

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	リビングアニオン重合と多官能試薬を用いた繰り返し法による分岐高分子の精密合成
Title(English)	
著者(和文)	伊藤祥太郎
Author(English)	Shotaro Ito
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10116号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:石曾根 隆,柿本 雅明,高田 十志和,手塚 育志,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10116号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 27 年度 学位論文

リビングアニオン重合と多官能試薬を用いた
繰り返し法による分岐高分子の精密合成

東京工業大学大学院 理工学研究科

有機・高分子物質専攻

石曾根研究室

伊藤 祥太郎

目次

第 1 章 緒言

1-1	分岐ポリマー	1
1-2	分岐ブロック共重合体の物性	2
1-3	分岐ブロック共重合体の合成	5
1-3-1	スターポリマーの合成法	6
1-3-2	グラフトポリマーの合成法	13
1-4	繰り返し法によるスターポリマー、グラフトポリマーの合成	21
1-5	本研究の意義、位置づけ	24

第 2 章 新規反応点の開発

2-1	はじめに	33
2-2	実験項	36
2-3	結果と考察	
2-3-1	PA 基とリビングポリマーの結合反応	45
2-3-2	新規反応点の検討	48
2-4	まとめ	55

第 3 章 二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を核化合物に用いた繰り返し法による多成分系非対称スターポリマーの精密合成

3-1	はじめに	57
-----	------	----

3-2 実験項	63
3-3 結果と考察	
3-3-1 TBS 基の脱保護条件の検討	76
3-3-2 ポリ（メタクリル酸エステル）から構成される 3 本腕 ABC 型 μ -スターポリマーの合成	77
3-3-3 ABCD 型 4 本腕 μ -スターポリマーの合成	83
3-3-4 繰り返し法による 5 本腕 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成	89
3-3-5 官能基化ポリスチレンを用いた新規繰り返し法による 5 本腕 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成	96
3-4 まとめ	100
第 4 章 三官能性 1,1-ジフェニルアルキルアニオンを核化合物として用いた繰り返し法による多成分系非対称スターポリマーの精密合成	
4-1 はじめに	103
4-2 実験項	106
4-3 結果と考察	
4-3-1 アセタール基の選択と脱保護条件の検討	119
4-3-2 ポリ（メタクリル酸エステル）で構成される 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成	120
4-3-3 異なった組成の 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成	127
4-3-4 繰り返し法による 7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマーの合成	129
4-3-5 二量化反応を用いた 6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型 μ -スターポリマーの合成	134
4-4 まとめ	137
第 5 章 二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体とブロック共重合体鎖中アニオンを用いた多成分系非対称スターポリマーの精密合成	

5-1	はじめに	141
5-2	実験項	144
5-3	結果と考察	
5-3-1	3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーの合成	152
5-3-2	繰り返し法による μ -スターポリマーの合成	156
5-3-3	新規ブロック共重合体鎖中アニオン (Dpy 型) を用いた 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成	162
5-4	まとめ	166

第 6 章 二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を核化合物として用いた繰り返し法による、ポリ (メタクリル酸エステル) で構成されるグラフト共重合体の合成

6-1	はじめに	169
6-2	実験項	174
6-3	結果と考察	
6-3-1	繰り返し法による PBnMA- <i>exact graft</i> -PMMA、PBnMA- <i>exact graft</i> -P2VP の合成	179
6-3-2	両末端官能基化 PBnMA を用いた繰り返し法による PBnMA- <i>graft</i> -PMMA の合成	183
6-4	まとめ	187

第 7 章 繰り返し法を用いた分岐点あたり 2 本の側鎖を有するグラフト共重合体、および Grafting onto 法を用いた多成分からなるグラフト共重合体の合成

7-1	はじめに	189
-----	------	-----

7-2 実験項	194
7-3 結果と考察	
7-3-1 繰り返し法による主鎖 PMMA、側鎖 PS と PMOE2MA からなる Exact graft terpolymer、および、主鎖 PMMA、2 本の側鎖 PS からなる Exact graft copolymer の合成	204
7-3-2 繰り返し法と Grafting onto 法を用いた多成分からなるグラフト共重合体の合成	210
7-3-3 高分子量のポリマーセグメントからなるグラフト共重合体の合成と相分離構造の観察	217
7-4 まとめ	226
第 8 章 総括および展望	229
付録 研究成果	235
謝辞	243

略号

α MS	α -methylstyrene
μ -スターポリマー	miktoarm star polymer
2VP	2-vinylpyridine
AMA	allyl methacrylate
BnBr	benzylbromide
CHMA	cyclohexyl methacrylate
DIAD	diisopropyl azodicarboxylate
DLS	dynamic light scattering
DMF	dimethylformamide
DMSB	1,1-dimethylsilacyclobutane
DPE	1,1-diphenylethylene
DPE-TBS	1-(3- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxymethylphenyl)-1-phenylethylene
DPE-TMS,TBS	1-(3- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxymethylphenyl)-1-(3-trimethylsilyloxy-methylphenyl)ethylene
DPE-TMS,THP	1-(3-(2-tetrahydro-2 <i>H</i> -pyraniloxy)methyl)phenyl)-1-(3-trimethylsilyloxy-methylphenyl)ethylene
DPE アニオン	1,1-diphenylalkyl anion
Dpy	α -phenyl-2-vinylpyridine
GC	gas chromatography
Isp	isoprene
LiNaph	lithium naphthalenide
MALDI-TOF MS	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry
MOM	methoxymethyl
MOS	4-methoxystyrene
MS	4-methylstyrene
NMR	nuclear magnetic resonance
OctS	4-octylstyrene
P(DIMA-acetal)	poly((2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-yl)methyl methacrylate)
P(HEMA-TBS)	poly(2- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxyethyl methacrylate)
P2VP	poly(2-vinylpyridine)
P3HT	poly(3-hexylthiophene)
PA	α -phenylacrylate

PAMA	poly(allyl methacrylate)
PB	poly(1,3-butadiene)
PBLi	poly(1,3-butadienyl)lithium
PBnMA	poly(benzyl methacrylate)
PCHMA	poly(cyclohexyl methacrylate)
PDDPE	1,4-bis(1-phenylethenyl)benzene
PDDpy	1,2-bis(1-(2-pyridinyl)ethenyl)benzene
PDMS	poly(dimethylsiloxane)
PEMA	poly(ethyl methacrylate)
PEO	poly(ethylene oxide)
PFMMA	poly(ferrocenylmethyl methacrylate)
PFS	poly(ferrocenyldimethylsilane)
PI	poly(isoprene)
PILi	poly(isoprenyl)lithium
PMMA	poly(methyl methacrylate)
PMOE2MA	poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate)
PMOEMA	poly(2-methoxyethyl methacrylate)
PMOS	poly(4-methoxystyrene)
PMS	poly(4-methylstyrene)
POctS	poly(4-octylstyrene)
PS	poly(styrene)
PSiOMS	poly(3- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxymethylstyrene)
PSiOS	poly(4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxystyrene)
PSLi	poly(styryl)lithium
P ^t BMA	poly(<i>tert</i> -butyl methacrylate)
P α MS	poly(α -methylstyrene)
RALLS	right angle laser light scattering
RI	refractive index
SAXS	small angle x-ray scattering
SEC	size exclusion chromatography
SiOMS	3- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxymethylstyrene
SiOS	4- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxystyrene
SLS	static light scattering
^t BMA	<i>tert</i> -butyl methacrylate
TBS	<i>tert</i> -butyldimethylsilyl
TBSOPLi	3- <i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy-1-propyllithium

^t BuBz	<i>tert</i> -butylbenzene
TEM	transmit ion electron microscope
THF	tetrahydrofuran
THP	tetrahydropyranyl
TMEDA	N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine
TMS	trimethylsilyl

第一章

緒言

1-1 分岐ポリマー

近年の高分子化学の発展により、高分子の一次構造を精密に設計することが可能となり、高分子材料の性質や機能への要求が高まっている。従来、高分子の分岐構造の精密な設計は困難であったが、最近のリビング重合系の進歩により分岐構造を有するポリマーの精密合成が可能となっており、分岐ポリマー特有の物性や挙動に大きな注目が集まっている。分岐ポリマーはその分岐様式により大別され、スターポリマー、グラフトポリマー、ハイパーブランチポリマーやデンドリマー型スターポリマーなどがある (Figure 1-1)。スターポリマーは、分岐ポリマーの中で最も単純である、中心の一つの分岐点から 3 本以上の腕セグメントが放射状に伸びた構造を有している。グラフトポリマーは、一本の主鎖ポリマーに複数の側鎖ポリマーが結合した構造を有している。これらの分岐ポリマーと異なり、ハイパーブランチポリマーは、多数の分岐点がランダムに配置されている。ハイパーブランチポリマーの中で、分岐様式が一定のものはデンドリマー型スターポリマーと呼ばれ、低分子化合物で構成されるデンドリマーを高分子の構成成分で置き換えたものに対応している。

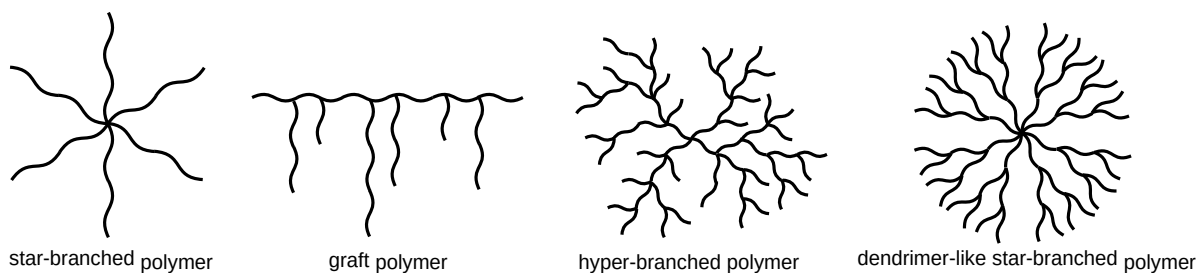


Figure 1-1. Branched polymers.

第一章

このような分岐ポリマーは、分岐点によって同じ分子量を持つ直鎖高分子よりも流体力学半径が小さくなり、ポリマー同士の絡み合いが少なくなることや、多数の末端を有することより、1) 溶融や溶液状態での粘性が低下する、2) ガラス転移温度が低下する、さらに 3) 溶媒に対する高い溶解性を示す等、直鎖状ポリマーとは大きく異なる性質を示すことが知られている。¹⁻⁵ また、分岐ポリマーに異なった化学構造のポリマーを導入することにより、それらが分子レベルで相分離、自己組織化し、直鎖状ブロック共重合体では発現できない 3 次元ナノ周期構造体や分子集合体が形成されることから、将来のナノテクノロジーの材料として大きな注目を集めている。⁶⁻¹⁶ これらの性質とポリマー構造の関係を詳細に明らかにし、物性を予測した分子設計を可能とするためには、構造が厳密に制御された分岐ポリマーを合成することが必須の条件となるが、現時点ではその精密合成は極めて難しい。このような背景より、本研究では、分岐ブロック共重合体の最も基礎的な構造となるミクトアーム（非対称）スターポリマー（miktoarm star polymer、2 成分以上からなるスターポリマー、以下では μ -スターポリマーと表記する）とグラフト共重合体に着目し、構造を厳密に制御可能な新しい合成法の開発に焦点を当てる。

1-2 分岐ブロック共重合体の物性

μ -スターポリマーは分岐構造に加え異相構造を併せ持つため、対応する直鎖状ブロック共重合体と大きく異なる物性や挙動を示すことが予想され、実際に、新しいマイクロ相分離形態、溶液中での特異な形態の分子集合体形成が観察されている。例えば、Hadjichristidisらは、PS (A) 及び、PI (B) から成る AB ジブロック共重合体、3 本鎖 AB_2 、4 本鎖 AB_3 型 μ -スターポリマーが、同一の組成 ($A/B = 40/60$ by wt.) にも関わらず、それぞれラメラ、シリンダー、スフィアと異なる相分離構造を形成することを明らかにした。¹⁴ さらに PS、PI、及び PMMA の 3 成分からなる 3 本腕 ABC 型 μ -スターポリマーが従来にない

hexagonal mesh 型の相分離形態を示すことも報告している。¹⁷ また彼らは、PS 及び PI から成る 16 本鎖 A_8B_8 型 μ -スターポリマーが、選択溶媒である *n*-デカン中で、対応する AB ブロック共重合体より 1/10 以上少ない会合数 (A_8B_8 型 μ -スターポリマーの AB ブロックを基準として会合数を計算した場合には約 1/2 の会合数) で球状ミセルを形成することを SLS 及び DLS により確認している。¹⁸ 同様に Abetz らは、PS、PB、P2VP から構成される ABC 型 μ -スターポリマーがその組成に応じて特異な相分離構造を形成することを見出している。¹⁹ また、松下らは ABC 型 μ -スターポリマーのモルフォロジーを系統的に調査し、アルキメデスタイリングと呼ばれる高い対称性を有するマイクロ相分離構造が観察され、ある組成では準結晶構造が得られることを報告している (Figure 1-2)。^{16,20} これらの実験結果は、計算化学によっても確かめられている。²¹

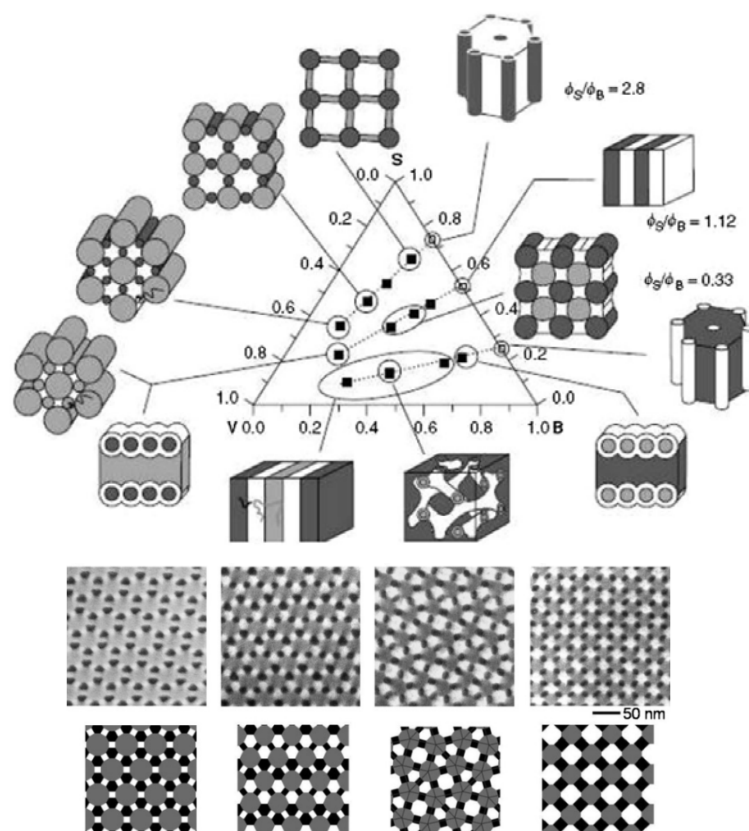


Figure 1-2. The microphase separated structure of ABC μ -star polymers composed of PS, PB, and P2VP (top) and Archimedean tiling structures obtained from ABC μ -star polymers composed of PS, PI, and P2VP (bottom).

第一章

一方、グラフト共重合体の物性についてもいくつか報告がなされている。Hadjichristidis、Mays らは、それぞれ側鎖の長さや分岐点間の距離が同一のグラフト共重合体（主鎖：PI、側鎖：PS）を合成し、ミクロ相分離構造の観察や機械特性の調査を行った。²²⁻²⁵ 分岐点当たりの側鎖の本数を、1、2、4 本と増加させていくと、ほぼ同一の組成（PS を約 20%含有）であっても、それぞれスフィア、シリンダー、ラメラと異なるミクロ相分離を示した。この結果はスターポリマーの腕数とミクロ相分離構造の傾向とほぼ一致すると述べている。さらに、分岐点当たりの側鎖の本数が 1 本から 2、4 本へと増加することで引っ張り強度が 2 倍以上上昇する結果となった（Figure 1-3）。

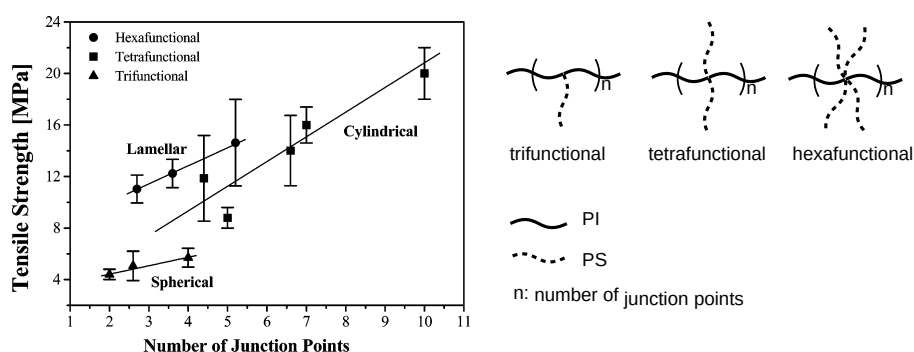


Figure 1-3. Tensile strength of graft copolymers with different number of the graft chain and/or branch point.

分岐点の数については、ほぼ同一の組成（PS を約 20%含有）で比較した場合、分岐点の数が増加するに従いミクロ相分離構造の粒径が減少していき長距離秩序が乱れていく挙動が観察された。一方で引っ張り強度や破断伸びは、分岐点数の増加に伴い直線的に増加していく傾向も見出した（Figure 1-3）。以上の結果より、物性が組成比に大きく依存するブロック共重合体とは異なり、グラフト共重合体では分岐点間の距離が一定であった場合、分岐点当たりの側鎖の本数や分岐点の数が物性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。この報告は、今後の材料設計を行う上で重要な知見である。

松下らは主鎖が PS、側鎖が PI で構成される π 型グラフト共重合体を合成し、側鎖の結合

位置（分岐点間の距離）がマイクロ相分離構造に影響を及ぼすことを明らかにした。²⁶ 主鎖、側鎖の長さを変えず（PI を約 50%含有）に分岐点間の距離のみを変化させると、距離が離れていくとともに、マイクロ相分離構造がラメラ、シリンダー、ラメラと変化することを報告している。シリンダー構造を形成するのは同一組成のブロック共重合体では見られない現象であり、分岐構造に由来する特有の挙動を示した可能性がある。このことから分岐点の位置（あるいは分岐点間の距離）を構造因子として有するグラフト共重合体特有の構造が物性に影響を及ぼすことが明らかとなった。

以上のように、分岐ブロック共重合体の物性は、同一組成の直鎖状ブロック共重合体には見られない特異な性質を持つことは明らかである。限られた分岐ブロック共重合体しか合成できないという現状を考えると、構造が厳密に制御された分岐ブロック共重合体を自由に設計できる新規合成法を開発できれば、その特異な物性を探求し、構造と物性の詳細な関係が解明できるようになると考えられる。続いて、これまでに報告された μ -スターポリマーとグラフト共重合体の合成法について、構造制御の観点から見ていく。

1-3 分岐ブロック共重合体の合成

これまでに様々なリビング重合系を利用して、分岐ポリマーが合成されてきた。リビング重合では、設計通りの分子量、狭い分子量分布を有するポリマーを合成することができ、さらに、"living"な活性末端の反応性を利用して末端官能基化や高分子同士の結合反応などが実現できる。^{5,27-30} 分岐ポリマーの合成においては、上記の合成上の利点より、古くから広くリビング重合が用いられている。リビング重合系の中で最も早く発見されたリビングアニオン重合^{5,28,29,31}を始めとして、リビングカチオン重合³²、リビングラジカル重合³³⁻³⁸、グルーフトランスファー重合³⁹、開環重合^{40,41}などを利用した分岐ポリマーの合成が、現在相次いで報告されている。中でも、スチレン類、1,3-ジエン類、ビニルピリジン類、メタク

第一章

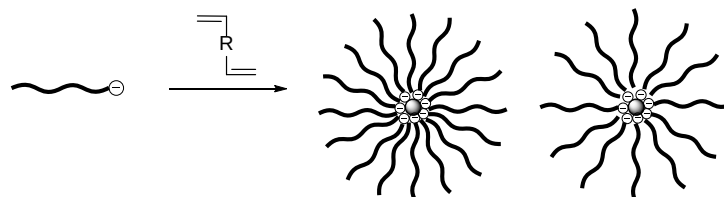
リル酸エステル類を用いたリビングアニオン重合は、最も理想的なリビング重合系であり、以下の特徴を有している。^{42,43} 1) $M_n = 10^3 \sim 10^6$ g/mol の幅広い範囲で分子量を正確に制御できる。2) 分子量分布 $M_w/M_n \leq 1.05$ の極めて狭い分子量分布を有するポリマーが得られる。3) 活性末端が高い反応性を有するにも関わらず、適切な条件下では安定に存在できる。4) 保護基を用いれば、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、ホルミル基、アセチル基などを導入したモノマーで厳密なリビング重合が可能である。以上の特徴は分岐ポリマーを精密に合成する上で有効であり、リビングアニオン重合を用いた合成法が現在でも最も信頼できる理由となっている。続いて、リビングアニオン重合を用いたスターポリマーとグラフトポリマーの一般的な合成法とこれまでの合成報告について説明する。

1-3-1 スターポリマーの合成法

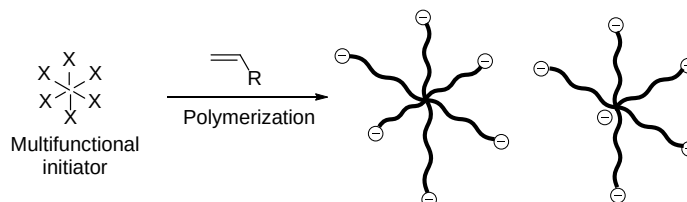
スターポリマーの構造は、腕数、それぞれの腕ポリマーの分子量、組成、の 3 つで決定され、分岐ポリマーの中では比較的単純な構造を有するため、古くより合成が試みられてきた。スターポリマーの合成法は大別すると、a) リビングポリマーとジビニル化合物を用いた合成法、b) 多官能性開始剤からの重合による合成法、c) リビングポリマーと多官能性停止剤との結合反応による合成法、の 3 つがある (Figure 1-4)。²⁹ はじめの方法は、あらかじめ合成したリビングポリマーにジビニル化合物を添加することで架橋により核を作る方法である。リビングポリマーとジビニル化合物の比を変化させることで、スターポリマーの腕数を変化させることができ、簡便に多数の腕数を有するスターポリマーを合成できる。リビングポリマーを用いるため、腕ポリマーの長さを制御することができるが、腕ポリマーの数には幅広い分布があり、構造制御には適さない。第二の合成法では、複数の開始点を有する低分子化合物を合成し、それぞれの開始点からモノマーを重合することによりス

ターポリマーを合成する。活性末端はスターポリマーの最外部に存在するため立体障害が少なく、高分子量の腕ポリマーの合成、末端官能基化、ブロック共重合も可能である。一方で、すべての開始点から均一に重合が進むとは限らないことや、すべての開始点が働かない可能性があることが欠点である。そして最も致命的なことは、どのような解析によっても得られたスターポリマーの構造、特に腕セグメントの均一性や数がわからないことである。アニオン重合では、不安定な開始点を複数有する開始剤を合成することは難しいが、開始剤の合成が容易なラジカル重合や開環重合系では簡便な合成法として積極的に用いられている方法である。第三の合成法では、あらかじめ合成したリビングポリマーと、定まった数の官能基を有する停止剤を反応させることで、スターポリマーを合成する。得られたスターポリマーの分子量が設計値と一致した場合には、構造が保証され、構造制御の観点からは最も信用できる合成法である。一方で、定量的な結合反応の進行には、リビングポリマーと適切な停止剤を組み合わせることが重要であり、また、高分子量のリビングポリマーを多数結合させる場合には、立体障害を低減させる設計が必要となるなど、適切な

a) Divinyl-compound method



b) Initiation method



c) Termination method

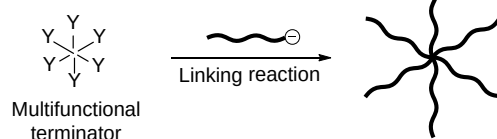


Figure 1-4. Three major synthetic routes to star polymers.

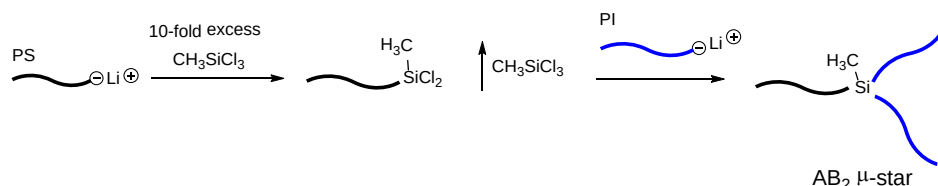
第一章

反応系を開発する必要がある。さらに、定量的に結合反応を進行させるため、通常は過剰量のリビングポリマーを停止剤に対して使用するため、反応後に分離精製操作が必要となる。しかしながら、アニオン重合においては、多官能性開始剤と比較して多官能性停止剤の合成や精製が容易であるため、構造制御に最も適した合成法であるとされている。例えば、トリクロロメチルシランやテトラクロロシランとリビング PB を用いた場合には、それぞれ定量的に反応が進行し、3 本鎖及び 4 本鎖のスターポリマーが得られることが見出された。⁴⁴ 一方で、活性末端の立体障害の大きなリビング PS や PI とトリクロロメチルシランを定量的に反応させることは困難であったが、末端を数量体のブタジエンで修飾することで、これらのポリマーの利用も可能となった。また、シリルクロリド同士をエチレンスパーサーで隔離した多官能性停止剤を開発することにより、4 本、6 本、8 本、12 本、及び 18 本腕のスター PS、スター PI の合成に成功している。さらに、スター PB については最大で 128 本腕のスター PB の合成が報告されているが²⁹、後の詳細な構造解析によりでは、32 本腕、64 本腕のスターポリマーの段階で、それぞれ 29 本と 54 本の腕ポリマーしか導入されていないことが指摘されている。^{45,46}

このように腕ポリマーが同一の分子量と化学構造を有するレギュラースターポリマーについては合成が多数報告され、合成法が確立されている。²⁹ 一方、複数の化学構造のポリマーからなる μ -スターポリマーの合成は現在でも非常に困難である。レギュラースターポリマーが、多官能性開始剤からの重合やリビングポリマーと多官能性停止剤との反応により一段階で合成されるのに対し、 μ -スターポリマーの合成では、少なくとも成分数と同じ数の反応段数が必要となるからである。さらに、合成が多段階であることから各反応の定量性と各中間体の分離精製が必須となってくるため、特に多成分の腕ポリマーを導入した μ -スターポリマーの合成は極めて困難になってくる。実際に、構造が制御された μ -スターポリマーの合成例は、本研究室の報告（後で詳しく述べる）を除くと 4 成分からなる μ -スターポリマーの合成例が僅かに 3 例であり⁴⁷⁻⁴⁹、5 成分が 2012 年になりようやく 1 例⁵⁰報告されたが、

腕ポリマーの分子量が小さく、合成法の確立という点では不十分である。次に、現在までに報告されている μ -スターポリマーの合成法を振り返る。

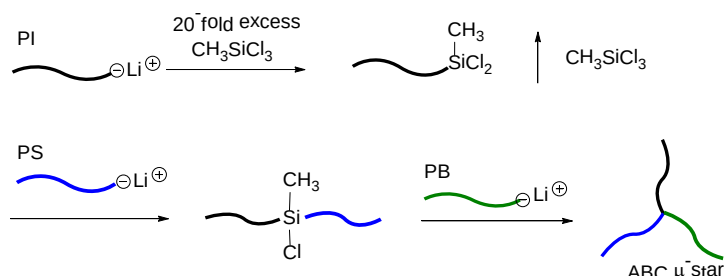
はじめに多官能性シリルクロリドを停止剤として用いた μ -スターポリマーの合成について述べる。この方法では、リビングポリマーの活性末端アニオンの反応性とシリルクロリドの立体障害の違いを巧妙に利用している点が特徴である。Mays らはメチルトリクロロシランを用いて AB_2 型 μ -スターポリマーの合成に成功した。⁵¹ まず、PSLi に過剰のメチルトリクロロシランを反応させ、末端に 2 個のシリルクロリドを有する PS を合成し、過剰に用いたメチルトリクロロシランを減圧留去する。続いて、PSLi よりも活性末端アニオンの立体障害の小さい PILi を 2 当量反応させることで、目的の AB_2 型 μ -スターポリマーの合成に成功している (Scheme 1-1)。この合成で PSLi と PILi の用いる順序を入れ替えた場合には、PSLi の活性末端アニオンの立体障害により腕セグメントが定量的に導入されないため、 AB_2 型 μ -スターポリマーは合成できない。



Scheme 1-1. Synthesis of 3-arm AB_2 μ -star polymer by Mays et al.

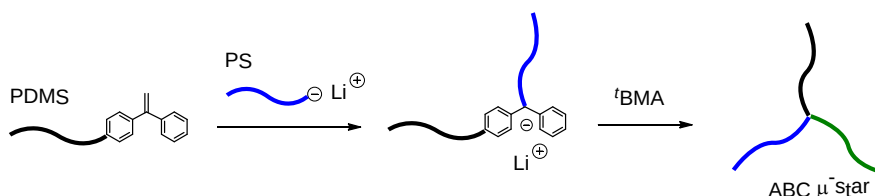
この方法論は後に Hadjichristidis らによって拡張された。Hadjichristidis らは、リビングポリマー鎖末端アニオンのシリルクロリドに対する反応性が、立体障害のため PSLi、PILi、PBLi の順に大きくなることを利用し、はじめて 3 成分よりなる 3 本鎖 ABC 型の μ -スターポリマーの合成に成功した (Scheme 1-2)。⁵² 具体的には、過剰のトリクロロメチルシランと PILi を反応させて末端に 2 個のシリルクロリドを有する PI を合成した後、トリクロロメチルシランを減圧留去し、続いて最も立体障害の大きい PSLi と 1:1 反応を行い、PS を結合させる。ここで過剰に PSLi を用いても 2 本目はほとんど導入できない。最後に鎖中に残ったシリルクロリドと最も立体障害の小さい PBLi を結合させることで、PI、PS、PB からなる

ABC 型の非対称スターポリマーを合成した。Hadjichristidis らは同様の方法論を用いて、 A_2B_2 型^{47,53}、ABCD 型⁴⁷、 AB_5 型⁵⁴、 A_8B_8 型⁵⁵ など様々な μ -スターポリマーの精密合成にも成功している。しかし、これらの合成法では、適用可能なモノマーの種類がスチレン類または 1,3-ジエン類に限られ、さらにリビングポリマーの添加順序に大きな制約があるため、汎用性に問題がある。



Scheme 1-2. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer by Hadjichristidis et al.

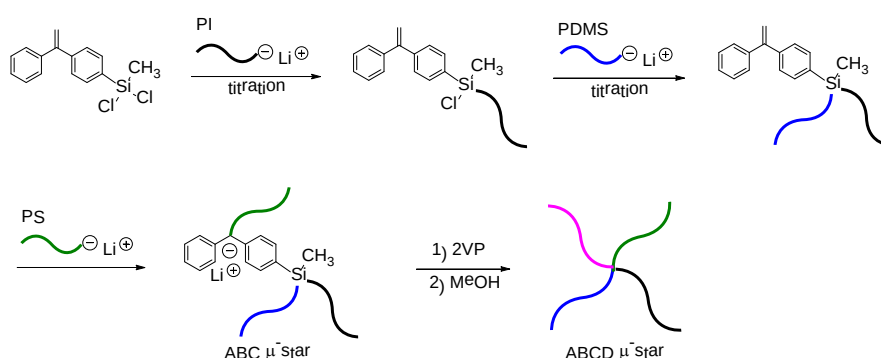
次に有力な合成法として、DPE の特異な性質を利用した μ -スターポリマーの合成について述べる。DPE はアルキルリチウム等の有機金属試薬や高反応性のリビングアニオンポリマーである PSLi、PILi、PBLi 等と 1:1 付加反応し、共鳴安定化した DPE アニオンを生じる。DPE アニオンは立体障害（天井温度が極めて低いという説もある）のため DPE とはそれ以上反応しない一方で、求電子試薬あるいは他のモノマーに対して高い求核性を維持している。この性質を利用し、藤本らは μ -スターポリマーの合成を行っている (Scheme 1-3)。⁵⁶



Scheme 1-3. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer by Fujimoto et al.

まず、鎖末端に DPE 残基を有する PDMS をアニオン重合で合成し、PSLi を反応させると、1:1 の結合反応により結合部位に DPE アニオンを有する PDMS-*b*-PS を合成できる。次に t BMA を加えると DPE アニオンより重合が開始され、PDMS、PS、 t BMA からなる ABC

型 μ -スターポリマーを得られる。この方法は、後に Abetz^{19,57}や松下⁵⁸らにより展開され、種々の ABC 型 μ -スターポリマーの合成がなされている。さらに Hadjichristidis らは、シリルクロリドと DPE を組み合わせた 4-ジクロロメチルシリル-1,1-ジフェニルエチレンを用いて、PI、PDMS、PS、P2VP からなる ABCD 型の μ -スターポリマーを合成している (Scheme 1-4)。⁴⁸ このスターポリマーはすべてのポリマーセグメントが非相溶である初めての ABCD 型 μ -スターポリマーである。

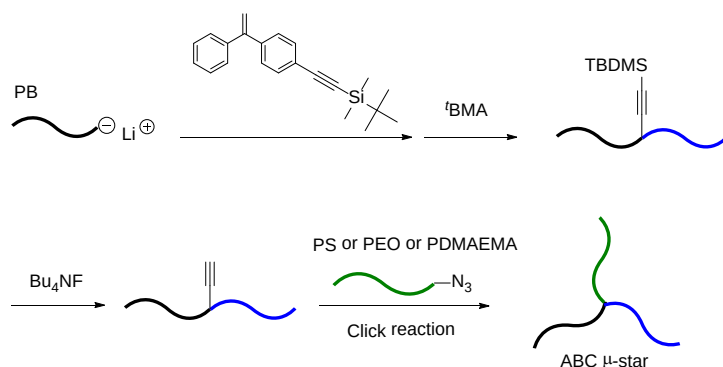


Scheme 1-4. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymer by Hadjichristidis et al.

また、最近になって実験操作の簡便性からリビングラジカル重合や開環重合と、高選択性、高収率、高耐官能基性の特徴を有するクリック反応を組み合わせる様々な μ -スターポリマーが合成されている。しかしながら、それらの重合系では生成するポリマーの分子量分布が広いことから、それを用いて合成した μ -スターポリマーの分子量分布も一般的に広い ($M_w/M_n \sim 1.2$)。^{6,59-61} さらに、一般的な有機反応と同様に、クリック反応においても、高分子の立体障害や反応する官能基の濃度が極めて低いことなどにより、高分子量のポリマー同士を結合させることは難しいなど問題を抱えている。ごく僅かではあるが、一部リビングアニオン重合を使い、他のリビング重合系と組み合わせることで、構造が比較的制御された ($M_w/M_n \sim 1.1$) 合成例が報告されていることから、以下でいくつかの例を紹介する。

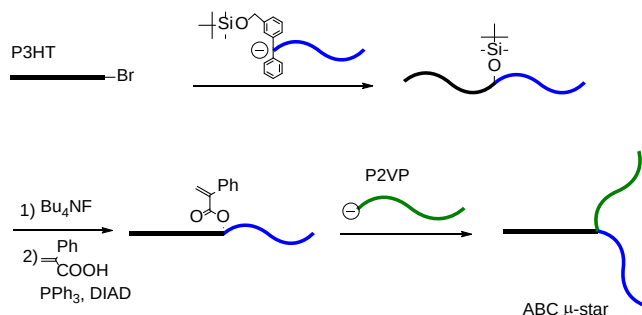
Mueller らはアルキンを含む DPE 誘導体を用いて ABC 型の μ -スターポリマーを合成している (Scheme 1-5)。⁶² まず、リビングアニオン重合でブロック間にアルキンを含む

る AB ブロック共重合体を合成し、リビングラジカル重合や開環重合を用いて合成した末端にアジドを有するポリマーとクリック反応することにより ABC 型の μ -スターポリマーを合成した。この合成では、比較的低分子量のポリマーを用いた結合反応に終始しており、各セグメントの分子量を 4 万～5 万とした場合には、クリック反応による結合反応が成功しなかったと述べている。



Scheme 1-5. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymers by Müller et al.

東原らは、熊田カップリング反応を基とした触媒移動型リビング重縮合により合成した、末端にアルキルブロミドを有する P3HT とリビング PS、リビング P2VP を順次結合することで ABC 型 μ -スターポリマーの合成に成功している (Scheme 1-6)。⁶³ 剛直な主鎖構造を有する P3HT セグメントを含む ABC 型 μ -スターポリマーの合成は初めての報告であり、新たな rod-coil ブロック共重合体として物性に興味をもたれる。



Scheme 1-6. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer by Higashihara et al.

