくく、2量化物は 6.5%しか生成しなかったこと、その生成量は THF の添加によりさらに少なくなることを報告している。本研究室では同様の反応を THF 中、 -78°C で 30 分間行い、2量化物が実験誤差範囲内で全く生成しないことを確認している。この理由は、*p*DDPE の共鳴構造によって説明される。DPE 基と PS-Li の反応により生成した最初のアニオンが、3つの芳香環上および残った 2重結合上に非局在化するため、2つめ PS-Li の攻撃を受けない。そこで本研究では、*p*DDPE と ${}^t\text{BuLi}$ の反応により合成したアニオンを開始剤として用い、鎖末端に DPE 基を有するポリ(アルキルメタクリレート)を合成した (Scheme 5-3-1)。



Scheme 5-3-1

DPE 基を有する官能基化開始剤($p\text{DDPE-Li}$)は $t\text{-BuLi}$ と約 1.2 倍当量の $p\text{DDPE}$ を -78°C で 30 分反応させて合成した。この開始剤に LiCl を添加して MMA の重合を行った結果、得られたポリマーの SEC カーブを **Figure 5-3-1** に、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルを **Figure 5-3-2** に示す。SEC ピークは分布の狭い単峰性であり、2 量化物の生成は見られない。 $M_{n, \text{SEC}}$ は計算値とよく一致していることより、 $p\text{DDPE-Li}$ を開始剤として用いた重合は定量的に進行したと考えられる。また、リビング重合において官能基化開始剤を用いた場合は、定量的に官能基が導入されることより、DPE 基が定量的に導入されているとして $^1\text{H NMR}$ 測定結果より求めた $M_{n, \text{NMR}}$ も計算値とよく一致していた。このことも目的通り重合が進行したことを支持している。以上の結果を他の重合結果と合わせて **Table 5-3-1** に示す。いずれの場合も、計算通りの分子量と狭い分子量分布を有するポリマーが得られていることより、鎖末端に 1 個の DPE を有するポリ(アルキルメタクリレート)が得られたことが明かとなった。

Table 5-3-1. Synthesis of chain-end-functionalized poly(alkyl methacrylate)s with DPE moiety ^a

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n	Functionality ^c	
	calcd	SEC	¹ H NMR ^b		calcd	¹ H NMR
PMMA	5.56	5.14	5.58	1.03	1	1.0 ₀
P ^t BMA	4.81	4.59	4.89	1.05	1	0.98 ₃
P ^t BMA	11.2	10.5	10.2	1.03	1	1.1 ₀

^a Yields of polymers were quantitative in all cases.

^b Determined on the assumption of quantitative functionalization.

^c Functionality of DPE moiety.

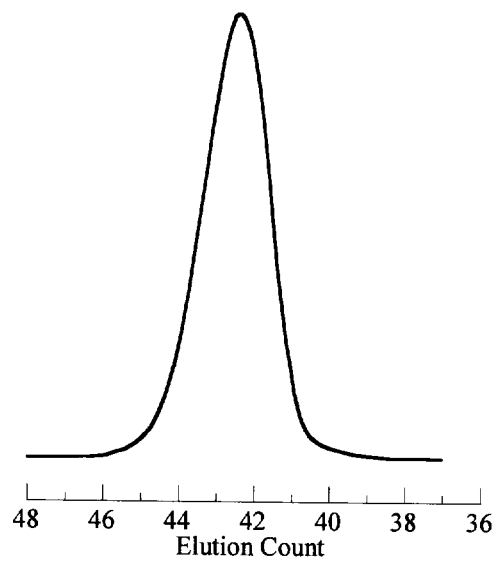


Figure 5-3-1. SEC profile of chain-end-functionalized PMMA with DPE moiety.

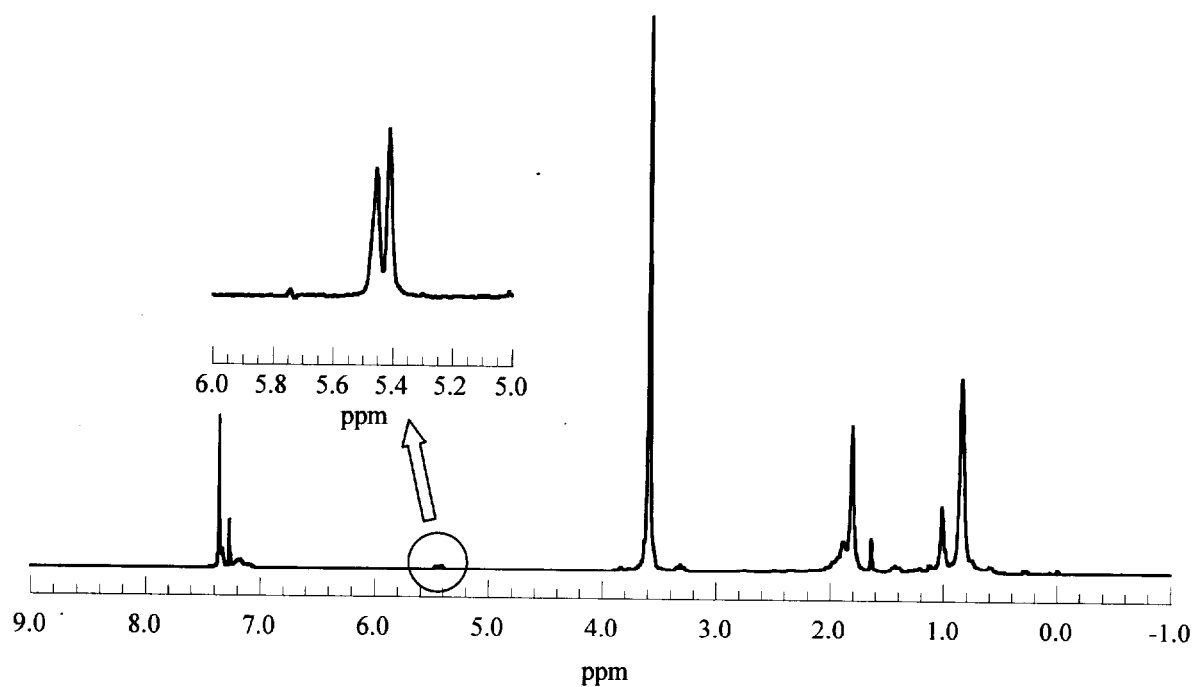
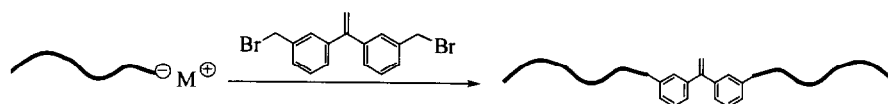


Figure 5-3-2. ^1H NMR spectrum of chain-end-functionalized PMMA with DPE moiety. The signal intensity of $=\text{CH}_2$ and $-\text{COOH}_3$ were 2.00 and 157, respectively.

(b) 鎖の中央に DPE 基を有するポリ(アルキルメタクリレート)の合成

BnBr 基を 2 個有する新規 DPE 誘導体(DPE-Br₂)を合成し、これをカップリング剤として用いて PMMA-Li、および P^tBMA-K と反応させることにより、鎖の中央に DPE 基を有するポリ(アルキルメタクリレート)、(PMMA)₂-DPE および (P^tBMA)₂-DPE を合成した。(Scheme 5-3-2)。

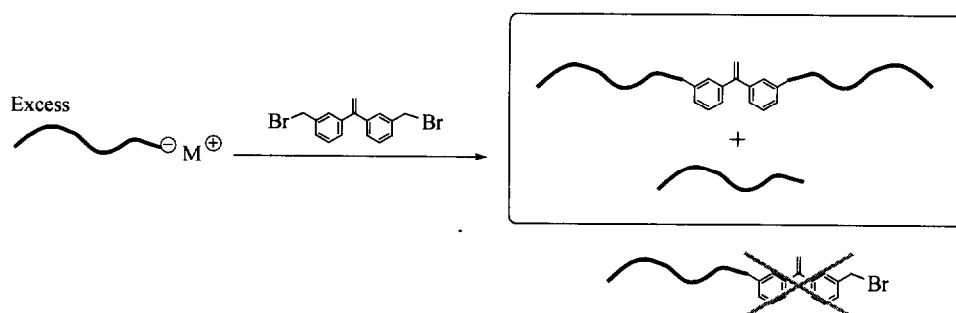


Scheme 5-3-2.

(PMMA)₂-DPE の合成では、活性末端の失活を考慮して BrBr 基に対して約 1.4 倍過剰のリビングポリマーを用いた。DPE-Br₂ との反応を THF 中、-40℃で 6 時間行い、得られたポリマーの SEC カーブを Figure 5-3-3 に示す。低分子量側に過剰に用いたリビングポリマーのピーク、高分子量側にカップリングにより生成したポリマーの 2 つのカーブが見られる。これらのカーブの面積比と ¹H NMR 測定結果より求めた DPE 基の導入率は 99.0%と定量的であった。この結果は SEC 測定における UV 吸収カーブからも支持された。鎖末端に DPE 基を有するポリ(アルキルメタクリレート)の特徴として、SEC 測定時に非常に大きな UV 吸収を示すことが挙げられる。通常のポリ(アルキルメタクリレート)ホモポリマーはわずかにしか吸収を示さないことから、これらの比較により、DPE 基導入の有無が確認できる。(PMMA)₂-DPE について確認したところ、低分子量側のピークには通常ホモポリマーと同程度の UV 吸収しか見られず、未カップリングポリマーには鎖末端 DPE 基化 PMMA が全く混入していないことが確認された。

P^tBMA-K を用いる場合には、その活性末端が PMMA-Li よりも安定で、かつ反応性も高いため、リビングポリマーを BnBr 基に対してわずかに過剰(1.1 倍程度)に用

い、反応時間も 1 時間で目的の(P^tBMA)-DPE が得られることが明かとなった。これらの結果を合わせて **Table 5-3-2** に示した。いずれの場合も、目的通り鎖中央に DPE 基を有するポリマーが定量的に得られている。本合成の大きな特徴は、リビングポリマーを過剰に用い、確実にカップリング反応を完結させることにより、定量的に鎖中 DPE 基化ポリマーを合成することにある(**Scheme 5-3-3**)。得られるポリマーはカップリング生成物と過剰に用いたホモポリマーの混合物であるが、ホモポリマーには DPE 基は含まれておらず、そのため DPE 基を利用する反応に全く関与しない。従ってこれらのポリマーは分別する必要がなく、次の反応に用いることができることになり、合成操作の簡略化に極めて有利である。



Scheme 5-3-3.

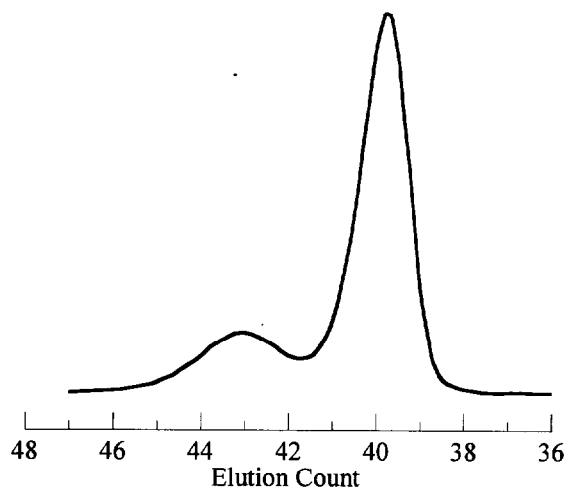
Table 5-3-2. Synthesis of in-chain-functionalized poly(alkyl methacrylate)s with DPE moiety ^a

Polymer	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n ^b	Functionality ^c	
	calcd	SEC ^b	¹ H NMR		calcd	¹ H NMR
PMMA	10.4	10.9	9.6	1.02	1	1.0 ₈
PMMA	22.2	24.8	22.7	1.01	1	0.98 ₀
P ^t BMA	10.4	9.44	10.5	1.02	1	0.99
P ^t BMA	20.6	20.0	21.1	1.05	1	0.97 ₆

^a Yields of polymers were quantitative in all cases.