以上のように、様々なリビング（制御）重合とリビングアニオン重合を用いて合成した

ポリマーを、複数の官能基を導入した核化合物により結合させることで、構造の明確な μ -スターポリマーが合成できる。

以上、代表的な μ -スターポリマーの合成を述べてきた。これらの方法の確立によりある程度 μ -スターポリマーの合成が可能となり、徐々にその物性が明らかにされ、一定の成果が得られている。これまで述べた方法では、スターポリマーの合成後に反応点が残らないことから、それ以上の腕セグメントの導入は不可能である。従って、多成分からなる μ -スターポリマーの合成は依然として難しく、その合成例は限られているのが現状である。

1-3-2 グラフトポリマーの合成法

上述したとおり、グラフトポリマーは 1 本の主鎖と複数の側鎖から構成され、その構造を決定するためには、1) 主鎖の分子量、2) それぞれの側鎖の分子量、3) 側鎖の位置と数、の 3 つを制御する必要がある。⁶⁴ 分岐点が 1 つであるスターポリマーと比較して、複数の分岐点を有するグラフトポリマーの構造制御は格段に難しく、これまでに構造を完全に制御した合成報告はほとんどない。上記の 3 つの要素を完全に制御したグラフトポリマーは、初めて合成した Hadjichristidis によって Exact graft polymer と名付けられた。⁶⁵ グラフトポリマーの合成法は大別すると、a) Macromonomer (Grafting through) 法、b) Grafting from 法、c) Grafting onto 法の 3 つがある (Figure 1-5)。^{29,64} Macromonomer 法は、ポリマー末端に重合性基を有するマクロモノマーを重合することでグラフトポリマーを合成する方法である。一般に、高重合度のポリ(マクロモノマー)を合成することは立体障害のため困難であり、低分子のモノマーとの共重合が用いられる。しかしながら、側鎖の位置はランダムに配置されるため、構造制御には適さない。Grafting-from 法は、主鎖上の複数の重合開始点からモノマーを重合することによりグラフトポリマーを得る方法である。この方法は、開始点が比較的容易に合成できるリビングラジカル重合系、リビング開環重合系に適しており、

合成も多数報告されている。しかしながら、スターポリマーの事例と同様に、反応点近傍の立体障害により全ての活性点から一様に重合を開始して側鎖を伸ばすことは難しいと予想され、側鎖の分子量と分子量分布を直接測定することが難しいことが欠点となっている。

Grafting-onto 法では、あらかじめ合成したリビングポリマーと主鎖上の複数の反応点の反応により、グラフトポリマーを合成する方法である。リビングポリマーと主鎖ポリマーの分子量があらかじめわかっているため、得られたグラフトポリマーの分子量が設計値と一致すれば、その構造が保証される。この方法では、リビングポリマーと停止剤の組み合わせが重要であるが、高反応性かつ安定なリビングポリマーを利用できるアニオン重合系を用いた合成が多数報告されている。一方、側鎖ポリマーの立体障害により、高密度に側鎖を導入することは困難であること、反応を定量的に進行させるために過剰のリビングポリマーを用いることから、反応混合物の分離が必要になってくるなどの欠点がある。

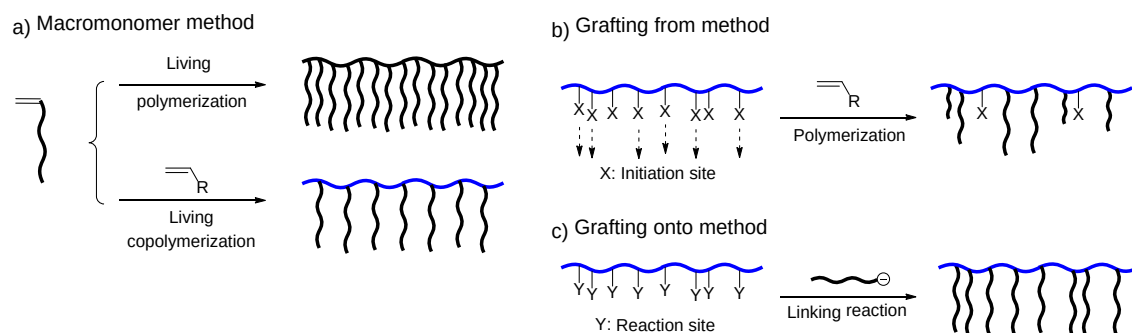
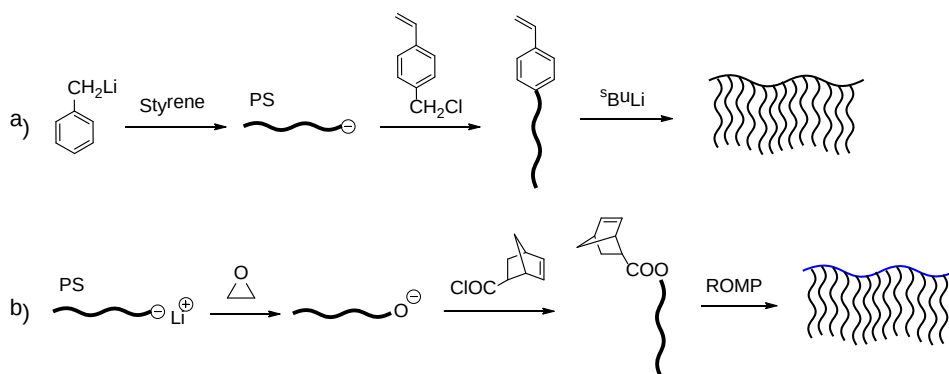


Figure 1-5. Three major synthetic routes to graft polymers.

最近になって、上記の合成法の反応条件を最適化することにより、繰り返し単位当たりすべてに側鎖が導入された高密度グラフトポリマーの合成が報告されている。これらの合成法では、側鎖の分子量や分岐点間の距離を個別に変化させることはできないが、上述したグラフトポリマーの構造要素をすべて制御した例として挙げる事ができる。

塚原らは分子量が制御された α -ベンジル- ω -ビニルベンジル PS マクロモノマーをリビングアニオン重合により合成し、さらにそのマクロモノマーをリビングアニオン重合することにより、初めて主鎖が厳密に制御された繰り返し単位当たり 1 本の側鎖を有するグラフ

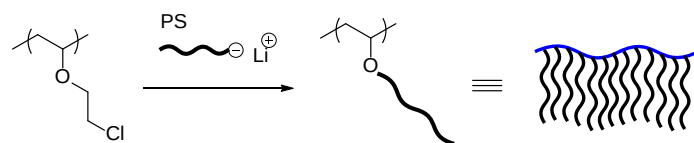
トポリマーの合成に成功している (Scheme 1-7 (a)).⁶⁶ マクロモノマーの分子量が 5 kg/mol の場合、主鎖の重合度 34、分子量 180 kg/mol の楕形 PS が得られた。また、Gnanou らはノルボルネン骨格を末端に有する PS マクロモノマーをリビング開環メタセシス重合することで、繰り返し単位当たり 1 本の側鎖を有するポリマーの合成に成功している (Scheme 1-7 (b)).⁶⁷⁻⁶⁹ しかしながら、マクロモノマー法ではマクロモノマーの分子量が数千以下の場合でも、主鎖ポリマーの分子量分布が狭く、重合度が 100~200 を超える高重合度のポリマクロモノマーを得ることは出来ないのが現状である。



Scheme 1-7. Synthesis of poly(macromonomer)s by (a) Tsukahara et al. and (b) Gnanou et al.

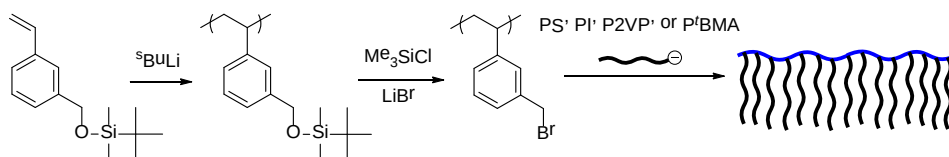
一方、Grafting-onto 法の場合においても、側鎖ポリマーの立体障害により不可能であると考えられていた各モノマー単位に側鎖を有する高密度グラフトポリマーの合成に成功している。例えば Deffieux らはリビングカチオン重合により合成したポリ(2-クロロエチルビニルエーテル)を主鎖として用い、リビングアニオン PS を結合させることにより、繰り返し単位当たり 1 本の側鎖を有するグラフト共重合体の合成に成功した (Scheme 1-8)。⁷⁰⁻⁷³ 主鎖の重合度が 36 の場合は、側鎖の分子量は最大で 19.2 kg/mol まで、また、主鎖の重合度が 60 の場合であっても、側鎖の分子量が 3 kg/mol までならば側鎖ポリマーがモノマー単位当たり全てに導入される結果となった。この報告例は、Grafting-onto 法を用いた方法としては定量的に側鎖がモノマー単位当たり全てに導入された初めての例である。主鎖の分子量が増加するにつれて導入率が低下するが、それでも主鎖の重合度 1042 で 85%を超える側鎖

(分子量 3 kg/mol) が導入できることがわかってきた。



Scheme 1-8. Synthesis of high density graft polymer by Deffieux et al.

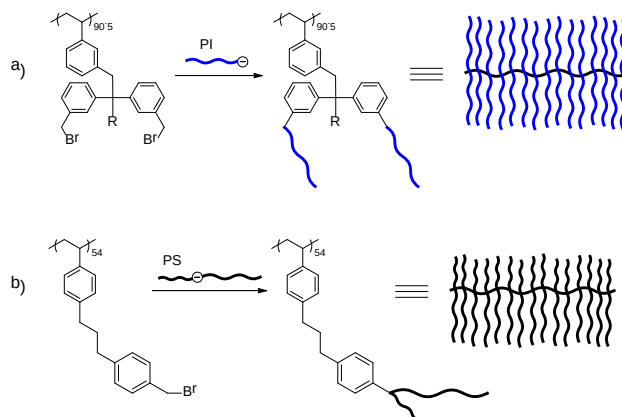
ほぼ同時期に本研究室の Ryu らは、リビングアニオン重合を用いて合成したポリ (*m*-(*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチル) スチレン) のシリルエーテル部位をベンジルハライドへ定量的に変換させた後、様々なリビングアニオンポリマーと反応させることで、繰り返し単位当たり 1 本の側鎖を有するグラフトポリマーの合成に成功している (Scheme 1-9)。^{74,75} 官能基変換後のポリマーと DPE でキャップした PS をはじめとして、PI、P2VP、P'BMA のリビングポリマー が -40 °C、168 時間で定量的に反応し、繰り返し単位当たり 1 本の側鎖を定量的に導入することに成功した。ここで興味深いことに重合度 37 の主鎖に対して、分子量が 68.8 kg/mol の側鎖リビング PS を用いても、導入反応は定量的に進行し、分子量が 2,310 kg/mol にもおよぶ高密度グラフトポリマーが得られた。



Scheme 1-9. Synthesis of high density graft polymers by Ryu et al.

さらに、繰り返し単位当たり 2 本の側鎖を有する高密度グラフトポリマーの合成も同じグループにより行われている。⁷⁶⁻⁷⁹ 繰り返し単位当たり BnBr を 2 つ有する PS 誘導体を合成し、リビングポリマーと反応させる方法、繰り返し単位当たり BnBr を一つ有する PS 誘導体に、鎖中にアニオンを有する PS を反応させる方法が報告されている (Scheme 1-10)。Scheme 1-10 (b) の方法では、最大で 108 本の側鎖を有し分子量が 3,060 kg/mol にもおよぶ高密度グラフトポリマーの合成に成功している。これは立体障害により定量的な導入は難

しいと考えられていた従来の予想を覆す報告であり、高密度グラフトポリマー合成における Grafting-onto 法の有用性を更に証明する結果となった。

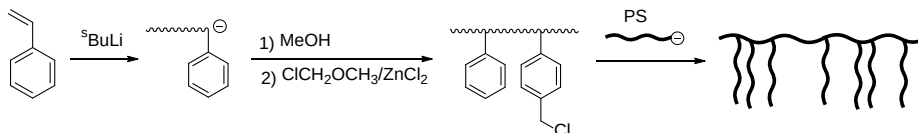


Scheme 1-10. Synthesis of high density graft polymers with two graft chains per branch point.

以上の高密度グラフトポリマーの合成法は、主鎖ポリマーの繰り返し単位すべてに側鎖が導入されており、上述した 3 つの構造因子を完全に規制することができる。しかしながら、分岐点間の距離や側鎖の長さを個別に変更することはできない。

次に、分岐点間の距離が繰り返し単位以上に離れているものについて採り上げる。

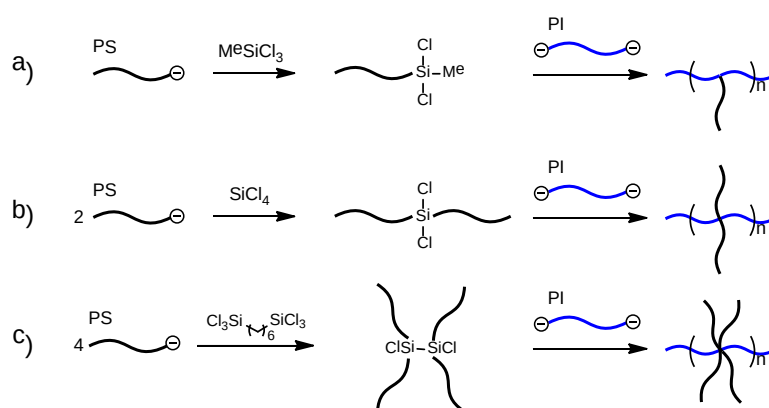
Gauthier らは PS をクロロメチル化後に、リビング PS を反応させる Grafting-onto 法を用い、主鎖と側鎖の長さを規制したグラフトポリマーを合成した (Scheme 1-11)。⁸⁰ しかしながら、クロロメチル基がランダムに導入されるため、分岐点間の距離や個数を制御することはできず、側鎖の分子量も個別に変化させることはできない。



Scheme 1-11. Synthesis of graft PS by Gauthier et al.

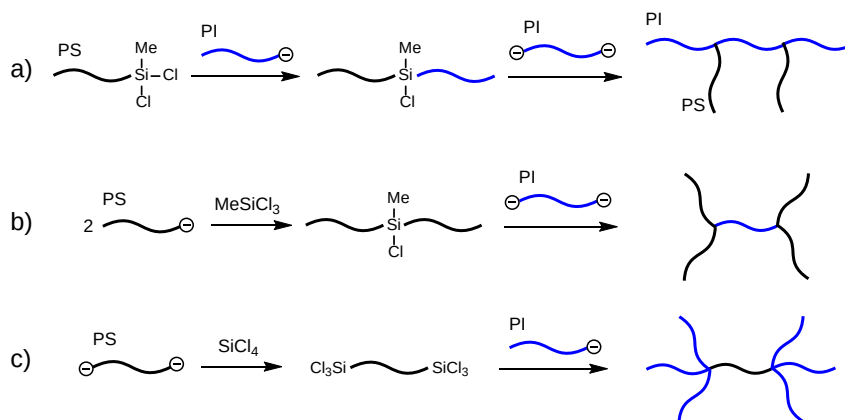
Hadjichristidis や Mays らは、分岐点間の距離を規制したグラフトポリマーの合成を報告している (Scheme 1-12)。^{23,81,82} まずリビング PS に大過剰のトリクロロメチルシランを加え、末端に 2 個のシロクロリド結合を有する PS を合成する。次に両末端成長のリビング

PI を合成し、末端にシリルクロリドを有する PS と結合反応を行うことにより目的のグラフト共重合体を合成した。得られたポリマーは側鎖の長さに加え分岐点間の距離が規制されている。一方、逐次重合的な合成法のため、主鎖の長さや分岐点の数には分布があり、側鎖の数が定まったサンプルを得るためには、サイズ排除クロマトグラフィーで分離する必要がある。同様の方法で、分岐点当たり 2 本、あるいは、4 本の側鎖を有するグラフト共重合体の合成も行っている (Scheme 1-12 (b) (c))。



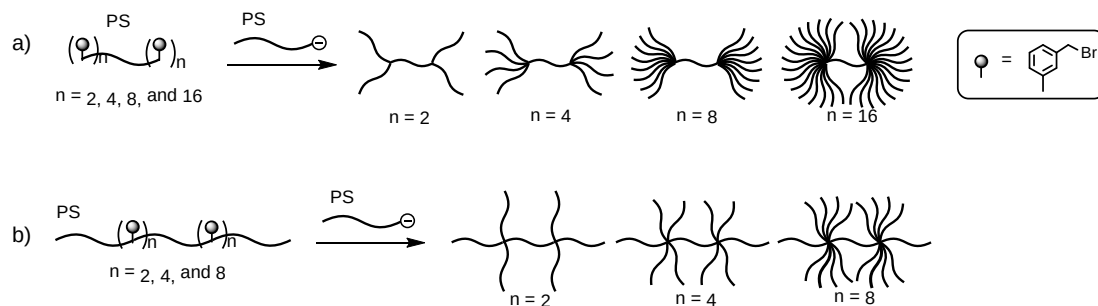
Scheme 1-12. Synthesis of regularly spaced graft copolymers by Hadjichristidis and Mays et al.

Hadjichristidis らは、リビングアニオン重合とシリルクロリドの反応を利用して様々なグラフトポリマーの最小単位である π 型、H 型、Super H 型ポリマーの合成に成功している (Scheme 1-13)。⁸³⁻⁸⁵ π 型ポリマーは Scheme 1-13 (a) のとおり合成を行っている。リビング PS にトリクロロメチルシランを加えることで鎖中に シリルクロリドを 2 個有する PS を合成する。次いでリビング PI と結合反応を行うことにより シリルクロリド を鎖中に有するブロックポリマーを合成する。ここに別途合成した両末端成長のリビング PI を加えて結合反応を行うことにより目的の π 型ポリマーを合成した。H 型グラフトポリマーと Super H 型ポリマーも同様に、リビングポリマーとシリルクロリドの反応を利用して合成されている (Scheme 1-13 (b) (c))。



Scheme 1-13. Synthesis of (a) π -, (b) H-, and (c) super H-shaped graft copolymers by Hadjichristidis et al.

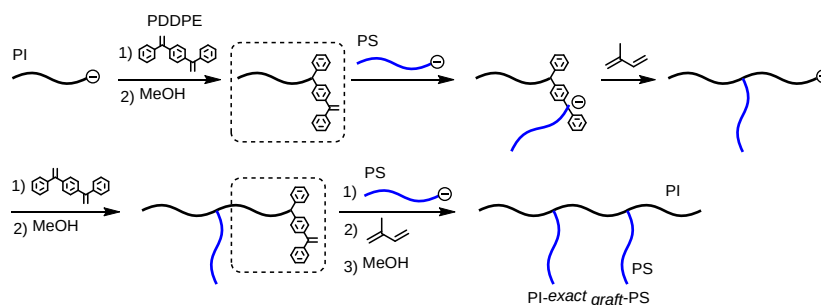
一方、本研究室の原口らは、BnBr を複数有する PS を DPE で末端修飾したリビング PS と反応させることで、多数の側鎖を有する H 型、Super H 型のグラフト PS の合成を行っている (Scheme 1-14)。



Scheme 1-14. Synthesis of graft PSs with many graft chains by Haraguchi et al.

このようにして合成された π 型、H 型、Super H 型ポリマーはいずれも主鎖、側鎖の長さ、分岐点間の距離が規制されており、分岐点の数が 2 個とグラフトポリマーとしては最小の単位ではあるが、構造が厳密に制御されたグラフト共重合体である。ただし厳密には、いずれにおいても最後の結合反応の際に左右の側鎖を同時に導入するため対称形以外合成することができず、これは別々の長さのポリマーを導入できないことを意味する。さらに前述したように導入点が 2 ヶ所に限られているため、これ以上の側鎖の導入も不可能である。

Hadjichristidis らは新たな合成法として、左右の側鎖を同時に導入するのではなく段階的に側鎖の本数を 1 本ずつ増やしていく繰り返し法を開発することで 2000 年に Exact graft copolymer の合成に初めて成功した (Scheme 1-15)。⁶⁵ まず、リビング PI に PDDPE を反応させ、末端に DPE を有する PI を得る。次に、DPE 残基に対してリビング PS を正確に当量付加させる。さらに新たに生成した DPE アニオンよりイソプレンを重合し 3 本鎖のスターポリマーを合成する。続いて PDDPE を反応させることで、ポリマー鎖末端に DPE 残基を導入し、ポリマーを再び単離する。ここで得られたポリマーははじめに合成した末端に DPE 残基を有する PI と同じ構造を有していることから、同じ反応を繰り返すことにより、側鎖 2 本を有するグラフト共重合体が合成された。さらに側鎖が増加した Exact graft copolymer の合成も可能であるが、厳密な当量性が必要なため、実際には副生成物が大量に生成し、反応を繰り返していくことは非常に困難である。

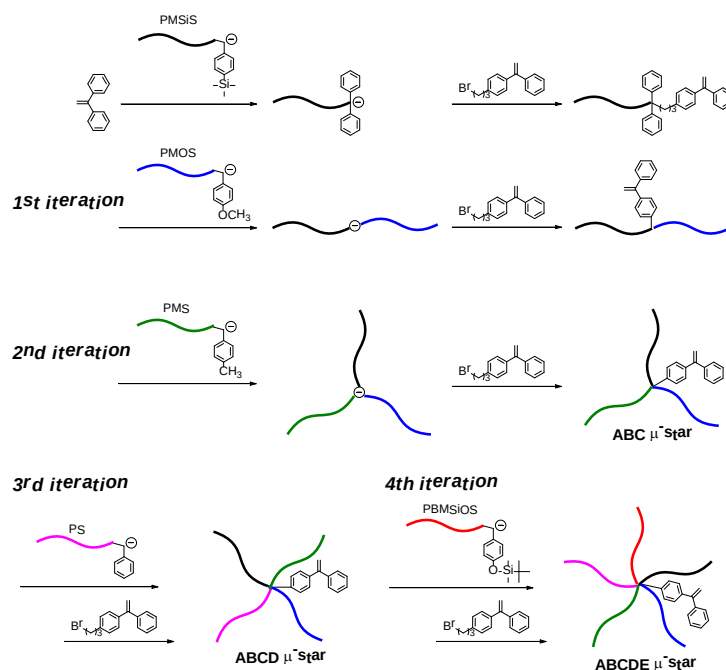


Scheme 1-15. Synthesis of exact graft copolymer by Hadjichristidis et al.

以上のように、 μ -スターポリマー、グラフトポリマーの合成法を紹介してきた。すでに述べているように、これまでの合成法では、スターポリマーやグラフトポリマーを合成すると反応点が消失してしまい、ポリマーセグメントをさらに導入し、より多成分を有する、あるいは、複雑な構造を有する分岐ポリマーを合成することは困難である。この課題を克服するため、本研究室では「繰り返し法」という新しい概念に基づいた合成方法の開発を行ってきた。次節では、繰り返し法によるスターポリマー、グラフトポリマーの合成法開発について紹介する。

1-4 繰り返し法によるスターポリマー、グラフトポリマーの合成

繰り返し法では、1) 反応点を有するポリマーとリビングポリマーとの結合反応によるポリマーセグメントの導入、2) 反応点の再導入、の2段階の反応で構成されており、これを繰り返すことにより、一連の μ -スターポリマーやグラフトポリマーを連続的に合成することができる。^{64,86-91} この方法ではポリマーセグメントの導入後に必ず反応点を再生するように設計しているため、原理的には際限なく同種、あるいは異なったポリマーセグメントを導入していくことが可能である。本研究室の東原らが実際に行ったリビングアニオン重合とDPE誘導体を用いた繰り返し法による μ -スターポリマー合成の代表例をScheme 1-16に示す。^{90,91} この合成経路ではDPEが単独重合性を示さないことを利用し、DPEをはじめに



Scheme 1-16. Successive synthesis of μ -star polymers by the iterative methodology developed by Higashihara et al.

ことで多数の腕数を有する μ -スターポリマーを連続的に合成できる。また、同様の方法論を Figure 1-4 に示すような様々な分岐化合物に適用することで、3 本鎖 ABC、4 本鎖 ABCD、5 本鎖 ABCDE、6 本鎖 ABCDEF、7 本鎖 ABCDEFG、4 本鎖 ABC_2 、5 本鎖 AB_2C_2 、6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 、9 本鎖 $A_3B_3C_3$ 、7 本鎖 AB_2C_4 、15 本鎖 $AB_2C_4D_8$ 、31 本鎖 $AB_2C_4D_8E_{16}$ 型の一連の μ -スターポリマーの合成に成功している。^{90,91}

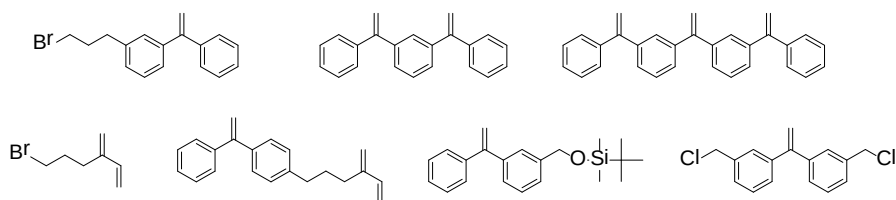
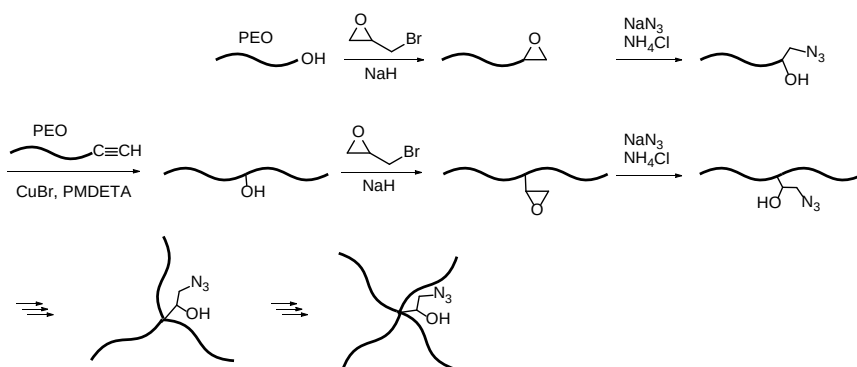


Figure 1-6. Various branching agents used in the iterative methodologies.

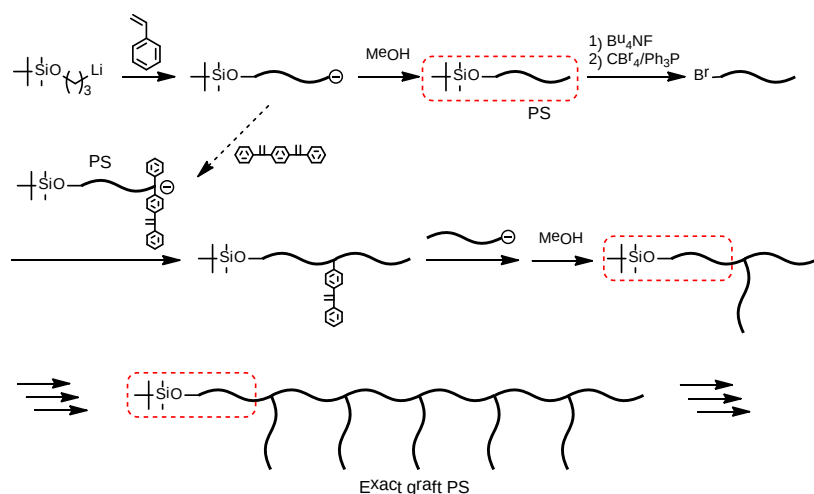
ごく最近には、エポキシドの 2 官能性と Huisgen 反応を利用した繰り返し法による 4 本鎖スター PEO の合成も報告されている (Scheme 1-17)。⁹² 用いている PEO の分子量は 700 g/mol から 5 kg/mol 程度とかなり小さいものの、ビニルモノマーのみならず、開環重合系においても繰り返し法の概念に基づく合成経路の設計が可能であることが示された。



Scheme 1-17. Successive synthesis of star-branched PEO by the iterative methodology developed by Grayson et al.

一方、グラフトポリマーにおいても、繰り返し法の概念に基づいた合成法が報告されている。本研究室の黒川らは、結合反応と官能基変換反応を利用した新規繰り返し法によ

り、構造が厳密に制御された Exact graft PS の合成に成功している (Scheme 1-18)。⁹³ グラフトポリマーの繰り返し法では、1) グラフトユニット (主鎖と側鎖 1 単位) の構築、2) 官能基の再導入、の 2 要素から構成されている。まず開始末端に TBS エーテルを導入した PS を合成し、TBS 基をアルキルブロミドに変換する。次に、開始末端に TBS エーテル、成長末端に DPE 残基を有するリビング PS を反応させることで開始末端に TBS エーテル、主鎖中に DPE 残基を 1 つ有する PS を合成する。さらに、DPE 残基とリビング PS を反応させ側鎖を導入する。得られたポリマーの開始末端には、はじめに合成した末端官能基化 PS と同じ TBS エーテルが導入されていることから、一連の反応を繰り返すことで、順次、主鎖セグメントと側鎖セグメントを増加させていくことができ、実際に側鎖 5 本の Exact graft PS の合成に成功している。

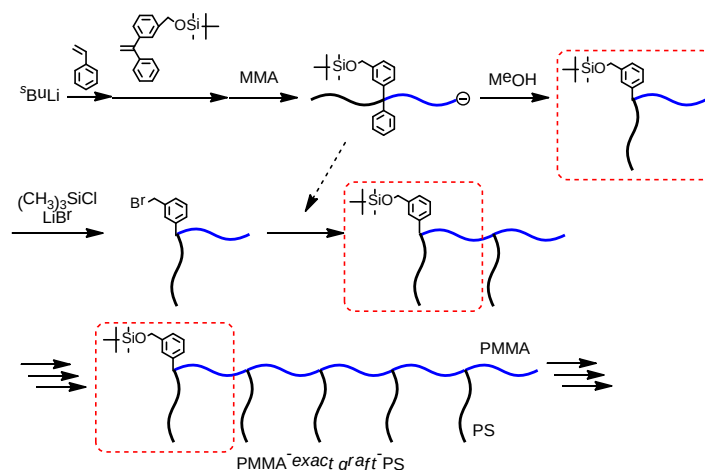


Scheme 1-18. Successive synthesis of graft PSs by the iterative methodology developed by Kurokawa et al.

また、本研究室の村野らは主鎖、側鎖を同時に導入するため、ブロック共重合体を building block に用いる全く新しい概念に基づいた繰り返し法を開発した (Scheme 1-19)。⁹⁴ まず鎖中に TBS エーテルを導入した PS-*b*-PMMA を合成し、シリルエーテルの直接ブロモ化より BnBr へ変換させる。次いで出発ポリマーと同様の鎖中に TBS エーテルを有するリビングブ

第一章

ロック共重合体を合成し、鎖中に存在する BnBr との結合反応を行う。これによりグラフト単位と官能基が同時に導入されるため、同様の反応を繰り返すことができる。さらに村野らは、結合反応に用いる反応点として PA 基を用いることで、 $\text{P}^f\text{BMA-eg-PS}$ 、 PFMMA-eg-PS 、 P2VP-eg-PS の合成にも成功している。⁹⁵ これらの合成法では、一段階で主鎖と側鎖を導入しているため、Scheme 1-18 に示した黒川らの合成法よりも少ない反応段数で合成できることが利点である。一方、ブロック共重合体の合成の際には、モノマーの反応性によって添加順序が決まり、それによって、主鎖と側鎖のポリマーが決定されるため、適用可能なモノマーはある程度限られている。



Scheme 1-19. Successive synthesis of graft copolymers by the iterative methodology developed by Murano et al.

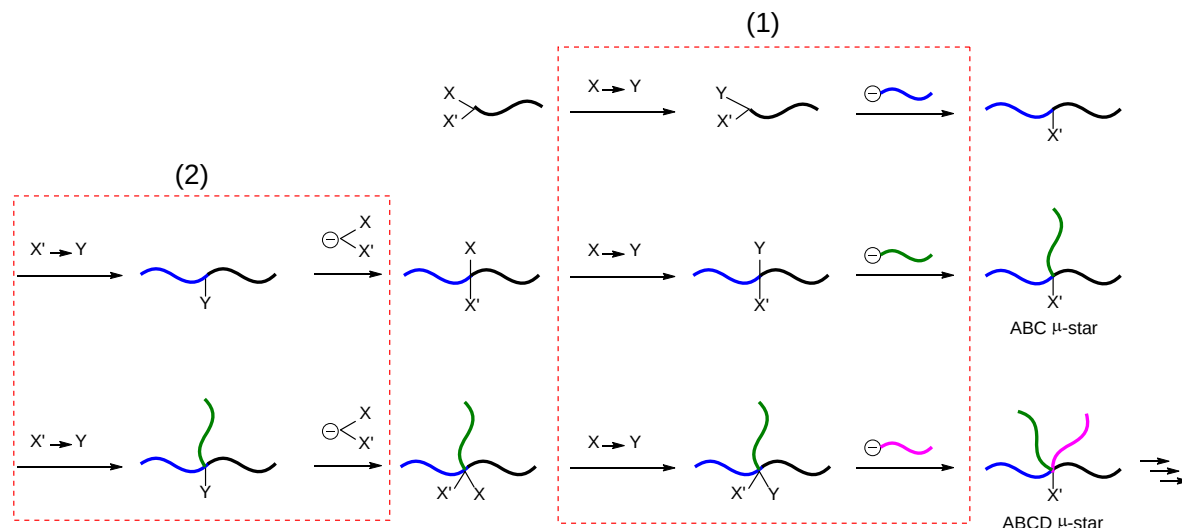
1-5 本研究の意義、位置づけ

上述したように、本研究室で開発された繰り返し法により、ポリマーセグメントをスチレン類や 1,3-ジエン類に限れば、 μ -スターポリマーやグラフトポリマーの系統のかつ一般的な合成法は原理的には確立されたといえる。しかしながら、繰り返し法を用いた多成分、多数の腕セグメントを有する μ -スターポリマーの系統的な合成は実際にはなされていない。またグラフトポリマーにおいても、グラフト構造が完全に制御された Exact graft polymer に

についても系統的な合成経路の確立は不十分である。さらに現在までの繰り返し法では、高い機能性を有する P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）類を自在に導入することはできない。それは、求電子性の反応点として主に DPE を用いており、リビング PS よりも反応性の低いビニルピリジンやメタクリル酸エステルのリビングポリマーは付加することができないためである。P2VP は、PS、PI、PB、PMMA と強く相分離し、また、ピリジン環の 4 級化による親水性の付与や架橋が可能であるなど、有用なポリマーである。一方、メタクリル酸エステルは、側鎖エステルに容易に様々な官能基を導入でき、そのリビング重合性が影響を受けにくいことから、官能基化ポリマーを合成する手段としては最適である。例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、ハロゲン化アルキル、エポキシ基、パーフルオロアルキル基、ビニル基、フェロセン、メソゲンなどを導入することができる。^{42,43} これまで用いられてきた、PS 類やポリ（1,3-ジエン）類に加えて、これらのポリマーを自在に導入できれば、より一般的で汎用性の高い合成法となり、分岐ブロック共重合体のさらなる機能化が期待できる。以上の観点より、究極的には極めて広範囲の分岐ポリマーの合成が可能であり、複雑な分岐構造構築にも対応できる”繰り返し”法の一般化と広範囲の適用性の確立、そして高い機能性を有する P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）を自在に導入可能な合成法の開発を本研究の目的とした。

上述したようなポリマーを有する分岐ポリマーを合成するためには、繰り返し法の鍵反応である 1) 反応点とリビングポリマーの結合反応、2) 反応点の再導入反応、を再設計する必要がある。まず、反応点については、反応性の異なるスチレン、2-ビニルピリジン、メタクリル酸エステルなどのリビングアニオンポリマーと定量的に反応する官能基が必要である。本研究室で見出された PA 基⁹⁶がその要求を満たすが、新たに反応点の探索を行った。一方、反応点（Y）を繰り返し再導入するため、2 種類の官能基（X、X'）を有する DPE 誘導体を核化合物として用いる方法を提案する（Scheme 1-20）。X と X'が異なる条件で選択的に同種の反応点 Y へと変換できるとすると、DPE 誘導体を末端に導入したポリマーを開始

物質として、1) X から変換された反応点 Y とリビングポリマーの結合反応によるポリマーセグメントの導入、2) X' から変換された反応点 Y と DPE 誘導体アニオンとの反応による X と X' の再導入、の 2 段階の反応により μ -スターポリマーが連続的に合成できる。



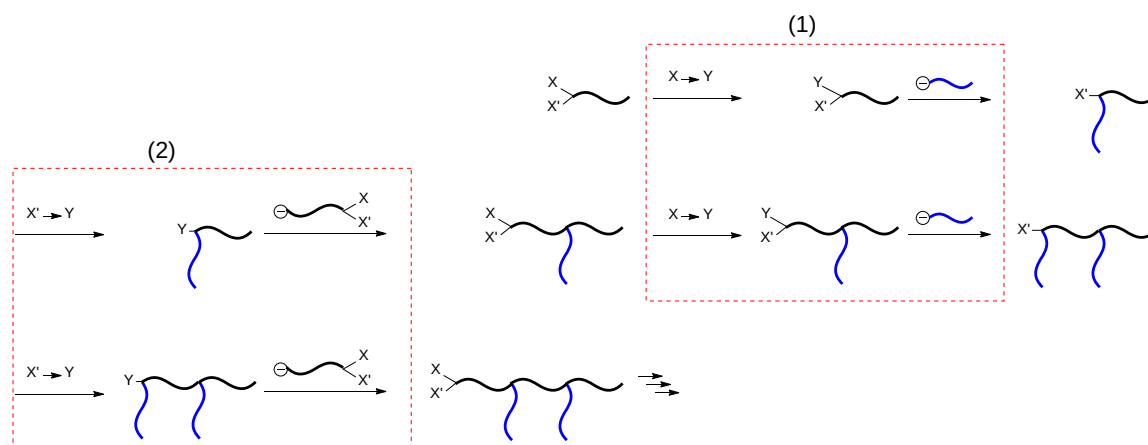
Scheme 1-20. Proposed synthetic route to μ -star polymers by a new iterative methodology using a difunctional core agent possessing X and X', which are selectively convertible to Y at different reaction stages.

一方、グラフトポリマーについては、2) の反応で、開始末端に DPE 誘導体を導入したりリビングポリマーを用いることで、主鎖ポリマーの導入とともに、X、X' を再導入することができる (Scheme 1-21)。この合成経路は Scheme 1-20 の方法とよく似ているが、官能基再導入の際にポリマー鎖を介して分岐点を移動させることにより、グラフト共重合体が構築されている。ポリマー鎖を介さなければ、Scheme 1-20 のように分岐点が移動せず、スターポリマーが合成されることになる。

以上のように、X と X' を有する 2 官能性 DPE 誘導体は、複数のポリマーが結合した分岐点となる。具体的に、Scheme 1-20 と Scheme 1-21 では、DPE アニオンからモノマーを重合し、X と X' より変換した反応点 Y とリビングポリマーを反応させることで、3 本のポリマーの分岐点、すなわち 3 官能性の試薬として働く。さらに、DPE 骨格に導入する官能基を

増加させれば、4 官能性やそれ以上の官能基を有する試薬として利用することが期待される。このように、本研究で利用する DPE 誘導体は、「多官能性試薬」として働き、合成上重要な化合物となっている。

第 2 章では、PA 基に加えて、いくつかの新規反応点について、モデル結合反応を行い、反応性を検証した。第 3 章では、2 官能性核化合物を用いた繰り返し法による μ -スターポリマーの合成を報告する。ここでは上述の X、X' として、TMS エーテルと TBS エーテルを用いる。第 4 章では、3 官能性核化合物を用いた繰り返し法による μ -スターポリマーの合成を報告する。官能基を 3 種類とすることで、官能基再生反応の回数を減少させ、より効率的に腕ポリマーを増加させることを試みた。第 5 章では、第 3 章の合成法において、リビングポリマーとして、鎖中にリビングアニオンを有するブロック共重合体（ブロック共重合体鎖中アニオン）を用いることで、1 回の結合反応で 2 本のポリマーセグメントを導入し、より少ない反応段数で多成分の μ -スターポリマーの合成を試みた。第 6 章では、2 官能性核化合物を用いた繰り返し法によるグラフト共重合体の合成を行う。第 7 章では、多成分からなるグラフト共重合体の合成を試みた。第 8 章では、本論文を総括する。



Scheme 1-21. Proposed synthetic route to graft polymers by a new iterative methodology using a difunctional core agent possessing X and X', which are selectively convertible to Y at different reaction stages.

References

- (1) Roovers, J. In *Star and Hyperbranched Polymers*; Mishra, M. K.; Kobayashi, S., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, 1999; pp 285–341.
- (2) Fetters, L. J.; Tomas, E. L. In *Material science and technology*; VCH verlangesellschaft: Weinheim, Germany, 1993; pp 1–31.
- (3) Remmp, P.; Herz, J. E. In *Encyclopedia of polymer science and engineering, 2nd ed.*; Kroschwitz, J. I., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1989; Supplement vol., pp 493–510.
- (4) Roovers, J. In *Encyclopedia of polymer science and engineering, 2nd ed.*; Kroschwits, J. I., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1985; Vol. 2, pp 478–499.
- (5) Hsieh, H.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel, Hong Kong, 1996.; pp 333–368.
- (6) Khanna, K.; Varshney, S.; Kakkar, A. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1171–1185.
- (7) Ruzette, A.-V.; Leibler, L. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 19–31.
- (8) Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V.; Perez, L. R.; Battaglia, G. *Nano Today* **2008**, *3*, 38–46.
- (9) Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921.
- (10) Hasegawa, H. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N.; Hirao, A.; Tezuka, Y.; Du Prez, F., Ed.; John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2011; pp 569–591.
- (11) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *142*, 72–127.
- (12) Nunns, A.; Gwyther, J.; Manners, I. *Polymer* **2013**, *54*, 1269–1284.
- (13) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Avgeropoulos, A. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 725–782.
- (14) Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 171–176.
- (15) Matsushita, Y. *Polym. J.* **2008**, *40*, 177–183.
- (16) Matsushita, Y.; Hayashida, K.; Takano, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1579–1587.
- (17) Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8429–8432.
- (18) Pispas, S.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4177–4181.

- (19) Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 296–307.
- (20) Hayashida, K.; Dotera, T.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 195502.
- (21) Gemma, T.; Hatano, A.; Dotera, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3225–3237.
- (22) Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Büschl, C.; Iatrou, H.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Chang, M. Y.; Garetz, B. A.; Balsara, N. P.; Tan, N. B.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2039–2048.
- (23) Mays, J. W.; Uhrig, D.; Gido, S.; Zhu, Y.; Weidisch, R.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Hong, K.; Beyer, F.; Lach, R.; Buschnakowski, M. *Macromol. Symp.* **2004**, *215*, 111–126.
- (24) Staudinger, U.; Weidisch, R.; Zhu, Y.; Gido, S. P.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromol. Symp.* **2006**, *233*, 42–50.
- (25) Zhu, Y.; Burgaz, E.; Gido, S. P.; Staudinger, U.; Weidisch, R.; Uhrig, D.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4428–4436.
- (26) Takano, A.; Kondo, K.; Ueno, M.; Ito, K.; Kawahara, S.; Isono, Y.; Suzuki, J.; Matsushita, Y. *Polym. J.* **2001**, *33*, 732–740.
- (27) Szwarc, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, IX – XV.
- (28) Hirao, A.; Goseki, R.; Ishizone, T. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1883–1905.
- (29) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747–3792.
- (30) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068–1132.
- (31) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- (32) Aoshima, S.; Kanaoka, S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5245–5287.
- (33) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2008**, *49*, 1079–1131.
- (34) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- (35) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337–377.
- (36) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (37) Lena, F.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959–1021.
- (38) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689–3745.
- (39) Fuchise, K.; Chen, Y.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4278–4291.

- (40) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840.
- (41) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Sakellariou, G. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5528–5578.
- (42) Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Hirao, A. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K.; Moller, M., Ed.; Elsevier BV: Amsterdam, 2012; pp 591–621.
- (43) Ishizone, T.; Hirao, A. In *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*; Schluter, D.; Hawker, C. J.; Sakamoto, J., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2012; pp 81–133.
- (44) Zelinski, R. P.; Wofford, C. F. *J. Polym. Sci. Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3*, 93–103.
- (45) Allgaier, J.; Martin, K.; Raeder, H. J.; Muellen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3190–3194.
- (46) Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Di Silvestro, G.; Sozzani, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2767–2774.
- (47) Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2479–2484.
- (48) Mavroudis, A.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2006**, *39*, 535–540.
- (49) Wang, X.; He, J.; Yang, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4818–4828.
- (50) Ye, C.; Zhao, G.; Zhang, M.; Du, J.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7429–7439.
- (51) Mays, J. W. *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 247–250.
- (52) Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4649–4651.
- (53) Allgaier, J.; Young, R. N.; Efstratiadis, V.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1794–1797.
- (54) Velis, G.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1999**, *32*, 534–536.
- (55) Avgeropoulos, A.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N.; Roovers, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6076–6078.
- (56) Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Isono, Y.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Polymer* **1992**, *33*, 2208–2213.
- (57) Huckstidt, H.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 599–606.
- (58) Hayashida, K.; Takano, A.; Arai, S.; Shinohara, Y.; Amemiya, Y.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9402–9408.
- (59) Altintas, O.; Hizal, G.; Tunca, U. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1218–1228.

- (60) Wang, G.; Luo, X.; Liu, C.; Huang, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2154–2166.
- (61) Yang, L.; Zhou, H.; Shi, G.; Wang, Y.; Pan, C.-Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6641–6653.
- (62) Hanisch, A.; Schmalz, H.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8300–8309.
- (63) Higashihara, T.; Ito, S.; Fukuta, S.; Koganezawa, T.; Ueda, M.; Ishizone, T.; Hirao, A. *Macromolecules* **2015**, *48*, 245–255.
- (64) Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Hirao, A. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5523–5534.
- (65) Paraskeva, S.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 931–935.
- (66) Tsukahara, Y. *Polym. J.* **1994**, *26*, 1013–1018.
- (67) Héroguez, V.; Amédéo, E.; Grande, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7241–7248.
- (68) Héroguez, V.; Six, J.-L.; Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1405–1412.
- (69) Breunig, S.; Héroguez, V.; Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Macromol. Symp.* **1995**, *95*, 151–166.
- (70) Schappacher, M.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3953–3961.
- (71) Deffieux, A.; Schappacher, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1797–1802.
- (72) Deffieux, A.; Schappacher, M. *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 45–55.
- (73) Schappacher, M.; Billaud, C.; Paulo, C.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2377–2386.
- (74) Ryu, S. W.; Hirao, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4765–4771.
- (75) Ryu, S. W.; Hirao, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1727–1736.
- (76) Ryu, S. W.; Asada, H.; Hirao, A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7191–7199.
- (77) Hirao, A.; Kawano, H.; Ryu, S. W. *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 275–284.
- (78) Hirao, A.; Ryu, S. W. *Macromol. Symp.* **2003**, *192*, 31–42.
- (79) Ryu, S. W.; Asada, H.; Watanabe, T.; Hirao, A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6291–6298.
- (80) Teertstra, S. J.; Gauthier, M. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 277–327.
- (81) Iatrou, H.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6697–6701.

- (82) Uhrig, D.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2002**, 35, 7182–7190.
- (83) Gido, S.; Lee, C.; Pochan, D.; Pispas, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 7022–7028.
- (84) Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1994**, 27, 6232–6233.
- (85) Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Copolymer, S. B. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 813–816.
- (86) Hirao, A.; Murano, K.; Oie, T.; Uematsu, M.; Goseki, R.; Matsuo, Y. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 1219–1233.
- (87) Hirao, A.; Inoue, K.; Higashihara, T.; Hayashi, M. *Polym. J.* **2008**, 40, 923–941.
- (88) Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Hirao, A. *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 2545–2566.
- (89) Higashihara, T.; Sugiyama, K.; Yoo, H.-S.; Hayashi, M.; Hirao, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 1031–1059.
- (90) Higashihara, T.; Hayashi, M.; Hirao, A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 323–375.
- (91) Hirao, A.; Hayashi, M.; Higashihara, T.; Hadjichristidis, N. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp 97–132.
- (92) Zhang, B.; Zhang, H.; Elupula, R.; Alb, A. M.; Grayson, S. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 146–151.
- (93) Hirao, A.; Watanabe, T.; Kurokawa, R. *Macromolecules* **2009**, 42, 3973–3981.
- (94) Hirao, A.; Murano, K.; Kurokawa, R.; Watanabe, T.; Sugiyama, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 7820–7827.
- (95) Hirao, A.; Murao, K.; Abouelmagd, A.; Uematsu, M.; Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T. *Macromolecules* **2011**, 44, 3302–3311.
- (96) Sugiyama, K.; Oie, T.; El-Magd, A. A.; Hirao, A. *Macromolecules* **2010**, 43, 1403–1410.

第二章

新規反応点の開発

2-1 はじめに

緒言で述べた繰り返し法では、1) リビングポリマーと反応点の結合反応によるポリマーセグメントの導入、2) 反応点の再導入、の2段階の反応を繰り返すことによって、多数の腕数を有する μ -スターポリマーや多数の側鎖を有する Exact graft polymer が合成できる。繰り返し法は多段階の反応で構成されるため、それぞれの反応には、極めて効率的で、ほぼ100%進行する反応を用いる必要がある。わずかでも反応効率が低下すれば、多段階の反応により収率が低下することに加え、構造に欠陥があるポリマーが生成すると目的のポリマーの単離が極めて困難になる。繰り返し法を構成する反応の中でも、リビングポリマーと反応点（求電子剤、停止剤）の結合反応は、組み合わせと反応条件によって結合効率が大きく異なるため、注意を要する。以下では、リビングアニオン重合の分野で従来用いられてきた代表的な求電子剤として、シリルクロリドとベンジルハライドを紹介する。¹

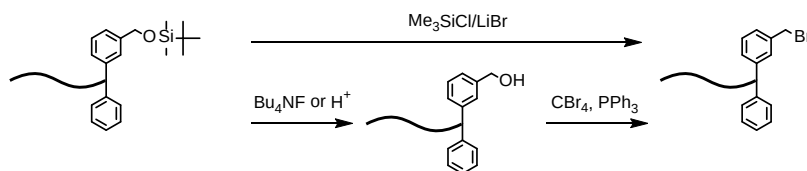
陽性なケイ素原子に塩素が結合した構造を有するシリルクロリドは、高い求電子性を示し、古くよりスターポリマーの合成に利用されてきた。ケイ素の原子半径やケイ素-炭素結合の距離が大きいことから、多置換されたシリルクロリドに対してもリビングアニオンポリマーの結合反応が進行し、最大でケイ素原子1個あたり4本のリビングポリマーと結合することができる。² しかしながら、用いられているリビングポリマーは主に、PS、PB、PIであり、P2VPやポリ（メタクリル酸エステル）はほとんど用いられない。特に、ポリ（メ

Scheme 2-1. Reaction of living PMMA with Me_3SiCl .

タクリル酸エステル) はシリルクロリドと反応すると、シリルエノールエーテルが生成し、容易に加水分解されるため、結合反応として用いることができない。

一方、ベンゼン環に複数置換されたベンジルハライドもスターポリマーの合成に利用されてきたが、金属-ハロゲン交換反応や一電子移動反応などの副反応の併発、ベンゼン環上の複数のベンジルハライドとの定量的な反応が立体的に困難であるなどの問題があった。^{3,4} しかしながら、一つのベンゼン環に一つのベンジルハライドを導入し、高反応性のリビングポリマーの成長末端アニオンを DPE で修飾することや、反応条件などの工夫により、定量的な結合反応が可能となった。⁵

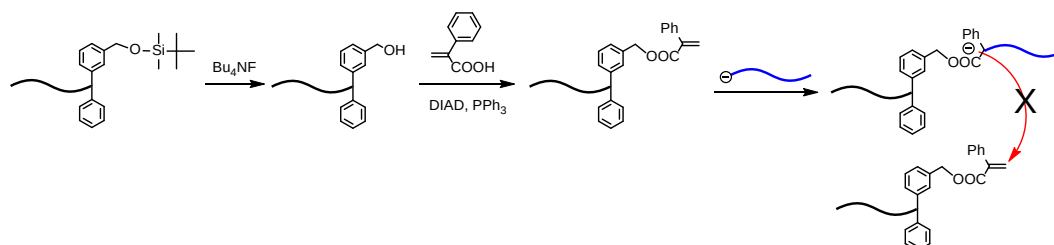
本研究室では、リビング PS、PI、PMMA や P^tBMA と BnBr の結合反応を利用して分岐ポリマーを合成してきた。⁶⁻⁹ 前駆体となるシリルエーテル (TBS エーテル) から BnBr に変換するためには、TMSCl/LiBr あるいは TMSBr による一段階の反応か、脱保護とブロモ化の二段階の反応が利用できるが、どちらも酸性の反応となるため、酸に不安定なポリマー (P2VP、P^tBMA、保護基を有するポリマーなど) は不適當である。そのため、BnBr の反応性は非常に高く有用であるにも関わらず、ポリマーの適用範囲という点では大きな問題が存在していた。



Scheme 2-2. Transformation reactions to benzyl bromide-functionalized polymer.

このような状況を踏まえ、最近になり本研究室では新規反応点として、 α -フェニルアクリレート (PA) 基を見出している。¹⁰ PA 基は高反応性のビニル基を有するアクリル酸エステル誘導体であり、反応性の高いリビング PS、PB、PI のみならず、比較的求核性が低いリビング P2VP やポリ (メタクリル酸エステル) と反応することができる。¹¹ そして、 α -フェニルアクリル酸エステル類は α 位フェニル基の立体障害により重合性が低く¹²、ポリマー末端

に導入した場合には重合性を示さず、リビングポリマーと定量的に 1:1 反応する。PA 基への変換反応も、シリルエーテルの脱保護、エステル化反応と、ほぼ中性の条件で進行するため、適用できるポリマーは幅広いと推定される。¹¹



Scheme 2-3. Transformation reactions for the introduction of PA group and subsequent linking reaction.

これまでにリビングポリマーと PA 基の結合反応は詳細に検討されていないため、この章では PA 基とリビングポリマーのモデル結合反応を行う。さらに、高反応性の新規反応点の開発も検討した。

第二章

2-2 実験項

重合及び結合反応は高真空下ブレイクシール法を用いて行った。反応容器はあらかじめ 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム (約 0.05M) で洗浄してから用いた。その他の反応は窒素雰囲気下で行った。

2-2-1 試薬及び溶媒の調製

特に記述のない試薬は市販 1 級品をそのまま使用した。

・脱水テトラヒドロフラン (THF)

市販 1 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、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) 存在下で 4 時間還流した後に蒸留し、三方コック付き容器内に窒素下で保存した。さらに高真空下でナトリウムナフタレン存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留し、反応試薬の希釈に使用した。

・ヘプタン

市販 1 級品 1500 mL に濃硫酸 15 mL を加え一晩攪拌した。デカンテーションにより濃硫酸を除去した後、さらに P_2O_5 存在下で攪拌し、一晩乾燥した。デカンテーションにより P_2O_5 を取り除き、5~8 mmol の $n\text{-BuLi}$ と 2, 3 滴の 1,1-ジフェニルエチレン (DPE) を加え窒素気流下で還流し、橙色を呈することを確認した後に蒸留した。その後、三方コック付き容器内に窒素下で保存した。さらに高真空下で 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム存在下から Trap-to-Trap 法により蒸留し、反応試薬の希釈に使用した。

- ・塩化リチウム (LiCl)

市販特級品を乳鉢で粉碎し、200 °C の真空オーブンで終夜乾燥した。これをブレイクシール付きのガラス装置に移し、高真空下で 130 °C のオイルバスで加熱しながら 3 日乾燥させた後、THF で 0.2~0.3 M に希釈して使用した。

- ・ジブチルマグネシウム (Bu₂Mg)

市販品 (1.0 M ヘプタン溶液) を高真空下において、THF あるいはヘプタンにより希釈して用いた。

- ・トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム (AlEt₃、Al(Oct)₃)

市販品 (25 wt%ヘキサン溶液) を真空アンプルに封じ、ヘプタンで希釈して使用した。

- ・*sec*-ブチルリチウム (^tBuLi)

市販品 (1.0 M シクロヘキサン溶液) を高真空下、ヘプタンを用いて 0.04 ~ 0.10 M に希釈して使用した。物質量を正確に把握しているスチレン (THF 溶液) を用いて分子量分布の狭い ($M_w/M_n < 1.05$) ポリスチレンを合成し、SEC 測定において標準ポリスチレンを用いて算出した数平均分子量から、逆算して正確な濃度を決定した。

- ・1,1-ジフェニルエチレン (DPE)

市販品 1 級品を CaH₂ 存在下から減圧蒸留し、次いで高真空下で約 1 mol% の ^tBuLi (ヘプタン溶液) を加えて赤色を呈することを確認した後に蒸留し、THF により 0.05 ~ 0.10 M に希釈して使用した。

- ・スチレン (St)

第二章

市販品を 5%水酸化ナトリウム水溶液 10 mL、水 10 mL の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムにより一晩乾燥し、 CaH_2 存在下で一晩攪拌後、減圧蒸留した。次に高真空下で 2~5 mol%の Bu_2Mg 存在下から蒸留精製し、約 1.0 M THF 溶液に調製した。

- 2-ビニルピリジン (2VP)

市販品を CaH_2 存在下から減圧蒸留した。さらに高真空下で 2~3 mol%の $\text{Al}(\text{Oct})_3$ 存在下から蒸留精製し、THF で約 1.0 M に希釈して用いた。

- メタクリル酸メチル (MMA)

- メタクリル酸 *tert*-ブチル (*t*BMA)

市販品を 5%水酸化ナトリウム水溶液で 2 回、水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別後、 CaH_2 でさらに一晩乾燥し減圧蒸留した。次いで、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、さらに 3 ~ 5 mol% の AlEt_3 (MMA)、または $\text{Al}(\text{Oct})_3$ (*t*BMA) を加え淡黄色を呈することを確認してから蒸留した後、THF で約 1.0 M に希釈して用いた。

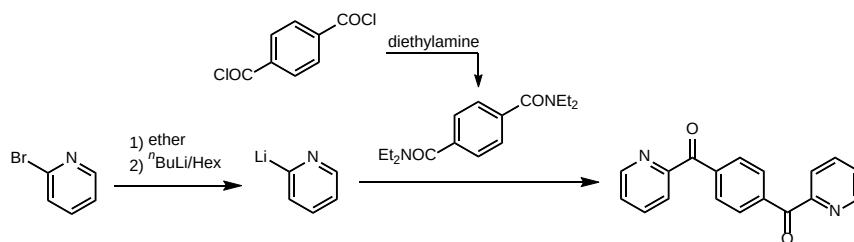
- α -フェニルアクリル酸¹³

- *p*- (*m*-) ブロモメチル安息香酸^{14,15}

- 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-TBS)¹¹

既報に従って合成した。DPE-TBS は THF で約 0.05 M に希釈して用いた。

- 1,4-bis(pyridoyl)benzene¹⁶



既報に従って合成した。窒素雰囲気下で、テレフタル酸クロリド 6.09 g (30.0 mmol) と触媒量の 4-ジメチルアミノピリジンを経クロホルム (100 mL) に溶解させ、0 °C でジエチルアミン 8.77 g (120 mmol) を滴下した。室温で一晩攪拌した後、水を加えて反応を停止し、水層を経クロホルムで二回抽出した。有機層を 1N HCl、飽和 NaCl 水溶液で洗浄して、MgSO₄ で乾燥した。アセトンを経展開溶媒とした TLC により純度を確認した (R_f = 0.8、粗収量 6.38 g (23.1 mmol)、粗収率 77%)。さらにアセトンから再結晶することで、無色の直方体状結晶を得た。収量 4.32 g (15.7 mmol)、収率 52 %。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.40 (s, 4H, Ar), 3.56 and 3.25 (s, 8H, -NCH₂CH₃), 1.25 and 1.10 (s, 12H, -NCH₂CH₃)。

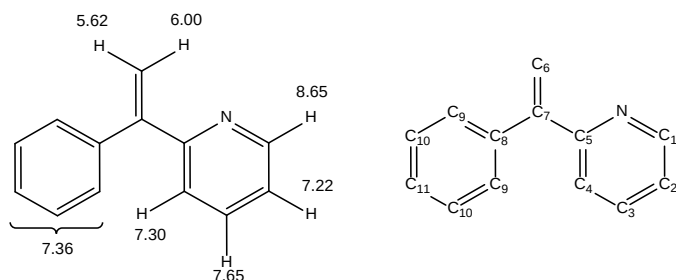
窒素雰囲気下で、-78 °C に冷却した 2-ブロモピリジン 6.63 g (40 mmol) /エーテル溶液 (60 mL) に対し、ⁿBuLi/Hex 15.4 mL (2.6 M、40.0 mmol) を滴下すると、溶液は濃赤色へと変化した。-78 °C で 20 分攪拌した後、terephthaloyl bis(diethylamide) 4.32 g (15.7 mmol) を薬さじで加えた。バスを付けたまま一晩攪拌して室温まで昇温し、飽和 NH₄Cl 水溶液を加える事で反応を停止した。水層を CH₂Cl₂ で 4 回抽出し、有機層を MgSO₄ で乾燥した後、濃縮することで暗褐色の固体を得た (10.2 g、粗収率 89%)。さらにエタノールから再結晶することで、黄土色の固体を得た。収量 2.23 g (7.74 mmol)、収率 49%。¹H NMR により目的物であることを確認した。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.73 (d, 2H, J = 5.0 Hz), 8.18 (s, 4H, Ph), 8.10 (dd, 2H, J = 7.8, 1.0 Hz), 7.93 (ddd, 2H, 7.8, 7.8, 1.0 Hz), 7.52 (ddd, 2H, 7.8, 5.0, 1.0 Hz)。

・ α-フェニル-2-ビニルピリジン (Dpy)

窒素雰囲気下でメチルトリフェニルホスホニウムブロミド 8.91 g (25.0 mmol)、*tert*-ブトキシカリウム 3.57 g、(31.9 mmol) を脱水 THF 50 mL に溶解させ、0 °C で 2-ベンゾイルピ

第二章

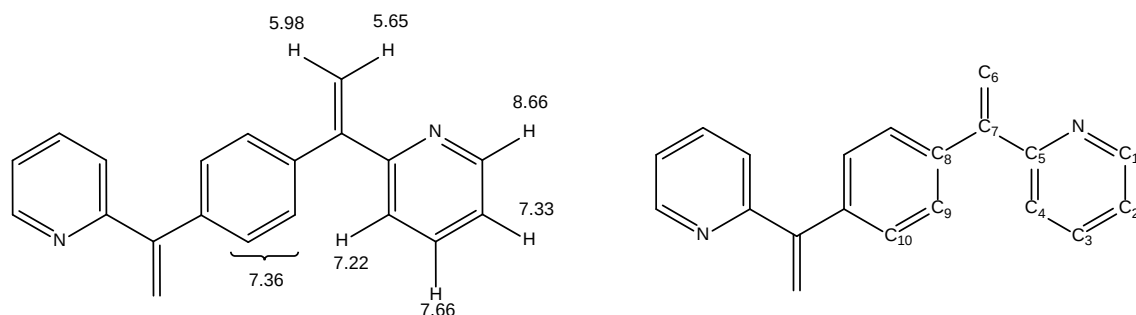
リジン 3.97 g (21.7 mmol) を加えて室温で 24 h 攪拌した。反応溶液は淡緑色から徐々に茶色へと変化した。溶液を濃縮した後、エーテルで抽出し、濃縮して得た固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン）にて精製し（目的物は塩化メチレンの TLC にて $R_f = 0.4$ ）、無色液体を得た。収量 3.10 g (17.1 mmol)、収率 79%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.65$ (ddd, 1H, $J = 5.1, 2.0, 0.9$ Hz), 7.65 (ddd, 1H, $J = 7.7, 7.7, 2.0$ Hz), 7.36 (m, 4H), 7.30 (t, 1H, $J = 0.9$ Hz), 7.22 (ddd, 1H, $J = 7.2, 3.6, 1.2$ Hz), 6.00 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz), 5.62 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 158.62$ (C_5), 149.49 (C_1), 149.29 (C_7), 140.47 (C_8), 136.37 (C_3), 128.52 (C_{10}), 128.39 (C_9), 127.93 (C_{11}), 122.94 (C_4), 122.53 (C_2), 117.80 (C_6).



・1,4-ビス（1-（2-ピリジニル）エテニル）ベンゼン（PDDpy）

窒素雰囲気下でメチルトリフェニルホスホニウムブロミド 6.64 g (18.6 mmol)、*tert*-ブトキシカリウム 2.09 g、(18.6 mmol) を脱水 THF 100 mL に溶解させ、0 °C で 1,4-bis(pyridoyl)benzene 2.23 g (7.74 mmol) を加えて室温で 24 h 攪拌した。反応溶液は黄色から徐々に緑がかった茶色へと変化した。溶液を濃縮した後、エーテルに注ぎ込み、エーテル可溶分をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/アセトン（4/1））にて精製した（目的物はヘキサン/アセトン（1/1）の TLC にて $R_f = 0.5$ ）。粗収量 1.26 g (4.44 mmol)、粗収率 57%。アセトンからの再結晶によって 0.84 g (2.96 mmol) の淡黄色固体（融点 103 - 105 °C）を収率 38% で得た。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.66$ (ddd, 2H, $J = 5.0, 2.0, 1.0$ Hz), 7.66 (ddd, 2H, $J = 9.2, 9.2, 1.8$ Hz), 7.36 (m, 4H), 7.33 (t, 2H, $J = 1.0$ Hz), 7.22 (ddd, 2H, $J = 7.5, 5.0, 0.5$ Hz), 5.98 (d, 2H, $J = 1.2$ Hz), 5.65 (d, 2H, $J = 1.2$ Hz). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): $\delta = 158.55$ (C_5), 149.44 (C_1),

148.90 (C₇), 139.88 (C₈), 136.38 (C₃), 128.38 (C₉, C₁₀), 122.99 (C₂), 122.55 (C₄), 117.81 (C₆).



2-2-2 リビングポリマーと PA 基の結合反応

・ポスト重合

リビング PS は ^sBuLi (ヘプタン溶液) を開始剤としてスチレン (THF 溶液) を -78 °C で 20 分重合することにより得た。リビング P2VP、PMMA、P'BMA は、^sBuLi (ヘプタン溶液) と DPE (^sBuLi に対して 1.2-1.5 当量、THF 溶液) を -78 °C で 10 分反応させた後、開始剤の 3 倍過剰の LiCl 存在下、それぞれのモノマーを 30 分、30 分、2 時間重合を行うことで得た。これらのリビングポリマーに対して、所定の温度、時間をおいた後、再び同一のモノマーを添加することによって、ポスト重合を行った。反応後の SEC を曲線は多くの場合二峰性であり、低分子量側のピークが失活したポリマー、高分子量側のピークがポスト重合が進行したポリマーに対応する。リビングポリマーの失活率は、得られた反応混合物の SEC 曲線の面積比 (RI) により算出した。

・モデル結合反応

モデル結合反応では、前述したように合成したリビングポリマー (分子量約 10 kg/mol) に対して、-78 °C で反応点を有する PS を混合し、その後所定の温度、時間で反応を行った後、MeOH で停止した。反応混合物の SEC 曲線 (RI) の面積比により、結合効率を算出した。

第二章

・ PA 基を有する PS の合成

-78 °C で $^s\text{BuLi}$ (ヘプタン溶液) にスチレン (THF 溶液) を加え、20 分重合した後、開始剤に対して、1.2-1.5 倍過剰の DPE-TBS (THF 溶液) を加え、10 分後に MeOH で反応を停止した。分子量は約 10 kg/mol に設計した。反応溶液を多量の MeOH に注ぐことで、ポリマーを沈殿させ、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。続いて、ポリマーの THF 溶液に 2M HCl 溶液を加え (pH 1 程度)、室温で終夜攪拌したのち、MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥を行った。 ^1H NMR により TBS 基の脱保護を確認した。次に、ヒドロキシル基に対して 30 当量ずつの α -フェニルアクリル酸、DIAD、 PPh_3 をポリマーの THF 溶液に加え、室温で一晩攪拌した。得られたポリマーは、MeOH への再沈殿を 3 回繰り返して、ベンゼンからの凍結乾燥を 3 回または 4 回繰り返すことで精製し、次のモデル結合反応に用いた。PA 基の定量的な導入は ^1H NMR により確認した。収量 0.98 g、収率 88%

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.24 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.14 (s, Ar- CH_2 -O), 3.54 (s, CHPh_2), 2.31-1.18 (broad, backbone).

・ マレイン酸モノメチルエステル、*p*- (*m*-) ブロモメチル安息香酸エステルを有する PS の合成

PA 基を有する PS と同様に、対応するカルボン酸とヒドロキシル基を有する PS を用いて光延反応を CH_2Cl_2 中 35 °C で行うことで合成した。

PS-maleate: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.28 (m, Ar), 6.17 (s, 2H, vinyl), 4.03 (s, 2H, COOCH_2), 3.72 (s, 3H, COOCH_3), 2.44-0.99 (m, backbone).

PS-*para*BnBr: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.92 (s, 2H, BrCH_2Ph), 7.50-7.35 (m, 2H, BrCH_2Ph), 7.24-6.22 (m, Ar (PS)), 4.49 (s, 2H, BrCH_2), 4.17 (s, 2H, COOCH_2), 2.44-0.99 (m, backbone).

PS-*meta*BnBr: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.02-7.83 (m, 2H, BrCH_2Ph), 7.61-7.54 (m, 2H,

BrCH₂Ph), 7.24-6.24 (m, Ar (PS)), 4.49 (s, 2H, BrCH₂), 4.16 (s, 2H, COOCH₂), 2.54-0.68 (m, backbone).

2-2-3 測定装置

・ SEC (Size Exclusion Chromatography) / SEC equipped with triple detector (RALLS)

refractive index (RI)、right angle laser light scattering (RALLS)、viscometer を検出器として有する SEC 解析システム Viscotek (送液システム : GPC Max、検出器 : TDA302、もしくは、TDA305、解析ソフトウェア : Omni SEC) を用い、THF を溶離液として、送液速度 1.0 mL/min、測定温度 40 °C で測定した。測定カラムには TOSOH G5000H_{XL} + G4000H_{XL} + G3000H_{XL} もしくは、G5000H_{HR} + G4000H_{HR} + G3000H_{HR} を用いた。相対分子量 (M_n) と分子量分布 (M_w / M_n) は RI 測定により求めた。キャリブレーションは標準 PS (M_n = 5730、9300、17000、18100、36900、98300、181000) のうち、測定サンプルをはさむ 2 つのスタンダード PS を用いて直線近似することにより行った。また、絶対分子量 (M_n RALLS) は標準 PS の RI、RALLS、粘度計による測定からキャリブレーションカーブを作成することで求めた。

・ 分取用 SEC

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

・ NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

Bruker DPX-300 (300 MHz) を用いて測定した。測定は全て重クロロホルム (CDCl₃) 中もしくはベンゼン (C₆D₆)、25 °C で行った。ケミカルシフトは ¹H (CHCl₃ : 7.26 ppm, C₆D₆ :

第二章

7.36 ppm)、 ^{13}C (CDCl_3 : 77.1 ppm) を基準とした。

・MALDI-TOF MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry)
Shimadzu AXIMA Performance (窒素レーザー ($\lambda = 337 \text{ nm}$)、accelerating potential 20 kV、linear positive ion mode with pulsed ion extraction) を用いて測定した。サンプルは、ポリマーのTHF溶液 (50 μL , 1 mg/mL)、トリフルオロ酢酸銀のTHF溶液 (50 μL , 1 mg/mL)、ジスラノールのTHF溶液 (50 μL , 20 mg/mL) を混合して用いた。

2-3 結果と考察

2-3-1 PA 基とリビングポリマーの結合反応¹¹

リビングポリ（メタクリル酸エステル）を用いた結合反応は温度を変えて行うため、はじめに各温度でのリビングポリ（メタクリル酸エステル）の安定性を調べた。 -78°C で合成した各リビングポリマーを、所定の温度で所定の時間静置した後、再び -78°C に冷却し、同種のモノマーを添加することでポスト重合を行った。重合後に得られたポリマーの SEC 曲線は、ほとんどが二峰性であり、高分子量側のピークが活性を保っていたリビングポリマーからポスト重合が進行したポリマー、低分子量側のピークが失活したリビングポリマーに対応し、これらの面積比より、リビングポリマーの失活率を計算した。SEC 曲線が二峰性を示さない場合には、リビングポリマーの失活率は 100% または 0% である。結果を Table 2-1 に示す。

末端に PA 基を有する PS (約 10 kg/mol) とリビングポリマー (約 10 kg/mol) を反応させ、結合効率を検証した。反応後の SEC 曲線は、高分子量側に、結合反応が進行して得られたポリマー、低分子量側に、残存した PA 基を有するポリマーと過剰に用いたリビングポリマーの混合物となる。面積比から結合効率を算出した。

リビング PS やリビング P2VP は高反応性であるため、小過剰 (1.2-1.5 倍) のリビングポリマーを用いて -78°C で 12 時間行くと、結合反応は定量的に進行する。これらのリビングポリマーは特有の色 (濃赤色) を示すことから、PA 基を有するポリマーに対してリビングポリマーを加えていき、赤色を呈色した時点で添加をやめることで、必要以上のリビングポリマーの添加を防ぐことができる。

リビングポリ（メタクリル酸エステル）を結合反応に用いる場合にはやや注意が必要である。PA 基に対して 3 倍過剰のリビング PMMA を -78°C で 20 時間反応させても、結合反応は 35% しか進行しない。リビング PMMA は -78°C で 20 時間おいても 85% の活性末端が

第二章

安定に存在していることから、反応速度が遅いために結合反応が進行しないものと推定される。そこで、結合反応の温度を $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ とし、3倍過剰のリビング PMMA を用いると結合反応は定量的に進行する。一方で、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ においても、2倍過剰程度用いた場合には60%しか結合しない。リビング PMMA は $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ では2時間後には40%しか生存していないため、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ではPA基との結合反応とリビングポリマーの失活が同時に起こっており、結合反応を定量的に進行させるためには、少なくとも3倍過剰のリビング PMMA が必要になったと考えられる。

リビングポリマーとして嵩高い3級アルキルエステルを有する P'BMA を用いると、結合反応は異なる結果となる。リビング PMMA の結合反応が定量的に進行した、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、3倍過剰の条件で、リビング P'BMA を用いても70%しか進行しない。これは、*tert*-ブチルエステルの立体障害により反応速度が低下しているためだと考えている。一方、リビング P'BMA はリビング PMMA に比べ比較的高い温度でも安定であるため、3倍過剰用いて、反応温度を $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ に上げると結合反応は12時間以内に定量的に進行する。

メタクリル酸エステルは様々な側鎖エステル基を有していることから、それらの結合反応に対する影響は厳密には個別に異なると考えられる。しかしながら、他の実験結果より、1級エステルを有するメタクリル酸エステルは、PMMA と同様の条件で結合反応を行うことで反応はほぼ定量的に進行することがわかった。また、2級エステルのメタクリル酸エステルについての実験データはないが、より嵩高い置換基を有する P'BMA の結合反応が $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で定量的に進行するため、2級エステルを有するメタクリル酸エステルの結合反応も $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で定量的に進行すると考えている。

今回行ったモデル反応ではリビングポリマーとPA基を有するポリマーの分子量を10 kg/mol として行ったが、分子量が大きくなるに連れて、立体障害の増加や反応点濃度の減少から結合反応の速度が遅くなり、時間とともにリビングポリ（メタクリル酸エステル）が back-biting 反応¹⁷により失活するため、より過剰量が必要になる。また、一度に反応させ

る PA 基の数やポリマー中の導入位置（ポリマー末端や鎖中）も結合反応に影響を与えると考えている。Table 2-2 に PA 基との結合反応の結果を載せる。

Table 2-1. Stability of living polymers of MMA and ^tBMA in THF

living polymer	temperature	time	stability
	°C	h	%
PMMA	-78	10	90
	-78	20	85
	-40	2	40
	-40	5	27
	-20	0.5	10
	-20	2	0
P ^t BMA	-78	20	100
	-40	5	88
	-25	2	20
	-25	5	0

Table 2-2. Reaction efficiency of the linking reaction of PA-functionalized PS with living polymethacrylates in THF

living polymer	temperature	[P ⁻]/[PA] ^a	time	reaction efficiency
	°C	mol/mol	h	%
PMMA	-78	3.0	20	35
	-40	3.0	10	100
	-40	2.0	10	60
	-20	2.2	10	65
P ^t BMA	-78	2.6	20	48
	-40	2.8	10	70
	-25	3.0	10	100

^aEquivalent of living polymer to α -phenylacrylate moiety

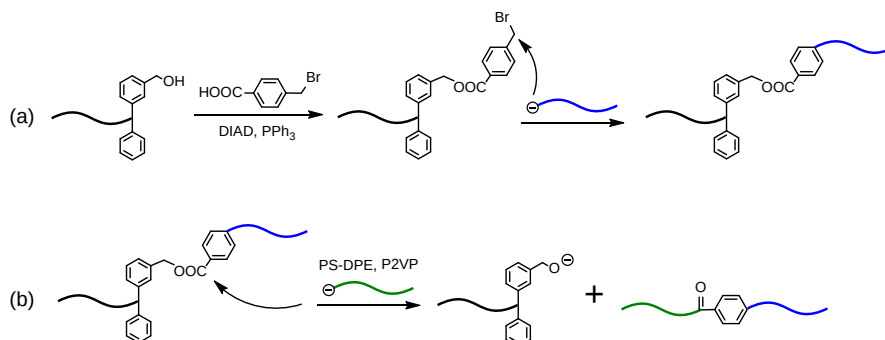
第二章

2-3-2 新規反応点の検討

上述したように、PA 基は反応性の異なるリビング PS、P2VP、ポリ（メタクリル酸エステル）と定量的に反応できる優れた反応点ではあるものの、比較的低反応性のリビングポリマーであるポリ（メタクリル酸エステル）では 3 倍過剰のリビングポリマーが必要である。結合反応後の分離や精製を考えると、より少ない過剰量で結合反応が定量的に進行すれば、より高収率で目的のポリマーが得られる。そのため、この節では、リビングポリ（メタクリル酸エステル）と -78 °C で反応する官能基を見出すことを目的とした。この温度ではリビングポリ（メタクリル酸エステル）が長時間安定であることから、小過剰のリビングポリ（メタクリル酸エステル）を用いるだけで、結合反応が定量的に進行すると考えられるからである。

まず、本研究室で以前より用いられてきた BnBr に着目した。はじめに述べたように、BnBr の導入の際の酸性条件の反応が問題となっていたため、*p*-ブロモメチル安息香酸を PS 末端のヒドロキシル基とエステル化することで BnBr 部位を PS に導入した。この末端 BnBr 化 PS とリビング PS、P2VP、PMMA、P^tBMA の結合反応を行った。PMMA、P^tBMA との結合反応では、2 倍過剰のリビングポリマーを用いて、-78 °C で 16 時間反応させることにより、結合反応が定量的に進行した。一方、DPE で末端修飾した PS と P2VP を結合反応に用いた場合、目的のブロック共重合体の他に、前駆体の PS とリビングポリマーに対応するピークが SEC 測定により確認され、結合反応は定量的には進行しなかった。これは、高反応性のリビングポリマーが、安息香酸エステル部位を攻撃していると考えられる (Scheme 2-4 (b))。実際に、上述した結合反応で合成した安息香酸エステル結合部位を有する PS-*b*-PMMA に対して、DPE で末端修飾したリビング PS を THF 中 -78 °C で反応させると、リビングポリマー特有の赤色が消色した。SEC 測定では PS-*b*-PMMA の前駆体である PS に対応するピークが観察され、安息香酸エステル部位への攻撃が強く示唆された。以上の反応はブロモメチル基がエステルに対してパラ位に導入されているが、異性体である *m*-ブロモメチル安息香

酸を用いた場合にも、DPE で末端修飾したリビング PS やリビング P2VP を用いた結合反応の結果はほぼ同じであった。したがって、ポリ（メタクリル酸エステル）に対する有効な反応点であることがわかったが、高反応性のリビングポリマーに対しては適さないことがわかった。

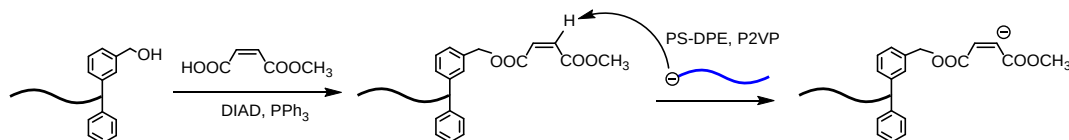


Scheme 2-4. (a) Linking reaction using benzyl bromide reaction site and (b) its possible side reaction.