^b The value of main peak.

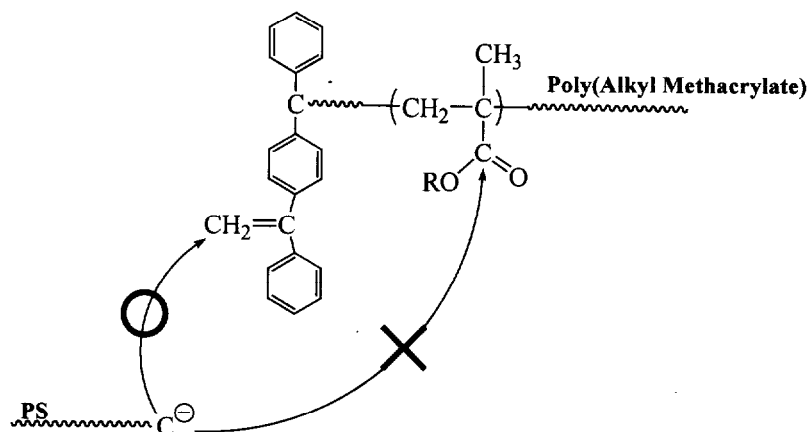
^c Functionality of DPE moiety

**Figure 5-3-3.** SEC profile of (PMMA)₂-DPE

5-3-2. ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有する

鎖中型ポリマーアニオンの合成

本項では鎖末端 DPE 基化ポリ(アルキルメタクリレート)と、活性末端のかさ高さを変えたりビングポリスチレンとの反応を行い、鎖中型ポリマーアニオンの合成を試みた。鎖末端 DPE 基化ポリ(アルキルメタクリレート)とリビングポリスチレンとの反応において、予想される副反応は側鎖エステル基への求核攻撃である(Scheme 5-3-4)。この副反応を完全に抑え、目的の DPE 基との反応を選択的に進行させる条件を見出すことが、鎖中型ポリマーアニオン合成の鍵となる。反応に用いるポリマーの分子量は、リビングポリマー、DPE 基化ポリ(アルキルメタクリレート)とも $M_n \approx 5000$ とし、カップリング反応が定量的に進行すれば $M_n \approx 10000$ のポリマーが得られるよう設計した。側鎖エステル基への副反応が併発した場合には、さらに高分子量体が生成すると考えられ、この結果は SEC 測定により容易に確認できる。



Scheme 5-3-4.

(a) PMMA-DPE を用いた鎖中型ポリマーアニオンの合成

PMMA-DPE と活性末端構造の異なる 3 種のリビングポリスチレン(Figure 5-3-4)との反応を THF 中、 -78°C 、1 時間行い、鎖中型ポリマーアニオンの合成について

検討した。反応ではリビングポリマーに対して約 1.5 倍過剰の PMMA-DPE を用いた。

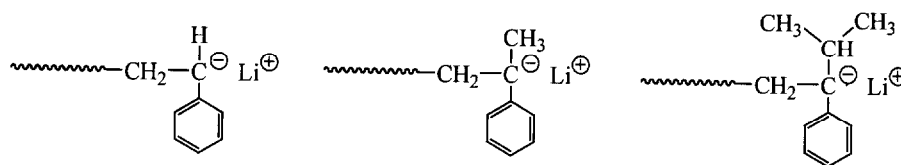


Figure 5-3-4.

まず初めにポリスチリルリチウムとの反応を行った。PMMA とポリスチリルリチウムの直接反応は過去に報告^{17,18}があるが、本反応では過剰の PMMA-DPE を用いており、DPE 基との反応がエステル基との反応よりも十分に速ければ、目的の鎖中型ポリマーアニオンが得られると期待される。ポリスチリルリチウムに PMMA-DPE を加えると、系の色は即座に橙色から DPE アニオン由来の濃赤色へと変化し、1 時間後に反応を停止するまでほとんど変化しなかった。得られたポリマーの SEC カーブを Figure 5-3-5(A)に示す。SEC カーブは 3 峰性となり、低分子量側ピークが過剰に用いた PMMA-DPE と考えられる。中央のピークは鎖中型ポリマーアニオン、及び PMMA-DPE のエステル側鎖と 1 分子の PS-Li が反応した 2 量体の可能性がある。そして高分子量側ピークが複数の PS-Li が反応した副反応生成物に相当すると考えられる。重量比では少なくとも約 35%の高分子量体が副生しており、ポリスチリルリチウムの直接使用はできないことが明かとなった。

次にポリスチリルリチウム活性末端を少量の α -メチルスチレンでキャップして反応を試みた。活性末端を α -メチルスチリルリチウムとすることによりカルバニオンの反応性は上昇するが、立体障害による効果を期待した。得られたポリマーの SEC カーブを Figure 5-3-5(B)に示す。ポリスチリルリチウムを直接用いた場合と同様に 3 峰性となり、副反応が併発したことが示された。一方、高分子量体生成量は

26%に低下し、活性末端の立体障害を大きくすることによりエステル基への求核攻撃がやや抑制されることが示された。そこで α -メチルスチレンよりもさらに立体障害の大きな α -イソプロピルスチレンを末端のキャップ剤として用い反応を行った。 α -イソプロピルスチレンは単独重合性がないことが Hogen-Esch ら¹²により報告されているやや特殊なモノマーである。THF 中、 -78°C でポリスチリルリチウムに α -イソプロピルスチレンを加えると、系の色は 30 分ほどかけて徐々に橙色から α -メチルスチリルリチウム類似の赤色へと変化した。そのまま -78°C で 24 時間反応させた後に反応に使用した。PMMA-DPE を加えると即座に DPE 由来の濃赤色へと変化したし、DPE 基への付加反応は速いことが示唆された。1 時間後に反応を停止して得られたポリマーの SEC カーブを **Figure 5-3-5(C)**に示す。高分子量体の副生量は約 6% まで抑制されたが、まだ完全に抑えられていない。そこで、さらに立体障害の大きな α -*tert*-ブチルスチレンを新たに合成し、その使用を検討した。しかし、事前の実験で α -*tert*-ブチルスチレンは THF 中、 -78°C ではリビングポリスチレンおよび $^{\text{s}}\text{BuLi}$ と全く反応しないことが明かとなり、新しい知見は得られたが、本研究の目的であるキャップ剤として用いることはできなかった。

以上の結果を **Table 5-3-3** にまとめたが、現段階では PMMA-DPE を定量的にアニオン化する条件を見出すには至っていない。今後は添加剤を加えてリビングポリマーの反応性を低下させることや、より低温での反応など、反応条件をさらに検討する必要があると考えている。

(b) $\text{P}^{\text{t}}\text{BMA-DPE}$ を用いた鎖中型ポリマーアニオンの合成

リビングポリマーに対して約 1.2 倍過剰の $\text{P}^{\text{t}}\text{BMA-DPE}$ を用い、リビングポリマ

一と THF 中、 -78°C で 1 時間反応させた。ポリスチリルリチウムの反応では、混合すると即座に濃赤色へと変化し、1 時間後に反応を停止するまで変化は見られなかった。この反応により得られたポリマーの SEC カーブを **Figure 5-3-6(A)** に示す。ポリスチリルリチウムとの直接反応であるにもかかわらず、3 量体に相当する高分子量体の副生量が 11% と少ない。PMMA-DPE の場合には 35% であったことと比較して *tert*-ブチル基の大きな立体障害により、エステル基への求核攻撃が抑えられることが示された。次に、ポリスチリルリチウム活性末端を少量の α -メチルスチレンでキャップして反応を試みた。結果を **Figure 5-3-6(B)** に示す。SEC カーブでは過剰に用いた P^tBMA-DPE と、鎖中型ポリマーアニオンの由来すると思われるポリマーのピークのみが観察され、高分子量体の副生は全く観察されなかった。また別の実験より、P^tBMA ホモポリマーとポリ(α -メチルスチリル)リチウムは、THF 中、 -78°C で 12 時間、安定に共存することを確認している。本実験で用いたリビングポリスチレンも、その末端は α -メチルスチリルリチウムと同型になっており、ポリ(α -メチルスチリル)リチウムと同等の反応性を有していると考えられる。従って、リビングポリマーと DPE 基の選択的な反応のみが進行し、側鎖エステル基への攻撃は完全に抑えられていることが分かる。また、合成したポリスチレンと P^tBMA からなる鎖中型ポリマーアニオンは -78°C で 24 時間放置後も、高分子量体の生成は見られず、生成した 1,1-ジフェニルアルキル型のポリマーアニオンが側鎖エステル基を攻撃する副反応が起こらないことも確認された。

以上より、P^tBMA-DPE は活性末端を α -メチルスチリルリチウムに変えたリビングポリスチレンとの反応により、副反応を完全に抑え選択的にアニオン化でき、鎖中型ポリマーアニオンが得られることが明かとなった。 α -メチルスチレンによる鎖

末端キャップの方法はスチレン類に限らず、1,3-ジエン類など他の多くのリビングポリマーにも応用でき、極めて大きな利点を有した方法である。さらに、生成した鎖中型ポリマーアニオンは側鎖エステル基とも安定に共存することが示され、反応に比較的長い時間を要する分岐ポリマー合成にも適している。そこで次項では、P^tBMA セグメントを有する鎖中型ポリマーアニオンの分岐ポリマー合成への応用を試みた。

Table 5-3-3. Reaction of PMMA-DPE with living polystyrene derivatives. ^a

Living Polymer	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n
	calcd	SEC		
PS-Li	10.1	9.25	(65wt%)	1.02
		19.3	(35wt%)	1.05
PS- α MS-Li ^b	11.4	11.6	(74wt%)	1.02
		18.7	(26wt%)	1.04
PS- α iPrSt-Li ^c	12.5	11.6	(94%)	1.02
		18.2	(6%)	-

^a Reactions were carried out in THF at -78°C for 1hr. An excess of PMMA-DPE was used in all cases. The M_n value of each polymer were adjusted to be ca. 5000 g/mol in all cases.

^b End-capped with α -methyl styrene.

^c End-capped with α -isopropyl styrene.

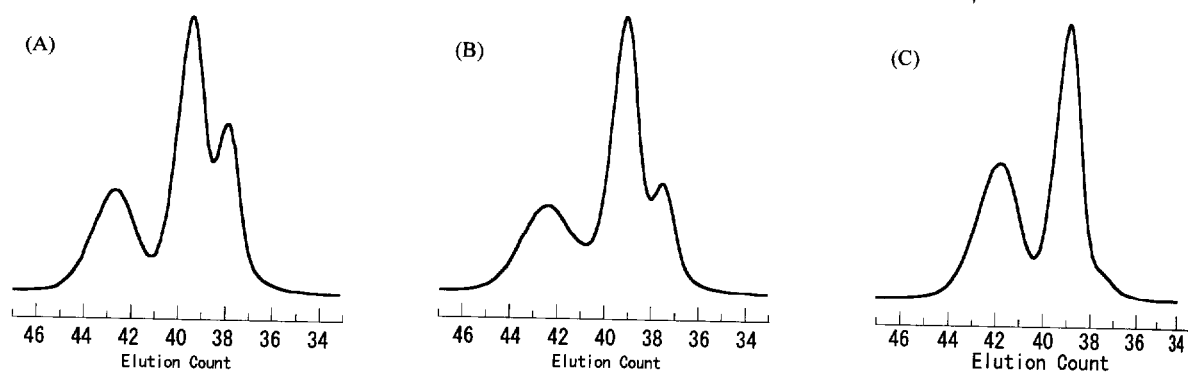


Figure 5-3-5. SEC profiles of resulting polymers of the reaction of PMMA-DPE with living polystyrene derivatives, PS-Li (A), PS- α MS-Li (B), and PS- α^1 PrSt-Li (C).