次に、ビニル基を2つのエステルにより活性化させた、マレイン酸エステルに着目した。マレイン酸ジメチルとリビング PS、DPE で末端修飾したリビング PS の結合反応は、エステルを攻撃することなくビニル基に選択的に攻撃することが報告されている。¹⁸ また、リビング PMMA とマレイン酸ジ *tert*-ブチルとの反応はビニレン基のみで選択的に進行し、*tert*-ブチルエステルの選択的な脱保護により、末端に2つのカルボキシル基を有する PMMA が定量的に得られることも報告されている。¹⁹ 以上の報告はリビングポリマーと低分子化合物の反応であるため、高分子間の結合反応を検討するため、マレイン酸部位をポリマー末端に導入し、モデル結合反応を行った。まず、マレイン酸モノメチルの残存するカルボキシル基と、PS 末端のヒドロキシル基をエステル化することで、PS 末端にマレイン酸エステル部位を導入した (Scheme 2-5)。次に、2倍過剰のリビング PMMA、P'BMA との結合反応を -78 °C で行くと、定量的に反応が進行し、目的のポリマーが得られた。一方、DPE で末端修飾したリビング PS やリビング P2VP を結合反応に用いると、反応は定量的に進行しなかった。上の反応よりマレイン酸エステルが定量的に導入されていたこと、結合反応中は

第二章

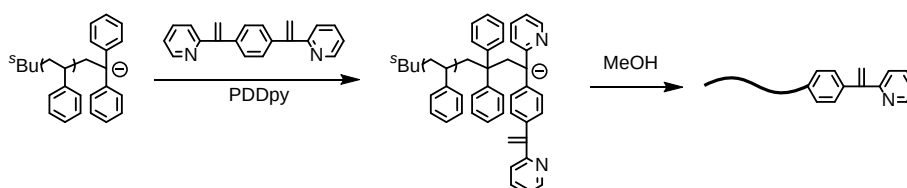
リビングポリマー特有の赤色を呈していたことを考えると、高反応性のリビングポリマーがマレイン酸エステルの α 位の酸性水素を引き抜くことにより、結合反応が進行しないと推定している (Scheme 2-5)。リビングポリマーの失活は、エステルを攻撃することでも起こるが、マレイン酸の2つのエステル部位にリビングポリマーが攻撃した場合には、2倍の分子量のポリマーが得られる。今回の実験では、そのような生成物は見られなかったため、結合反応が進行しない理由としては、前述した α 位の酸性水素を引き抜きの寄与が大きいと考えている。前述した文献の実験結果とは異なるが、この副反応はアクリル酸エステルモノマーの副反応としてよく知られているため、²⁰ 妥当であると考えた。したがって、マレイン酸エステルについても、リビングポリ (メタクリル酸エステル) と定量的に反応することが明らかとなったが、高反応性のリビングポリマーを用いた場合には、副反応により結合反応が設計通りに進行しないことがわかった。



Scheme 2-5. Possible side reaction of the linking reaction using (monomethyl maleate)-functionalized polymer.

次に、 α -フェニル-2-ビニルピリジン (Dpy) の検討を行った。この化合物は DPE の一つのフェニル基をピリジニル基に置換しており、2-ビニルピリジンの α 位にフェニル基を導入した誘導体とも考えられる。この官能基をポリマー末端に導入するために、新たに 1,4-ビス (1- (2-ピリジニル) エテニル) ベンゼン (PDDpy) を合成した (Scheme 2-6)。この化合物は、1,4-ビス (1-フェニルエテニル) ベンゼン (PDDPE) の類縁体として設計した。PDDPE は単独重合性を持たず、THF 中 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ でリビング PS と小過剰の PDDPE (1.2 当量) を反応させた場合には選択的に片方のみのビニル基と反応し、ポリマー末端に DPE 残基をひとつ導入できることが知られているため^{21,22}、同様の反応を試みた。まず、1.5 倍過剰の PDDpy と、リビング PS、末端を DPE で修飾したリビング PS、リビング P2VP をそれぞれ THF 中

-78 °C で反応させた。リビングポリマーに PDDpy を加えると溶液の色は瞬時に黒紫色へと変化したことから、付加反応の進行を確認した。20 分間反応させた後、メタノールにより反応を停止し、SEC により解析を行った。リビング PS を用いた場合には、SEC 曲線は二峰性となり、70%が二量化した PS となった。これは、ビニル基への付加に加え、ピリジン環への付加も併発したためだと考えている。より求核性の低い後者 2 つを用いた反応では、分子量分布の狭い単峰性の SEC 曲線が得られ (Figure 2-1)、 ^1H NMR 測定により残存するビニルプロトン (2H) が定量的に確認できた (Figure 2-2)。MALDI-TOF MS 測定では、設計通りの分子量を有する 1 シリーズのピークが観察され、PDDpy は末端に 1 分子のみ導入されており、この条件では PDDpy の単独重合性がないこと、PDDpy の一方のビニル基のみが反応することがわかった (Figure 2-3)。一方、より反応性の低いメタクリル酸エステルのリビングポリマーとの結合反応では、THF 中 -78 °C で 3 日間反応を行っても、PDDpy のアニオンの生成を示唆する黒紫色は観察できず、結合反応は進行しなかった。



Scheme 2-6. Synthesis of chain-end-Dpy-functionalized PS.

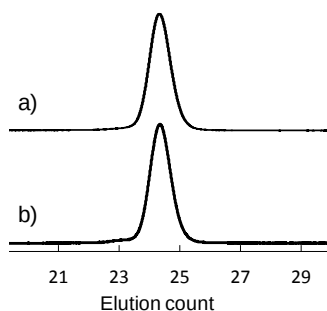


Figure 2-1. SEC profiles of (a) PS end-capped with DPE and (b) PS double end-capped with DPE and PDDpy.

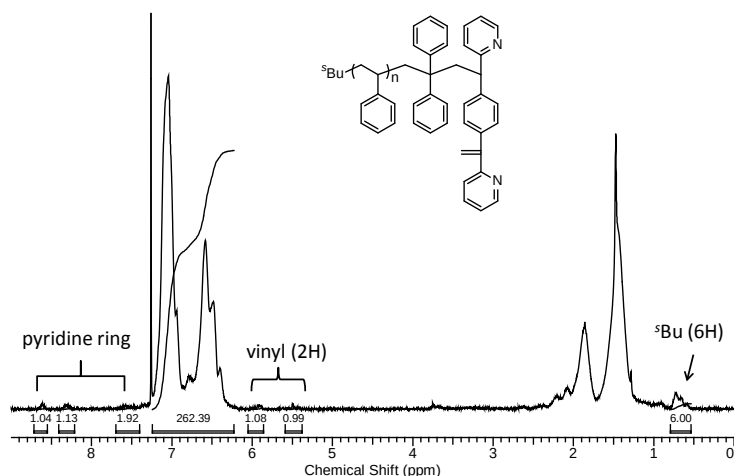
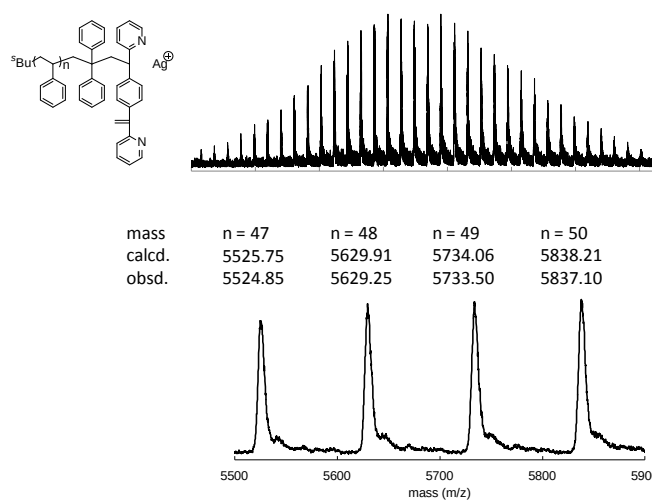
Figure 2-2. ¹H NMR spectrum of chain-end-Dpy-functionalized PS.

Figure 2-3. MALDI-TOF MS spectrum of chain-end-Dpy-functionalized PS.

次に、PSの末端に導入したDpyと当量のリビングポリマー（DPEで末端修飾したリビングPS、リビングP2VP）をTHF中-78℃で4時間反応させた。反応混合物のSEC曲線は、結合したポリマーの大きなピークが確認でき、面積比より90%程度の転化率で結合反応が進行したことがわかった（Scheme 2-4）。また、メインピークの高分子側には生成物が見られず、この条件ではDpyの重合性がなく、リビングポリマーと1:1で付加反応することが確認できた。したがって、Dpyはリビングポリ（メタクリル酸エステル）には全く不活性

である一方、高反応性のリビングポリマーである PS (DPE で末端修飾)、P2VP とは定量的に結合反応が進行することから、選択的な反応点として利用できることが示唆された。この結果は、第 5 章で利用した。以上の結果を表にまとめる。

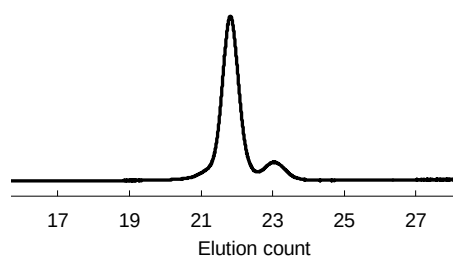
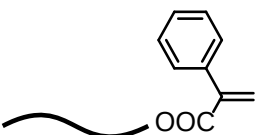
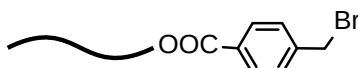
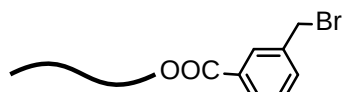
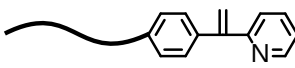


Figure 2-4. SEC profile of the reaction mixture after the linking reaction between a living PS end-capped with DPE and an α -chain-end-Dpy-functionalized PMMA.

Table 2-3. Model linking reactions of a variety of living polymers with linking agents in THF

linking agent	living polymer	$[P^*]/[\text{reaction site}]$ (mol/mol)	reaction temperature (°C)	linking efficiency (%)
	PS-DPE	1.2	-78	100
	P2VP	1.2	-78	100
	PMMA	3.0	-40	100
	P ^t BMA	3.0	-25	100
	PS-DPE	1.8	-78	77
	P2VP	2.1	-78	0
	PMMA	2.0	-78	100
	P ^t BMA	2.0	-78	100
	PS-DPE	1.6	-78	54
	P2VP	1.5	-78	0
	PS-DPE	1.5	-78	27
	P2VP	1.5	-78	22
	PMMA	2.0	-78	100
	P ^t BMA	2.0	-78	100
	PS-DPE	1.2	-78	100
	P2VP	1.2	-78	100
	PMMA	2.0	-78	0
	P ^t BMA	2.0	-78	0

2-4 まとめ

以上の通り、BnBr 部位とマレイン酸エステル部位を有する新規反応点は、リビングポリ(メタクリル酸エステル)と -78°C で定量的に反応することを見出した。しかしながら、より高反応性のリビングポリマーである DPE で末端修飾した PS や P2VP とは副反応が起きた。一方、 α -フェニル-2-ビニルピリジン (Dpy) は、リビングポリ(メタクリル酸エステル)と全く反応しないが、高反応性のリビング PS (DPE で末端修飾) や P2VP とは定量的に反応することがわかった。以上の結果より、以下の章では、DPE で末端修飾した PS、P2VP、ポリ(メタクリル酸エステル)のすべてのリビングポリマーと副反応無く定量的に結合反応が進行する、最も汎用性の高い反応点として PA 基を用いることとした。PA 基との結合反応に PS、PI、PB を用いる際は、副反応を防ぐため末端を DPE で修飾したリビングポリマーを 1.2~1.5 当量用いて THF 中 -78°C で結合反応を行う。リビング P2VP も同じ条件で結合反応を行う。一方、より求核性の低いリビングポリ(メタクリル酸エステル)は、PA 基に対して 3 倍過剰用いて THF 中 -40°C で結合反応を行う。3 級エステルを有する P'BMA は -40°C では結合反応が進行しないため、反応温度を -25°C とする。

References

- (1) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747–3792.
- (2) Zelinski, R. P.; Wofford, C. F. *J. Polym. Sci. Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3*, 93–103.
- (3) Altares, T.; Wyman, D. P.; Allen, V. R.; Meyersen, K. *J. Polym. Sci. Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3*, 4131–4151.
- (4) Meunier, P. J.; Van Leemput, R. *Die Makromol. Chemie* **1971**, *142*, 1–20.
- (5) Gauthier, M.; Moeller, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4548–4553.
- (6) Ryu, S. W.; Hirao, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1727–1736.
- (7) Hirao, A.; Matsuo, A.; Watanabe, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8701–8711.
- (8) Higashihara, T.; Nagura, M.; Inoue, K.; Haraguchi, N.; Hirao, A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4577–4587.
- (9) Hirao, A.; Murano, K.; Kurokawa, R.; Watanabe, T.; Sugiyama, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7820–7827.
- (10) Sugiyama, K.; Oie, T.; El-Magd, A. A.; Hirao, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403–1410.
- (11) Ito, S.; Goseki, R.; Senda, S.; Hirao, A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4997–5011.
- (12) Yuki, H.; Hatada, K.; Niinomi, T.; Hashimoto, M.; Ohshima, J. *Polym. J.* **1971**, *2*, 629–639.
- (13) Xie, D.; Tomczak, S.; Hogen-esch, T. E. *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1403–1418.
- (14) Kikuchi, D.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6023–6026.
- (15) Combs, D. J.; Lokey, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2679–2682.
- (16) Kotschy, A.; Faragó, J.; Csámpai, A.; Smith, D. M. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3421–3425.
- (17) Glusker, D.; Lysloff, I.; Stiles, E. *J. Polym. Sci.* **1961**, *49*, 315–334.
- (18) Fu, Z.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4914–4918.
- (19) Cernohous, J. J.; Macosko, C. W.; Hoyer, T. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5213–5219.
- (20) Baskaran, D. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 521–581.
- (21) Leitz, E.; Höcker, H. *Die Makromol. Chemie* **1983**, *184*, 1893–1899.
- (22) Yamagishi, A.; Szwarc, M.; Tung, L.; Lo, G. Y.-S. *Macromolecules* **1978**, *11*, 607–615.

第三章

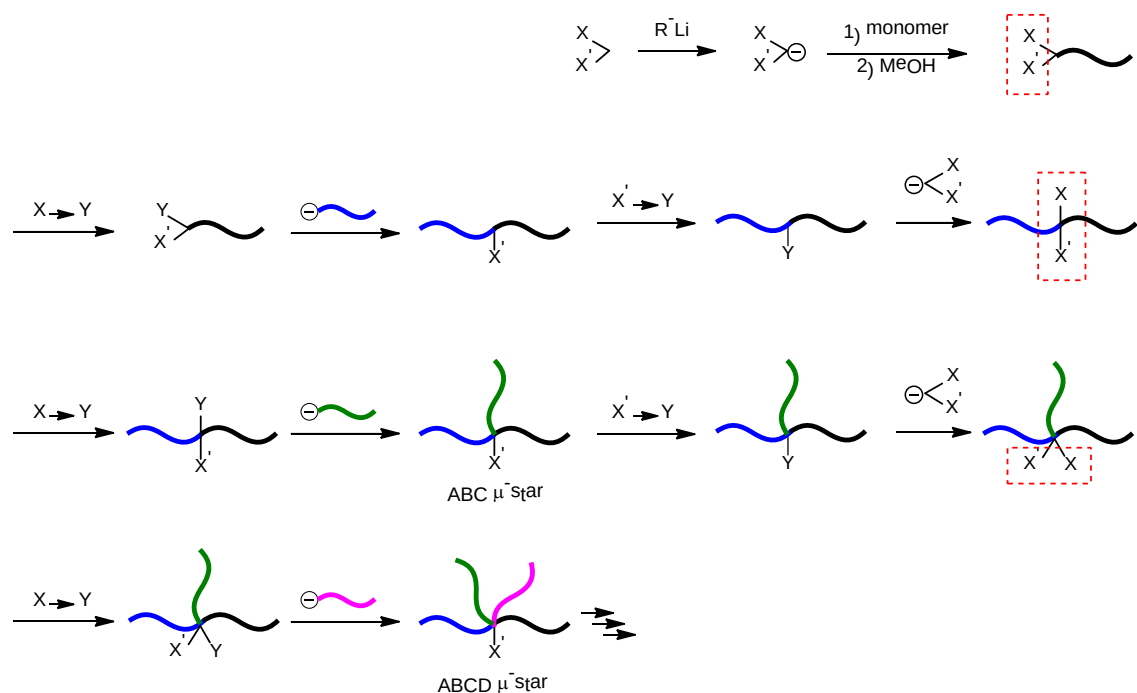
二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を核化合物に用いた繰り返し法による多成分系非対称スターポリマーの精密合成

3-1 はじめに

緒言でも述べたように、構造制御に最も適しているリビングアニオン重合法を基とし、リビングポリマーと求電子試薬の結合反応を用いることで μ -スターポリマーが合成されてきた。従来の合成法では、合成の最後で反応点が消失してしまうため、多成分の腕ポリマーを有する μ -スターポリマーを合成することは極めて困難であった。この課題に対して、本研究室では、「繰り返し法」という概念に基づいた μ -スターポリマーの合成法を展開してきた。^{1,2} 繰り返し法では、1) ポリマーに導入した官能基とリビングポリマーの結合反応による腕ポリマーの導入、2) 同じ官能基の再導入、という2段階の反応を繰り返すため、合成途中で反応点が消失することなく、原理的には際限なく腕ポリマーを導入していくことが可能である。この方法の重要な点は、従来の μ -スターポリマー合成において用いられてきた、導入するポリマーに対応する選択的な反応を考える必要がないことである。また、同一の反応を繰り返すことにより腕ポリマーを順次導入するため、各段階で導入するポリマーの導入順序が制限されない。この方法を展開することで、従来合成できなかった、7本鎖 ABCDEFG 型、6本鎖 $A_2B_2C_2$ 型、9本鎖 $A_3B_3C_3$ 型、31本鎖 $AB_2C_4D_8E_{16}$ 型などの多数の腕ポリマーを有する μ -スターポリマーの合成に初めて成功している。このような結果から、繰り返し法に基づく合成法が多数かつ多成分の腕ポリマーを有する μ -スターポリマーの合成に極めて有効であることがわかる。

ただし、その限界について考えてみると、これまでに開発された繰り返し法では DPE を

反応点として用いているため、反応性の高いリビングポリマーである PS、PI、PB が主に用いられてきた。一方、より反応性の低いリビング P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）は DPE と反応しないため、 μ -スターポリマーに導入することが困難であった。反応点を工夫することで、反応性の異なるリビングアニオンポリマーに対応が可能になれば、上述したポリマーすべてを、原理的には際限なく導入することが可能な高い汎用性を有する合成法を開発できる。ここで、緒言で述べた 2 種類の官能基（X、X'）を有する DPE 誘導体を用いた繰り返し法のモデル合成経路についてもう一度説明する（Scheme 3-1）。



Scheme 3-1. Successive synthesis of μ -star polymers by iterative methodology using a difunctional-DPE derivative possessing X and X' which are selectively convertible to Y at different reaction stages.

Scheme 3-1 の繰り返し法は、1) X から変換された反応点 Y とリビングポリマーの反応による腕ポリマーの導入、2) X' から変換された Y と二官能性 DPE アニオンの反応による X と X' の再導入、の 2 段階で構成される。以下で合成経路にそって具体的に説明する。

まず二官能性 DPE に sec-BuLi を反応させることで、X と X' を有する開始剤を合成し、モ

ノマーを重合することで、開始末端に 2 種類の官能基 (X、X') を有するポリマーを得る。良く知られているように、DPE 誘導体は嵩高い α 位フェニル基の立体障害により単独重合性を持たないため³、ポリマーの開始末端にただひとつの DPE 誘導体を導入することができる。ここでは置換された 2 種類の官能基 (X、X') が開始末端に導入されたことになる。次に、1) X のみを選択的に反応点 Y へと変換し、リビングポリマーを結合させることにより腕ポリマーを導入する。2) X' を Y へと変換し、上記の二官能の DPE アニオンを別途合成し、Y と反応させることで、全く同じ 2 種類の官能基 (X、X') を再生する。このようにして得られたブロック間に 2 種類の官能基を有する AB ブロック共重合体 (図中 2 段目一番右) は、最初に合成した末端官能基化ポリマーと同じ X と X' を有しており、腕ポリマーが 1 本増加している。このような一連の反応を繰り返すことにより、中心に 2 種類の官能基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーが得られる。同じように、上記の 1) と 2) の反応を繰り返せば、4 本鎖 ABCD 型、5 本鎖 ABCDE 型、…と腕ポリマーが増加した μ -スターポリマーが連続的に合成できることになる。

それでは、これらの条件を満たす官能基を選択していくことにする。まず反応点 Y については、第 2 章の実験結果より PA 基を用いることで、本章の目的である P2VP やポリ (メタクリル酸エステル) に加え、PS、PI、PB も腕ポリマーとして導入できる。X と X' の 2 種類の官能基の選択が本合成法の鍵であり、これらの官能基は異なる反応段階で、それぞれ反応点である PA 基に変換される必要がある。したがって、X' は X が反応点へと変換される条件で完全に安定に存在しなくてはならない。この条件を満たす官能基として、検討の結果、X : トリメチルシリル (TMS) エーテル、X' : *tert*-ブチルジメチルシリル (TBS) エーテルを選択した。シリルエーテルは一般に酸あるいはフッ化物イオンによって脱保護されるが、その安定性はケイ素原子に置換されたアルキル基の嵩高さが大きく異なることが知られている。⁴ 実際に、最も嵩高さが小さい TMS エーテルは少量のカルボン酸あるいは K_2CO_3 存在下メタノールによって脱保護されるが、この条件では嵩高い TBS エーテルは安

第三章

定である。そして TBS エーテルは Bu_4NF によって脱保護される。酸によっても TBS エーテルを脱保護することができるが、ポリ (1,3-ブタジエン) 類の 2 重結合への酸の付加、P2VP の 4 級化、P'BMA の加水分解などの可能性があるため、温和で中性に近い条件で脱保護が可能なフッ化物イオンを用いることが望ましい。

続いて、脱保護によって生成したヒドロキシル基を反応点である PA 基へと変換する。ここでも様々な方法が考えられるが、ヒドロキシル基と α -フェニルアクリル酸のエステル化反応として、ほぼ中性の条件下で進行する光延反応を選択し、PA 基の導入を行った。^{5,6} この条件下では、様々な官能基が安定に共存でき、汎用性の高い合成法となる。

以上を踏まえ、TMS エーテルと TBS エーテルを有する DPE 誘導体、1- (3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル) -1- (3-トリメチルシリロキシメチルフェニル) エチレン (DPE-TMS,TBS) を新規に合成し、繰り返し反応を通して、 μ -スターポリマーの合成に用いた。これらの化合物とヒドロキシル基から PA 基への変換反応を Scheme 3-1 の記号に当てはめると Figure 3-1 のようになる。

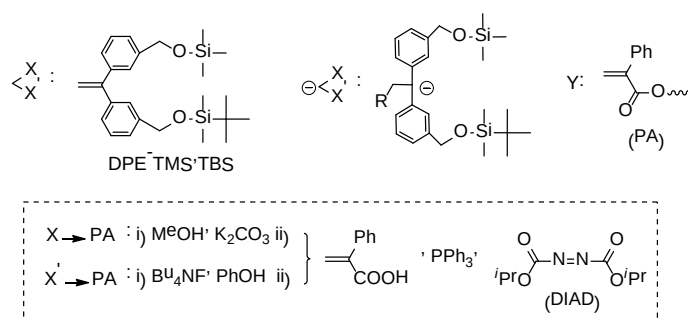
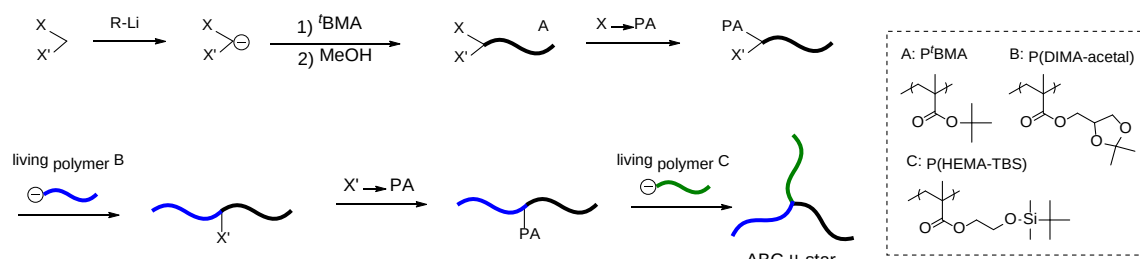


Figure 3-1. Key reagents used in this chapter.

本章の中心となる合成では、この繰り返し法を用いて全ての腕ポリマーがポリ (メタクリル酸エステル) 類で構成された 5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーを合成する。

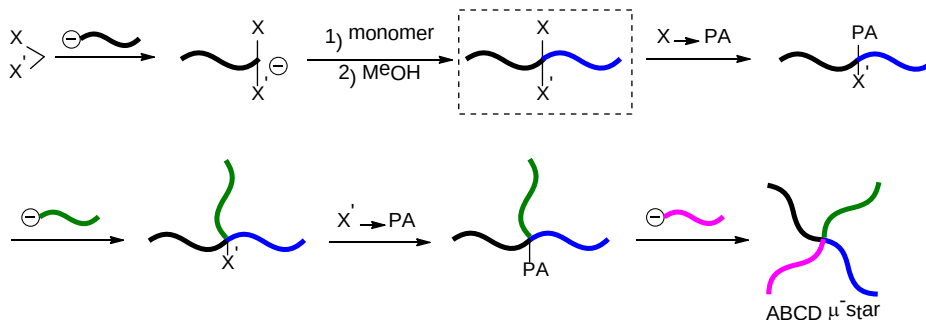
これに先立って、2 種類の官能基がそれぞれ選択的に反応点へと変換できることを確かめるため、3 本鎖 ABC 型の μ -スターポリマーの合成を行った。この合成では上述した繰り返し法と同様に、末端に 2 種類の異なったシリルエーテルを有するポリマーを用い、TMS エ

ーテルと TBS エーテルから変換した PA 基に対して、それぞれ異なった反応段階で、B セグメント、次いで C セグメントを導入することで合成できる (Scheme 3-2)。ここでは各セグメントに A: P^tBMA、B: P(DIMA-acetal)、C: P(HEMA-TBS)) を用いた。これらのセグメントはポリ (メタクリル酸エステル) 誘導体であることに加え、酸によって脱保護されるため、どの段階でも酸性条件にできないため、従来の合成法では導入困難である。それぞれのポリマーの保護基を脱保護すると、それぞれ pH 応答性のポリメタクリル酸、水溶性のポリ (メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)、親水性のポリ (メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル) に変換できる。



Scheme 3-2. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer.

さらに繰り返し法を利用しない合成方法として 4 本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマーの合成も行う。合成経路を Scheme 3-3 に示す。まず二官能性 DPE を有する AB ブロック共重合体を合成し (図中点線部分)、次いで TMS エーテルと TBS エーテルより異なった反応段階で変換した PA 基に対して、対応するリビングアニオンポリマーを反応させ、腕ポリマーを導入することで目的の μ -スターポリマーを合成した。各セグメントには A: PS、B: PMMA、

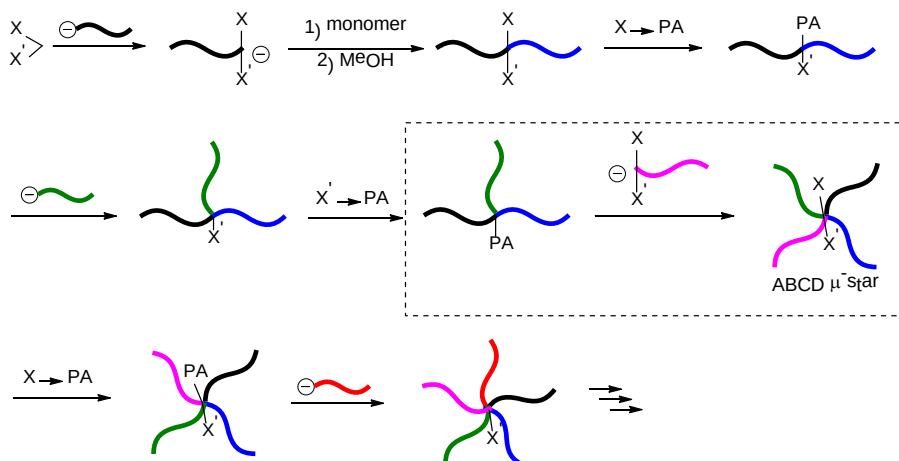


Scheme 3-3. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymer.

C: P'BMA、D: P2VP または D: PFMMA を用いた。A セグメントは二官能性 DPE と反応させることから、高反応性のリビングポリマーである PS やポリ（1,3-ジエン）類に制限されるが、3 本鎖 ABC 型と同じ反応段数で 4 本鎖 ABCD 型を合成できる点が大きな長所である。これ以上の腕ポリマーを導入することはできないが、4 本鎖 ABCD 型の合成例が本研究室以外で 3 例しかないことを考えると、十分に価値がある。

最後に、Scheme 3-1 とは異なる官能基再生法を提案し、5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーを合成する。その方法は、二官能性 DPE アニオンの代わりに、二官能性 DPE で末端修飾したリビング PS 類を用いる（Scheme 3-4、図中点線部分）。この官能基再生反応では、X と X' が再生することに加え、PS 類の腕ポリマーも同時に導入することができるため、Scheme 3-1 の方法よりも効率的に腕ポリマーを増加させることができる。この方法を用いた場合には、 μ -スターポリマーの半分の腕ポリマーが PS やポリ（1,3-ジエン）類に限定されるが、残りのセグメントは P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）類を導入することができる。

なお、Scheme 3-1 で説明した概念にそって、本研究室の後関らは少し遅れてポリ（メタクリル酸エステル）類のみからなる 5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成を報告している。⁷ この合成法では、酸を用いた脱保護反応を利用しているため、本章で開発する合成法の方がより広範囲の腕ポリマーを利用できる。



Scheme 3-4. Successive synthesis of μ -star polymers.

3-2 実験項

重合及び結合反応は高真空下ブレークシール法を用いて行った。⁸ 反応容器はあらかじめ 1,1-ジフェニルヘキシルリチウム (約 0.05 M) で洗浄してから用いた。その他の反応は窒素雰囲気下で行った。

3-2-1 試薬及び溶媒の調製

第 2 章で記述したものは除き、特に記述のない試薬は市販 1 級品をそのまま使用した。

- α -メチルスチレン (α MS)
- 4-メチルスチレン (MS)
- 4-メトキシスチレン (MOS)

市販品を 5%水酸化ナトリウム水溶液 10 mL、水 10 mL の順で洗浄後、無水 MgSO_4 により一晩乾燥し、 CaH_2 存在下で一晩攪拌後、減圧蒸留した。次に高真空下で 2~5 mol% の Bu_2Mg 存在下から蒸留精製し、約 1.0 M THF 溶液に調製した。

- メタクリル酸ベンジル (BnMA)
- メタクリル酸 2-メトキシエチル (MOEMA)

市販品を 5%水酸化ナトリウム水溶液で 2 回、水で 1 回洗浄し、無水 MgSO_4 で一晩乾燥した (MOEMA の場合は洗浄せずに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/ AcOEt = 4/1 (v/v)) により重合禁止剤を取り除いた)。硫酸マグネシウムを濾別後、 CaH_2 でさらに一晩乾燥し減圧蒸留した。次いで、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、さらに 3~5 mol% の $\text{Al}(\text{Oct})_3$ (ヘプタン溶液) を加え淡黄色を呈することを確認してから蒸留した後、THF で約 1.0 M に希釈して用いた。

第三章

- ・メタクリル酸フェロセニルメチル (FMMA) ⁹
- ・メタクリル酸 2-*tert*-ブチルジメチルシリロキシエチル (HEMA-TBS) ¹⁰
- ・メタクリル酸 (2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル) メチル (DIMA-acetal) ¹¹
- ・1,1-ビス (3-ヒドロキシメチルフェニル) エチレン ¹²

それぞれ既報に従って合成、精製を行った。モノマーは THF で約 0.5~1.0M に希釈して用いた。

・1-(3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)-1-(3-トリメチルシリロキシメチルフェニル) エチレン (DPE-TMS,TBS)の合成

窒素置換した 300 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 7.15 g (29.8 mmol)、イミダゾール 2.03 g (29.8 mmol) を量り取り、脱水 DMF 120 mL に溶解させた。ここに脱水 DMF 20 mL に溶解させた *tert*-ブチルジメチルシリルクロリド 4.49 g (29.8 mmol) を加え、さらにその後室温で 3.5 時間攪拌した。GC にて反応の進行を確認した後に、NaHCO₃飽和水溶液 50 mL を加えて反応を停止した。系が弱アルカリ性であることを確認した後に酢酸エチルで抽出し、DMF を取り除くために水で数回洗浄後、無水 MgSO₄ で一晚乾燥した。溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲルは 1 vol%のトリエチルアミンで前処理、展開溶媒はヘキサン : 塩化メチレン = 1 : 2) にて精製し無色透明の液体 (1-(3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)-1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)エチレン) を得た。生成物の構造は ¹H NMR で確認し、次の反応に使用した。収量 3.61 g (10.2 mmol)、収率 34%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.33-7.22 (m, 8H, Ar), 5.47, 5.45 (s, 2H, =CH₂), 4.73, 4.68 (s, 4H, -CH₂-O-), 1.75 (s, 1H, -OH), 0.91 (s, 9H, -C-(CH₃)₃), 0.08 (s, 6H, -Si-(CH₃)₂).

窒素置換した 100 mL ナスフラスコに、1-(3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルフェニル)-1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)エチレン 3.59 g (10.1 mmol)、ヘキサメチルジシラザン

3.25 g (20.1 mmol)、ニトロメタン 25 mL を加え、室温で 20 分間攪拌した。減圧下で 30 分間、高真空下で 30 分間乾燥させることにより揮発成分を除去した後、THF で希釈し、アンブルに封じた。生成物の構造は ^1H 及び ^{13}C NMR で確認した。収量 4.31 g (10.1 mmol) 収率 ~100%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.30-7.19 (m, 8H, Ar), 5.45, 5.44 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.73, 4.68 (s, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 0.91 (s, 9H, $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 0.14 (s, 9H, $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$), 0.08 (s, 6H, $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 141.6, 141.5, 141.1, 140.9, 128.3, 128.2, 127.3, 127.0, 126.6, 126.1, 126.0, 125.5 (Ar), 150.2 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 114.3 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 65.0, 64.7 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$), 26.3 ($-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 18.5 ($-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), -0.2 ($-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$), -5.1 ($-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

3-2-2 TBS 基の脱保護条件の検討

・鎖中に TBS エーテルを有する PMMA の合成

以下の 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーの合成で述べる方法を用いて合成した。具体的には、PA 基と TBSO 基を有する PMMA (分子量 23 kg/mol) に対し、リビング PMMA (分子量 10 kg/mol) を反応させて目的物を合成した。さらに、ベンゼン/メタノール (1/5 (v/v)) 混合溶媒を用いた分別沈殿により目的物を得た。

脱保護は窒素雰囲気下、THF にポリマーを溶解させ、添加物を加えてから TBS エーテルに対して 10 ~ 30 当量の Bu_4NF を加え、所定の温度、時間反応を行った。添加物として、 Bu_4NF と当量の酢酸またはフェノールを用いた。

3-2-3 ポリ (メタクリル酸エステル) で構成される 3 本鎖 ABC 型 μ -スターの合成

・末端に OH 基、TBSO 基を有する P^tBMA の合成

$^t\text{BuLi}$ (0.121 mmol) に αMS (0.528 mmol) を室温で加え、素早く $-78\text{ }^\circ\text{C}$ に冷却した。30 分間反応させた後、DPE-TMS,TBS (0.157 mmol) を $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で加え、さらに 30 分間反応させた。LiCl (0.487 mmol) を添加した後、 ^tBMA (19.7 mmol) を激しく攪拌しながら加え、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$

第三章

で 5 時間重合した。メタノールで重合を停止し、反応溶液に少量のメタノールと K_2CO_3 を加えて室温で 30 分攪拌してから、大量のメタノール/水 (5/1 (v/v)) へ注ぐことでポリマーを沈殿させた。最後にベンゼンから凍結乾燥を行なった。収量 2.77 g、収率 98%。 $M_{\text{n RALLS}} = 23.9 \text{ kg/mol}$, $M_{\text{w}}/M_{\text{n}} = 1.02$ (SEC), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.30\text{-}6.91$ (m, aromatic), 4.66 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OSi}$), 4.62 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OH}$), 2.54-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $\text{-C-(CH}_3)_3$), 0.05 (s, $\text{Si-(CH}_3)_2$).

・ 末端に PA 基、TBSO 基を有する P'BMA の合成

窒素雰囲気下、上記ポリマーとポリマー末端の OH 基に対して 50 当量の α -フェニルアクリル酸 (50 当量)、DIAD (50 当量)、 PPh_3 (50 当量) を脱水 THF 30 mL に溶解させ、室温で一晩攪拌した。THF からメタノールに 3 回再沈殿を行い、凍結乾燥を繰り返して精製した。収量 2.63 g、収率 95%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.30\text{-}6.91$ (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, C=CH_2), 5.19 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO}$), 4.66 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OSi}$), 2.54-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $\text{-C-(CH}_3)_3$), 0.05 (s, $\text{Si-(CH}_3)_2$).

・ 鎖中に TBSO 基を有する P'BMA-*b*-P(DIMA-acetal) の合成

-78°C で $^t\text{BuLi}$ (0.151 mmol) に DPE (0.202 mmol) を加え、15 分静置してから、 LiCl (0.477 mmol) を加えた後、DIMA-acetal (6.15 mmol) を加え、 -78°C で 1 時間重合した。 -78°C で上記ポリマー (0.0392 mmol) を加えた後、 -40°C に昇温して一晩放置した。メタノールで反応を停止した後、大量のメタノール/水 (5/1 (v/v)) へ注ぐことでポリマーを沈殿させた。分取 SEC により目的の P'BMA-*b*-P(DIMA-acetal)を得た。収量 0.928 g、収率 73%。 $M_{\text{n RALLS}} = 34.0 \text{ kg/mol}$, $M_{\text{w}}/M_{\text{n}} = 1.03$ (SEC), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.30\text{-}6.91$ (m, aromatic), 4.96 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO-}$), 4.66 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OSi}$), 4.51-3.47 (m, $\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$), 2.54-0.70 (broad, backbone), 1.51-1.31 (m, $\text{-C-(CH}_3)_2$), 1.44 (s, $\text{-C-(CH}_3)_3$), 0.05 (s, $\text{Si-(CH}_3)_2$).

・鎖中に OH 基を有する P'BMA-*b*-P(DIMA-acetal)の合成

窒素雰囲気下、上記ポリマーと TBS 基に対して約 50 当量のフェノール、Bu₄NF を THF に溶かし、室温で終夜撹拌した。メタノール/水 (5/1 (v/v)) へ注ぐことでポリマーを沈殿させ、凍結乾燥を行った。収量 0.910 g、収率 98%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.30-6.91 (m, aromatic), 4.51-3.47 (m, -O-CH₂-CH-CH₂-), 2.54-0.70 (broad, backbone), 1.51-1.31 (m, -C-(CH₃)₂), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃).

・鎖中に PA 基を有する P'BMA-*b*-P(DIMA-acetal)の合成

前述の方法と同様に約 50 当量の試薬を用いた光延反応によって合成した。メタノール/水 (5/1 (v/v)) への再沈殿、凍結乾燥で精製した。収量 0.882 g、収率 97%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.30-6.91 (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, C=CH₂), 4.51-3.47 (m, -O-CH₂-CH-CH₂-), 2.54-0.70 (broad, backbone), 1.51-1.31 (m, -C-(CH₃)₂), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃).

・3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (P'BMA, P(DIMA-acetal), P(HEMA-TBS)) の合成

-78 °C で ^sBuLi (0.153 mmol) に DPE (0.188 mmol) を加え、15 分静置してから、LiCl (0.547 mmol) を加えた後、HEMA-TBS (9.88 mmol) を加え、-78 °C で 1 時間重合した。-78 °C で上記ポリマー (0.0259 mmol) を加えた後、-40 °C に昇温して一晩放置した。メタノール/水 (5/1 (v/v)) へ注ぐことでポリマーを回収し、分取 SEC によって ABC 型 μ -スターポリマーを得た。収量 0.99 g、収率 75%。 $M_{n,RALLS}$ = 51.3 kg/mol, M_w/M_n = 1.04 (SEC), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.30-6.91 (m, aromatic), 4.96 (s, Ar-CH₂-O-), 4.51-3.47 (m, -O-CH₂-CH-CH₂-), 3.98 (s, -CH₂-CH₂-O-Si-), 3.78 (s, -CH₂-CH₂-O-Si-), 2.54-0.70 (broad, backbone), 1.51-1.31 (m, -C-(CH₃)₂), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃), 0.92 (s, Si-C-(CH₃)₃), 0.05 (s, Si-(CH₃)₂).

3-2-4 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成

第三章

・鎖中に OH 基、TBSO 基を有する PS-*b*-PMMA の合成

-78 °C で ^sBuLi (0.0984 mmol) に St/THF (9.50 mmol) を激しく攪拌しながら加え、20 分間重合させた。 -78 °C で DPE-TMS,TBS (0.201 mmol) を加えた後、30 分静置した。 -78 °C で LiCl (0.477 mmol) を加えた後、MMA (9.61 mmol) を加えて 30 分重合した。メタノールで重合を停止し、反応溶液に少量のメタノールと K₂CO₃を加えて室温で 30 分攪拌してから、メタノールへ注ぐことでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーには失活したホモ PS が存在したため、THF/ether/hexane (1/7/7 (v/v/v)) で分別沈殿を繰り返した。メタノールへの再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥を行なった。収量 1.48 g、収率 70%。 M_n RALLS = 22.6 kg/mol, M_w/M_n = 1.03 (SEC), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.30-6.29 (broad, aromatic), 4.66 (s, Ar-CH₂-OSi), 4.62 (s, Ar-CH₂-OH), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.60-0.70 (broad, backbone), 0.05 (s, Si-(CH₃)₂).

・鎖中に PA 基、TBSO 基を有する PS-*b*-PMMA の合成

約 50 当量の試薬を用いた光延反応によって合成した。メタノールへの再沈殿、凍結乾燥で精製した。収量 1.42 g、収率 96%。 ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.30-6.29 (broad, aromatic), 5.87 (s, C=CH₂), 5.19 (s, Ar-CH₂-OCO), 4.66 (s, Ar-CH₂-OSi), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.60-0.70 (broad, backbone), 0.05 (s, Si-(CH₃)₂).

・中心に TBSO 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PS, PMMA, P'BMA) の合成

-78 °C で ^sBuLi (0.140 mmol) に DPE (0.181 mmol) を加え、15 分静置してから、LiCl (0.553 mmol) を加えた後、^tBMA (9.06 mmol) を加え、-78 °C で 2 時間重合した。 -78 °C で PS-*b*-PMMA-TBS,PA (0.0409 mmol) を加えた後、-25 °C に昇温して一晩放置した。メタノールで反応を停止した後、大量のメタノール/水 (5/1 (v/v)) へ注ぐことでポリマーを沈殿させた。ヘキサンへの再沈殿を繰り返すことにより過剰に用いた P'BMA を取り除いた。収

量 0.92 g、収率 72%。 $M_{n\text{ RALLS}} = 31.2 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.30\text{-}6.29$ (broad, aromatic), 4.96 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO}$), 4.66 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OSi}$), 3.59 (s, -O-CH_3), 2.60-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $\text{-C-(CH}_3)_3$), 0.05 (s, $\text{Si-(CH}_3)_2$).

・ 中心に OH 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PS, PMMA, P^tBMA) の合成

約 50 当量の Bu_4NF とフェノールを用いた脱保護反応によって合成した。メタノールへの再沈殿、凍結乾燥で精製した。収量 0.78 g、収率 85%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.30\text{-}6.29$ (broad, aromatic), 4.96 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO-C(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$), 3.59 (s, -O-CH_3), 2.60-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $\text{-C-(CH}_3)_3$).

・ 中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PS, PMMA, P^tBMA) の合成

上記の合成と同様に約 50 当量の試薬を用いた光延反応によって合成した。メタノールへの再沈殿、凍結乾燥で精製した。収量 0.64 g、収率 82%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.30\text{-}6.29$ (broad, aromatic), 5.87 (s, C=CH_2), 5.19 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO-C(C}_6\text{H}_5\text{)=CH}_2$), 4.96 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO-C(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-}$), 3.59 (s, -O-CH_3), 2.60-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $\text{-C-(CH}_3)_3$).

・ 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマー (PS, PMMA, P^tBMA, P2VP) の合成

-78 °C で $^t\text{BuLi}$ (0.0855 mmol) に DPE (0.142 mmol) を加え、15 分静置してから、 LiCl (0.674 mmol) を加えた後、2VP (8.27 mmol) を加え、-78 °C で 30 分重合した。過剰の P2VP を側管に分けとり、0.0576 mmol のリビング P2VP に対して -78 °C で中心に PA 基を有する ABC 型 μ -スターポリマー (0.0102 mmol) を加えた後、-78 °C で一晩放置した。メタノールで反応を停止した後、ヘキサンへ注ぐことでポリマーを沈殿させた。THF/ethanol/hexane を用いた分別沈殿を繰り返すことにより過剰に用いた P2VP を取り除いた。収量 0.27 g、収率 61%。 $M_{n\text{ RALLS}} = 42.9 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$ (SEC), $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.33\text{-}8.12$ (m,

第三章

-N=CH-), 7.30-6.29 (broad, aromatic), 4.96 (s, Ar-CH₂-O-), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.60-0.31 (broad, backbone), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃).

・4本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマー (PS, PMMA, P'BMA, PFMMA) の合成

-78 °C で ^sBuLi (0.0924 mmol) に DPE (0.142 mmol) を加え、15 分静置してから、LiCl (0.414 mmol) を加えた後、FMMA (3.25 mmol) を加え、-78 °C で 15 分重合した。リビング グ PFMMA が 5 倍過剰になるように側管に分けとり、-78 °C で中心に PA 基を有する ABC 型 μ -スターポリマー (0.0102 mmol) を加えた後、-40 °C で一晩放置した。メタノールで反応を停止した後、メタノールへ注ぐことでポリマーを沈殿させた。分取 SEC により過剰に用いた PFMMA を取り除いた。収量 0.21 g、収率 48%。 $M_{n\text{ RALLS}} = 42.7\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.30\text{-}6.29$ (broad, aromatic), 4.96 (s, Ar-CH₂-O-), 4.73 (s, -CH₂-Ferrocene (Fc)), 4.20 (s, C₅H₅ of Fc), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.60-0.31 (broad, backbone), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃).

3-2-5 繰り返し法によるポリ (メタクリル酸エステル) で構成される 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成

・末端に PA 基、TBSO 基を有する PMMA の合成

3-2-3 と同様に合成した。ただし、MMA の重合時間は 30 分とした。重合に用いた試薬を示す。^sBuLi (0.0797 mmol)、 α MS (0.300 mmol)、DPE-TMS,TBS (0.222 mmol)、LiCl (0.373 mmol)、MMA (8.73 mmol)。収量 0.78 g、収率 89%。 $M_{n\text{ RALLS}} = 13.2\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.93$ (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, C=CH₂), 5.19 (s, Ar-CH₂-OCO), 4.66 (s, Ar-CH₂-OSi), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.07-0.70 (broad, backbone), 0.05 (s, Si-(CH₃)₂).

・鎖中に TBSO 基を有する PMMA-*b*-PEMA の合成

-78 °C で $^s\text{BuLi}$ (0.179 mmol) に DPE (0.277 mmol) を加え、15 分静置してから、LiCl (0.570 mmol) を加えた後、EMA (16.0 mmol) を加え、-78 °C で 1 時間重合した。-78 °C で前述のポリマー (0.0591 mmol) を加えた後、-40 °C で一晩放置した。メタノールで反応を停止した後、ヘキサンへ注ぐことでポリマーを沈殿させた。過剰に用いた PEMA は取り除かなかった。粗収量 2.63 g (目的物 1.32 g)、粗収率 95%。 M_n (^1H NMR) = 23.1 kg/mol, M_w/M_n = 1.03 (SEC), ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 4.96 (s, Ar- CH_2 -OCO-), 4.66 (s, Ar- CH_2 -OSi), 4.05 (s, -O- CH_2 - CH_3), 3.59 (s, -O- CH_3), 2.07-0.70 (broad, backbone), 0.05 (s, Si-(CH_3)₂).

・鎖中に PA 基を有する PMMA-*b*-PEMA の合成

約 50 当量の Bu_4NF とフェノールを用いた脱保護反応と、約 50 当量の試薬を用いた光延反応によって合成した。メタノール/水 (5/1 (v/v)) への再沈殿、凍結乾燥で精製した。粗収量 2.44 g (目的物 1.25 g)、粗収率 95%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, C= CH_2), 5.19 (s, Ar- CH_2 -OCO), 4.96 (s, Ar- CH_2 -OCO-), 4.05 (s, -O- CH_2 - CH_3), 3.59 (s, -O- CH_3), 2.07-0.70 (broad, backbone).

・鎖中に OH 基、TBSO 基を有する PMMA-*b*-PEMA の合成

-78 °C で $^s\text{BuLi}$ (0.222 mmol) に DPE-TMS,TBS (0.263 mmol) を加え、30 分静置した後、上記ポリマー (0.0541 mmol、PEMA ホモポリマーとの混合物) を加え、-78 °C で終夜反応させた。メタノールで反応を停止した後、メタノール/水 (5/1 (v/v)) へ注ぐことでポリマーを沈殿させ、凍結乾燥を行った。収量 2.44 g (目的物 1.11 g)、粗収率 89%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 4.96 (s, Ar- CH_2 -OCO-), 4.66 (s, Ar- CH_2 -OSi), 4.62 (s, Ar- CH_2 -OH), 4.05 (s, -O- CH_2 - CH_3), 3.59 (s, -O- CH_3), 2.07-0.70 (broad, backbone), 0.05 (s,

第三章

Si-(CH₃)₂).

- ・ 2 回目の繰り返し反応

- ・ 鎖中に PA 基、TBSO 基を有する PMMA-*b*-PEMA (PMMA-*b*-PEMA-TBS,PA) の合成

光延反応により PA 基を導入した。粗収量 2.29 g (目的物 1.04 g)、粗収量 94%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, C=CH₂), 5.19 (s, Ar-CH₂-OCO), 4.96 (s, Ar-CH₂-OCO-), 4.66 (s, Ar-CH₂-OSi), 4.05 (s, -O-CH₂-CH₃), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.07-0.70 (broad, backbone), 0.05 (s, Si-(CH₃)₂).

- ・ 中心に TBSO 基を有する 3 本鎖 ABC 型スターポリマー (PMMA, PEMA, P^tBMA) の合成

リビング P^tBMA を合成し (^sBuLi (0.160 mmol) DPE (0.235 mmol) LiCl (0.518 mmol) ^tBMA (8.73 mmol)、重合時間 2 時間)、上記ポリマー (0.0450 mmol) と反応させた。結合反応の温度は -25 °C で行った。再沈殿溶媒はメタノール/水 (5/1 (v/v))。分取 SEC によって目的物を得た。収量 0.79 g、収率 52%。 $M_{n\text{ RALLS}} = 33.8 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 4.96 (s, Ar-CH₂-OCO-), 4.66 (s, Ar-CH₂-OSi), 4.05 (s, -O-CH₂-CH₃), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.07-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃), 0.05 (s, Si-(CH₃)₂).

- ・ 中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型スターポリマー (PMMA, PEMA, P^tBMA) の合成

TBS 基の脱保護、PA 基の導入をそれぞれ 50 当量の試薬を用いて行った。収量 0.69 g、収率 87%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, C=CH₂), 4.05 (s, -O-CH₂-CH₃), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.07-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃).

- ・ 中心に OH 基、TBSO 基を有する 3 本鎖 ABC 型スターポリマー (PMMA, PEMA, P^tBMA)

の合成

二官能性 DPE アニオンによる官能基の再生を行った ($^s\text{BuLi}$ (0.0942 mmol) DPE-TMS, TBS (0.165 mmol))。収量 0.64 g、収率 93%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 4.05 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.59 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.07-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 0.05 (s, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

- ・ 3 回目の繰り返し反応

- ・ 中心に PA 基、TBSO 基を有する 3 本鎖 ABC 型スターポリマー (PMMA, PEMA, P^tBMA)

の合成

光延反応により PA 基を導入した。収量 0.62 g、収率 97%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.05 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.59 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.07-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 0.05 (s, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

- ・ 中心に TBSO 基を有する 4 本鎖 ABCD 型スターポリマー (PMMA, PEMA, P^tBMA, PBnMA)

の合成

リビング PBnMA を合成し ($^s\text{BuLi}$ (0.0992 mmol) DPE (0.135 mmol) LiCl (0.342 mmol) BnMA (5.23 mmol)、重合時間 1 時間)、ABC 型スター (0.0183 mmol) と反応させた。結合反応の温度は $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で行った。再沈殿溶媒はメタノール/水 (5/1 (v/v))。THF/メタノール (1/10) での分別沈殿、分取 SEC によって目的物を得た。収量 0.28 g、収率 35%。 M_n RALLS = 43.0 kg/mol, M_w/M_n = 1.03 (SEC), ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 4.88 (s, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 4.05 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.59 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.07-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 0.05 (s, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

- ・ 中心に PA 基を有する 4 本鎖 ABCD 型スターポリマー (PMMA, PEMA, P^tBMA, PBnMA)

第三章

の合成

TBS 基の脱保護、PA 基の導入を 50 当量の試薬を用いて行った。収量 0.26 g、収率 93%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, C=CH₂), 4.88 (s, -CH₂-Ph), 4.05 (s, -O-CH₂-CH₃), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.07-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃).

・ 5 本鎖 ABCDE 型スターポリマー (PMMA, PEMA, P^tBMA, PBnMA, PMOEMA) の合成

リビング PMOEMA を合成し (^sBuLi (0.0805 mmol) DPE (0.165 mmol) LiCl (0.311 mmol) MOEMA (4.95 mmol)、重合時間 2 時間)、ABCD 型スター (0.00605 mmol) と反応させた。結合反応の温度は -40 °C で行った。再沈殿溶媒はヘキサン。メタノール/水 (5/1 (v/v)) への再沈殿によって目的物を得た。収量 0.19 g、収率 61%。 $M_{n \text{ RALLS}} = 51.5 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.93 (m, aromatic), 4.88 (s, -CH₂-Ph), 4.24-3.96 (m, -O-CH₂-CH₃, -O-CH₂-CH₂-O-), 3.59 (s, COO-CH₃), 3.38 (s, -CH₂-CH₂-O-CH₃) 2.07-0.70 (broad, backbone), 1.44 (s, -C-(CH₃)₃).

3-2-6 新規繰り返し法による ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成

・ 中心に PA 基を有する ABC 型スターポリマー (PS, PMMA, P^tBMA) の合成

3-2-4 と同様の方法で新たに合成した。収量 1.40 g。 $M_{n \text{ RALLS}} = 31.0 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.02$ (SEC).

・ 中心に OH 基と TBSO 基を有する ABCD 型スターポリマー (PS, PMMA, P^tBMA, PMS) の合成

-78 °C で ^sBuLi (0.133 mmol) に MS (8.86 mmol) を激しく攪拌しながら加え、1 時間重合させた。 -78 °C で DPE-TMS,TBS (0.197 mmol) を加え、30 分静置した。 -78 °C で ABC 型スター (0.0452 mmol) を加えて一晩放置した。メタノールで反応を停止し、反応溶液に

少量のメタノールと K_2CO_3 を加えて室温で 30 分攪拌してから、メタノールへ注ぐことでポリマーを沈殿させた。分取 SEC により目的物を得た。メタノールへの再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥を行った。収量 1.32 g、収率 71%。 $M_{n,RALLS} = 41.2$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC), 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): $\delta = 7.30$ -6.29 (broad, aromatic), 3.59 (s, -O- CH_3), 2.60-0.70 (broad, backbone), 2.28 (s, Ar- CH_3), 1.44 (s, -C-(CH_3)₃), 0.05 (s, Si-(CH_3)₂).

・ 中心に PA 基と TBSO 基を有する ABCD 型スターポリマー (PS, PMMA, P^tBMA, PMS) の合成

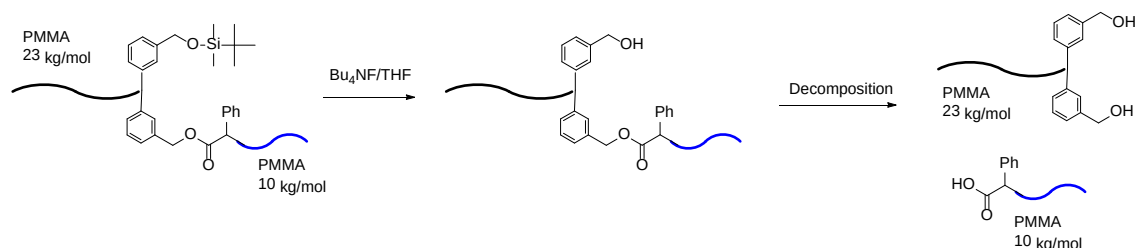
50 当量の光延反応を用いて PA 基を導入した。収量 1.16 g、収率 88%。 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): $\delta = 7.30$ -6.29 (broad, aromatic), 5.87 (s, C= CH_2), 3.59 (s, -O- CH_3), 2.60-0.70 (broad, backbone), 2.28 (s, Ar- CH_3), 1.44 (s, -C-(CH_3)₃), 0.05 (s, Si-(CH_3)₂).

・ 中心に TBSO 基を有する ABCDE 型スターポリマー (PS, P MMA, P^tBMA, PMS, PBnMA) の合成

リビング PBnMA を合成し (sBuLi (0.177 mmol) DPE (0.225 mmol) LiCl (0.528 mmol) BnMA (10.3 mmol)、重合時間 1 時間)、ABCD 型スター (0.0249 mmol) と反応させた。結合反応の温度は -78 °C で行った。再沈殿溶媒はメタノール。分取 SEC によって目的物を得た。収量 1.31 g、収率 88%。 $M_{n,RALLS} = 52.7$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC), 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): $\delta = 7.30$ -6.29 (broad, aromatic), 4.88 (s, - CH_2 -Ph), 3.59 (s, -O- CH_3), 2.60-0.70 (broad, backbone), 2.28 (s, Ar- CH_3), 1.44 (s, -C-(CH_3)₃), 0.05 (s, Si-(CH_3)₂)

3-3 結果と考察

3-3-1 TBS 基の脱保護条件の検討

Scheme 3-5. Deprotection of TBS ether by Bu_4NF and possible side reaction.

PA 基とリビングポリマーの結合反応により生じるベンジルエステルの結合部位を有するポリマーを Bu_4NF による脱保護反応に用いると、ポリマーの開裂が確認されたため、脱保護条件を検証した。Scheme 3-5 に示す、鎖中にベンジルエステルと TBS エーテルを有する PMMA に対して、THF 中室温で Bu_4NF を 10 当量用いて脱保護を行うと、ポリマーの開裂が SEC により観測され、2 つのポリマーの分子量は、反応前の末端 PA 化ポリマーとリビングポリマーのそれぞれの値と良く一致したことより (Figure 3-2 (b))、2 つのポリマーの結合部位であるベンジルエステル部位での開裂を強く示唆している結果となった。 Bu_4NF を用いた TBS 基の脱保護反応中に、アルキルエステルで結合しているポリマーが開裂する現象は以前にも報告されており、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ で反応を行うことにより抑制できると尾家らは述べている。⁵ これを参考に、上記のポリマーに対して Bu_4NF を 3-5 当量用いて $0\text{ }^\circ\text{C}$ で脱保護反応を行った。しかしながら、 ^1H NMR と SEC で反応を追跡すると、TBS 基の完全な脱保護の前に、ポリマーの開裂が起きていた。そのため、新たに脱保護条件を検討した。

一般に Bu_4NF を用いたシリル基の脱保護の際に生成するアルコキシドのアンモニウム塩が比較的強い塩基であることから、エステル基の開裂反応の抑制のために酢酸を添加することがある。また、 Bu_4NF を完全に脱水することは困難であり、 Bu_4NOH が少量混在して

いる可能性もある。このように副生した塩基を考慮し、酢酸、さらにより弱酸であるフェノール（ともに 30 当量、 Bu_4NF も 30 当量使用）を添加した反応系を検討した（Figure 3-2 (c)）。その結果、いずれの場合も酸による添加効果は大きく、TBS 基の選択的かつ完全な脱保護が確認され、ポリマーの開裂は全く起きなかった。また、酸を添加せず、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ より反応温度を下げて $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応を行った場合でも、ポリマーは開裂せず TBS 基の脱保護が確認された。以上の結果と実験操作上の簡便さを考慮し、本論文の TBS 基の脱保護は Bu_4NF を 30～50 当量用い、フェノールを当量添加して行った。

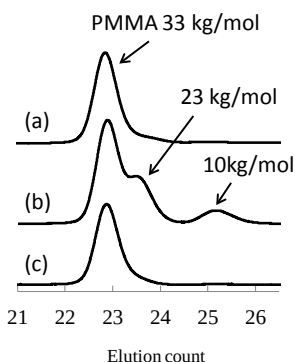
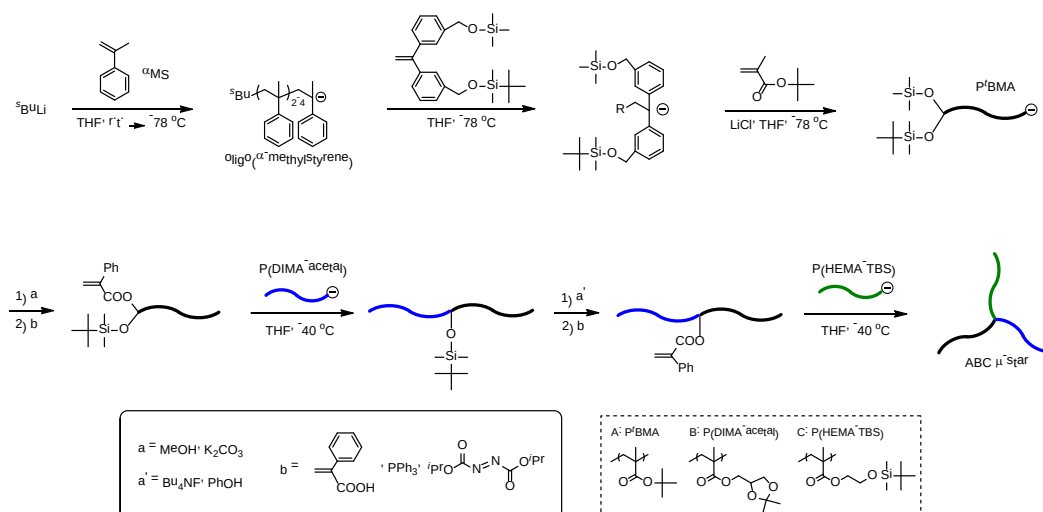


Figure 3-2. SEC profiles of polymers (a) before deprotection, (b) treated with 10 equiv. of Bu_4NF at r.t. for 5 h, (c) treated with 30 equiv. of $\text{Bu}_4\text{NF}/\text{AcOH}$.

3-3-2 ポリ（メタクリル酸エステル）から構成される 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーの合成

まず二官能性 DPE が設計通りに働くことを確認するため、3 本鎖 ABC 型の μ -スターポリマーの合成を行った。ここでは本合成法の高い汎用性を示すために、異なった 3 種の官能基（保護基）を有するポリ（メタクリル酸エステル）誘導体から構成される ABC 型 μ -スターポリマーの合成を試みた。現在まで、ABC 型 μ -スターポリマーはいくつか合成されているが、すべての腕ポリマーがポリ（メタクリル酸エステル）で構成されている例は報告されておらず、本研究例が初めてである。合成経路を以下の Scheme 3-6 に示す。



Scheme 3-6. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer.

まず開始剤として、オリゴ(α -メチルスチリル)リチウム (3-5 量体) と DPE-TMS,TBS を反応させることで、TMS と TBS エーテルを置換した二官能性 DPE アニオンを合成した。 $^t\text{BuLi}$ と DPE-TMS,TBS を直接反応させると、TMS エーテルが一部攻撃され $^t\text{BuLi}$ が失活するため、求核性のより低いオリゴ(α -メチルスチリル)リチウムを用いて DPE-TMS,TBS をアニオン化した。DPE 誘導体である DPE-TMS,TBS は α 位フェニル基の立体障害のために重合性を示さず、オリゴ(α -メチルスチリル)リチウムと 1:1 付加反応する。³ 合成した二官能性 DPE アニオンに対して 3-5 倍の LiCl 存在下、 ^tBMA を $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で 5 時間重合した。メタクリル酸エステル類の重合は、LiCl 存在下で重合することにより分子量分布が狭くなる ($M_w/M_n < 1.05$) ことが報告されており¹³、すべてのメタクリル酸エステルの重合で LiCl を添加して行った。重合を停止後、反応溶液にメタノールと少量の K_2CO_3 を加えて室温で 30 分攪拌することで、TMS エーテルを選択的に脱保護した。得られたポリマーの SEC 曲線は狭い単峰性であり、分子量分布 $M_w/M_n = 1.02$ と極めて狭く、RALLS により得られた絶対分子量は $M_n = 23.9\text{ kg/mol}$ であり、計算値の $M_n = 24.0\text{ kg/mol}$ と非常に良い一致を示した。また $^1\text{H NMR}$ 測定により、0.05 ppm に TBS 基のシリルメチルプロトンが定量的に観察される一方、TMS 基のシリルメチルプロトン (0.14 ppm) が完全に消失しており、TMS 基が選

択的かつ定量的に脱保護されていることが確認された。SEC 曲線と ^1H NMR スペクトルをそれぞれ Figure 3-3 (a)と Figure 3-4 (a)に示す。

続いて TMS 基の脱保護によって生じた OH 基と α -フェニルアクリル酸を用いた光延反応により PA 基を導入した。反応は THF 中、室温で 12 時間行った。高分子の末端基のエステル化反応であることから、50 当量の試薬を用いた。得られたポリマーの ^1H NMR 測定からビニリデンプロトンが 6.31 ppm と 5.87 ppm に定量的に観察され、ベンジルプロトンが 5.19 ppm に移動したことから目的のポリマーの合成を確認した。また、SEC 曲線が反応前後で変化していないこと、TBS 基のシリルメチルプロトンに変化がないことから副反応が起こっていないことを確認した。SEC 曲線と ^1H NMR スペクトルをそれぞれ Figure 3-3 (b)と Figure 3-4 (b)に示す。

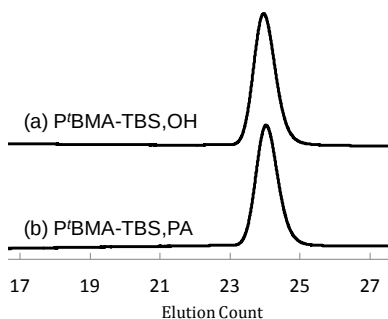


Figure 3-3. SEC profiles of P'BMA (a) before and (b) after esterification reaction.

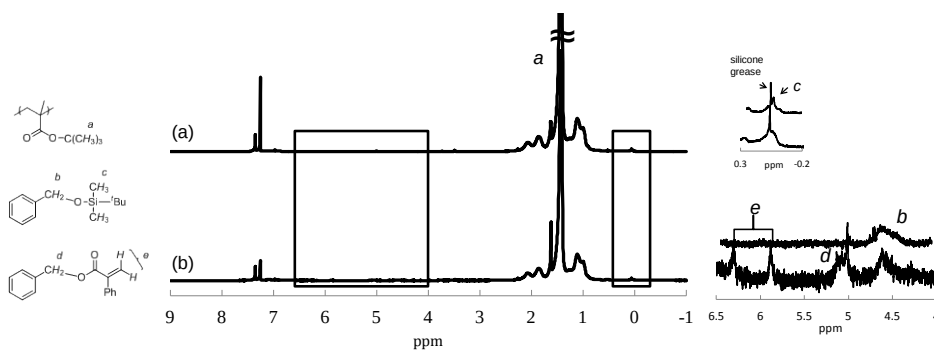


Figure 3-4. ^1H NMR spectra of P'BMA (a) before and (b) after esterification reaction.

次に上記で合成した PA 基を有する P^tBMA に対して約 4 倍過剰のリビング P(DIMA-acetal) を THF 中 -40 °C で 16 時間反応させた。結合反応の温度については、第 2 章の結果から、1 級アルキルエステルでは -40 °C、3 級アルキルエステルでは -25 °C に設定した。反応混合物の SEC 曲線は二峰性であり、PA 化した前駆体ポリマーは残存しなかった。また、SEC 曲線の面積比からもほぼ定量的に結合反応が進行したことが明らかとなった。目的のブロック共重合体は、分取 SEC によって単離した。得られたブロック共重合体は、分子量分布 $M_w/M_n = 1.03$ と極めて狭く、絶対分子量 $M_n = 34.0$ kg/mol は設計値 $M_n = 32.5$ kg/mol と良い一致を示した。また、¹H NMR 測定により求めた組成比 P^tBMA/P(DIMA-acetal) = 74/26 は理論値 P^tBMA/P(DIMA-acetal) = 76/24 と近い値を示した。これらの結果から、目的の鎖中に TBS エーテルを有する P^tBMA-*b*-P(DIMA-acetal) が得られたことがわかった。SEC 曲線と ¹H NMR スペクトルをそれぞれ Figure 3-5 と Figure 3-7 (a) に示す。

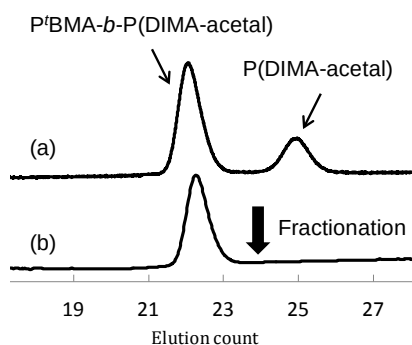


Figure 3-5. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated block copolymer.

次に TBS 基の脱保護を行った。脱保護反応は、3-3-1 の検討結果に従って、THF 中、50 当量のフェノール存在下、50 当量の Bu₄NF を用いて室温で 18 時間行った。得られたポリマーの ¹H NMR 測定より TBS 基のシリルメチルプロトンの消失が確認されたことから、TBS

基の脱保護反応の定量的な進行を確認した (Figure 3-7 (b))。また SEC 測定により主鎖の解裂が起きていないことも確認した (Figure 3-6 (b))。

次に、生成したヒドロキシル基と α -フェニルアクリル酸の光延反応を行うことで PA 基を導入した。反応は上記と同様に行い、 ^1H NMR 測定によりビニリデンプロトンの出現を確認した。反応前後で SEC 曲線が変化しなかったことから、主鎖の解裂が起きていないことを確認した。これらの結果より、目的の PA 基を有するブロック共重合体を得られたことが明らかとなった。官能基変換反応における SEC 曲線と ^1H NMR スペクトルをそれぞれ Figure 3-6 と Figure 3-7 に示す。

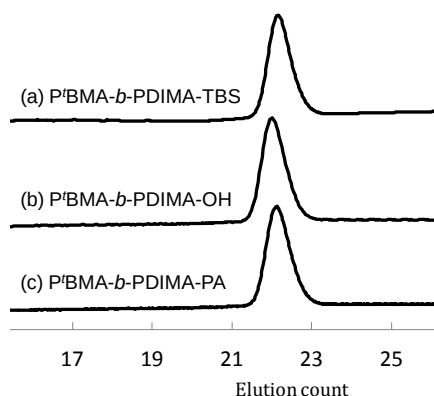


Figure 3-6. SEC profiles of P^fBMA-*b*-P(DIMA-acetal) (a) before deprotection reaction, (b) after deprotection reaction, and (c) after esterification reaction.

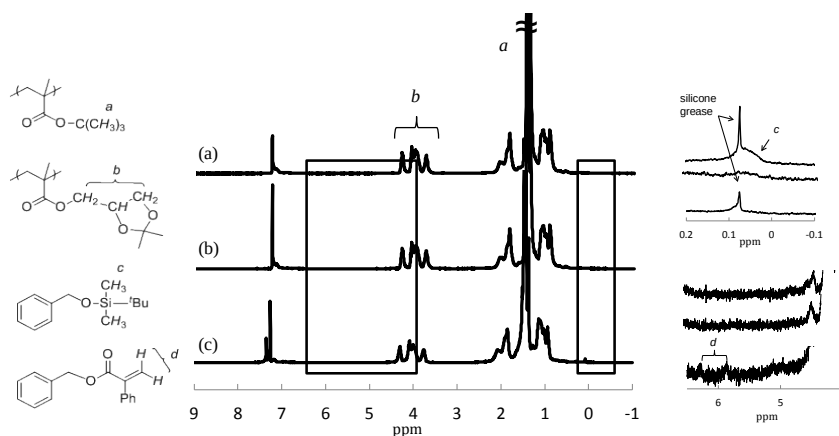


Figure 3-7. ^1H NMR spectra of P^fBMA-*b*-P(DIMA-acetal) (a) before deprotection reaction, (b) after deprotection reaction, and (c) after esterification reaction.

最後に、5 倍過剰のリビング P(HEMA-TBS)と PA 基を有する P^tBMA-*b*-P(DIMA-acetal) の結合反応を、THF 中 -40 °C で 16 時間を行った。反応混合物の SEC 曲線は二峰性であり、高分子側から目的の ABC 型 μ -スターポリマーと過剰に用いた P(HEMA-TBS)である (Figure 3-8 (a))。SEC の面積比から結合反応が定量的に進行しており、分取 SEC により目的物を単離した。その絶対分子量は $M_n = 51.3$ kg/mol となり、設計値である $M_n = 48.5$ kg/mol と良い一致を示し、分子量分布は $M_w/M_n = 1.04$ と極めて狭かった。また ^1H NMR 測定から求めた組成比 P^tBMA/P(DIMA-acetal)/P(HEMA-TBS) = 48/15/37 は理論値 49/17/34 とよく一致していた。これらの結果から、異なった 3 種のポリ (メタクリル酸エステル) で構成された目的の 3 本鎖 ABC 型の μ -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。SEC 曲線と ^1H NMR スペクトルをそれぞれ Figure 3-8 と Figure 3-9 に、解析結果を Table 3-1 に示す。

(Figure 3-7 (a) (b)では測定した SEC のカラムが異なるため、流出時間が異なっている)

これら 3 種のポリ (メタクリル酸エステル) の保護基をそれぞれ脱保護することにより、pH 応答性のポリ (メタクリル酸)、水溶性のポリ (メタクリル酸 2,3-ジヒドロキシプロピル)、そして水には不溶であるが親水性のポリ (メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル) へ変換す

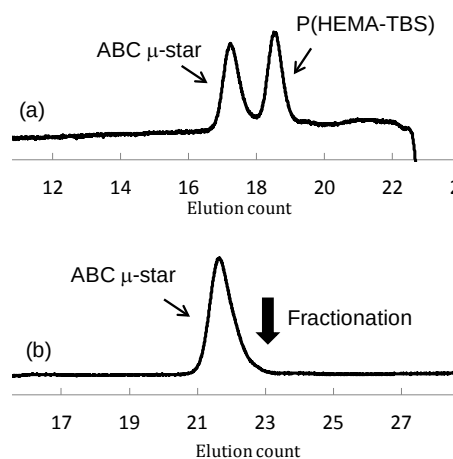


Figure 3-8. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated 3-arm ABC μ -star polymer.

ることができる。このようにポリ（メタクリル酸エステル）類が導入できると、エステル部位を通して様々な機能性基が導入可能となり、従来よりも幅広い機能をスターポリマーに付与することができる。緒言で述べているように、メタクリル酸エステルから得られるリビングアニオンポリマーの反応性は高くないため、複数のポリ（メタクリル酸エステル）を腕ポリマーとして導入する合成法は報告されておらず、本法の確立は合成の観点より非常に大きな意味を持つ。さらに機能性基が容易に導入できるため、合成が困難で報告例の少ない機能性 μ -スターポリマーの系統的な合成を可能とした。

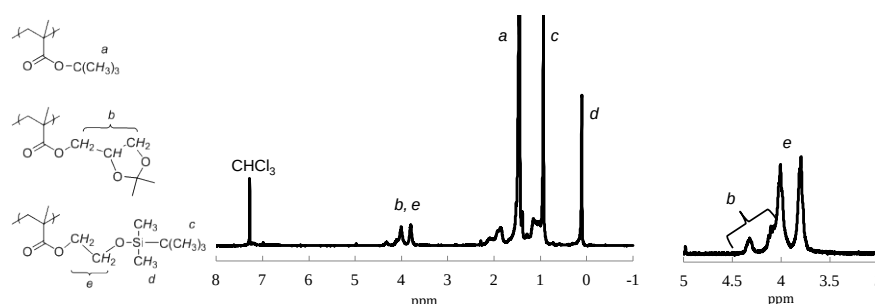


Figure 3-9. ^1H NMR spectrum of 3-arm ABC μ -star polymer composed of P^tBMA, P(DIMA-acetal), and P(HEMA-TBS) segments.