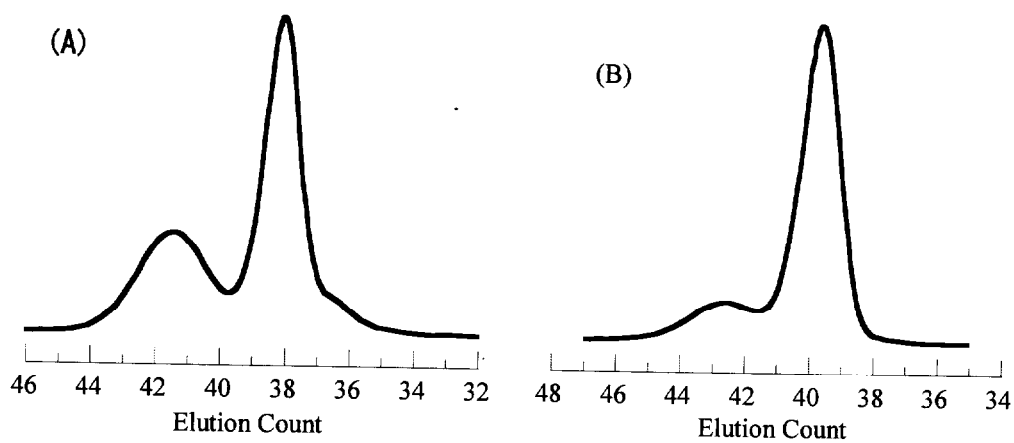
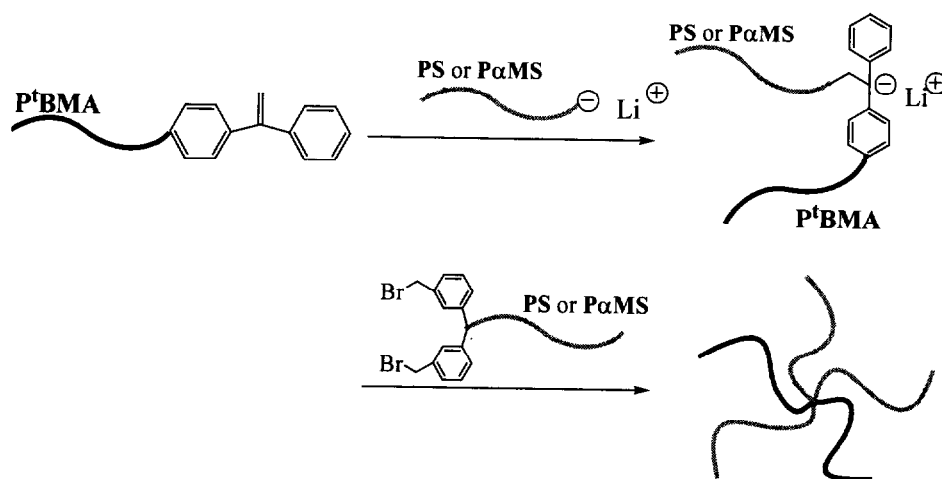


Figure 5-3-6. SEC profiles of resulting polymers of the reaction of P¹BMA-DPE with living polystyrene derivatives, PS-Li (A) and PS- α MS-Li (B).

5-3-3. P^tBMA セグメントを有する鎖中型ポリマーアニオンを用いた 分岐ポリマーの合成

Scheme 5-3-5 に示す手順に従い、P^tBMA-DPE とリビングポリマーの反応によって合成した鎖中型ポリマーアニオンと、BnBr 基化ポリマーとのカップリング反応によるスターポリマー合成を試みた。リビングポリマーとして、活性末端を少量の α -メチルスチレンでキャップしたポリスチリルリチウム、およびポリ(α -メチルスチリル)リチウムを用いた。各セグメントの分子量は $M_n \approx 10000$ に設計した。**5-3-2** では、P^tBMA-DPE とリビングポリマーのカップリング反応時間を 1 時間としたが、本項では分子量を大きくしたことを考慮して、2 時間に延長して実験を行った。BnBr 基化ポリマーは、既報¹⁵ に基づき合成した鎖末端に 2 個の BnBr 基を有するポリスチレン(PS-BnBr₂)、およびポリ(α -メチルスチレン)(P α MS-BnBr₂)を用い、鎖中型ポリマーアニオンと THF 中、-78°C で 24 時間反応させた。



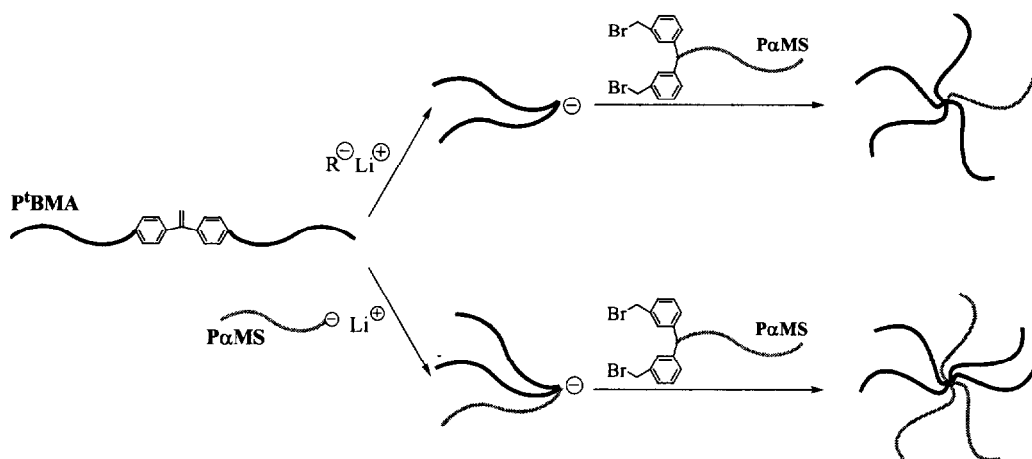
Scheme 5-3-5.

本反応は、ポリマーアニオンの合成と BnBr 基とのカップリング反応の 2 段階からなる。各段階での反応を完結させるため、ポリマーアニオンの合成では P^tBMA-DPE が過剰になるよう、BnBr 基化ポリマーとのカップリング反応ではポリ

マーアニオンが過剰になるよう設計した。そのため、反応直後に得られるポリマーは目的のポリマーに加えて過剰分ポリマーを含む混合物となる。**Figure 5-3-7(A)**にポリ(α -メチルスチリル)リチウムを用いた反応により得られたポリマーの SEC カーブを示す。SEC カーブは先の反応条件から予想されるように3峰性となった。低分子量側のピークが過剰に用いた P^tBMA-DPE、中央のピークがポリマーアニオン、高分子量側が目的のスターポリマーのピークと考えられる。これらのポリマーのうち P^tBMA-DPE を分離するため、THF/メタノール系での再沈殿操作を行った。P^tBMA-DPE はメタノールに可溶であるため、この操作により分離することが可能である。その結果、低分子量側ポリマーの量は減少したものの、依然としてポリマーの残存が認められた。そこで残ったポリマーを HPLC を用いた分取操作により分離し、解析を行った。その結果、低分子量側に残存したメタノールに不溶なポリマーは、 α -メチルスチレンのリビングポリマーの分子量にほぼ一致することが明らかとなった。これは鎖中型ポリマーアニオンの合成時に、P^tBMA-DPE に微量に含まれていた水により失活したものと考えられ、ともにほぼ等しい分子量($M_{n, SEC} \approx 10000$)であったため、重なって観察されたと考えられる。分離した他のポリマーについて解析を行った結果、それぞれのポリマーの分子量が計算値と一致した。以上の結果をポリスチリルリチウムを用いた場合の結果と合わせて **Table 5-3-4** に示す。この結果より、P^tBMA セグメントを有する鎖中型ポリマーアニオンの合成に成功したこと、および目的通りの組成を有する5本鎖ヘテロアームスターポリマーの合成に成功したことが明らかとなった。本実験では解析の利便性を考えて等しい主鎖セグメントからなるリビングポリマー(segment B)と BnBr 基化ポリマー(segment B')を用いたため A₂B₂B'型となったが、異なる種類のポリマーを用いることも、もちろん可

能である。その場合には A_2B_2C 型ヘテロアームスターポリマーが得られる。

次に、 $(P^tBMA)_2$ -DPE を用いて鎖中型ポリマーアニオンを合成し、 $P\alpha MS(BnBr)_2$ とのカップリング反応によるスターポリマー合成を試みた(Scheme 5-3-6)。DPE 基のアニオン化にはオリゴ(α -メチルスチリル)リチウム、およびポリ(α -メチルスチリル)リチウムを用いた。オリゴ(α -メチルスチリル)リチウムを用いることにより、2本の P^tBMA 鎖の中央にアニオンを有する鎖中型ポリマーアニオンが得られる。また、ポリ(α -メチルスチリル)リチウムを用いることで、2本の P^tBMA 鎖と1本のポリ(α -メチルスチレン)鎖からなる新規の3本鎖スター型ポリマーアニオンが得られる。



Scheme 5-3-6.

反応の結果、得られたポリマーの SEC カーブを Figure 5-3-8, 9 に、解析結果を Table 5-3-5 に示す。鎖中型ポリマーアニオンを用いた Figure 5-3-8 は、予想通りの 2 峰性ピークとなった。低分子量側が過剰に用いた鎖中型ポリマーアニオン、高分子量側がカップリング生成物のピークである。鎖中型ポリマーアニオンを $BnBr$ 基に対して 2.4 倍と過剰に用いたため、鎖中型ポリマーアニオン由来のポリマーが多く残存する結果となった。従来の結果より推定すると、1.5 倍当量程度の過剰量で反応は完結すると考えられる。これらのポリマーを HPLC を用いた分取操作により

分離し、解析を行った結果を **Table 5-3-5** に示す。得られたポリマーの絶対分子量 $M_{w, SLS}$ は計算値とよく一致しており、目的通り 4 本の P^tBMA セグメントと 1 本のポリ(α-メチルスチレン)セグメントからなる A₄B 型スターポリマーであることが明らかとなった。

これに対し、スター型ポリマーアニオンを用いた系の SEC カーブ(**Figure 5-3-6**) は 4 峰性で、一見複雑な混合物となった。この反応においても各段階で過剰量のポリマーを用いているが、その反応条件から予想される SEC カーブ形状は 3 峰性である。そこで、それぞれのピークについて分子量($M_{n, SEC}$)を求めたところ、最も低分子量側のピークの分子量が $M_{n, SEC} = 11800$ と、本来残存しないはずのポリ(α-メチルスチレン)リビングポリマーの分子量 $M_{n, calcd} = 11600$ と一致することが明らかとなった。これはポリ(α-メチルスチレン)リビングポリマーが一部失活したことを意味しており、先の P^tBMA-DPE の際にも見られた現象である。この失活の原因は (P^tBMA)₂-DPE 中に含まれる水と考えられる。P^tBMA-DPE、および (P^tBMA)₂-DPE の精製に際して THF/水メタノール混合溶媒系での再沈殿を行ったが、熱を加えた状態での真空脱気操作を行っておらず、混入した水が充分に取り除かれていなかったと考えられる。プレポリマーの精製、脱気(脱水)には十分に注意を払う必要があるだろう。なお、他のピークは高分子量側から、目的の 7 本鎖ヘテロアームスターポリマー、スター型ポリマーアニオン、(P^tBMA)₂-DPE に相当すると考えられる。このうち、最も高分子量側のポリマーを HPLC による分取操作により分離し、SLS 測定を行い絶対分子量測定を行った。その結果、 $M_{w, SLS}$ は目的の構造から計算される分子量と極めてよく一致し、また分子量分布も狭いことより、構造の明確な A₄B₂B' 型ヘテロアームスターポリマーが得られていることが明らかとなった。