Table 3-1. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer

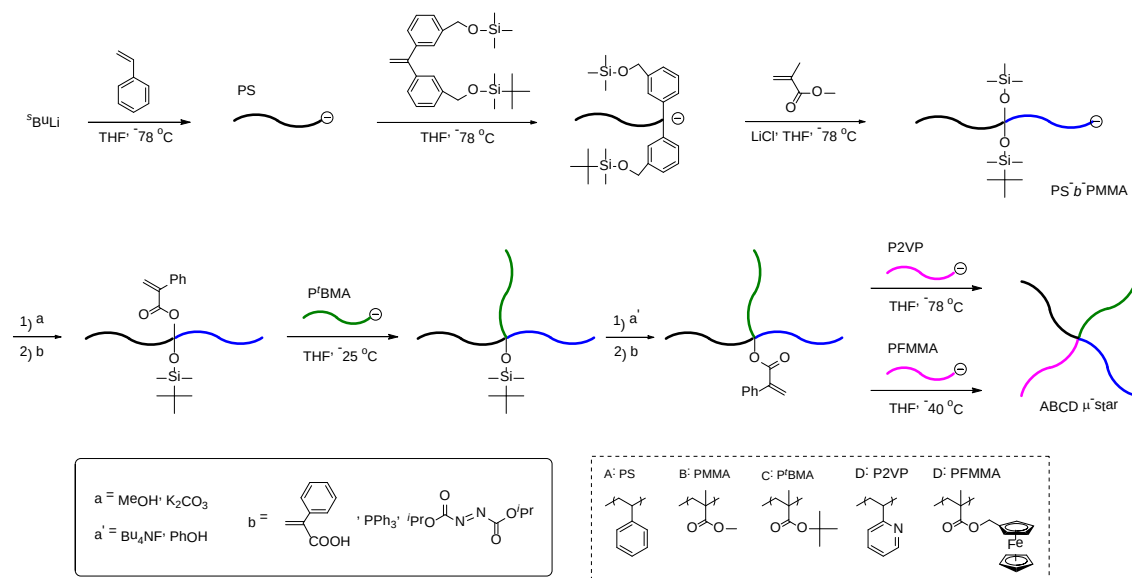
polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	^1H NMR
A	24.0	26.0	23.9	1.02	-	-
AB	32.5	32.2	34.0	1.03	74/26	76/24
ABC ^d	48.5	37.2	51.3	1.04	49/17/34	48/15/37

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors. ^c A/B/C polymer segments. ^d A/B/C = P^tBMA/P(DIMA-acetal)/ P(HEMA-TBS).

3-3-3 4本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成

この節では、前節で用いた TMS エーテルと TBS エーテルが置換された二官能性 DPE をブロック間に有する AB ブロック共重合体を最初に合成し、続いて前節と同様の反応を行う

ことにより、4 本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマーを合成する。反応段数は ABC 型と同数であるが、導入できる成分数をひとつ増やすことができ、現在でも合成例が少ない 4 本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマーが合成可能な優れた方法となる。その合成経路を Scheme 3-7 に示す。



Scheme 3-7. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymers.

はじめに、THF 中 -78°C で $s\text{BuLi}$ を開始剤としてスチレンを 20 分重合することでリビング PS を得、次に二官能性 DPE を加え、鎖末端に TMS エーテルと TBS エーテルが導入されたりビング PS を合成した。次いで LiCl を添加し、MMA を加えて 30 分重合した。重合停止後、TMS 基の脱保護を前節と同様に行った。得られたポリマーの SEC 曲線は予想に反して低分子量側にピークが観察され (Figure 3-10 (a))、目的のブロック共重合体に加え、失活した PS であることがわかる。SEC 曲線の面積比よりリビング PS の失活率は約 20% と見積もられた。この失活はリビング PS が一部 TMS エーテルを攻撃したためと考えている (Scheme 3-8)。分別沈殿により単離したポリマーの絶対分子量である $M_n = 22.6 \text{ kg/mol}$ は、20% の失活を考慮した計算値 $M_n = 21.4 \text{ kg/mol}$ と良く一致しており、分子量分布は $M_w/M_n = 1.03$ と極めて狭かった。 ^1H NMR 測定より求めた組成比は PS/PMMA = 46/54 であり、失活

を考慮した理論値 $\text{PS/PMMA} = 47/53$ に近い。 ^1H NMR により、TMS 基の脱保護を確認すると共に、TBS 基のシリルメチルプロトンが定量的に観察されたことから、TBS エーテルは予想通りに安定であることがわかった。次に、再生したヒドロキシル基に α -フェニルアクリル酸を反応させた光延反応により、PA 基を導入した。得られたポリマーの SEC と ^1H NMR により、目的のブロック間に TBS エーテルと PA 基を有する $\text{PS-}b\text{-PMMA}$ が得られたことを確認した。

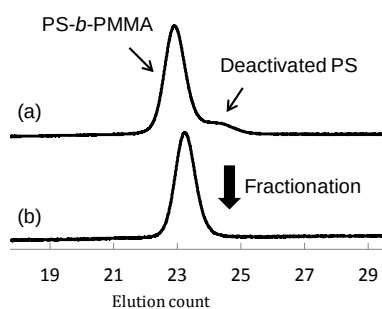
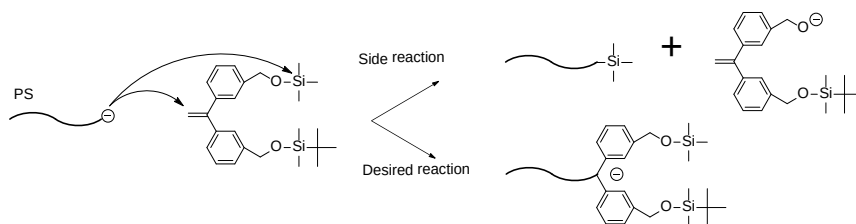


Figure 3-10. SEC profiles of (a) crude products obtained by block copolymerization and (b) isolated $\text{PS-}b\text{-PMMA}$.



Scheme 3-8. Proposed mechanism of partial deactivation of living PS.

続いて、上記の PA 基を有する $\text{PS-}b\text{-PMMA}$ と約 3.5 当量のリビング P^tBMA を用いて THF 中 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ で結合反応を行った。SEC の面積比より結合反応は定量的に進行していた (Figure 3-11 (a))。反応混合物の SEC 曲線では目的の ABC 型スターポリマーと P^tBMA ホモポリマーの他に、分子量約 5 kg/mol のポリマーが観察された。ヘキサンへの再沈殿によって目的物以外のポリマーが除去できたことから、分子量 5 kg/mol のポリマーも P^tBMA であると考えられるが、 P^tBMA が二峰性になった理由は不明である。得られた 3 本鎖 ABC 型の μ -スターポリマーの絶対分子量は $M_n = 31.2\text{ kg/mol}$ であり、組成比は $\text{PS/PMMA/P}^t\text{BMA} = 32/38/30$

となり、いずれも計算値 $M_n = 31.0 \text{ kg/mol}$ 、および $\text{PS/PMMA/P}^t\text{BMA} = 34/36/30$ とよく一致している。また極めて狭い分子量分布 $M_w/M_n = 1.03$ を有していたことから、予定通りに ABC 型 μ -スターポリマーが得られたことを確認した。次に、TBS エーテルの PA 基への官能基変換反応を前節と同様に行い、定量的な変換ができたことを SEC と $^1\text{H NMR}$ から確認した。

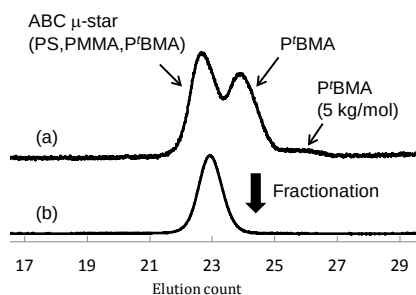


Figure 3-11. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated 3-arm ABC μ -star polymer.

上記の中心部に PA 基を有する ABC 型 μ -スターポリマーに対し、 -78°C で約 5 倍過剰のリビングアニオン P2VP を反応させた。リビング P2VP はリビングポリ（メタクリル酸エステル）に比べ反応性が高いことより、結合反応の温度は -78°C として行った。温度を上げると、カルボニル基や側鎖ピリジン環の $\text{C}=\text{N}$ 二重結合への攻撃などの副反応が起きるので、 -78°C で反応を行うことが望ましい。反応混合物の SEC は二峰性になり、高分子量側のピークが目的物で低分子量側が過剰に用いた P2VP である。分別沈殿により目的物を単離すると、分子量分布 $M_w/M_n = 1.04$ のポリマーが収率 61% で得られ、絶対分子量 $M_n = 42.9 \text{ kg/mol}$ と組成比 $\text{PS/PMMA/P}^t\text{BMA/P2VP} = 26/27/23/24$ は、それぞれ計算値である $M_n = 41.7 \text{ kg/mol}$ と $\text{PS/PMMA/P}^t\text{BMA/P2VP} = 25/26/23/26$ とよく一致していた。これらの結果から、目的の 4 本鎖 ABCD 型の μ -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。Figure 3-12 に SEC 曲線を、Figure 3-13 に目的物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを、解析結果を Table 3-2 に示す。

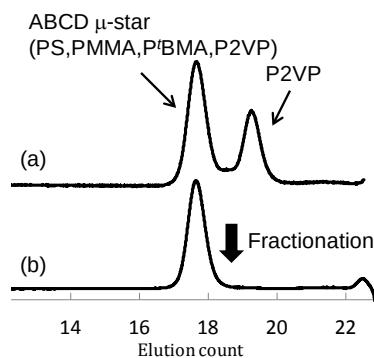


Figure 3-12. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated 4-arm ABCD μ -star polymer.

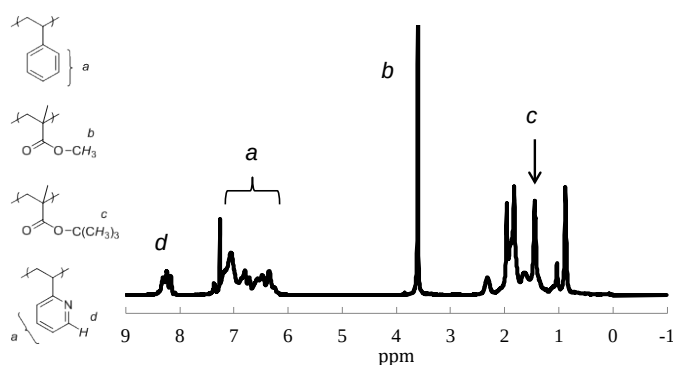


Figure 3-13. ¹H NMR spectrum of 4-arm ABCD μ -star polymer composed of PS, PMMA, P^tBMA, and P2VP.

上記と同じ ABC 型 μ -スターポリマーを用いて、異なった組成の ABCD 型 μ -スターポリマーを合成した。PA 基を有する ABC 型 μ -スターポリマーに対し 5 倍過剰のリビング PFMMA を THF 中 -40°C で 16 時間反応させた。反応混合物の SEC 曲線は二峰性であり、面積比から反応が定量的に進行したことが判明した。分取 SEC により目的物を単離すると、 $M_w/M_n = 1.03$ の極めて狭い分子量分布を有するポリマーが収率 48% で得られた。また、絶対分子量 $M_n = 42.7$ kg/mol と組成比 PS/PMMA/P^tBMA/PFMMA = 27/30/21/22 はともに設計値 $M_n = 41.4$ kg/mol と PS/PMMA/P^tBMA/PFMMA = 26/28/23/23 とよく一致したことから、4 本鎖 ABCD 型 μ -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。SEC 曲線を Figure 3-14 に、目的物の ¹H NMR スペクトルを Figure 3-15 に、解析結果を Table 3-2 に示す。

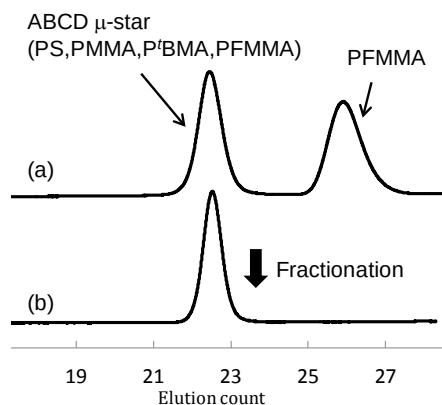


Figure 3-14. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated ABCD μ -star polymer.

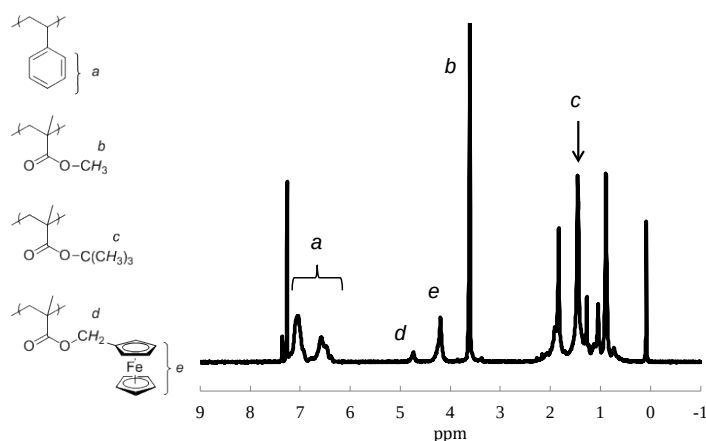


Figure 3-15. ^1H NMR spectrum of 4-arm ABCD μ -star polymer composed of PS, PMMA, P'BMA, and PFMMA.

以上のように述べてきた 4 本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマー合成では、2 種類の反応性の異なる TMS と TBS エーテルをブロック間に導入したブロック共重合体を用いることで、ABC 型 3 本鎖のスターポリマーと同じ反応段数で 4 成分の導入が可能となった。この合成では、最初のブロック共重合体の合成で二官能性 DPE と反応する必要があるため、A セグメントは反応性の高いリビングポリマーとなる PS やポリ (1,3-ジエン) 類に限られるが、B、C、D のいずれの腕ポリマーとしては、PS、ポリビニルピリジン、ポリ (メタクリル酸エステル) セグメントから自由に選択でき、その導入順序は制限されない。現在まで合成され

ている 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーは報告例が数例にとどまり¹⁴⁻¹⁶、腕ポリマーの導入順序に大きな制限があったため、ここで述べた合成法は、4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーに関してこれまでにない汎用的な合成方法であるといえる。

Table 3-2. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymers

polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	¹ H NMR
AB	21.4	20.5	22.6	1.03	47/53	46/54
ABC	31.0	27.2	31.2	1.03	34/36/30	32/38/30
ABCD ^d	41.7	33.4	42.9	1.04	25/68/23/26	26/27/23/24
ABCD ^e	41.4	34.1	42.7	1.03	26/28/23/23	27/30/21/22

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors.

^c A/B/C/D polymer segments. ^d A/B/C/D = PS/PMMA/P^tBMA/P2VP.

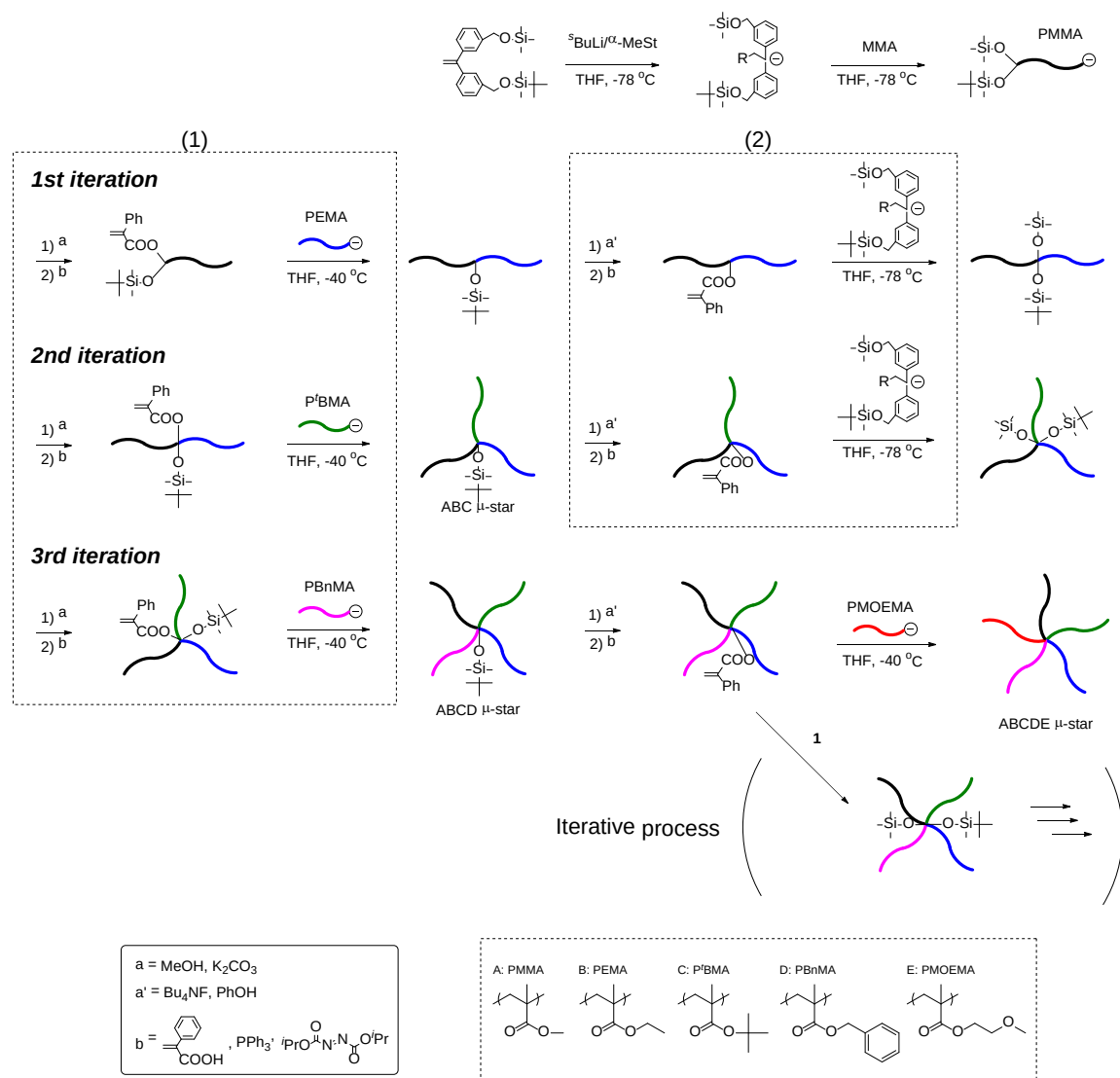
^e A/B/C/D = PS/PMMA/P^tBMA/PFMA.

3-3-4 繰り返し法による 5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成

3-3-2 と 3-3-3 での合成を通じて、二官能性 DPE が核化合物として設計通りに働くことを確認した。本節では、繰り返し法の概念に基づいた合成方法を提案し、すべての腕ポリマーがポリ（メタクリル酸エステル）から構成された全く新しい 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成を行う。現在まで報告されている μ -スターポリマーは最大 4 本鎖のスターポリマーに限られ、5 本以上の μ -スターポリマーはここで述べる合成や本研究室の報告しかない。

はじめに述べたように、Scheme 3-9 に示した繰り返し法に従って合成を行うが、リビングポリマーの反応点が PA 基であるため、反応させるリビングポリマーはスチレン、2VP、メタクリル酸エステルのリビングポリマーのいずれを用いても良い。今回は、リビングポリマーの反応性が低いために、 μ -スターポリマー中に複数の腕ポリマーとして導入すること

が困難であったポリ（メタクリル酸エステル）セグメントのみから構成される μ -スターポリマーの合成を行った。



Scheme 3-9. Successive synthesis of μ -star polymers by a new iterative methodology.

はじめに、3-3-2 と同様の鎖末端に TMS と TBS エーテルを有する PMMA を合成する。続いて、1) TMS エーテルから変換された PA 基とリビングポリマーとの結合反応による腕ポリマーの導入、2) TBS エーテルから変換された PA 基と二官能性 DPE アニオンとの反応により、同じ TMS と TBS エーテルを再導入する。この再導入反応により、1) と 2) を繰り返すことができ、順次腕ポリマーを導入していくことができる。これらの反応を繰り返して、

5本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成を試みた。ここで、各セグメントは A:PMMA、B:PEMA、C:P'BMA、D:PBnMA、E:PMOEMA である。

(1) 1回目の繰り返し反応

鎖末端に PA 基と TBS エーテルを有する PMMA は 3-3-2 と同様に合成した。次に官能基変換反応により TMS エーテルを PA 基に変換して、末端に PA 基と TBS エーテルを有する PMMA を得る。続いて、約 3 倍過剰のリビング PEMA を用いて結合反応を行った。SEC 曲線の面積比から結合反応は定量的に進行したことを確認し、目的物を単離せずに次の反応に用いた。解析結果は、ABC 型スターポリマーを合成してから、 ^1H NMR の 2 成分の比較により分子量、組成を計算している。ブロック間に PA 基を有する PMMA-*b*-PEMA は同様に脱保護反応、エステル化反応を行なって合成した。

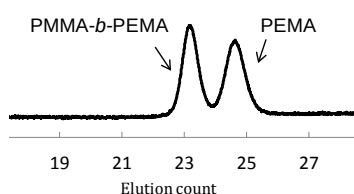


Figure 3-16. SEC profile of polymer mixture obtained by the linking reaction.

PA 基を有する PMMA-*b*-PEMA と二官能性 DPE アニオンを $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させることで、TMS と TBS エーテルの再導入を行った。 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応は定量的に進行するが、反応温度を上げるとカルボニル基への攻撃が副反応として起きるので注意が必要である。得られたポリマーの ^1H NMR では TBS 基に由来するピークが観察されたこと、ビニリデンプロトンのピークが完全に消失したことから、反応が定量的に進行したことを確認した。また反応前後の SEC 曲線からポリマーの分解等が起きていないことも確かめた。従って官能基再生反応が設計通りに進行したことが明らかとなった。SEC 曲線と ^1H NMR スペクトルをそれぞれ Figure 3-17、Figure 3-18 に示す。

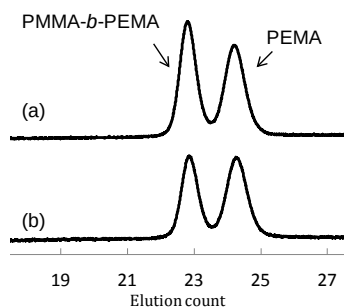


Figure 3-17. SEC profiles of polymer mixtures (a) before and (b) after introduction of dual-functionalized DPE.

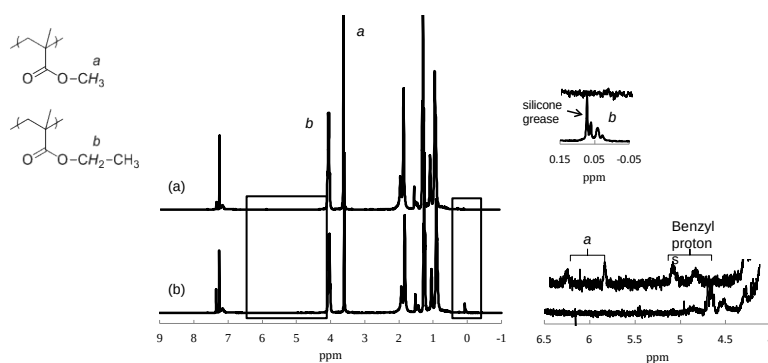


Figure 3-18. ^1H NMR spectra of polymer mixtures (a) before and (b) after introduction of dual-functionalized DPE.

(2) 2回目、3回目の繰り返し反応

上記で得られた PMMA-*b*-PEMA の TMS エーテルを同様の方法で PA 基へと変換した。続いて、約 4 倍過剰のリビング P^hBMA を用いて -25 °C で結合反応を行った。反応混合物の SEC 曲線では目的物、未反応のブロックコポリマー、P^hBMA ホモポリマーが存在し、その結合効率は予想に反して低く 50%であった。PEMA ホモポリマーがブロックポリマーと同質量以上含まれていたために、ポリマー濃度の低下、不純物の増加、粘度の上昇などが原因となって結合反応が定量的に進行しなかったと考えている。分取 SEC によって単離したポリマーは、狭い分子量分布を有し、分子量と組成は設計に近い値を示したことから、目的物を単離できたと考えている。SEC 曲線を Figure 3-19 に示す。

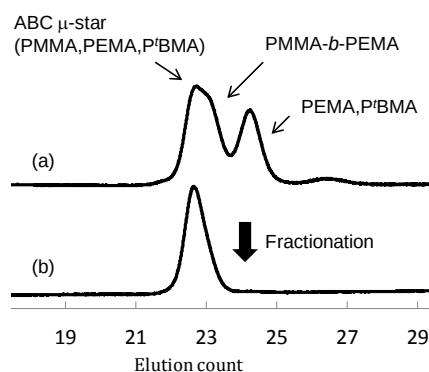


Figure 3-19. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated 3-arm ABC μ -star polymer.

次に TBS 基をフェノール存在下 Bu_4NF によって脱保護し、続いて α -フェニルアクリル酸を用いた光延反応によって PA 基を導入した。得られたポリマーと二官能性 DPE アニオンを -78°C で反応させることで、再び TMS と TBS エーテルの導入を行った。得られたポリマーの ^1H NMR と SEC より反応が定量的に進行したことを確認した。得られたポリマーの TMS 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行い、次に、約 5 倍過剰のリビング PBnMA と PA 基と TBS エーテルを有する 3 本鎖 ABC 型の μ -スターポリマーの結合反応を -40°C で行った。反応混合物の SEC 曲線の面積比から結合反応が定量的に進行したことを確認した。分別沈殿と分取 SEC により得たポリマーは狭い分子量分布を有し、設計通りの分子量と組成を有していたことから、目的の 4 本鎖 ABCD 型スターポリマーの合成に成功したことがわかった。SEC 曲線を Figure 3-20 に示す。上記で述べた反応 1) と 2) を予想通りに繰り返すこと

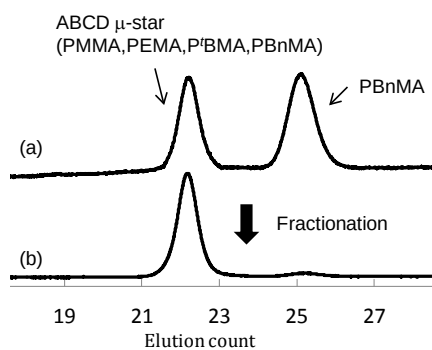


Figure 3-20. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated 4-arm ABCD μ -star polymer.

ができ、全く同じ反応で順次、2、3、4本と導入される腕ポリマーが増えていくことがわかる。

4本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマーの中心に導入された TBS 基の脱保護と PA 基の導入を行った。ここまで続けてきた繰り返し法においては、この段階では二官能性 DPE アニオンによる TMS と TBS エーテルの再導入を行うのが通常である。今回はポリマーの収量が少ないこと、5本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成で十分に繰り返し法の確立を示せると考え、そのまま PA 基にリビングポリマーを反応させ、5本目の導入を行った。分子量が大きくなり、PA 基の濃度が極めて低くなるうえに、周りの立体障害も考慮して、通常は3倍程度用いるリビングポリマーをここでは13倍過剰のリビング PMOEMA を用いて THF 中、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で結合反応を行った。PA 基を有するスターポリマーの収量が少ないことから、リビングポリマーの過剰量が大きくなったが、反応後に簡単に取り除けるためそのまま反応を行った。反応混合物を MeOH/水 (5/1 (v/v)) に再沈殿させると、PMOEMA がほとんど溶解してしまったため、正確な SEC 曲線は得られなかった。分別沈殿により得たポリマーは狭い分子量分布と設計通りの分子量、組成を有していたことから、結合反応は定量的に進行し、目的の5本鎖 ABCDE 型 μ -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。SEC 曲線を Figure 3-21 に、 ^1H NMR スペクトルを Figure 3-22 に、解析結果を Table 3-3 に示す。

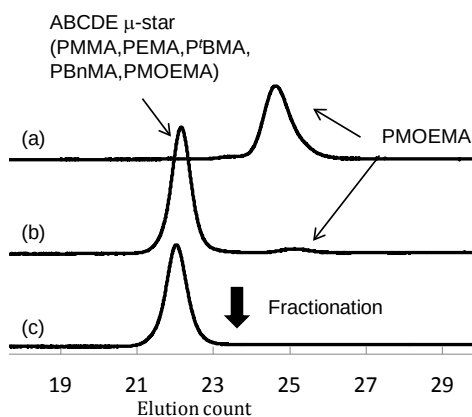


Figure 3-21. SEC profiles of (a) PMOEMA used in linking reaction, (b) polymer mixture obtained by precipitation in methanol/water (5/1 (v/v)), and (c) isolated 5-arm ABCDE μ -star polymer.

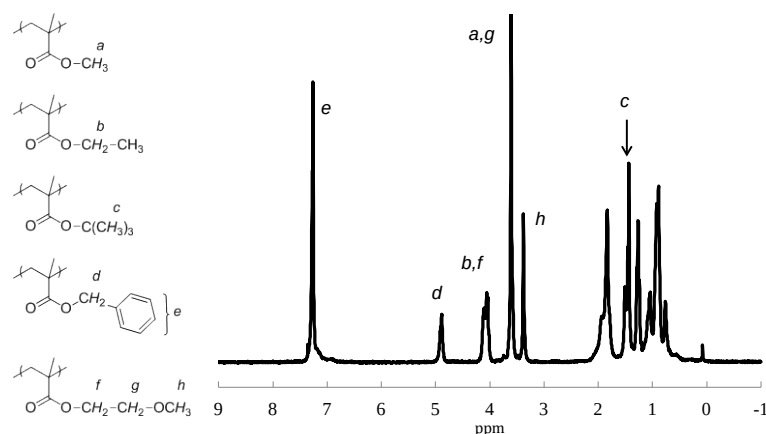


Figure 3-22. ^1H NMR spectrum of 5-arm ABCDE μ -star polymer composed of PMMA, PEMA, P t BMA, PBnMA, and PMOEMA.

Table 3-3. Successive synthesis of μ -star polymers

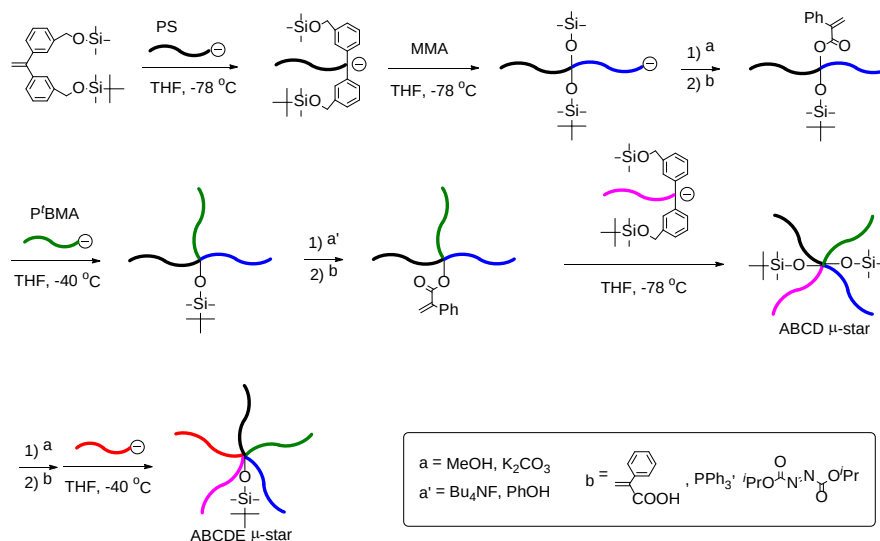
polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	^1H NMR
A	11.8	11.7	13.2	1.03	-	-
AB	23.6	20.3	23.1	1.03	55/45	54/46
ABC	32.2	24.5	33.8	1.03	38/31/31	37/32/31
ABCD	43.4	29.4	43.0	1.03	30/25/22/23	30/26/20/24
ABCDE ^d	52.0	36.2	51.5	1.03	24/21/18/19/18	26/20/16/20/18

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors. ^c A/B/C/D/E polymer segments. ^d A/B/C/D/E = PMMA/PEMA/P t BMA/PBnMA/PMOEMA.

以上の結果より、今回提案した繰り返し法は設計通りに働き、多成分からなる μ -スターポリマーの合成が可能になった。今回は繰り返し法の確立を目的としたことから、官能基や保護基を有するポリマーセグメントの導入は積極的には行わなかった。今回導入したセグメント以外にも、PS や P2VP の導入はもちろん、ABC 型の合成でも導入した官能基を有するポリ（メタクリル酸エステル）類や、PMOE2MA¹⁷等も導入可能である。PMOE2MA は下限臨界共溶温度 (LCST) 型の相転移挙動を示す温度応答性のポリマーセグメントである。このような多様な官能基や機能性を μ -スターポリマーに容易に導入できるようになった。

3-3-5 官能基化ポリスチレンを用いた新規繰り返し法による 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成

ここでは、繰り返し法における鍵段階である TMS と TBS エーテルの再導入を前節とは異なる方法で行う。具体的には、二官能性 DPE をリビング PS に反応させ、鎖末端に TMS と TBS エーテルを導入したリビング PS を用いると、TMS と TBS エーテルの再導入と同時に腕ポリマーも導入できる。したがって、前節の方法よりも少ない反応段数で腕数を増加させる。一方、二官能性 DPE と反応できるのは反応性の高いスチレンや 1,3-ジエン誘導体のリビングポリマーに限られるため、ポリ(2-ビニルピリジン)やポリ(メタクリル酸エステル)セグメントを TMS と TBS エーテルの再導入とともに導入することはできない。合成経路を Scheme 3-10 に示す。



Scheme 3-10. Successive synthesis of μ -star polymers by a new iterative methodology.

はじめに、中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (Scheme 3-10、2 段階目中心) を 3-3-3 で述べた方法と同様に合成した。次に、末端を二官能性 DPE で修飾したリビング PMS と PA 基を有する ABC 型 μ -スターポリマーを結合反応させることで、TMS と

TBS エーテルの再導入と腕ポリマーの導入を同時に行った。リビングポリマーは約 3 倍過剰、THF 中 -78°C で反応させた。 ^1H NMR 解析によってビニリデンプロトンが完全に消失し、TBS 基のシリルメチルプロトンが観察されたこと、反応混合物の SEC 曲線の面積比が理論値と一致したことから、結合反応が定量的に進行したことを確認した。分別沈殿と分取 SEC により得られたポリマーは、分子量分布が $M_w/M_n = 1.03$ と狭く、分子量、組成が設計通りであったことから、官能基の再生と腕ポリマーの導入に成功し、目的の 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーが得られたことが確認された。SEC 曲線を Figure 3-23 に、 ^1H NMR スペクトルを Figure 3-24 に示す。

続いて TMS エーテルを PA 基へと変換し、5 成分目として、リビング PBnMA と THF 中、 -40°C で結合反応を行った。分取 SEC により得たポリマーは $M_w/M_n = 1.04$ と狭い分子量分布を有し、絶対分子量 $M_n = 52.7 \text{ kg/mol}$ は、計算値 $M_n = 51.7 \text{ kg/mol}$ とよく一致した。さらに、 ^1H NMR 解析により求めた組成比は PS/PMMA/P'BMA/PMS/PBnMA = 21/24/16/17/22 となり、理論値 21/23/17/17/22 と非常に良い一致を示したことから、目的の 5 本鎖 ABCDE 型の μ -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。SEC 曲線を Figure 3-25 に、最終生成物の ^1H NMR スペクトルを Figure 3-26 に、解析結果を Table 3-4 に示す。

以上のように、末端を二官能性 DPE で末端修飾したリビング PS 類を用いても、TMS と TBS エーテルの再導入反応が可能であり、新たな繰り返し法による μ -スターポリマーの連続合成に成功した。二官能性 DPE アニオンを用いた官能基再生方法とは異なり、同時に腕ポリマーが導入できるため、少ない反応段数で、 μ -スターポリマーの腕数を増やすことができるのは魅力である。

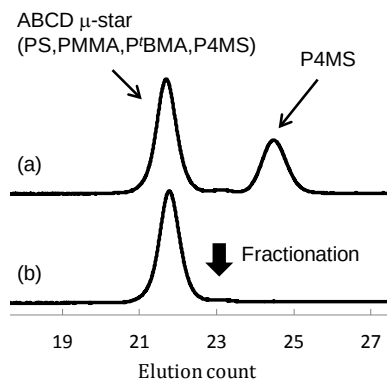


Figure 3-23. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated ABCD μ -star polymer.

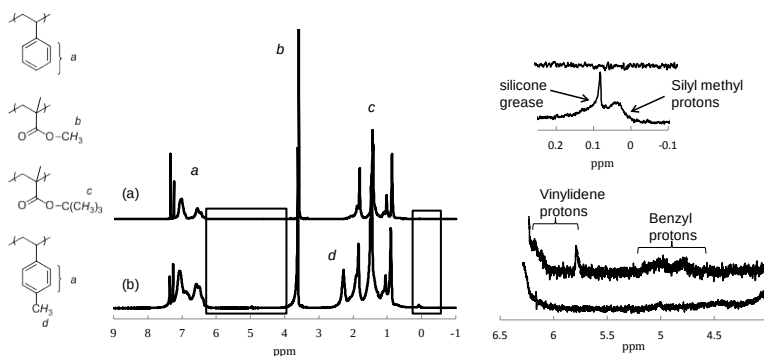


Figure 3-24. ¹H NMR spectra of 3-arm ABC and 4-arm ABCD μ -star polymers (a) before and (b) after linking reaction using living PMS end-capped with difunctional DPE.

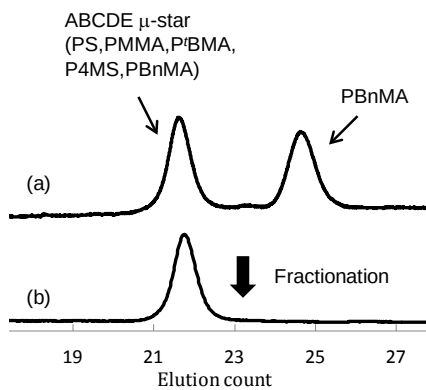


Figure 3-25. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated 5-arm ABCDE μ -star polymer.

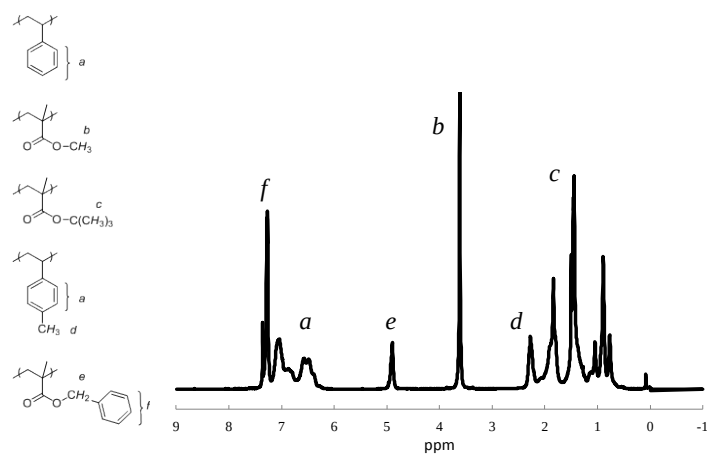


Figure 3-26. ^1H NMR spectrum of 5-arm ABCDE μ -star polymer composed of PS, PMMA, P^tBMA, PMS, and PBnMA.

Table 3-4. Successive synthesis of μ -star polymers

polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	^1H NMR
AB	22.5	23.5	23.6	1.05	48/52	49/51
ABC	30.7	27.9	31.0	1.02	35/38/27	35/36/29
ABCD	39.3	34.0	41.2	1.03	28/30/22/20	26/29/23/22
ABCDE ^d	51.7	37.0	52.7	1.04	21/23/17/17/22	21/24/16/17/22

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors. ^c A/B/C/D/E polymer segments. ^d A/B/C/D/E = PS/PMMA/P^tBMA/PMS/PBnMA

3-4 まとめ

本章では二官能性 DPE を用いた μ -スターポリマーの合成について述べてきた。腕ポリマーとして導入が難しいポリ（メタクリル酸エステル）に焦点を当て、繰り返し反応を提示し、現在まで報告例のないポリ（メタクリル酸エステル）セグメントで構成される 5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成を行った。二官能性 DPE は TMS と TBS エーテルを有し、それぞれ選択的に反応点である PA 基へと変換できる。この選択性を利用して新規繰り返し法を開発した。具体的には 1) TMS エーテルを PA 基に変換し、PA 基とリビングポリマーを反応させることで腕ポリマーを導入する、2) TBS エーテルを PA 基へと変換し、二官能性 DPE アニオンを反応させることで TMS と TBS エーテルの再導入を行う、の 2 つの反応段階を繰り返すことで、多成分の μ -スターポリマーの合成が可能であることを示した。PA 基はスチレン、ビニルピリジン、メタクリル酸エステルのいずれのリビングポリマーとも定量的に反応することから、ここで展開した合成法では、従来法にはない広範囲のポリマーセグメントを導入できる。特にリビングポリ（メタクリル酸エステル）類は、末端エノラートアニオンの求核性の低さから、これまで適切な結合試薬（求電子試薬）がほとんど開発されて来なかった。そのため、ポリ（メタクリル酸エステル）セグメントを任意の順番で多種導入することはできず、それを可能にした本合成法の確立は非常に価値があると考えている。さらに、本合成法で用いた官能基変換反応はほぼ中性で進行するため、様々な官能基の導入が可能である。以上本法の確立により、ポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP が順序によらず多数導入できること、繰り返し法により従来にない 5 本鎖、そしてそれ以上の腕を有する μ -ポリマーの合成が可能であること、さらにポリ（メタクリル酸エステル）の使用と反応条件の工夫により、様々な機能性基の導入ができることを示した。

References

- (1) Higashihara, T.; Hayashi, M.; Hirao, A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 323–375.
- (2) Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Hirao, A. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2545–2566.
- (3) Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, Y.; Kin, J.; Lee, B. In *Adv. Polym. Sci.*; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2000; Vol. 153, pp 67–162.
- (4) Wuts, P. G. M.; Greene, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006; pp16-366.
- (5) Sugiyama, K.; Oie, T.; El-Magd, A. A.; Hirao, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403–1410.
- (6) Swamy, K. C. K.; Kumar, N. N. B.; Balaraman, E.; Kumar, K. V. P. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2551–2651.
- (7) Goseki, R.; Ozama, Y.; Akemine, E.; Ito, S.; Ehara, S.; Hirao, A. *Polymer* **2013**, *54*, 2049–2057.
- (8) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3211–3234.
- (9) Pittman, C. U.; Hirao, A. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1677–1686.
- (10) Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 3213–3224.
- (11) Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1994**, *27*, 35–39.
- (12) Hirao, A.; Hayashi, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6450–6460.
- (13) Varshney, S. K.; Hautekeer, J. P.; Fayt, R.; Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2618–2622.
- (14) Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2479–2484.
- (15) Mavroudis, A.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2006**, *39*, 535–540.
- (16) Wang, X.; He, J.; Yang, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4818–4828.
- (17) Han, S.; Hagiwara, M.; Ishizone, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8312–8319.

第四章

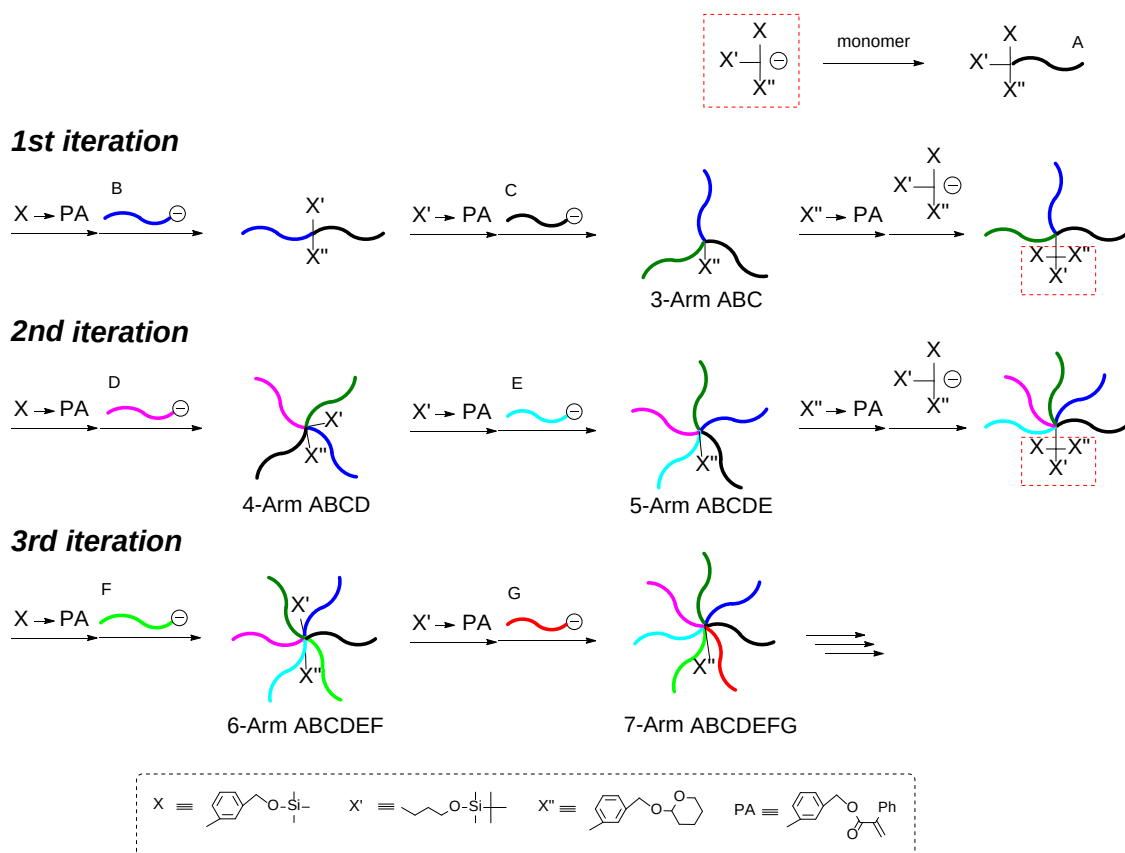
三官能性 1,1-ジフェニルアルキルアニオンを核化合物として用いた
繰り返し法による多成分系非対称スターポリマーの精密合成

4-1 はじめに

前章では二官能性 DPE を用いた繰り返し法による μ -スターポリマーの合成を行った。前章の繰り返し法では、1) TMS エーテルより変換した PA 基とリビングポリマーの結合反応による腕ポリマーの導入、2) TBS エーテルより変換した PA 基と二官能性 DPE アニオンの反応による TMS エーテルと TBS エーテルの再導入、の 2 段階の反応を繰り返すことにより腕ポリマーを順次導入していき、5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成に成功した。この方法では腕ポリマーを 1 本導入する度に、官能基の再導入が必要となり、導入する腕数の 2 倍の反応が必要となる。そのため前章では繰り返し反応 4 段階による 5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成にとどまった。したがって、官能基の再生反応の回数をできるだけ減少させ、より効率的に腕ポリマーの数を増加させることができる合成経路を確立することが望まれる。

そこで本章では、前章の二官能から、三種類の官能基を有する三官能性 DPE アニオンを核化合物として用いることにより、新規繰り返し法の確立を試みた。前章と同様に、用いる 3 種類の官能基は、異なる条件でそれぞれ選択的に反応点である PA 基へ変換される。このような 3 種類の官能基 (X、X'、X'') を用いて Scheme 4-1 に示す繰り返し法を提案する。末端に 3 種類の官能基を有するポリマーを始めに合成し、1) 2 種類の官能基 (X、X') より変換した PA 基を利用して腕ポリマー 2 種を導入する、2) 残りの官能基 (X'') より変換した PA 基を利用して 3 種類の官能基を再導入する、を繰り返すことにより、一度の繰り返

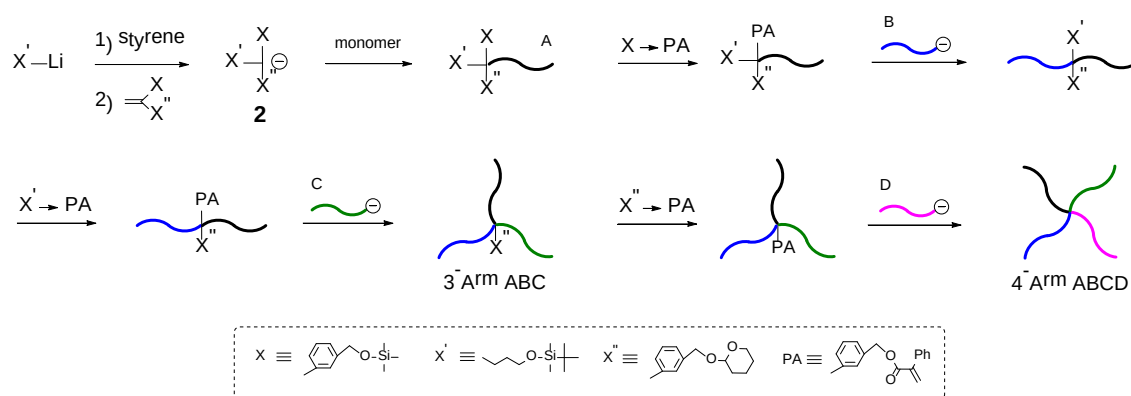
し反応で2本の腕ポリマーが導入できる。これを繰り返すことで、多数の腕を有する μ -スターポリマーが合成できる。前章の繰り返し法では、1度の官能基再導入につき1本の腕ポリマーが導入できたが、この繰り返し反応では、1度の官能基再導入反応につき、2本の腕ポリマーが導入でき、より少ない反応段数で多成分の μ -スターポリマーを合成できる。実際に、前章の方法では繰り返し反応4段階で5本鎖ABCDE型 μ -スターポリマーが合成できるのに対し、もし反応が設計通りに働けば、本章の方法では繰り返し反応2段階で5本鎖ABCDE型 μ -スターポリマーが合成でき、反応段数が減少する。



Scheme 4-1. Successive synthesis of μ -star polymers by a new iterative methodology using trifunctional DPE anion possessing X, X', and X'' which are selectively convertible to PA groups at different reaction stages.

実際に、3 種類の官能基として、ヒドロキシシル基の保護基である、TMS エーテル、TBS エーテル、THP エーテルを選択した。前章で用いた前者 2 つの保護基に加え、3 つ目の官能基として、前者 2 つの官能基変換反応の条件下で安定に存在し、温和な酸性条件で脱保護される THP エーテルを利用する。¹ また、本章でも反応点として PA 基を採用し、前章と同様に、脱保護反応と α -フェニルアクリル酸を用いたエステル化反応による官能基変換反応、リビングポリマーと PA 基の結合反応を用いて μ -スターポリマーの合成を行った。

実際の合成では、3 種類の官能基が異なる反応段階で選択的に PA 基へと変換できることを確認するために、はじめに 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成を行い、次に繰り返し法による 7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマーの合成を行った。4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成方法を Scheme 4-2 に示す。ここでは末端に 3 種類の官能基を有するポリマーをはじめに合成して、開始末端に導入した 3 種類の官能基 X、X'、X'' をそれぞれ異なる段階で選択的に PA 基に変換する。この PA 基を利用してそれぞれ B、C、D セグメントを順次導入することで 4 本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマーを合成する。本章の最後には、より簡便に腕数を増やす方法として、3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーのジアニオンによる二量化反応²を用いて 6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型の μ -スターポリマーの合成を行う。



Scheme 4-2. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymer.

第四章

4-2 実験項

4-2-1 試薬及び溶媒の調製

これまでに記述のあるものは省略し、特に記述のない試薬は市販 1 級品をそのまま使用した。

- *tert*-ブチルベンゼン (^tBuBz)

市販品 150 mL を濃硫酸 10 mL、水 10 mL、10%水酸化ナトリウム水溶液 10 mL、水 10 mL の順で洗浄後、無水硫酸マグネシウムを加えて一晩乾燥させ、次いで CaH_2 存在下で数時間攪拌後、減圧蒸留した。次に高真空下で 2~5 mol% の Bu_2Mg 存在下からスチレンとともに蒸留精製した。

- *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)

市販品を CaH_2 存在下から減圧蒸留し、次いで高真空下で 2~3 mol% の Bu_2Mg (ヘプタン溶液) 存在下から蒸留し、ヘプタンにより希釈したものを使用した。

- メタクリル酸シクロヘキシル (CHMA)

- メタクリル酸アリル (AMA)

市販品を 5%水酸化ナトリウム水溶液で 2 回、水で 1 回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。硫酸マグネシウムを濾別後、 CaH_2 でさらに一晩乾燥し減圧蒸留した。次いで、高真空下で CaH_2 存在下から蒸留し、さらに 3 ~ 5 mol% の $\text{Al}(\text{Oct})_3$ (ヘプタン溶液) を加え淡黄色を呈することを確認してから蒸留した後、THF で約 1.0 M に希釈して用いた。

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

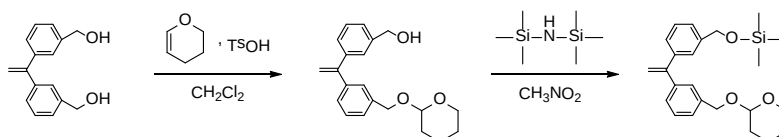
FMC Corporation Lithium Division から 14.6 wt%のシクロヘキサン溶液を購入し、ヘプタン

で約 0.04-8 M に希釈して用いた。正確な濃度は TBSOPLi に TMEDA (ヘプタン溶液) を 0 °C で添加し会合を解いた開始剤を用いて、物質量を正確に把握しているスチレン (tBuBz 溶液) を重合して分子量分布の狭い ($M_w/M_n < 1.05$) ポリスチレンを合成した後、SEC 測定において標準 PS を用いて算出した数平均分子量から、逆算して決定した。

・リチウムナフタレン (LiNaph)

窒素雰囲気下、室温で金属リチウム (0.77 g, 111 mmol) とナフタレン (17.0 g, 133 mmol) を THF 140 mL 中で 48 時間反応させて合成した。溶液をそのまま高真空下でアンプルに封じて反応に使用した。

・1-((3-(2-テトラヒドロ-2H-ピラニロキシ)メチル)フェニル)-1-(3-トリメチルシリロキシメチルフェニル)エチレン (DPE-TMS, THP)



窒素雰囲気下で、1,1-ビス(ヒドロキシメチルフェニル)エチレン³ (2.35 g, 9.79 mmol)、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (0.493 g, 5.87 mmol) を乾燥塩化メチレンに溶解させ、p-トルエンスルホン酸一水和物 (0.186 g, 0.979 mmol) を加えて、室温で 12 時間撹拌した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (10 mL) で反応を停止し、ジエチルエーテルで抽出、水で洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。濾液を減圧留去した後、1 vol% のトリエチルアミンで処理したシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル = 2/1 (v/v)) により 1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)-1-((3-(2-テトラヒドロ-2H-ピラニロキシ)メチル)フェニル)エチレン (0.704 g, 2.17 mmol) を収率 22% で得た。

窒素雰囲気下、1-(3-ヒドロキシメチルフェニル)-1-((3-(2-テトラヒドロ-2H-ピラニロキシ)メチル)フェニル)エチレン (0.697 g, 2.15 mmol) とヘキサメチルジシラザン (0.807 g, 5.01

第四章

mmol) をニトロメタン (10 mL) に溶解させ、室温で 20 分間攪拌した。⁴ 目的物以外の試薬を減圧留去し、1-((3-(2-テトラヒドロ-2*H*-ピラニロキシ)メチル)フェニル)-1-(3-トリメチルシリロキシメチルフェニル)エチレン (0.832 g, 2.10 mmol) を収率 98% で得た。さらに高真空下で 1 時間乾燥させ、THF で約 0.05 M になるように希釈して反応に用いた。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.38-7.16 (m, 8H, Ar), 5.46 (s, 2H, =CH₂), 4.80-4.68 (m, 4H, Ar-CH₂-), 4.46, 4.50 (m, 1H, -O-CH-O-), 3.95-3.87, 3.57-3.50 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 1.95-1.48 (m, 6H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 0.14 (s, 9H, -Si-(CH₃)₃).

4-2-2 アセタール基の選択と脱保護条件の検討

・末端に OH 基を有するポリスチレンの合成

TBSOPLi (ヘプタン溶液) に 0 °C で 3 当量の TMEDA (ヘプタン溶液) を加え、反応溶液が淡黄色へ変化したことを確認してから、スチレン (^tBuBz 溶液) を 0 °C で攪拌しながら加え、0 °C で 30 分間重合させた後、MeOH で反応を停止した。得られた末端に TBSO 基を有する PS を THF に溶解させ、濃塩酸 1 mL を加えて一晩攪拌し、MeOH への再沈殿、凍結乾燥により、末端に OH 基を有する PS (PS-OH) を合成した。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.25-6.18 (m, Ar), 3.23 (s, 2H, HOCH₂-), 2.52-0.79 (broad, backbone).

・末端にテトラヒドロピラニルエーテルを有するポリスチレン (PS-OTHP) の合成

乾燥塩化メチレンに溶解させた PS-OH に対し、30 当量の 3,4-ジヒドロ-2*H*-ピラン、3 当量の *p*-トルエンスルホン酸一水和物を加えて、室温で終夜攪拌した。MeOH への再沈殿、凍結乾燥で精製した。¹H NMR によりアセタールの導入を確認した。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 4.47 (s, 1H, O-CH-O), 3.83-3.20 (broad, O-CH₂-CH₂), 2.49-0.69 (broad, backbone)..

- ・末端にメトキシメチルエーテルを有するポリスチレン (PS-OMOM) の合成

乾燥 THF に溶解させた PS-OH に対し、30 当量のクロロメチルメチルエーテル、10 当量の NaH を加えて室温で終夜撹拌した。MeOH への再沈殿、凍結乾燥で精製した。¹H NMR によりアセタールの導入を確認した。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.26-6.26 (m, Ar), 4.56 (s, 2H, O-CH₂-O), 3.53-3.29 (broad, O-CH₂-CH₂ and OCH₃), 2.47-0.75 (broad, backbone).

- ・アセタール基の脱保護

PS-OTHP または PS-OMOM を THF 10 mL に溶解させ、濃塩酸 0.06 mL または 0.20 mL を加え、室温で所定の時間撹拌した。反応の進行は ¹H NMR によって追跡した。

4-2-3 ポリ (メタクリル酸エステル) からなる 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成

- ・末端に OH 基、TBSO 基、THPO 基を有する PCHMA の合成

0 °C で TBSOLi (0.168 mmol) に TMEDA (0.486 mmol) を加え 5 分間静置した。St^tBuBz (0.730 mmol) を 0 °C で激しく撹拌しながら加え、さらに 15 分静置した。LiCl/THF (0.556 mmol) を 0 °C で加えた後、素早く -78 °C に冷却し、DPE-THP,TMS (0.237 mmol) を加えて 15 分静置した。最後に -78 °C で CHMA (7.93 mmol) を激しく撹拌しながら加え、2.5 時間静置した後、MeOH を加えて反応を停止した。反応溶液に MeOH と少量の K₂CO₃を加えて室温で 30 分撹拌し、大量の MeOH へ注ぐことでポリマーを沈殿させた。ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 1.43 g、収率 95%。M_n RALLS = 11.2 kg/mol, M_w/M_n (SEC) = 1.05. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 4.66 (s, -O-CH-), 4.42 (s, Ar-CH₂-), 3.86, 3.45 (s, -CH₂- in THP), 2.33-0.65 (broad, backbone and -C(CH₃)₃), -0.02 (s, Si-(CH₃)₂).

- ・末端に PA 基、TBSO 基、THPO 基を有する PCHMA の合成

窒素雰囲気下 THF 中、前述のポリマーに対して約 50 当量の α -フェニルアクリル酸、DIAD、

第四章

PPh₃を用いた光延反応によって PA 基を導入した。THF から MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥により精製した。収量 1.37 g、収率 96%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 6.31 and 5.87 (s, C=CH₂), 5.10 (s, Ar-CH₂-OCO), 4.66 (s, -O-CH-), 4.42 (s, Ar-CH₂-), 3.86, 3.45 (s, -CH₂- in THP), 2.33-0.65 (broad, backbone and -C(CH₃)₃), -0.02 (s, Si-(CH₃)₂).

・鎖中に TBSO 基と THPO 基を有する PCHMA-*b*-PMMA の合成

^sBuLi (0.233 mmol) に -78 °C で DPE (0.335 mmol) を加え、10 分静置した。-78 °C で LiCl (0.820 mmol) を加えてから、MMA (24.4 mmol) を激しく攪拌しながら加え、30 分間静置した。-78 °C で前述のポリマー (0.071 mmol) を加え、-40 °C で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、ヘキサンに再沈殿してポリマーを回収した。ポリマー中に含まれる過剰に用いた PMMA はベンゼン/MeOH (1/5 (v/v)) を用いた分別沈殿によって取り除いた。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 1.48 g、収率 93%。M_n RALLS = 22.2 kg/mol, M_w/M_n = 1.05 (SEC), ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 4.66 (s, -O-CH-), 4.39 (s, Ar-CH₂-), 3.60 (s, -O-CH₃), 2.33-0.65 (broad, backbone and -C(CH₃)₃), -0.02 (s, Si-(CH₃)₂).

・鎖中に OH 基と THPO 基を有する PCHMA-*b*-PMMA の合成

前述のポリマーを窒素雰囲気下 THF に溶解させ、約 50 当量の Bu₄NF とフェノールを加えて室温で一晩攪拌した。THF から MeOH への再沈殿と凍結乾燥で目的物を得た。収量 1.42 g、収率 96%。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 4.66 (s, -O-CH-), 4.39 (s, Ar-CH₂-), 3.60 (s, -O-CH₃), 2.33-0.65 (broad, backbone).

・鎖中に PA 基と THPO 基を有する PCHMA-*b*-PMMA の合成

約 50 当量の試薬を用いた光延反応を行った。MeOH への再沈殿と凍結乾燥により目的物を得た。収量 1.40 g、収率 99%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 6.19 and 5.80 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 4.39 (s, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 3.60 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.33-0.65 (broad, backbone).

・ 中心に THPO 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PMMA, PBnMA) の合成

$^s\text{BuLi}$ (0.116 mmol) に $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で DPE (0.147 mmol) を加え、10 分静置した。 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で LiCl (0.387 mmol) を加えてから、BnMA (7.55 mmol) を激しく攪拌しながら加え、1 時間静置した。 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で前述のポリマー (0.0315 mmol) を加え、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、MeOH に再沈殿してポリマーを回収した。結合反応は定量的に進行しておらず、分取 SEC によって目的物を得た。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 1.02 g、収率 48%。 M_n RALLS = 34.8 kg/mol, M_w/M_n = 1.03 (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 4.89 (s, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 3.60 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.33-0.53 (broad, backbone).

・ 中心に OH 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PMMA, PBnMA) の合成

前述のポリマー (1.02 g) を THF (10 mL) に溶解させ、濃塩酸 0.20 mL を加えて室温で一晩攪拌した。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.90 g、収率 88%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 4.89 (s, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 3.60 (s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.33-0.53 (broad, backbone).

・ 中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PMMA, PBnMA) の合成

第四章

約 50 当量の試薬を用いた光延反応を行った。MeOH への再沈殿と凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.80 g、収率 89%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 6.31 and 5.87 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.89 (s, Ar- CH_2 -), 4.66 (s, -O- CH -), 3.60 (s, -O- CH_3), 2.33-0.53 (broad, backbone).

・ 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PMMA, PBnMA, P(DIMA-acetal)) の合成

$^s\text{BuLi}$ (0.0739 mmol) に -78 °C で DPE (0.137 mmol) を加え、10 分静置した。-78 °C で LiCl (0.283 mmol) を加えてから、DIMA-acetal (3.03 mmol) を激しく攪拌しながら加え、1 時間静置した。-78 °C で前述のポリマー (0.00431 mmol) を加え、-40 °C で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、MeOH/水 (4/1 (v/v)) に再沈殿してポリマーを回収した。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.16 g、収率 86%。 $M_{n\text{ RALLS}} = 43.2$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.21 (m, Ar), 4.89 (s, Ar- CH_2 -), 4.66 (s, -O- CH -), 4.39-3.67 (m, - CH_2 - CH - CH_2 -), 3.60 (s, -O- CH_3), 2.33-0.53 (broad, backbone).

4-2-4 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーの合成

前述の ABCD 型の合成と同様に行った。異なるのはポリマーセグメントの種類のみである。

・ 末端に PA 基、TBSO 基、THPO 基を有する PAMA の合成

0 °C で TBSOPLi (0.0816 mmol) に TMEDA (0.317 mmol) を加え 5 分間静置した。 St^tBuBz (0.406 mmol) を 0 °C で激しく攪拌しながら加え、さらに 15 分静置した。LiCl/THF (0.381 mmol) を 0 °C で加えた後、素早く -78 °C に冷却し、DPE-THP,TMS (0.286 mmol) を加えて 15 分静置した。最後に -78 °C で AMA (14.5 mmol) を激しく攪拌しながら加え、7.5 時間静置した後、MeOH を加えて反応を停止した。反応溶液に MeOH と少量の K_2CO_3 を加えて室温で 30 分攪拌し、大量の MeOH へ注ぐことでポリマーを沈殿させた。ベンゼンからの凍結

乾燥で目的物を得た。収量 1.78 g、収率 95%。

PA 基の導入を光延反応によって行った。収量 1.51 g、収率 85%。 $M_{n \text{ RALLS}} = 30.6 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.02$ (SEC). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.21$ (m, Ar), $6.00\text{-}5.82$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.40\text{-}5.20$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.48 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), $2.33\text{-}0.65$ (broad, backbone and $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0.02 (s, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

・鎖中に PA 基と THPO 基を有する PAMA-*b*-PS の合成

$^s\text{BuLi}$ (0.0819 mmol) に -78°C で St (15.5 mmol) を加え、1 時間静置した。続いて -78°C で DPE (0.283 mmol) を加え、20 分静置した。過剰なリビング PS を分けとり、0.0369 mmol のリビング PS に対して、 -78°C で前述のポリマー (0.0167 mmol) を加え、 -78°C で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、MeOH に再沈殿してポリマーを回収した。過剰に用いた PS はベンゼン/シクロヘキサン/ヘキサン (2/8/5 (v/v/v)) を用いた分別沈殿によって取り除いた。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.65 g、収率 77%。

TBS 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.54 g、収率 83%。 $M_{n \text{ RALLS}} = 50.3 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.21$ (m, Ar), $6.00\text{-}5.82$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.40\text{-}5.20$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.48 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), $2.33\text{-}0.58$ (broad, backbone).

・中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PAMA, PS, PMOEMA) の合成

$^s\text{BuLi}$ (0.0888 mmol) に -78°C で DPE (0.314 mmol) を加え、10 分静置した。 -78°C で LiCl (0.458 mmol) を加えてから、MOEMA (10.5 mmol) を激しく攪拌しながら加え、2 時間静置した。 -78°C で前述のポリマー (0.00994 mmol) を加え、 -40°C で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、ヘキサンに再沈殿してポリマーを回収した。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.59 g、収率 88%。

THP 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.49 g、収率 83%。 $M_{n \text{ RALLS}} = 67.3$

第四章

kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{--}6.21$ (m, Ar), $6.00\text{--}5.82$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.40\text{--}5.20$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.48 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.10 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.59 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$), 3.38 (s, $-\text{OCH}_3$), $2.33\text{--}0.58$ (broad, backbone).

・ 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマー (PAMA, PS, PMOEMA, P2VP) の合成

$^s\text{BuLi}$ (0.0862 mmol) に -78°C で DPE (0.156 mmol) を加え、10 分静置した。 -78°C で 2VP (11.0 mmol) を激しく攪拌しながら加え、30 分静置した。 -78°C で前述のポリマー (0.00728 mmol) を加え、 -78°C で一晩静置した。 MeOH で反応を停止し、ヘキサンに再沈殿してポリマーを回収した。 MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。 収量 0.46 g、収率 78%。 $M_{n\text{RALLS}} = 80.0$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.04$ (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.45\text{--}8.05$ (m, $-\text{N}=\text{CH}-$), $7.24\text{--}6.14$ (m, Ar), $6.00\text{--}5.82$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), $5.40\text{--}5.20$ (m, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.48 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.10 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.59 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$), 3.38 (s, $-\text{OCH}_3$), $2.46\text{--}0.58$ (broad, backbone).

4-2-5 新規繰り返し法による 7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマーの合成

・ 末端に PA 基、TBSO 基、THPO 基を有する PCHMA の合成

4-2-3 で合成したものを用いた。

・ 中心に PA 基、THPO 基を有する PCHMA-*b*-PS の合成

DPE で末端修飾したリビング PS (0.0783 mmol) に対して、 -78°C で前述のポリマー (0.0510 mmol) を加え、 -78°C で一晩静置した。 MeOH で反応を停止し、MeOH に再沈殿してポリマーを回収した。過剰に用いた PS は分取 SEC によって取り除いた。 MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。 収量 0.93 g、収率 85%。

TBS 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。 収量 0.86 g、収率 92%。 $M_{n\text{RALLS}} = 22.6$

kg/mol, $M_w/M_n = 1.04$ (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.18$ (m, Ar), 6.21 and 5.80 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 2.33-0.49 (broad, backbone).

・中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PS, PMOS) の合成

DPE で末端修飾したリビング PMOS (0.0819 mmol) に対して、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で前述のポリマー (0.0371 mmol) を加え、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、MeOH に再沈殿してポリマーを回収した。過剰に用いた PMOS は分別沈殿と分取 SEC によって取り除いた。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.74 g、収率 56%。

THP 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.64 g、収率 87%。 $M_n \text{ RALLS} = 34.9$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.18$ (m, Ar), 6.31 and 5.87 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 3.74 (s, $-\text{OCH}_3$), 2.33-0.49 (broad, backbone).

・中心に OH 基、TBSO 基、THPO 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PS, PMOS) の合成

3 官能性 DPE アニオン (0.0338 mmol) を 4-2-3、4-2-4 と同様に合成し、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で前述のポリマー (0.0182 mmol) と一晩反応させた。MeOH で反応を停止し、MeOH に再沈殿してポリマーを回収した。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.60 g、収率 94%。

TMS 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.55 g、収率 92%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.18$ (m, Ar), 6.31 and 5.87 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 3.74 (s, $-\text{OCH}_3$), 2.33-0.49 (broad, backbone and $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -0.02 (s, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

・中心に PA 基、THPO 基を有する 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PS, PMOS, PMS) の合成

DPE で末端修飾したリビング PMS (0.0449 mmol) に対して、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で前述のポリマー

第四章

(0.0157 mmol) を加え、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、MeOH に再沈殿してポリマーを回収した。過剰に用いた PMOS は分別沈殿と分取 SEC によって取り除いた。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.60 g、収率 83%。

TBS 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.52 g、収率 86%。 M_n RALLS = 47.1 kg/mol, M_w/M_n = 1.03 (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.18 (m, Ar), 6.21 and 5.80 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 3.74 (s, $-\text{OCH}_3$), 2.33-0.49 (broad, backbone), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$).

・中心に PA 基を有する 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PS, PMOS, PMS, PMMA) の合成

リビング PMMA (0.103 mmol) に対して、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で前述のポリマー (0.0110 mmol) を加え、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、ヘキサンに再沈殿してポリマーを回収した。過剰に用いた PMMA はベンゼン/MeOH (5/1 (v/v)) を用いた分別沈殿によって取り除いた。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.51 g、収率 82%。

THP 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.43 g、収率 85%。 M_n RALLS = 53.5 kg/mol, M_w/M_n = 1.04 (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.18 (m, Ar), 5.87 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 3.74 (s, Ar- OCH_3), 3.60 (s, COOCH_3), 2.33-0.49 (broad, backbone), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$).

・中心に PA 基、TBSO 基、THPO 基を有する 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PS, PMOS, PMS, PMMA) の合成

3 官能性 DPE アニオン (0.0319 mmol) を前述したように合成し、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で前述のポリマー (0.00807 mmol) と一晩反応させた。MeOH で反応を停止し、MeOH に再沈殿してポリマーを回収した。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.36 g、

収率 85%。

TMS 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.32 g、収率 88%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.18 (m, Ar), 5.84 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 3.74 (s, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$), 3.60 (s, COOCH_3), 2.33-0.49 (broad, backbone and $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), -0.02 (s, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

・中心に PA 基、THPO 基を有する 6 本鎖 ABCDEF 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PS, PMOS, PMS, PMMA, PEMA) の合成

リビング PEMA (0.107 mmol) に対して、 -78°C で前述のポリマー (0.00604 mmol) を加え、 -40°C で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、ヘキサンに再沈殿してポリマーを回収した。過剰に用いた PEMA は MeOH への再沈殿によって取り除いた。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.31 g、収率 84%。

TBS 基の脱保護と PA 基の導入を同様に行った。収量 0.24 g、収率 77%。 $M_{\text{n RALLS}} = 64.9$ kg/mol, $M_{\text{w}}/M_{\text{n}} = 1.05$ (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.18 (m, Ar), 5.80 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 4.14-3.98 (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 3.74 (s, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$), 3.60 (s, COOCH_3), 2.33-0.49 (broad, backbone), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$).

・中心に THPO 基を有する 7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマー (PCHMA, PS, PMOS, PMS, PMMA, PEMA, PMOEMA) の合成

リビング PMOEMA (0.114 mmol) に対して、 -78°C で前述のポリマー (0.00376 mmol) を加え、 -40°C で一晩静置した。MeOH で反応を停止し、ヘキサンに再沈殿してポリマーを回収した。過剰に用いた PMOEMA は MeOH への再沈殿によって取り除いた。MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で目的物を得た。収量 0.15 g、収率 62%。 $M_{\text{n RALLS}} = 74.2$ kg/mol, $M_{\text{w}}/M_{\text{n}} = 1.04$ (SEC). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.18 (m, Ar), 5.80 (s, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.66 (s, $-\text{O}-\text{CH}-$), 4.18-3.98 (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$) 3.74 (s, $\text{Ar}-\text{OCH}_3$),

3.60 (s, COOCH_3 , $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$), 3.38 (s, $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$), 2.33-0.49 (broad, backbone), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$).

4-2-6 二量化反応を用いた 6 本鎖 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型 μ -スターポリマーの合成

・ 中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PMMA, P α MS, PMOEMA) の合成

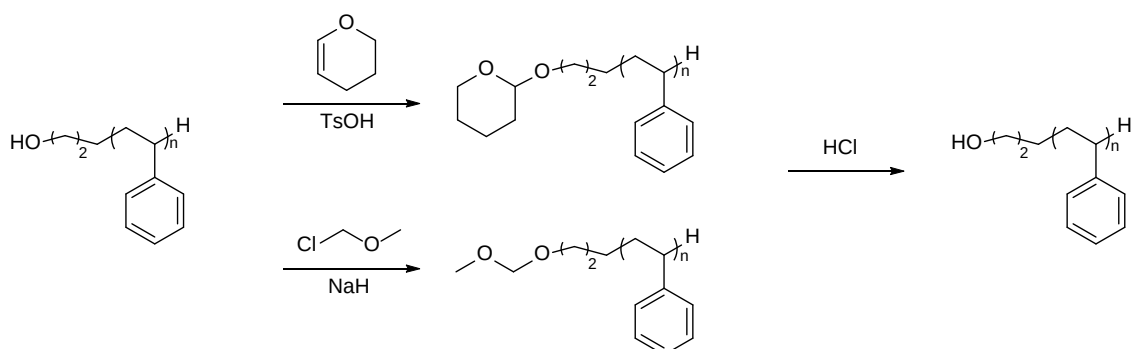
4-2-3 と同様に合成した。 $M_{n\text{ RALLS}} = 28.7 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$ (SEC). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) (300 MHz): $\delta = 7.49\text{-}6.35$ (m, Ar), 6.31 and 5.87 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 4.10 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.59 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, COOCH_3), 3.38 (s, $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$), 2.46-0.06 (broad, backbone).

・ 二量化反応を用いた 6 本鎖 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型 μ -スターポリマーの合成

-78 °C で LiNaph (0.0754 mmol) に DPE (0.138 mmol) を加え、30 分静置し、全量を側管に移動させた。 -78 °C で前述のポリマー (0.0160 mmol) に対して少量のジアニオンを加えた。しばらく静置し、ジアニオンの濃赤色が消色したら再びジアニオンを少量加えた。この操作を繰り返し、最終的にジアニオンの濃赤色が、ジアニオンを加えてから 12 時間経過しても消えなくなったところで MeOH で反応を停止した (合計 48 時間程度)。MeOH に再沈殿してポリマーを回収し、目的物を分取 SEC によって得た。収量 0.23 g, 収率 50%. $M_{n\text{ RALLS}} = 58.0 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$ (SEC). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.49\text{-}6.35$ (m, Ar), 4.10 (s, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.59 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, COOCH_3), 3.38 (s, $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$), 2.46-0.65 (broad, backbone), 0.65-0.02 (m, $\alpha\text{-CH}_3\text{-C-C}_6\text{H}_5$).

4-3 結果と考察

4-3-1 アセタール基の選択と脱保護条件の検討

Scheme 4-3. Preparation of α -acetal-functionalized PSs and cleavage of the acetal groups.