以上、本項では鎖中型ポリマーアニオンを用いることにより、従来法では極めて合成困難であった組成を有する P^tBMA セグメントを含むヘテロアームスターポリマーの合成に成功した。従来の P^tBMA-K と BnBr 基化ポリマーの反応では、1つの BnBr 基に対して 1本の P^tBMA 鎖しか導入出来ない限界があり、合成可能な組成が制限されていた。しかし、鎖中型ポリマーアニオンを用いることにより 1つの BnBr 基に P^tBMA 鎖と他種セグメント、あるいは同セグメントを同時に導入出来ることは大きな利点となる。今回は解析の利便性から P^tBMA 以外のセグメントを、ポリマーアニオンとプレポリマーとで同じポリマーを用いたが、他種セグメントを用いることもでき、スチレン類に限らず、第 2 章で合成した鎖末端 BnBr 基化ポリ(アルキルアクリレート)を用いることも可能と考えられる。さらに BnBr 基数を多くすることで、腕数の多いスターポリマー合成への経路も拓かれる。こうして得られるヘテロアームスターポリマーは多くの腕セグメントに加え 3 成分以上の異なるセグメントを有することとなり、そのマイクロ相分離挙動に大きな興味を持たれる。現在までに多種のポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するヘテロアームスターポリマーの合成法は、構造の規制されたものでは本研究を除いて報告が無く、極めて価値が高いと考えられる。

Table 5-3-4. Synthesis of A₂B₂B' asymmetric star-branched polymers^a

P'BMA-DPE	Linear Segment		Star-branched polymer				M_w/M_n
	$M_n \times 10^{-3}$		$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$		
	Living Polymer	BnBr-functionalized Polymer ^b	calcd	SEC	calcd	SLS	
	P α MS-Li ^c	P α MS					
10.5	12.5	10.8	56.6	43.2	58.3	60.0	0.154
	PS-Li ^d	PS					
10.5	14.1	9.44	58.5	48.3	59.7	59.0	0.146

^a Linking reactions of P'BMA-DPE with living polymers were carried out in THF at -78°C for 2 h. Coupling reactions of resulting polymer anion with BnBr-functionalized polymers were carried out in THF at -78°C for 24 h.

^b Chain-end-functionalized polymer with two benzyl bromide moieties.

^c Poly(α -methyl styryl)lithium.

^d Polystyryl/lithium end-capped with α -methyl styrene.

Table 5-3-5. Synthesis of A₄B and A₄B₂B' asymmetric star-branched polymers^a

Polymer	Linear Segment				Star-branched polymer				
	(P ^t BMA) ₂ -DPE	Living Polymer	P α MS(BnBr) ₂	M _n × 10 ⁻³	M _w × 10 ⁻³		dn/dc	M _w /M _n	
					calcd	SEC			calcd
A ₄ B ^b	20.0	0.493	10.8	51.6	37.0	54.7	55.4	0.106	1.06
A ₄ B ₂ B' ^c	20.0	11.2	10.8	73.0	57.6	75.2	77.2	0.134	1.03

^a Linking reactions of (P^tBMA)₂-DPE with living polymers were carried out in THF at -78°C for 2 h. Coupling reactions of resulting polymer anion with BnBr-functionalized polymers were carried out in THF at -78°C for 24 h.

^b A: Poly(*tert*-butyl methacrylate). B: Poly(α -methyl styrene).

^c A: Poly(*tert*-butyl methacrylate). B: Polystyrene.

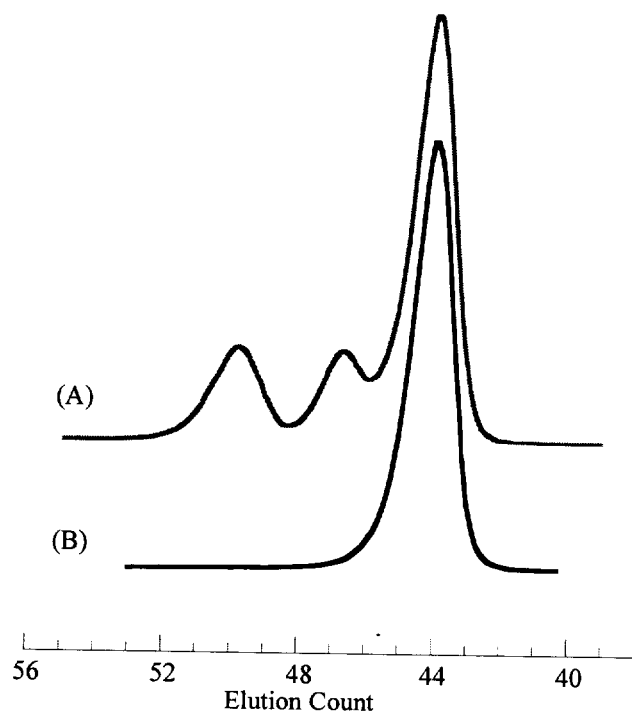


Figure 5-3-7. SEC profiles of crude reaction mixture (A) and the A_2B_2B' asymmetric star-branched polymer isolated by HPLC fractionation.

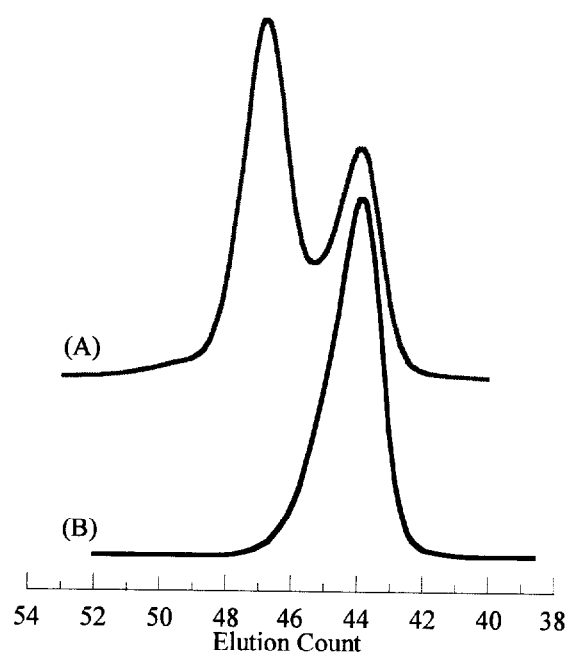


Figure 5-3-8. SEC profiles of crude reaction mixture (A) and the A_4B asymmetric star-branched polymer isolated by HPLC fractionation.

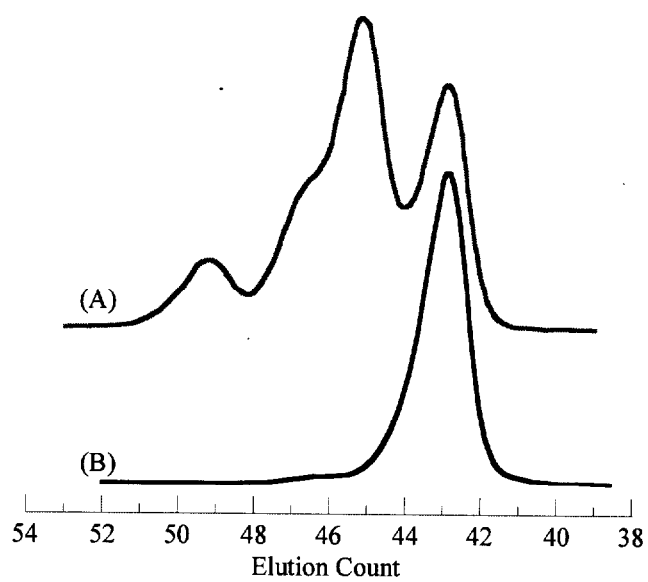


Figure 5-3-9. SEC profiles of crude reaction mixture (A) and the A_4B_2B' asymmetric star-branched polymer isolated by HPLC fractionation.

5-3-4. Y字型ポリマーアニオンの合成

前項までに P^tBMA セグメントを有する様々な鎖中型ポリマーアニオンが合成可能であることを明らかにしてきた。これらの鎖中型ポリマーアニオンは、いずれも結合点に DPE アニオンを有するポリマーである。この DPE アニオンをメタクリレート¹の重合開始剤として用いることにより、Y字型ポリマーアニオンが合成可能となることは、本章のはじめに述べた。本項では、実際にいくつかの Y字型ポリマーの合成を行った結果について述べる。

Y字型ポリマーの組成については様々な組み合わせが考えられるが、本研究では代表例として以下の3種について、各セグメントの設計分子量を $M_n \approx 5000$ として合成を行った。

(i) 2本の P^tBMA 鎖の結合点から MMA の重合を開始した (P^tBMA)₂-PMMA-Li

(ii) P^tBMA 鎖と P α MS 鎖の結合点から ^tBMA の重合を開始した

(P^tBMA)(P α MS)-P^tBMA-K

(iii) 2本の P^tBMA 鎖の結合点から ^tBMA の重合を開始した (P^tBMA)₂-P^tBMA-K

まず初めに(i)の合成について述べる。

開始剤となる2本の P^tBMA 鎖の結合点に DPE アニオンを有する鎖中型ポリマーアニオンは、(P^tBMA)₂-DPE とオリゴ(α -メチルスチリル)リチウムの反応によって合成した。ここに LiCl を添加し、MMA の重合を THF 中、-78°Cで行った(Scheme 5-3-7)。

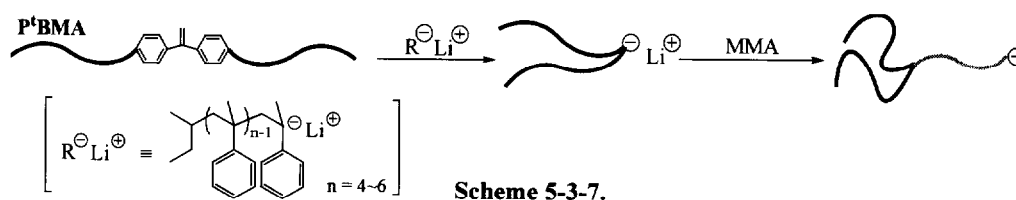


Figure 5-3-10(A)に示すように得られたポリマーの SEC カーブはテーリングを有するピークとなった。これは重合に問題があったのではなく、以下に述べる 3 種のポリマーの混合物と考えられる。メインピークが目的の Y 字型ポリマーアニオン、テーリングのうち高分子量側が過剰に用いた (P'BMA)₂-DPE、低分子量側が (P'BMA)₂-DPE に含まれていた 'BMA ホモポリマーと考えられる。5-3-1(b)で述べたように (P'BMA)₂-DPE 合成において、未カップリングの 'BMA ホモポリマーが残存するが、このポリマーは DPE 基化されていないことを確認しており、反応には関与しない。これらのポリマーを HPLC を用いた分取操作により分離し、Y 字型ポリマーアニオンと考えられるポリマーについて解析を行った。その SEC カーブを Figure 5-3-10(B)に、¹H NMR スペクトルを Figure 5-3-11 に示す。SEC カーブは単峰性で分布の狭い形状を有している。M_{n, SEC} は計算値よりも小さな値となった。異相系ポリマーであるため単純に判断は出来ないが、分岐構造を示唆していると考えられる。一方、¹H NMR 測定により求めた M_{n, NMR} は、Y 字型ポリマーアニオンの計算分子量と極めてよく一致している。さらに詳細に検討を行うため、VPO 測定により絶対分子量 M_{n, VPO} を求めた。その結果、M_{n, VPO} も計算値と極めて近い値となり、得られたポリマーは目的通りの構造を有する Y 字型ポリマーアニオン、(P'BMA)₂-PMMA-Li が失活したものであることが示された。以上の結果を Table 5-3-6 に示す。この結果は、鎖中型ポリマーアニオンが、メタクリレートの開始剤として有効であることを示している。本研究では先に述べたように、様々な鎖中型

ポリマーアニオンの合成に成功しており、これらを開始剤として用いることにより様々なタイプの Y 字型アニオンの合成が可能と考えられる。また、MMA 以外のモノマーを用いた合成にも興味を持たれる。

次いで、P^tBMA-K を有する Y 字型ポリマーアニオンの合成を試みた。Y 字型ポリマーアニオンのリビングポリマーセグメントとして P^tBMA を用いる場合、将来の分岐ポリマー合成への適用を考えると、その反応性から対カチオンは K⁺であることが求められる。そのためには、鎖中型ポリマーアニオンの合成において K⁺を有するアニオン種との反応が必要となる。本研究ではこれまで Li⁺を有する鎖中型ポリマーアニオンの合成を行っており、K⁺を有するアニオン種との反応に関する知見はない。そこで、Y 字型ポリマーアニオン合成に先立ち、K⁺を有する鎖中型ポリマーアニオンの合成を試みた。

K⁺を有する鎖中型ポリマーアニオンは、K⁺を有するリビングポリマーと P^tBMA-DPE の反応により合成するが、先に述べたように、リビングポリマーが P^tBMA の側鎖エステル_w攻撃しないことが必須条件となる。そこで、Cumyl-K を開始剤として合成したリビングポリ(α-メチルスチレン) (PαMS-K) と、^tBMA ホモポリマーを THF 中、-78°C で混合して 24 時間放置し、これらら安定に共存できるか確認した。得られたポリマーについて SEC 測定を行った結果、PαMS-K がエステル側鎖へ攻撃することによって生成するカップリング物は全く観察されなかった。従って PαMS-K と P^tBMA は THF 中、-78°C で 24 時間安定に共存出来ることが確認された。次に、鎖中型ポリマーアニオンの合成を行った。

反応には Cumyl-K を開始剤として合成した P(αMS)-K ($M_{n, SEC} = 10600$) と、リビングポリマーに対して、約 2 倍過剰の P^tBMA-DPE ($M_{n, SEC} = 8100$) を用い、これらの

カップリング反応を THF 中、 -78°C で 18 時間行った。リビングポリマーに P^tBMA-DPE を加えると、系の色は茶褐色から濃赤色へと即座に変化した。18 時間後に反応を停止して得られたポリマーの SEC カーブを **Figure 5-3-12** に示す。SEC カーブは 2 峰性となり、高分子量側のピークが目的の鎖中型ポリマーアニオン、低分子量側が過剰に用いた P^tBMA-DPE に相当するピークと考えられる。ここで重要なのは、側鎖エステル基への攻撃を示す高分子量体の副生が全く見られないことである。先の P α MS-K と ^tBMA ホモポリマーの共存実験の結果と合わせて、この挙動は P α MS-Li を用いた場合と等しく、K⁺ を有する α -メチルスチレンのリビングポリマーがアニオン化剤として使用可能なことを示している。さらに詳細に検討を行うため、高分子量側のピークを分離し、¹H NMR および SEC 測定を行った。その結果、 $M_{n, \text{SEC}}$ 、 $M_{n, \text{NMR}}$ とも鎖中型ポリマーアニオンの計算分子量とよく一致したことより、このポリマーが目的の鎖中型ポリマーアニオンであったことが示された。以上の結果より、P^tBMA-DPE は P α MS-K により副反応無くアニオン化出来ることが明かとなった。そこで P^tBMA-DPE と P α MS-K の反応により合成した鎖中型ポリマーアニオンから ^tBMA の重合を行い、(P^tBMA)(P α MS)P^tBMA-K の合成を試みた。

前述の手順に従い合成した P^tBMA セグメントと P α MS セグメントを有する鎖中型ポリマーアニオンに ^tBMA を加えると、系の色は即座に消色した。THF 中、 -78°C で 5 時間重合した後、反応を停止した。得られたポリマーの SEC カーブを **Figure 5-3-13** に示す。SEC ピークは 2 峰性を示しており、メインピークが目的の Y 字型ポリマーアニオン、低分子量側の小さな肩が過剰に用いた P^tBMA-DPE に起因するピークと考えられる。P^tBMA-DPE の残存量が少ないのは、P^tBMA-DPE をリビングポリマーに対して約 1.1 倍過剰と、これまでよりも少なく用いたためである。メイ

ンピークを分取し、SEC 測定および VPO 測定を行い、分子量を求めた。結果を先の **Table 5-3-6** に合わせて示す。得られたポリマーは狭い分子量分布を有していることが確認された。残念ながら、 ^1H NMR 測定では P α MS の α -Me 基のシグナルと P t BMA の t Bu 基のシグナルが重なるため、 $M_{n, \text{NMR}}$ を求めることは出来ない。しかし、 $M_{n, \text{VPO}}$ が Y 字型ポリマーアニオンの計算分子量とよく一致していることより、目的の (P t BMA)(P α MS)P t BMA であることが強く支持される。また、同じく P t BMA-K を有する Y 字型ポリマーアニオンとして、(P t BMA) $_2$ -DPE の DPE 基を Cumyl-K でアニオン化した後に t BMA の重合を行うことによる (P t BMA) $_2$ -P t BMA-K の合成を試みた。その結果、この場合も定量的に反応が進行し、目的の Y 字型ポリマーアニオンに起因する 3 本鎖スターポリマー (P t BMA)(P t BMA) P t BMA が得られた。結果は **Table 5-3-6** に示した。

以上より、P α MS-K や Cumyl-K をアニオン化剤として用いることで、P t BMA-K を有する Y 字型ポリマーアニオンが得られることが明らかになった。これらは先に合成に成功した PMMA-Li を有する Y 字型ポリマーアニオンと合わせて、新たな分岐ポリマー合成の経路を拓くと期待される。そこで、Y 字型ポリマーアニオンを用いた分岐ポリマー合成の例として、第 2 世代デンドリマー型スターポリマーの合成を試みた。

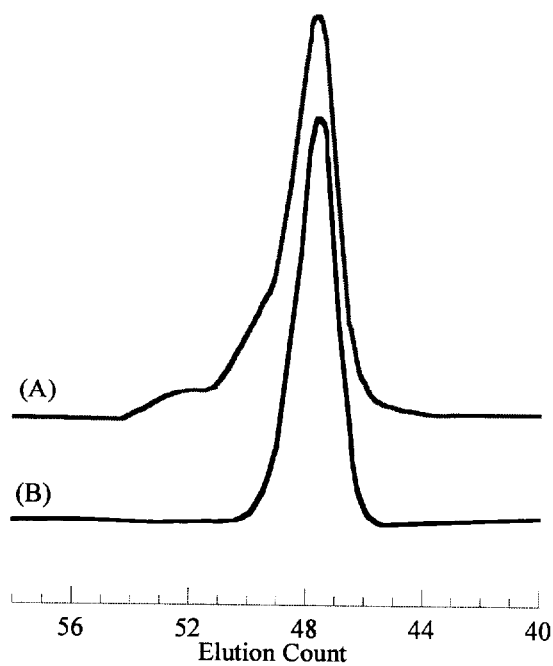


Figure 5-3-10. SEC profiles of crude reaction mixture (A) and (PtBMA)₂PMMA star-branched polymer isolated by fractional precipitation (B).

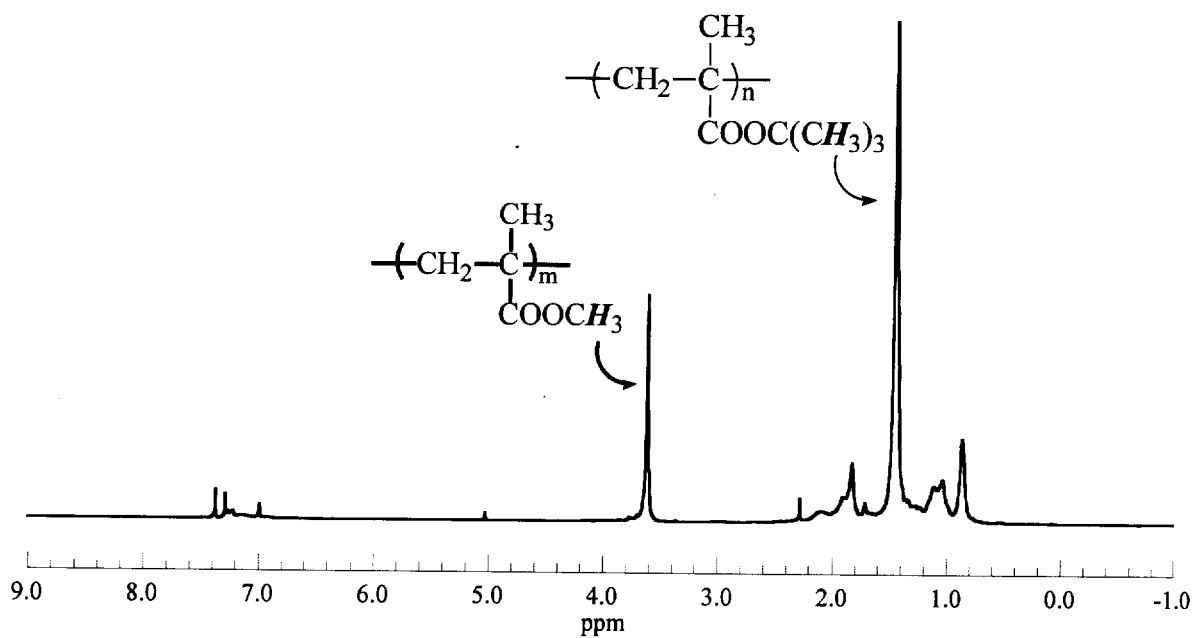


Figure 5-3-11. ¹H NMR spectrum of (P^tBMA)₂PMMA star-branched polymer.

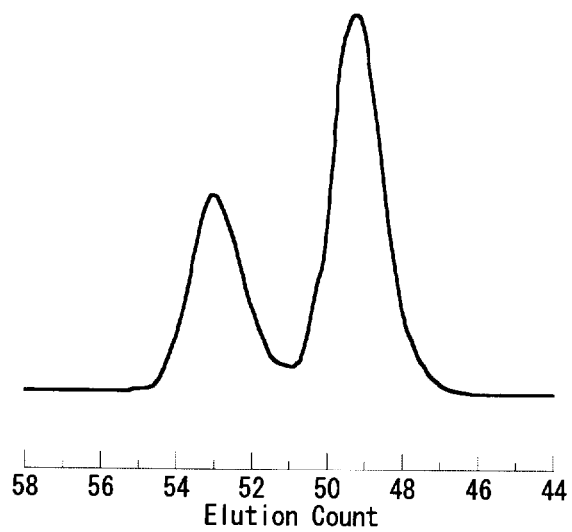


Figure 5-3-12. SEC profile of resulting polymers of the reaction of P^tBMA-DPE with living polystyrylpotassium.

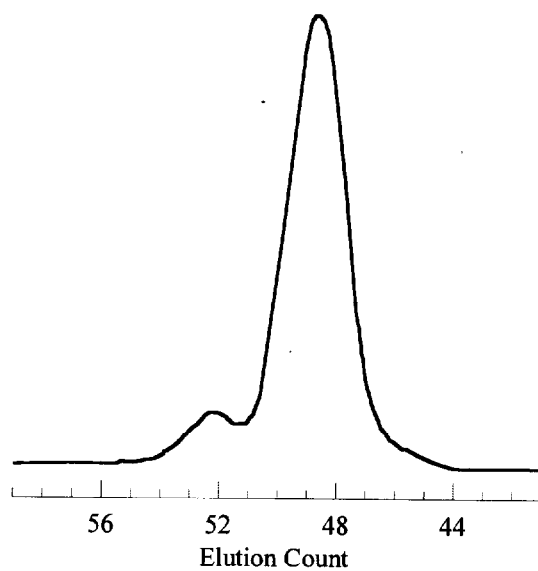


Figure 5-3-12. SEC profile of resulting star-branched polymer initiated from in-chain-polymer anion.

Table. 5-3-6. Synthesis of Y-Shaped Polymer Anion ^a

Polymer	Linear Polymer		Star-Branched Polymer ^b				M_w/M_n	
	Anion ^e	DEP-functionalized P ^t BMA	Living Polymer ^d	calcd	SEC	¹ H NMR		VPO
(P ^t BMA) ₂ PMMA-Li	oligo- α MS-Li							
	0.746	10.3 ^e	5.68	16.7	16.4	17.6	17.6	1.03
(P ^t BMA)(P α MS)P ^t BMA-K	P α MS-Li							
	5.58	5.41 ^f	3.78	14.8	13.2	-	14.3	1.05
(P ^t BMA) ₂ P ^t BMA-K	Cumyl-K							
	0.118	9.90 ^e	4.09	14.1	13.0	-	14.8	1.05

^a The Yields of polymers were quantitative in all cases.

^b Deactivated Y-shaped polymer anion.

^c Used for the linking reaction with DPE-functionalized P^tBMAs.

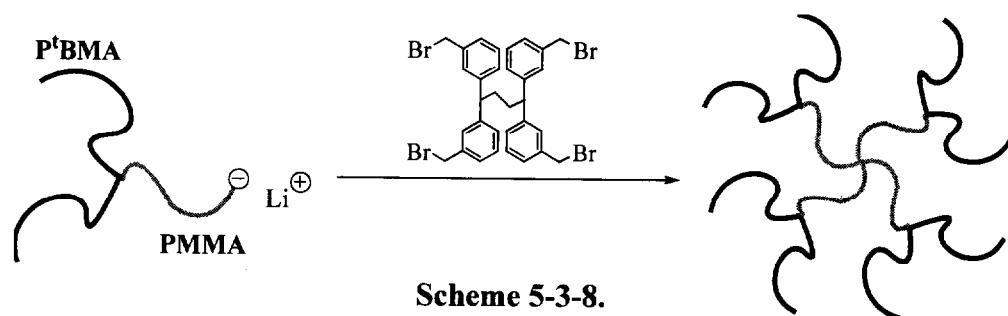
^d Initiated with polymer anion.

^e (P^tBMA)₂-DPE

^f P^tBMA-DPE

5-3-5. Y字型ポリマーアニオンを用いた dendritic 型スターポリマーの合成

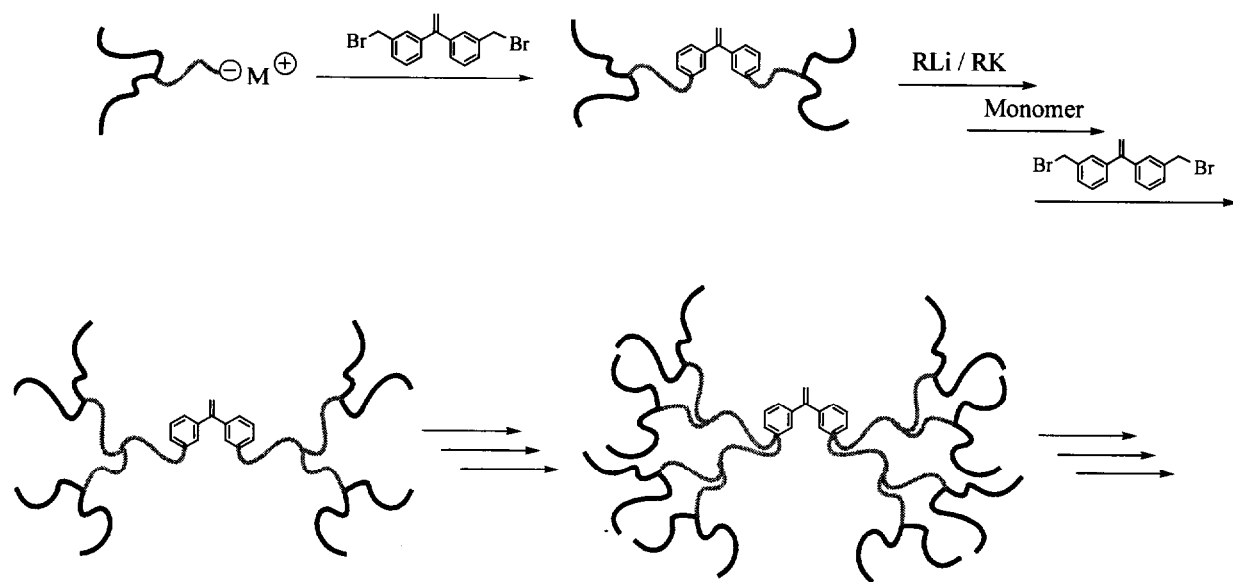
本項では、Y字型ポリマーアニオンと4官能性 BnBr 型停止剤のカップリング反応により、第2世代 dendritic 型スターポリマーの合成を試みる(Scheme 5-3-8)。Y字型ポリマーアニオンとして $(P^tBMA)_2\text{-PMMA-Li}$ を用いた。



先に述べた手順に従って合成した $(P^tBMA)_2\text{-PMMA-Li}$ と、4官能性 BnBr 型停止剤とのカップリング反応を THF 中、 -40°C で 48 時間行った。各腕セグメントの分子量を $M_n \approx 5000$ とし、BnBr 基に対して $(P^tBMA)_2\text{-PMMA-Li}$ が約 4 倍過剰になるように設計して実験を行った。得られたポリマーの SEC カーブを Figure 5-3-14(A) に示す。SEC カーブでは予想通り、4 種のポリマーの存在を見ることが出来る。高分子量側よりそれぞれ、(a) 停止剤と Y字型ポリマーアニオンの反応により生成した dendritic 型スターポリマー、(b) 過剰に用いた Y字型ポリマーアニオン、(c) 過剰に用いた $(P^tBMA)_2\text{-DPE}$ 、(d) $(P^tBMA)_2\text{-DPE}$ に含まれる P^tBMA ホモポリマー、と考えられる。(a) のピーク形状は単峰性で分布も狭いことより、カップリング反応が定量的に進行したことが示唆される。これらのポリマーについて詳細に検討を行うため、分別沈殿操作によりそれぞれのポリマーを分離した。詳細な手順は実験項で述べたが、それぞれのポリマーの分子量および組成を利用することにより、いずれのポリマーもほぼ定量的に分離すること
功した。分離後のピークを Figure 5-3-14. (B) および (C) に示した。

このうち(a)と(b)について解析を行った結果を **Table 5-3-7** に示す。(b)のポリマーについて $^1\text{H NMR}$ 測定を行った結果、その組成および分子量 $M_{n, \text{NMR}}$ が Y 字型ポリマーアニオンの設計値と極めてよく一致したことより、これが予想通り Y 字ポリマーアニオン由来のポリマーであること、さらに設計通りの構造を有していることが明らかとなった。また、(a)のポリマーについて SLS 測定を行い、絶対分子量 $M_{w, \text{SLS}}$ を測定した結果、デンドリマー型スターポリマーの設計分子量に実験誤差範囲内で一致し、 $M_{w, \text{SLS}}$ より求めた導入率は 97%とほぼ定量的であった。このことより、カップリング反応は目的どおり完結し、構造の明確な 4 分岐コアを有する第 2 世代デンドリマー型スターポリマーが得られたことが明らかとなった。

このように、 $(\text{P}^t\text{BMA})_2\text{-PMMA-Li}$ を用いることにより、*one-pot* で第 2 世代デンドリマー型スターポリマーを得ることに成功した。前章での合成が 1 世代毎であったことと比較して、これは分岐構造を有する Y 字型ポリマーアニオンを用いたことにより生まれた大きな利点である。残念ながら、現段階では P^tBMA 鎖末端に BnBr 基を導入することが出来ないため、この反応を繰り返してデンドリマー型スターポリマーを合成することは出来ない。しかし、本章のはじめで述べたように、 DPE-Br_2 との反応を繰り返すことで、ポリマーセグメントからなる巨大な“マクロデンドロン”とも言えるポリマーが合成可能と考えられる(**Scheme 5-3-9**)。このマクロデンドロンを用いた分岐ポリマー合成には、分子量の影響など検証すべき点があるが、大きな興味を持たれる。なお、本合成では Y 字型ポリマーアニオンとして $(\text{P}^t\text{BMA})_2\text{-PMMA-Li}$ を用いたが、先に合成に成功している $(\text{P}^t\text{BMA})_2\text{-P}^t\text{BMA-K}$ や $(\text{P}^t\text{BMA})(\text{P}\alpha\text{MS})\text{-P}^t\text{BMA-K}$ の利用も可能と考えられる。また、今後の Y 字型ポリマーアニオンの発展に合わせて、それらを利用する分岐ポリマー合成も大きく発展すると考えられる。



Scheme 5-3-9.

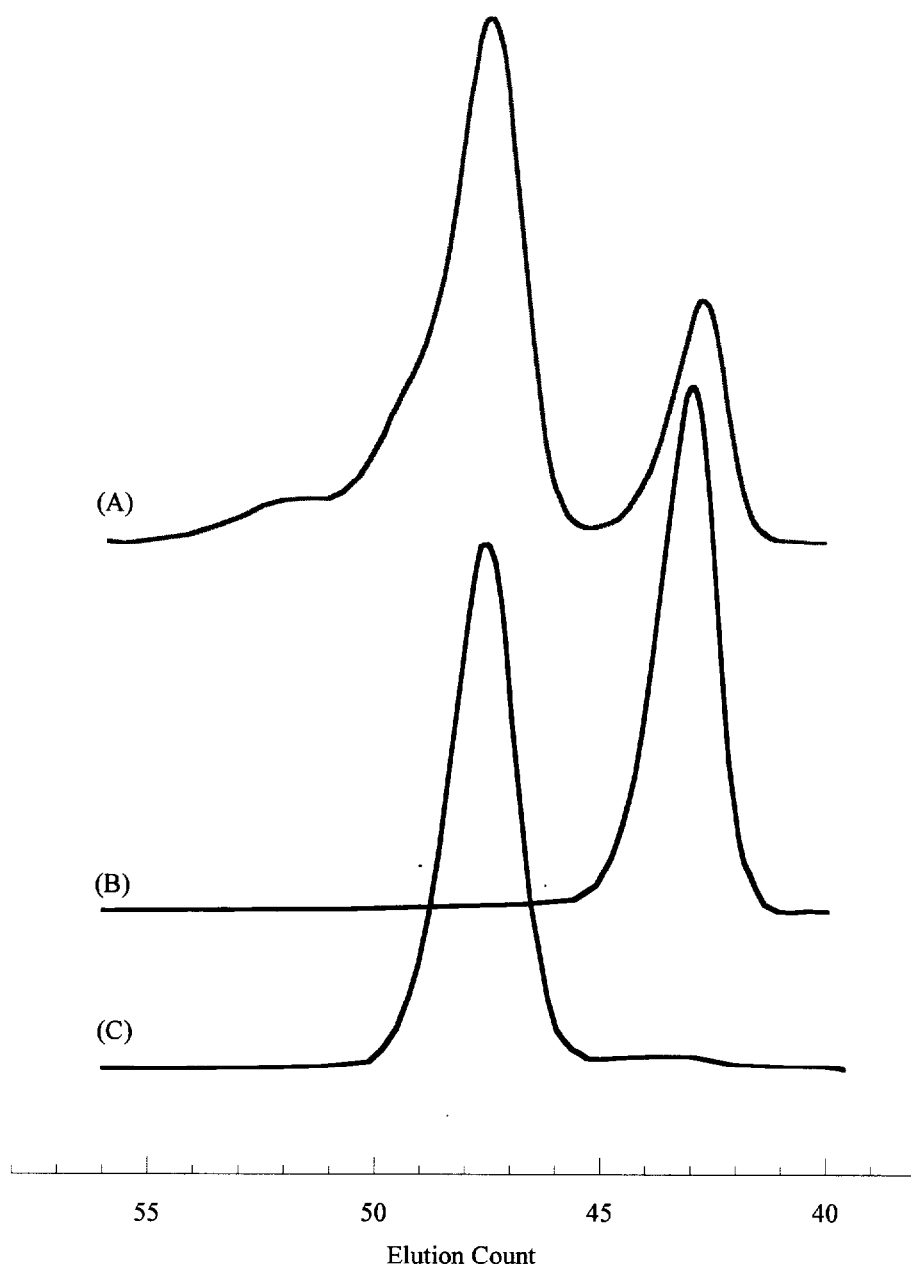


Figure 5-3-14. SEC profiles of crude reaction mixture (A), isolated dendrimer-like star-branched polymer (B), and isolated branched arm

Table 5-3-7. Synthesis of Second-Generation Dendrimer-like Star-Branched Polymer

Y-Shaped Polymer Anion ^a			Dendrimer-like Star-Branched Polymer ^b				M_w/M_n
$M_n \times 10^{-3}$			$M_n \times 10^{-3}$		$M_w \times 10^{-3}$		
calcd	SEC	¹ H NMR	calcd	SEC	calcd	SLS	
15.5	14.6	16.2	62.3	47.7	64.2	62.2	1.03

^a (P^tBMA)₂PMMA-Li synthesized with (P^tBMA)₂-DPE ($M_n = 9570$) and oligo- α MS-Li.

^b ((P^tBMA)₂PMMA)₄ type.

5-4. まとめ

本章では DPE 基化ポリ(アルキルメタクリレート)を合成し、アニオン種との反応による鎖中型ポリマーアニオンの合成を検討した。その結果、P^tBMA-DPE について、活性末端を α -メチルスチレンでキャップしたポリスチリルリチウムが、側鎖エステル基へ攻撃することなく DPE 基とのみ定量的に反応し、目的の鎖中型ポリマーアニオンを与えることを見出した。Figure 5-4-1 に本章で合成に成功した鎖中型ポリマーアニオンを示す。対カチオンに Li⁺を有する (P^tBMA)(PS)-D-Li、(P^tBMA)(P α MS)-D-Li、(P^tBMA)₂-D-Li、および (P^tBMA)₂(P α MS)-D-Li、対カチオンに K⁺を有する (P^tBMA)(P α MS)-D-K、(P^tBMA)₂-D-K の合成に成功した。これらはいずれもポリ(アルキルメタクリレート)セグメントと、高反応性の DPE アニオンを同時に有する新規の鎖中型ポリマーアニオンである。

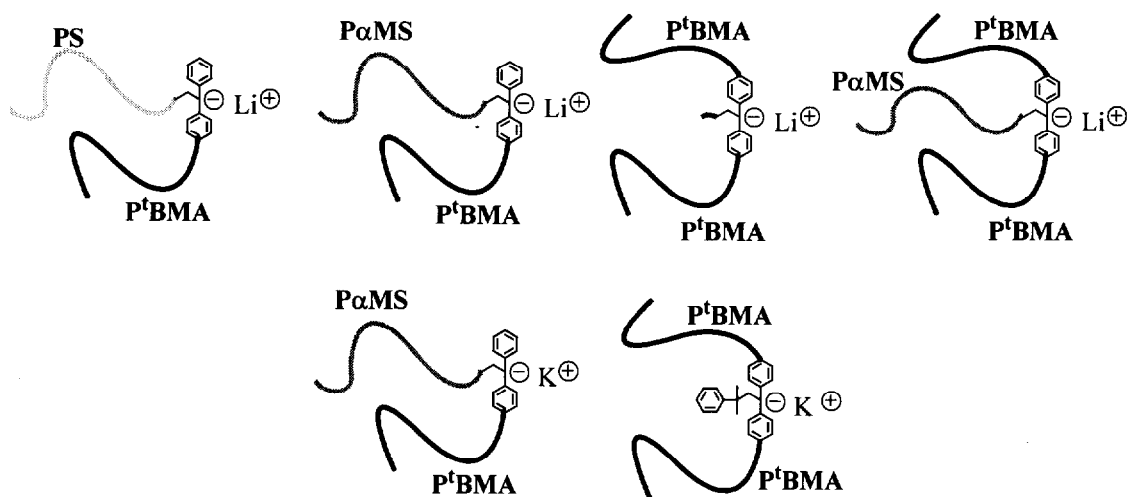


Figure 5-4-1.

鎖中型ポリマーアニオンは高反応性の DPE アニオンを有していることより、BnBr 基と定量的に反応し、分岐ポリマーのビルディングブロックとして用いるこ

とができる。本章ではその利用例として PS-BnBr₂、PαMS-BnBr₂ とのカップリング反応を行い、(P^tBMA)₂(PS)₂(PS'), (P^tBMA)₂(PαMS)₂(PαMS'), (P^tBMA)₄(PαMS'), (P^tBMA)₄(PαMS)₂(PαMS') の合成に成功した(Figure 5-4-2)。

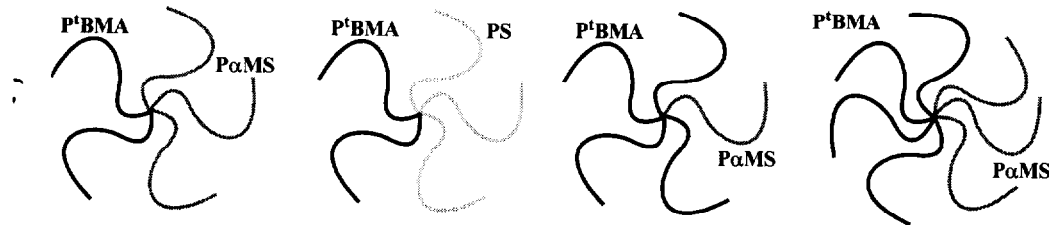
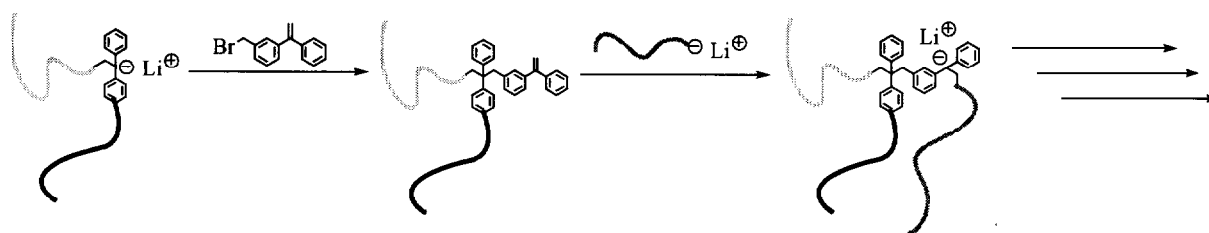


Figure 5-4-2.

本合成では、リビングポリマーとプレポリマーで同種のポリマーを用いたが、これまでの結果を考えると他の BnBr 基化ポリマー、例えば BnBr 基化ポリ(アルキルメタクリレート)の使用も可能であろう。異種セグメントプレポリマーを用いることより得られるヘテロアームスターポリマーは3成分系となる。3成分系ヘテロアームスターポリマーは、現在でもその合成が非常に困難であり、その組成や腕数には大きな制限がある。これに対し、本方法では BnBr 基数の制御と組み合わせることにより、多様な組成のポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するヘテロアームスターポリマーが合成できる利点がある。さらに、まだ試みていないが、鎖中型ポリマーアニオンに BrBr 基を1つ有する DPE 誘導体を反応させると、新たに DPE 基を導入出来る。従って、α-メチルスチレンのリビングアニオンポリマーとの反応により、3本鎖スターポリマーが得られる、この反応を繰り返すことにより、スター型ポリマーアニオンの腕数を望み通り増やすことが可能である(Scheme 5-4-1)。



Scheme 5-4-1.

鎖中型ポリマーアニオンは、直接反応に用いる以外に、その鎖中アニオンからモノマーの重合を開始することによる、Y字型ポリマーアニオンの合成にも利用出来る。本章ではその例として $(P^tBMA)_2$ -PMMA-Li、 $(P^tBMA)(P\alpha MS)$ - P^tBMA -K、 $(P^tBMA)_2$ - P^tBMA -Kの合成を示した。これらは、いずれも設計通りの構造を有する新規Y字型ポリマーアニオンである。合成可能な組み合わせはこれだけに限らず、本章で合成した他の鎖中型ポリマーアニオンも、Y字型ポリマーアニオンの合成に利用出来ると考えられる。また、本章では第3セグメント、リビングポリマー部分としてPMMA、PtBMAの2種について検討を行ったが、その導入には開始法を用いているため、原理的にはDPEアニオンから重合出来る全てのモノマーに適用可能である。こうして得られるY字型ポリマーアニオンをビルディングブロックとして用いることにより、親近構造、組成を有する多分岐ポリマーが合成出来ると期待される。本章では、その利用例として dendrimer-type star polymer の合成を行った。

$(P^tBMA)_2$ -PMMA-Li と 4 官能性 BnBr 基停止剤の反応は定量的に進行し、4 分岐核を有する第2世代 dendrimer-type star polymer の合成に成功した。そのセグメントはすべてアニオン重合法によって合成されており、極めて明確な構造を有している。Y字型ポリマーアニオンの利用は、dendrimer-type star polymer 合成に限らない。先に述べたように DPE-Br₂ との反応により、“マクロデンドロン” (Figure

5-4-3)の合成も可能と考えられる。また、上記 scheme 5-4-1 で示したような3本以上の腕セグメントを有するスター型鎖中ポリマーアニオンを用いることにより、分岐数の多いポリマーアニオンの生成が期待され、マクロデンドロンと組み合わせて用いることで、極めて多種、多様な多重分岐ポリマーの合成が可能となる。本章での結果は、こうした新規多分岐ポリマー合成、およびそのビルディングブロック合成の第一歩と考えられる。今後は、そうした新規多分岐ポリマーの合成を行うと共に、セグメント分子量がカップリング反応に与える効果や、マクロデンドロン合成での繰り返し限界数などを明らかにしていく必要があるだろう。

References

- (1) Hayashi, M.; Kojima, K.; Hirao, A. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2425-2433.
- (2) Hayashi, M.; Negishi, Y.; Hirao, A. *Proc. Japan Acad.* **1999**, *75*, Ser. B, 93-96.
- (3) Hirao, A.; Haraguchi, N.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 7224-7231.
- (4) Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A. *Polymer* **2002**, *43*, 7125-7131.
- (5) Hirao, A.; Hayashi, M.; Haraguchi, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1171-1184.
- (6) Hirao, A.; Hayashi, M.; Tokuda, Y.; Haraguchi, N.; Higashihara, T.; Ryu, S. W. *Polym. J.* **2002**, *34*, 633-658.
- (7) Hirao, A.; Matsuo, A.; Morifuji, K.; Touda, Y.; Hayashi, M. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 680-686.
- (8) Hirao, A.; Tokuda, Y.; Morifuji, K.; Hayashi, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1606-1613.
- (9) Hirao, A.; Tokuda, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6081-6086.
- (10) Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Isono, Y. *Polymer* **1992**, *33*, 2208-2213.
- (11) Hückstädt, H.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 599-606.
- (12) Alberty, K.A.; Chen, R.; Hogen-Esch, T. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2108-2115.
- (13) Weiberth, F. J.; Hall, S. S. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3901-3904.
- (14) Schulz, G.; Höcker, H. *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 2589-2594.
- (15) Hirao, A.; Hayashi, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6450-6460.

- (16) Quirk, R. P.; Yoo, T. *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 29-36.
- (17) Gallot, Y.; Rempp, P.; Parrod, J. *Polym. Lett.* 1963, *1*, 329
- (18) Gallot, Y.; Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. J. *Polym. Sci.* 1968, *C22*, 527

第 6 章 総括

本論文では、ポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有する、構造の明確なスターポリマー、および多分岐ポリマーの合成を目的とし、その合成を法の開発を行った。

これらの分岐ポリマーの合成を可能とした第一の要素が、鎖末端に高反応性の BnBr 基を有するポリ(アルキルアクリレート)である。本研究では第 2 章にて、官能基化開始剤を用いて代表的なポリ(アルキルアクリレート)である PMMA、PEMA および P¹PMMA の 3 種のポリマー鎖末端に SMP 基を導入し、続く TMSCl / LiBr を用いた官能基変換反応により定量的に BnBr 基へ変換することに成功した。さらにこうして導入した BnBr 基に対して、SMP 基を有する DPE アニオンとのカップリング反応、および BnBr 基への官能基変換反応を繰り返すことにより、その数を倍増させることに成功した。この方法により、最大 16 個の BnBr 基を有する鎖末端官能基化 PMMA の合成に成功した。特筆すべきは、これらの反応において非常に反応性の高い TMSBr(=TMSCl + LiBr)や、DPE アニオンを用いたにもかかわらず、ポリ(アルキルメタクリレート)の主鎖や側鎖エステル基に全く影響なく、目的とする反応のみが進行したことである。

こうして合成した鎖末端 BnBr 基化 PMMA を用い、第 3 章ではリビングアニオンポリマーとの反応によるレギュラースターポリマー及びヘテロアームスターポリマーの合成を行った。MMA のリビングポリマーとの反応により 3、5、9、17 本腕を有する PMMA レギュラースターポリマーの合成に成功した。これらは厳密

に規制された構造を有しており、特に5本以上の腕セグメントをものとして初の成功例である。また、¹BMA やスチレン、イソプレンのリビングアニオンポリマーを用いることによりヘテロアームスターポリマーの合成にも成功した。本方法は、同じ BnBr 基化プレポリマーから、レギュラースターポリマーとヘテロアームスターポリマーの両方が合成可能な利点を有している。特に、従来合成が困難であったポリ(アルキルメタクリレート)セグメントを有するヘテロアームスターポリマーが容易に合成出来ることは、鎖末端 BnBr 基化 PMMA の成果と言えらるう。

第4章では、BnBr 基の前駆体である SMP 基を開始断片に有する MMA のリビングポリマーが得られることに着目した。この α -SMP 基化リビング PMMA と BnBr 基化 PMMA のカップリング反応と官能基変換反応を繰り返すことにより、新規の樹木型 PMMA の合成に成功した。この合成、そして本研究全体に通じて言えることは、全てのポリマーセグメントがリビングアニオン重合により合成されているため、その構造が極めて明確な特長がある。この樹木型 PMMA については、そうしたセグメントの制御に加え、分岐点の数や世代数といった制御が可能である。今後はそれらの要素がポリマーの性質、形状に与える影響を詳細に検討し、ナノオーダーサイズの分子サイズ制御が実現することを期待している。また、第3世代セグメントに親水性セグメントである PHEMA を導入した両親媒性樹木型ポリマーは、溶液中でミセルを形成し、その形態が溶媒組成に応じて変化することが示唆された。現段階ではこれは単分子ミセルであるか、部区数分子の集合体であるか明かではないが、その分子の形態が環境により変化することは大変興味深く、ナノオーダー機能性ポリマーとしての応用が期待される。

このように第3章までは BnBr 基を有するポリマーの構造を変え分岐ポリマー

の合成を行ってきた。一方、第4章では話を変え、カップリング反応に用いるリビングポリマーの構造を変えることに着目し、ポリ(アルキルアクリレート)セグメントを有する鎖中型ポリマーアニオン、および Y 字型ポリマーアニオンの合成を試みた。その結果、PtBMA セグメントを有するポリマーアニオンの定量的な合成に成功し、それらと BnBr 基化ポリマーの反応によりヘテロアームスターポリマー、及びデンドリマー型スターポリマーの合成に成功した。第4章で述べたように、これらのポリマーアニオンを用いることにより、通常のリビングポリマーを用いたカップリング反応だけでは合成できない組成、構造を有するポリマーの合成が可能となる。現段階ではその第一歩を踏み出したに過ぎず、今後の発展には大きな期待が寄せられる。

このように、本論文で展開した方法論により、様々なポリ(メタクリレート)セグメントを有する分岐ポリマーが合成可能となる。いずれも従来法では合成困難なものであり、その価値は極めて高いだろう。一方、いくつかの解決すべき問題も残されている。1つは SMP 基から BMP 基への官能基変換反応に耐えるポリマーの種類が制限されることである。特にメタクリレートポリマーの大きな特長である機能性官能基を有するポリマーへの適用を考えると、より穏和な条件が求められる。今後、そうした新規の反応条件について検討する必要があると考えられる。もう1つは、ポリマーアニオンの合成において、やはり用いることの出来るメタクリレートポリマーの種類が制限されることである。現段階では PMMA と P^tBMA の2種について検討したのみであり、他のメタクリレートポリマーについての知見は得られていない。しかし、主な副反応である側鎖エステル基への攻撃がエステル基のかさ

高さに大きな影響を受けることを考えると、もっとも立体障害の小さな PMMA について適用可能な条件を見つけ出すことが、他のメタクリレートポリマーのアニオン化にも役立つと考えられる。既に述べたように、ポリマーアニオンの利用により、分岐ポリマー設計の範囲は極めて大きく拡張される。こうした展開のためにも、PMMA セグメントを有するポリマーアニオンの合成経路が確立されることが強く望まれる。

これらの問題の解決すれば、現段階よりもさらに多くのポリ(メタクリレート)セグメントを有する分岐ポリマー合成が可能になると期待される。そうして合成される新規分岐ポリマーは、その分岐構造、異相構造に由来する新たな物性や機能性を生み出すと期待される。また、機能性ポリ(メタクリレート)の導入による機能化にも大きな興味が寄せられる。本研究で開発した方法のさらなる発展により得られる新規試料、材料から新たな知見がえられることを強く期待している。

発表論文

[1] Living Anionic Polymerization of Monomers with Functional Groups, 15. Anionic Polymerization and Reaction of Styrene and 1,1-Diphenylethylene Derivatives Substituted with Alkoxyethyl Groups

Hirao, A.; Negishi, Y.; Hayashi, M.; Sako, K.; Ryu, S. W.; Loykulant, S.; Matsuo, A.; Sugiyama, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3590-3605.

[2] アニオン重合による明確な構造を有するヘテロアームスターポリマーの合成
平尾 明、林 真弓、根岸 祐美、徳田 愉衣、東原 知哉、原口 直樹、松尾 彰
高分子加工 **2001**, *30*, 510-516.

[3] Synthesis of Heteroarm Star-Branched Polymers by Means of Anionic Living Polymerization

Hirao, A.; Matsuo, A.; Morifuji, K.; Tokuda, Y.; Hayashi, M. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 680-686.

[4] Synthesis of Branched Polymers by means of Living Anionic Polymerization. 10. Synthesis of Well-Defined Heteroarm Star-Branched Polymers by Coupling Reaction of Chain-End-Functionalized Polystyrenes with Benzyl Halide Moieties with Living Anionic Polymers of *tert*-Butyl Methacrylate

Hirao, A.; Hayashi, M.; Matsuo, A. *Polymer* **2002**, *43*, 7152-7131

[5] Synthesis of Chain-End-Functionalized Poly(methyl methacrylate)s with a Definite Number of Benzyl Bromide Moieties and Their Application to Star-Branched Polymers

Hirao, A.; Matsuo, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9742-9751.

[6] Synthesis of Well-Defined Dendritic Branched Poly(methyl methacrylate)s by Means of Living Anionic Polymerization

Matsuo, A.; Watanabe, T.; Hirao, A. submitted to *Macromolecules*

学会発表

[1] メトキシメチル置換 1,1-ジフェニルエチレン誘導体とアニオンリビングポリマーの反応

松尾 彰、林 真弓、平尾 明

第 48 回 高分子学会年次大会 国立京都国際会館 1999 年 5 月 27 日-29 日

Polym. Prep. Jpn. 1999, 48(2), 182.

[2] 末端官能基化ポリマーを用いた分岐ポリマーの合成[IIIV] ポリ(*tert*-ブチルメタクリレート)を主成分としたヘテロアームスターポリマーの合成

松尾 彰、林 真弓、平尾 明

第 49 回 高分子学会年次大会 名古屋国際会議場 2000 年 5 月 29 日-31 日

Polym. Prep. Jpn. 2000, 49(2), 243.

[3] ポリマー鎖中の官能基数と位置の制御[XI] divergent 法を用いた複数のベンジルブロミド基や 1,1-ジフェニルエチレンを有する官能基化ポリマーの合成

第 49 回 高分子討論会 東北大学 2000 年 9 月 28 日-30 日

原口 直樹、松尾 彰、林 真弓、平尾 明

Polym. Prep. Jpn. 2000, 49(7), 1788.

[4] 末端官能基化ポリマーを用いた分岐ポリマーの合成[XI] *tert*-ブチルメタクリレートのリビングアニオンポリマーとハロメチルフェニル化ポリマーの反応によるヘテロアームスターポリマーの合成

松尾 彰、平尾 明

第 50 回 高分子学会年次大会 大阪国際会議場 2001 年 5 月 23 日-25 日

松尾 彰、林 真弓、平尾 明

Polym. Prep. Jpn. 2001, 50(2), 270.

[5] Anionic Synthesis of Star-Branched Polymers Consisting of Poly(*tert*-butyl methacrylate)s

Matsuo, Akira; Hirao, Akira

IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization Creta, Greece 2001 / 10 / 22 - 26

IUPAC Int. Synp. Ionic Polym. 2001, pp 22.

[6] 末端官能基化ポリマーを用いた分岐ポリマーの合成[XXI] ベンジルブロミド基化ポリマーとリビングアニオンポリマーの反応によるヘテロアームスターポリマーの合成

松尾 彰、平尾 明

第 51 回 高分子討論会 九州工業大学 2002 年 10 月 2 日-4 日

Polym. Prep. Jpn. 2002, 51(7), 1285-1286.

[7] 末端官能基化ポリマーを用いた分岐ポリマーの合成[XXII] 1,3-ブタジエニル基化ポリマーを用いた星型ポリマーの合成

原口 直樹、北村 昌宏、松尾 彰、東原 知哉、杉山 賢治、平尾 明、Jun-Hwan Ahn、Jae-Suk Lee

第51回 高分子討論会 九州工業大学 2002年10月2日-4日

Polym. Prep. Jpn. 2002, 51(7), 1287-1288.

[8] 末端官能基化ポリマーを用いた分岐ポリマーの合成[XXIII] 1,3-ブタジエニル基化ポリマーを用いた星型ポリマーの合成

原口 直樹、東原 知哉、松尾 彰、杉山 賢治、平尾 明、Jun-Hwan Ahn、Jae-Suk Lee

第52回 高分子学会年次大会 名古屋国際会議場 2003年5月28日-30日

Polym. Prep. Jpn. 2002, 52(2), 256.

[9] 末端官能基化ポリマーを用いた分岐ポリマーの合成[XXVII] 末端に複数のベンジルブロミド基を有する PMMA の精密合成とスターポリマー合成への応用

松尾 彰、平尾 明

第52回 高分子学会年次大会 名古屋国際会議場 2003年5月28日-30日

Polym. Prep. Jpn. 2002, 52(2), 258

[10] Synthesis of Well-Defined Benzyl Bromide-Multi-Functionalized Poly(methyl methacrylate)s and Their Application to Star-Branched Polymer Synthesis

Matsuo, Akira; Hirao, Akira

IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization Boston, Massachusetts, USA

2003 / 6 / 30 - 7 / 4

IUPAC Int. Symp. Ionic Polym. 2003, P25.

[11] 末端官能基化ポリマーを用いた分岐ポリマーの合成[XXXI] ポリ(メタクリル酸エステル)を主鎖とする構造の明確な多分岐ポリマーの精密合成

松尾 彰、渡部 拓海、平尾 明

第52回 高分子討論会 山口大学 2003年9月24日-26日

Polym. Prep. Jpn. 2003, 52(7), 1395.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始適切な御指導、御助言を頂きました
東京工業大学教授 平尾明先生、同助教授 石曾根隆先生、同助手 杉山賢次先生
に深く感謝いたします。

本論文審査にあたり、御指導、御助言を頂きました
東京工業大学教授 上田充先生、同教授 高田十志和先生、同助教授 鈴木将人先生
に深く感謝いたします。

研究室生活の様々な面でお世話になった佐藤眞知子技官をはじめとする、平尾・石曾根
研究室の皆様に感謝いたします。

平成 16 年 2 月

松尾 彰