本章で導入する 3 種類目の官能基であるアセタール基について脱保護条件を検討した。通常アセタールは酸によって脱保護されるが、酸を用いると、ポリ（1,3-ジエン）類の二重結合への付加反応、P2VP の 4 級化、あるいは、P^tBMA のエステルの開裂などの副反応を起こす可能性がある。そのため、可能な限り温和な酸性条件で脱保護できるアセタールを探索した。その候補として、THP エーテルと MOM エーテルに着目した。

まず、PS の開始末端ヒドロキシル基をそれぞれのアセタールで保護し、対応するアセタールを有する PS を合成した。このポリマーを THF 10 mL に溶解させ、濃塩酸の量を変化させて脱保護条件を検討した。脱保護の進行は ¹H NMR において 4.5 ppm 付近に観測されるアセタールのプロトン（O-CH-O or O-CH₂-O）を基準とした（Figure 4-1 (a) (b)）。濃塩酸を 0.06 mL（0.072 mol/L）加えて室温で 12 時間攪拌した場合、どちらのアセタール基も脱保護されなかった。そこで濃塩酸を 0.20 mL（0.24 mol/L）加えて室温で 12 時間攪拌すると、THP 基は定量的に脱保護されるのに対して（Figure 4-1 (c)）、MOM 基は全く脱保護されていなかっ

た。この結果より、3 種類目の官能基として THP エーテルを選択し、以下の実験では脱保護条件として「THF 10 mL あたり濃塩酸 0.20 mL (0.24 mol/L)、室温で 12 時間以上撹拌」とした。この条件で PI と P^tBMA が安定であることを確認するため、それぞれのポリマーを塩酸/THF 溶液 (0.24 mol/L) に溶解させ、室温で 12 時間撹拌した。¹H NMR により、PI の二重結合と P^tBMA の *tert*-ブチル基のプロトンは反応前と同じ強度で観測され、この条件では、HCl の二重結合への付加や *tert*-ブチルエステルの開裂が起こらないことがわかった。また、THP 基の安定性を確認するため、THP エーテルを有する PS を THF に溶解させ、Bu₄NF とフェノール (50 当量ずつ) を加えて室温で終夜撹拌した。その結果、¹H NMR より、この条件では THP 基が安定に存在していることを確認した。

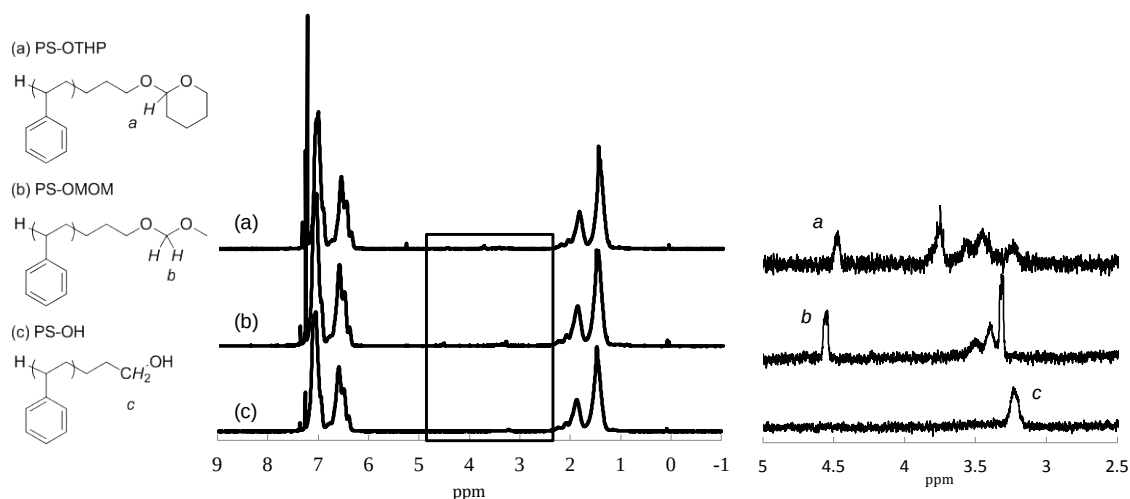
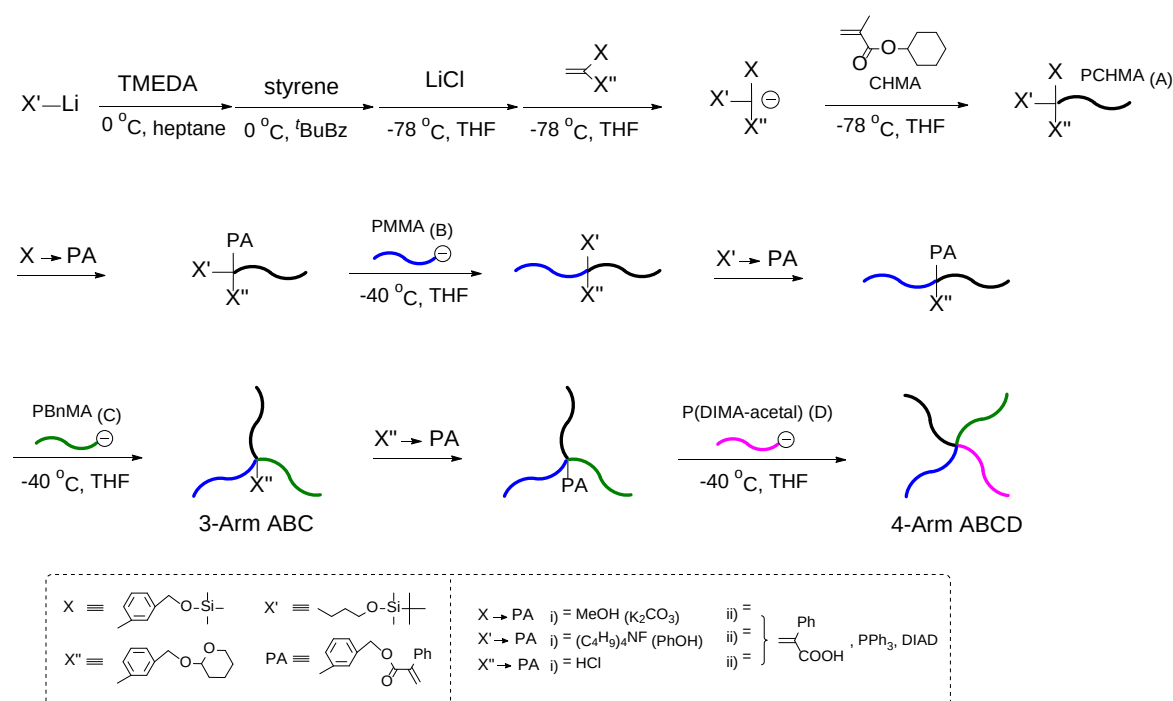


Figure 4-1. ¹H NMR spectra of (a) PS-OTHP, (b) PS-OMOM, and (c) PS-OH.

4-3-2 ポリ (メタクリル酸エステル) で構成される 4 本鎖 ABCD 型μ-スターポリマーの合成

実際に 3 種類の官能基が異なる反応段階で選択的に PA 基へと変換できることを示すため、まず 4 本鎖 ABCD 型のμ-スターポリマーの合成を行った。前章に続き、これまで導入が困

難であったポリ（メタクリル酸エステル）を導入できることを示すため、ここではすべてのセグメントをポリ（メタクリル酸エステル）類とした。合成経路を Scheme 4-4 に示す。まず、TBS エーテルを有するアルキルリチウムと TMS エーテルと THP エーテルが置換された DPE 誘導体より三官能性 DPE アニオンを得た後、モノマーを重合して開始末端に 3 種類の官能基を有するポリマーを得る。次に、TMS エーテル、TBS エーテル、THP エーテルを異なる段階で順番に PA 基へ変換する。各段階において、B、C、D セグメントに対応するリビングポリマーと PA 基を反応させると、4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーを合成できる。



まず 3 官能性 DPE アニオンを合成した。ヘプタン中、TBSOLi に TMEDA を加えて会合を解いた後、⁵ 開始剤に対して 3-5 当量のスチレンを ^tBuBz 中で重合し、さらに -78 °C に冷却し、THF を加えた。次に、TMS エーテルと THP エーテルを有する二官能性 DPE 誘導体を反応させて、三官能性 DPE アニオンを合成し、CHMA を重合することで、末端に 3 種類の官能基を有する PCHMA を合成した。一方、TBSOLi と DPE 誘導体を TMEDA 存在下で

直接反応させ、MMAを重合した場合には、得られたポリマーの分子量は設計分子量の約3倍となった。これは、TMEDAにより活性化されたアルキルリチウムの大部分がTMSエーテルを攻撃し、失活したためだと考えられる。次に、前章と同様に、反応溶液にMeOHと少量の K_2CO_3 を加えて室温で30分攪拌することでTMS基を脱保護した。再生したヒドロキシル基に、 α -フェニルアクリル酸を用いた光延反応によってPA基を導入した。 1H NMRにより、得られたポリマーにはPA基とTBS基が定量的に導入されていることを確認した。THP基に由来するシグナルは、シクロヘキシル基のメチンプロトンと重なったため確認できなかったが、モデル実験より、この条件ではTHPエーテルは安定である。以上よりPA基、TBSエーテル、THPエーテルを有するPCHMAが得られたことが確認された。SEC曲線と 1H NMRスペクトルをFigure 4-2とFigure 4-3に示す。

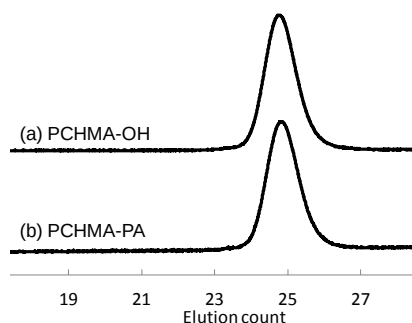


Figure 4-2. SEC profiles of PCHMAs (a) before and (b) after esterification reaction.

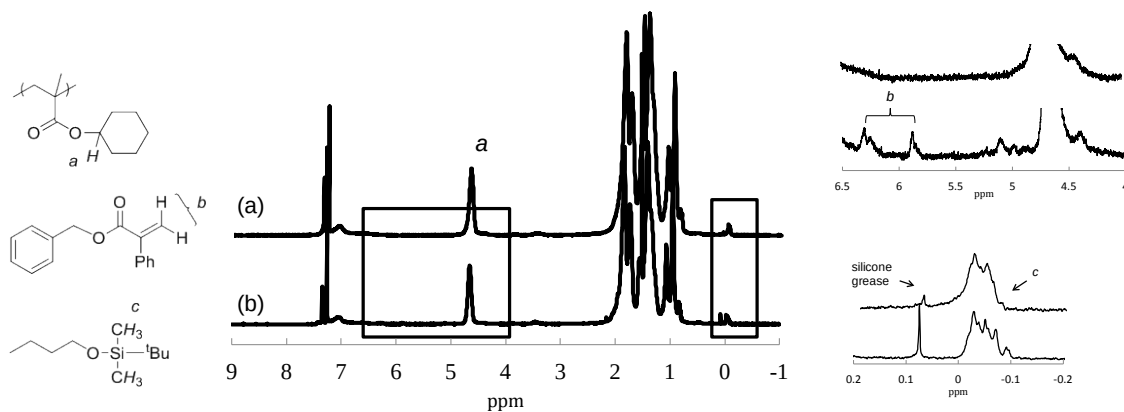


Figure 4-3. 1H NMR spectra of PCHMAs (a) before and (b) after esterification reaction.

続いて、PA 基に対して約 3 当量のリビング PMMA を用いて THF 中 -40 °C で結合反応を行った。反応混合物の SEC の面積比からほぼ定量的に結合反応が進行したことがわかった。分別沈殿により得られたポリマーは設計通りの分子量と組成、狭い分子量分布を有していたことから、目的の TBS エーテルと THP エーテルを有する PCHMA-*b*-PMMA が得られた。SEC 曲線を Figure 4-4 に示す。

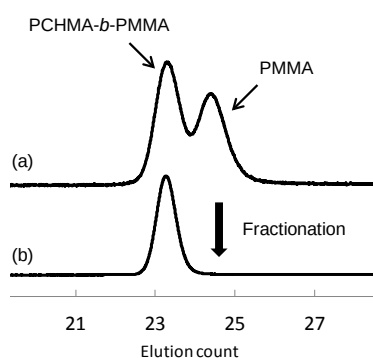


Figure 4-4. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated block copolymer.

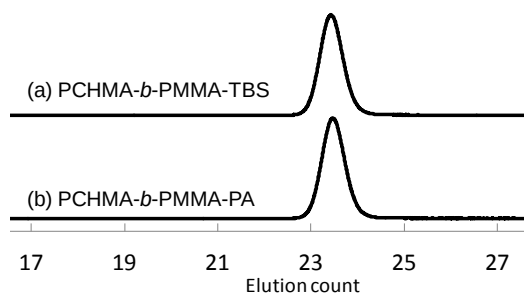


Figure 4-5. SEC profiles of (PCHMA-*b*-PMMA)s (a) before and (b) after reactions.

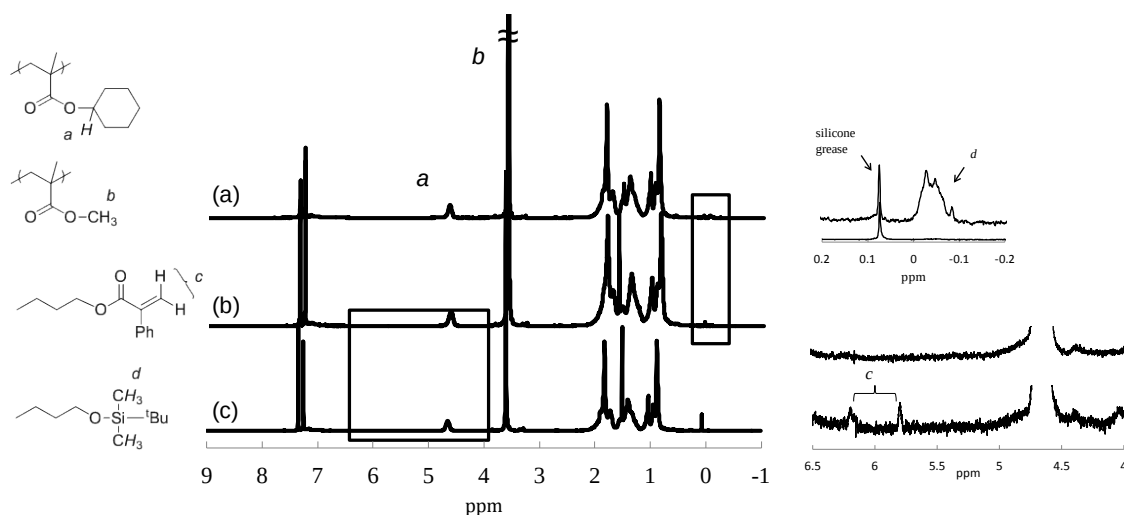


Figure 4-6. ^1H NMR spectra of (PCHMA-*b*-PMMA)s (a) before deprotection reaction, (b) before esterification reaction, and (c) after esterification reaction.

次に、 Bu_4NF とフェノール (50 当量ずつ) を用いて TBS 基の脱保護を行い、続いて光延反応により PA 基を導入した。 ^1H NMR により TBS 基のシリルメチルプロトンの消失と PA 基のビニリデンプロトンの出現を確認した。また、反応前後で SEC 曲線が変化しなかったことから、PA 基と THP エーテルを有する PCHMA-*b*-PMMA が得られたことを確認した。SEC 曲線を Figure 4-5 に、 ^1H NMR スペクトルを Figure 4-6 に示す。

さらに、得られた PA 基を有する PCHMA-*b*-PMMA と約 3.5 当量のリビング PBnMA を用いて THF 中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で結合反応を行った。結合反応は定量的に進行せず、SEC の面積比から約 60% の結合効率と見積もられた (Figure 4-7 (a))。官能基変換反応は定量的に進行したことから、ポリマーの精製が不十分であったことが原因と考えている。分取 SEC によって得たポリマーは設計分子量 $M_n = 33.9\text{ kg/mol}$ と組成比 PCHMA/PMMA/PBnMA = 31/33/36 に対して、測定した分子量 $M_n = 34.8\text{ kg/mol}$ と組成比 PCHMA/PMMA/PBnMA = 31/33/36 は一致し、さらに狭い分子量分布を有していたことから、目的の 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーが得られたことを確認した。

次に THP エーテルを PA 基へ変換した。THP エーテルの脱保護を HCl により行い、続いて PA 基の導入を行った。 ^1H NMR では、脱保護反応の進行が確認できなかったが、PA 基のビニリデンプロトンが確認されたため、官能基変換反応が進行したことがわかった。また、SEC 曲線は反応前後で変化しなかった。以上より、PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーが得られたことが判明した。SEC と曲線を Figure 4-8 に、 ^1H NMR スペクトルを Figure 4-9 に示す。

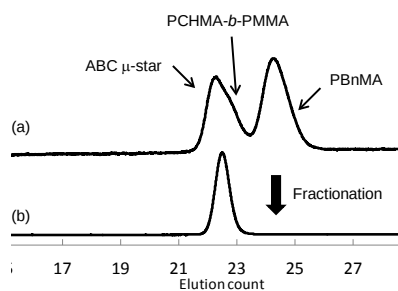


Figure 4-7. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated μ -star polymer.

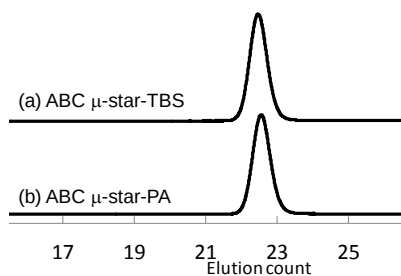


Figure 4-8. SEC profiles of 3-arm ABC μ -star polymers (a) before and (b) after transformation reactions.

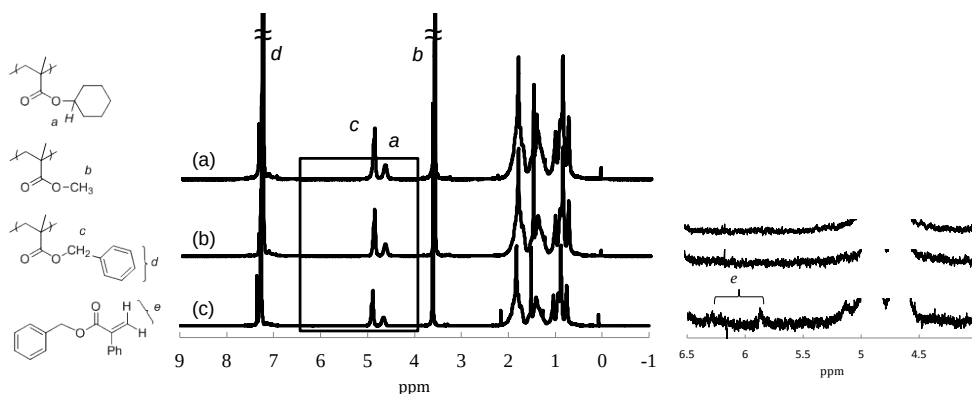


Figure 4-9. ^1H NMR spectra of 3-arm ABC μ -star polymers (a) before deprotection reaction, (b) before esterification reaction, and (c) after esterification reaction.

最後に、PA 基に対して 17 倍のリビング P(DIMA-acetal)をもちいて THF 中、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で結合反応を行った。PA 基を有するポリマーが少なかったためリビングポリマーの過剰量が多くなったが、過剰に用いた P(DIMA-acetal)は容易に取り除けるため、そのまま反応を行った。反応混合物の SEC 曲線の面積比より結合反応は定量的に進行したことが確認された (Figure

4-10)。MeOH への再沈殿で過剰に用いた P(DIMA-acetal)を取り除き、目的物を得た。得られたポリマーは $M_w/M_n = 1.03$ と極めて狭い分子量分布を有しており、絶対分子量 $M_n = 43.2$ kg/mol は設計値と一致した。また、Figure 4-11 に示す ^1H NMR から求めた組成比 PCHMA/PMMA/PBnMA/P(DIMA-acetal) = 23/23/28/26 は、設計値 24/25/28/23 とよく一致したことから、目的の 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーが得られたことが明らかとなった。したがって、3 種類の官能基の選択的な官能基変換が設計通りに可能であることが示された。前章では 4 成分以上のポリ（メタクリル酸エステル）セグメントからなる μ -スターポリマーは、繰り返し法を用いなければ合成できなかったが、本法では従来合成できなかったポリ（メタクリル酸エステル）類を有する 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーが簡便に合成できる点が魅力である。

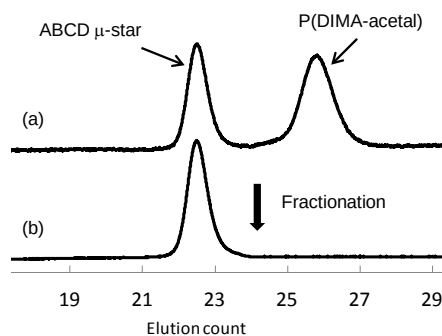
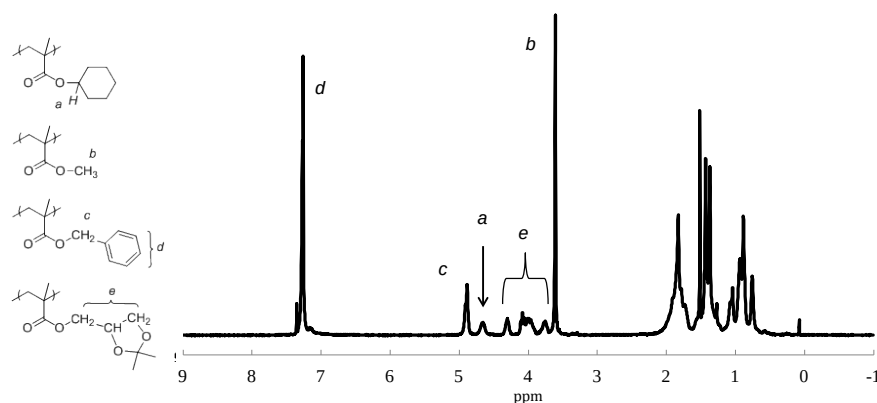


Figure 4-10. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by linking reaction and (b) isolated μ -star polymer.

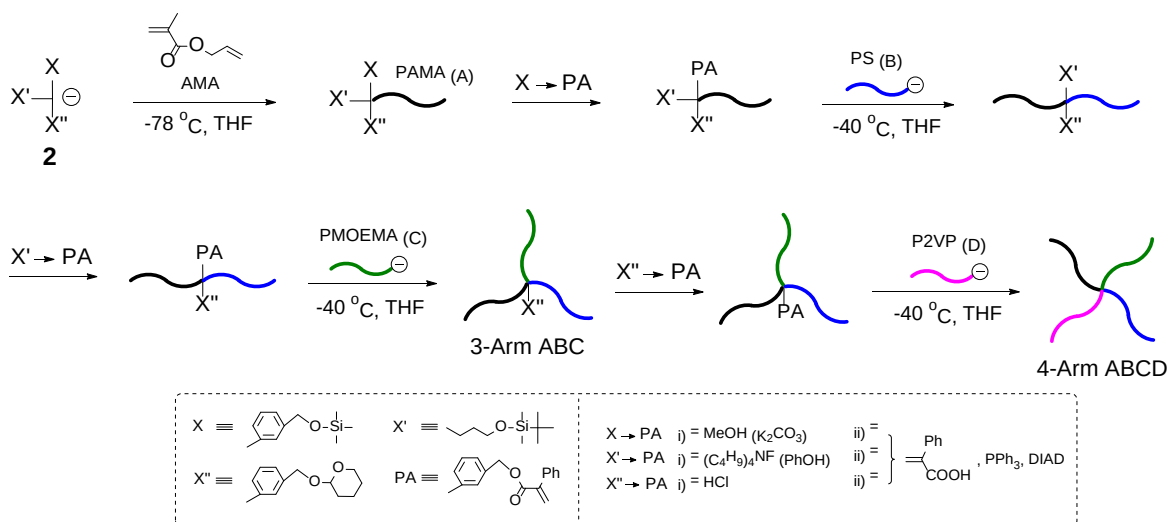
Figure 4-11. ^1H NMR spectra of 4-arm ABCD μ -star polymer.Table 4-1. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymer

polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	^1H NMR
A	8.95	8.55	11.2	1.05	-	-
AB	21.9	18.8	22.2	1.05	49/51	49/51
ABC	33.9	26.7	34.8	1.03	31/33/36	31/33/36
ABCD ^d	43.2	29.4	43.2	1.03	24/25/28/23	23/23/28/26

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors. ^c A/B/C/D polymer segments. ^d A/B/C/D = PCHMA/PMMA/PBnMA/P(DIMA-acetal).

4-3-3 異なった組成の4本鎖ABCD型 μ -スターポリマーの合成

前述した合成では反応点としてPA基を用いているため、反応性の異なるリビングポリマーと結合反応が可能であり、腕ポリマーとしてPS、PI、PB、P2VPやポリ(メタクリル酸エステル)類のいずれも用いることができる。本節では反応性が異なるリビングポリマーが実際に導入できることを示すため、PAMA、PS、PMOEMA、P2VPを導入する。また各成分の分子量を13~30 kg/molと幅広く設計し、腕ポリマーの分子量についても制御できることを示した。合成経路をScheme 4-5に示す。



Scheme 4-5. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymer.

前節と同様に 3 官能性 DPE アニオンから、LiCl 存在下メタクリル酸アリルを重合することにより開始末端に 3 種類の官能基を有する PAMA を合成した。得られたポリマーの絶対分子量は $M_n = 30.6 \text{ kg/mol}$ となり、設計値 $M_n = 22.9 \text{ kg/mol}$ よりも 1.25 倍大きくなった。前章と同様に一部のリビングオリゴスチレンが TMS 基を攻撃して失活したものと考えている。

次に TMS エーテル、TBS エーテル、THP エーテルの順に PA 基へと変換し、それぞれの段階で、DPE で末端修飾したリビング PS (THF 中、 -78°C)、リビング PMOEMA (THF 中、 -40°C)、リビング P2VP (THF 中、 -78°C) と結合反応することにより、AB ブロック共重合体、3 本鎖 ABC 型、4 本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマーを合成した。SEC 曲線の面積比よりそれぞれの結合反応はほぼ定量的に進行し、分別沈殿により得た各段階のポリマーは分子量分布が極めて狭く、設計通りの組成を有していた。これらの結果から、PS、P2VP、ポリ（メタクリル酸エステル）類という反応性の異なるリビングポリマーを用い、さらに各セグメントの分子量を最大で 30 kg/mol とした場合でも、構造の明確な 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーが合成できることが明らかとなった。高分子量のセグメントを導入できることは、ミクロ相分離構造などのモルフォロジーの研究において重要であることから、これまでほとんど行われていない 4 成分の μ -スターポリマーのモルフォロジーの研究に本合

成法が役立つことが期待される。各中間体と最終生成物の SEC 曲線を Figure 4-12 に、ABCD 型 μ -スターポリマーの ^1H NMR スペクトルを Figure 4-13 に、解析結果を Table 4-2 に示す。

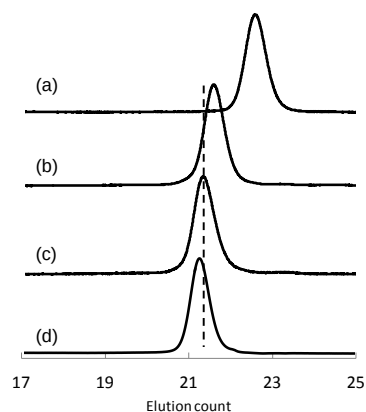


Figure 4-12. SEC profiles of (a) PAMA, (b) PAMA-*b*-PS, (c) 3-arm ABC μ -star polymer, and (d) 4-arm ABCD μ -star polymer.

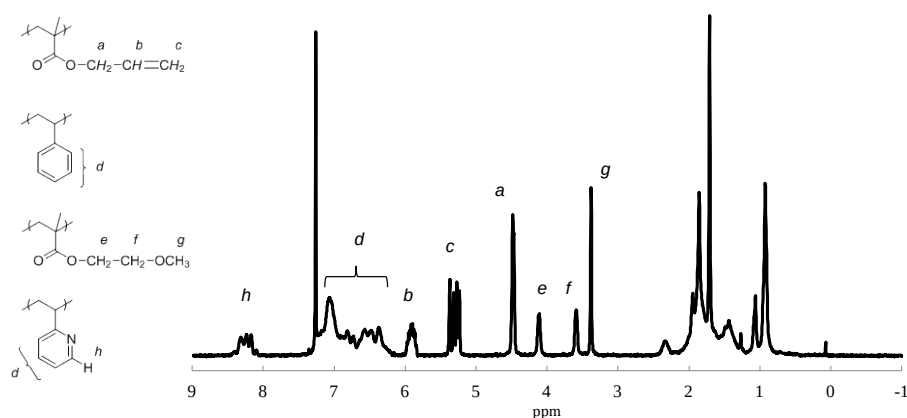


Figure 4-13. ^1H NMR spectrum of 4-arm ABCD μ -star polymer.

Table 4-2. Synthesis of 4-arm ABCD μ -star polymer

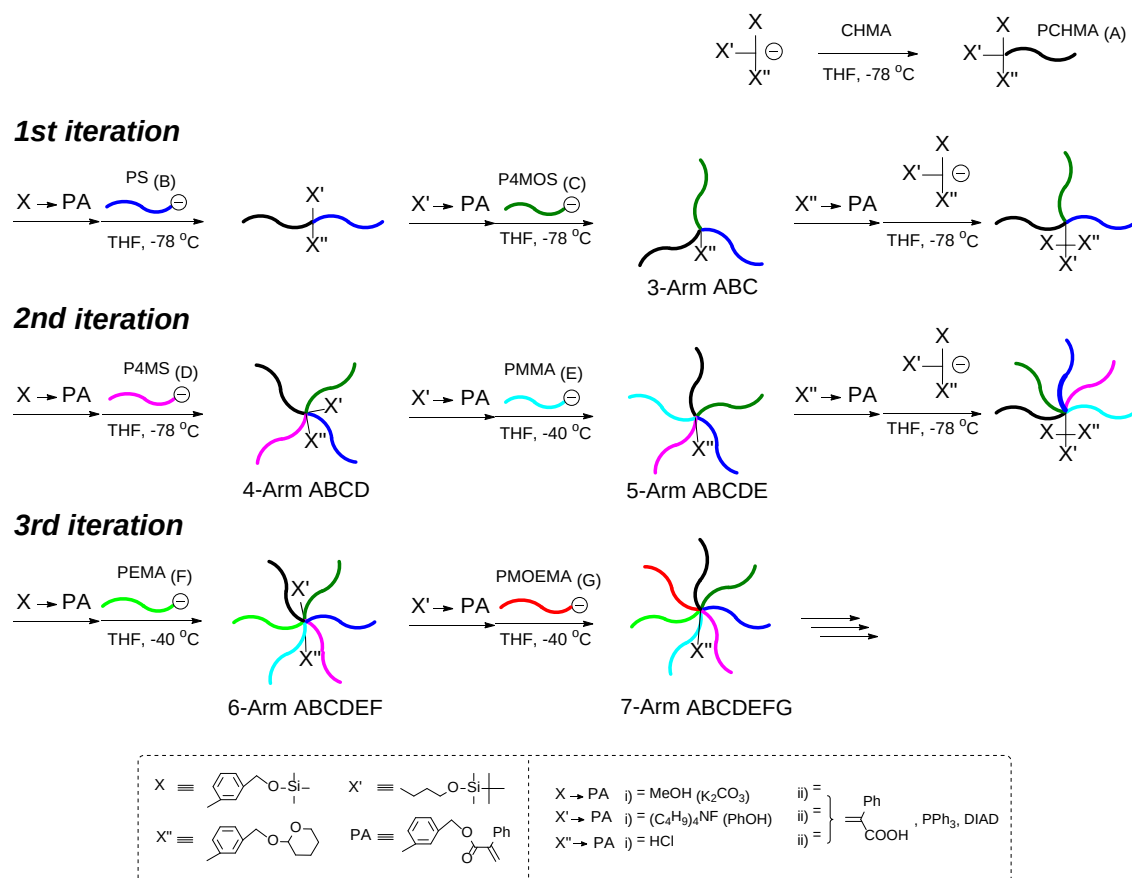
polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	^1H NMR
A	22.9	26.7	30.6	1.02	-	-
AB	50.4	48.7	50.3	1.03	60/40	60/40
ABC	67.6	54.7	67.3	1.03	44/30/26	45/31/24
ABCD ^d	80.9	63.8	80.0	1.04	37/24/22/17	38/22/23/17

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors. ^c A/B/C/D polymer segments. ^d A/B/C/D = PAMA/PS/PMOEMA/P2VP.

4-3-4 繰り返し法による 7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマーの合成

前節で 3 種類の官能基が設計通りに機能することを示し、繰り返し法を用いずに 4 本鎖 ABCD 型 μ -スターポリマーを合成してきた。これまでの合成では、合成の最後に官能基が残らないため、5 本鎖目以降の腕ポリマーを導入することはできない。この節では、繰り返し法の概念を採用してさらに腕数を増加させることを目的として、新規繰り返し法による 7 本鎖 ABCDEFG 型のスターポリマーの合成を試みた。

Scheme 4-6 に合成経路を示す。前節と同様の合成経路により、中心に PA 基を有する ABC 型の μ -スターポリマーの合成を行う。A、B、C セグメントとして、PCHMA、PS、PMOS を用いた。次に、3 本鎖 ABC 型の μ -スターポリマーの中心に導入されている THP エーテルを PA 基へと変換した後、三官能性 DPE アニオンを反応させることにより、3 種類の官能基を再導入する。この官能基再生反応が繰り返し法において鍵段階となる。3 種類の官能基が再導入されたため、一連の反応をもう一度繰り返すことにより、D、E セグメントの導入、官能基の再生を行い、3 種類の官能基を有する 5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーが合成できる。最後に F、G セグメントに対応する 2 種類のリビングポリマーを導入して 7 本鎖 ABCDEFG 型の μ -スターポリマーを合成した。



Scheme 4-6. Successive synthesis of μ -star polymers by a new iterative methodology using trifunctional DPE anion possessing TMS, TBS, and THP ethers.

PA 基を有する PCHMA は 4-3-2 で合成したポリマーと同じである。TMS エーテルと TBS エーテルから変換した PA 基に、PS、PMOS を導入した。結合反応はともに THF 中、 -78°C で行い、得られた反応混合物の SEC 曲線から結合反応がほぼ定量的に進行したことを確認した。続いて THP エーテルから変換した PA 基に対し、約 2 当量の三官能性 DPE アニオンを用いて THF 中、 -78°C で結合反応を行った。得られたポリマーの $^1\text{H NMR}$ 解析よりビニリデンプロトンの消失とシリルメチルプロトンの出現が確認できたことから官能基の導入を確認した。さらに反応前後で SEC 曲線は変化せず、主鎖の断裂などの副反応が起きていないことが判明した。これらの結果より、三官能性 DPE アニオンを用いた官能基再生反応に成功し、3 種類の官能基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーが得られたことが明ら

かとなった。SEC 曲線を Figure 4-14 に、 ^1H NMR スペクトルを Figure 4-15 に示す。

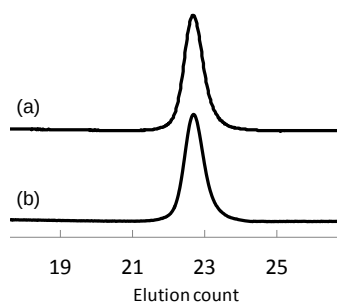


Figure 4-14. SEC profiles of 3-arm ABC μ -star polymers (a) before and (b) after reintroduction of trifunctional DPE unit.

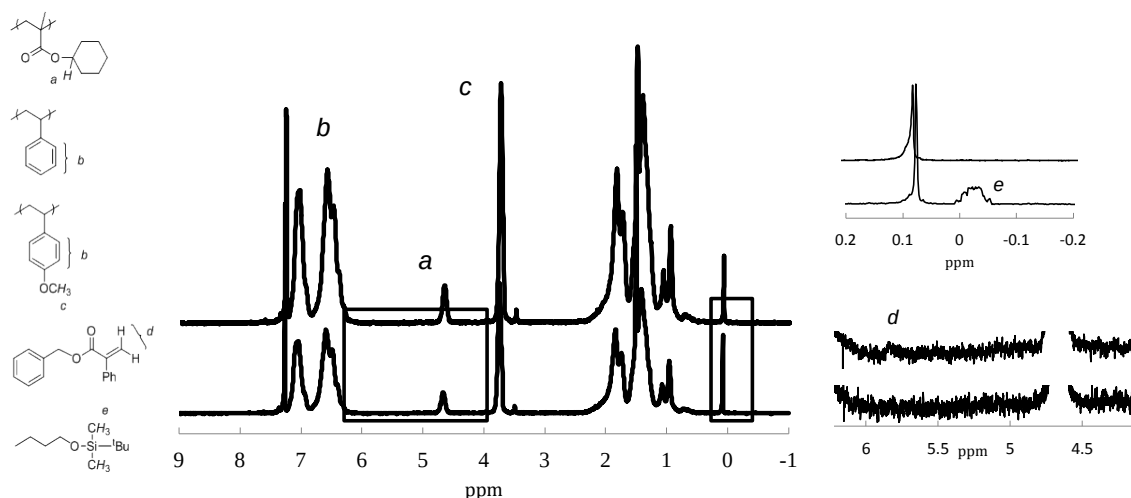


Figure 4-15. ^1H NMR spectra of 3-arm ABC μ -star polymers (a) before and (b) after reintroduction of trifunctional DPE unit.

次に、2回目の繰り返し反応を行った。得られた3本鎖ABC型 μ -スターポリマーのTMSエーテルとTBSエーテルから変換したPA基に対して、リビングPMSとリビングPMMAを反応させた。結合反応はそれぞれTHF中、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ と $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で行った。続いて、残存していたTHPエーテルから変換したPA基に対し、三官能性DPEアニオンを用いてTHF中、 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で結合反応を行った。SEC測定と ^1H NMR解析より結合反応と官能基再生反応は定量的に進行し、3種類の官能基を結合点近傍に有する5本鎖ABCDE型 μ -スターポリマーが得られたことが確認された。

最後に、5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの TMS エーテルと TBS エーテルから変換した PA 基に、PEMA と PMOEMA を導入した。結合反応はともに THF 中、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行い、SEC 測定より定量的に腕ポリマーが導入されたことを確認した。得られた 7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマーは分子量分布が $M_w/M_n = 1.04$ と極めて狭く、絶対分子量 $M_n = 74.2\text{ kg/mol}$ は設計値 $M_n = 73.8\text{ kg/mol}$ と非常に良い一致を示した。さらに、 $^1\text{H NMR}$ により求めた組成比 PCHMA/PS/PMOS/PMS/PMMA/PEMA/PMOEMA = 16/17/16/14/12/12/13 は、設計値 14/16/17/15/13/13/12 と測定誤差範囲内でよく一致している。以上の結果より、構造が厳密に制御された 7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマーの合成に成功し、提案した繰り返し法による μ -スターポリマーの連続合成法が確立されたことが明らかとなった。各中間体と最終生成物の SEC 曲線を Figure 4-16 に、7 本鎖 ABCDEFG 型 μ -スターポリマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルを Figure 4-17 に、解析結果を Table 4-3 に示す。

以上のように、3 種類の官能基を有する DPE アニオンを核化合物として用いた繰り返し法は、1) TMS エーテルと TBS エーテルから変換された PA 基にそれぞれ腕ポリマーを導入する、2) THP エーテルから変換された PA 基に三官能性 DPE アニオンを導入することにより官能基を再生する、の 2 つによって構成され、実際に 3 回の繰り返し反応が可能であることを示した。一段階の繰り返し反応で異なる 2 本の腕ポリマーを導入できることから、前章の繰り返し法よりも効率的に μ -スターポリマーの腕数を増加させることができる。前章の繰り返し法では同じ 7 本鎖 ABCDEFG 型の合成には 6 回の繰り返し反応が必要であるのに対し、わずかに 3 回の繰り返し反応で 7 本鎖 ABCDEFG 型の μ -スターポリマーが合成でき、大幅な合成経路の簡略化が行えたといえる。7 成分を有する μ -スターポリマーはこれまでに本研究室の 1 例しか報告されておらず、その腕ポリマーは PS やポリ (1,3-ジエン) 類に限られていた。⁶ 従って、メタクリル酸エステルを多成分導入した 7 本鎖 ABCDEFG 型の μ -スターポリマーの合成は初めての例であり、本合成法の価値が極めて高いことがわかる。今回の合成では、ポリジエン類や P2VP は導入しなかったが、既に PA 基がそれらのリビン

グポリマーと反応することが実証されていることから、本合成法においても導入することが可能である。

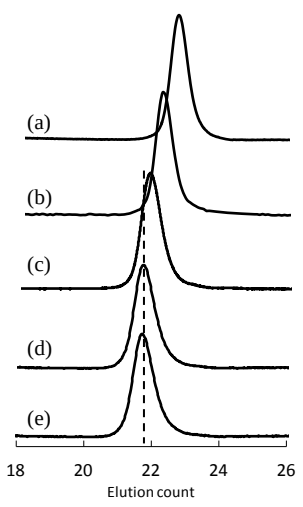


Figure 4-16. SEC profiles of (a) 3-arm ABC, (b) 4-arm ABCD, (c) 5-arm ABCDE, (d) 6-arm ABCDEF, and (e) 7-arm ABCDEFG μ -star polymers.

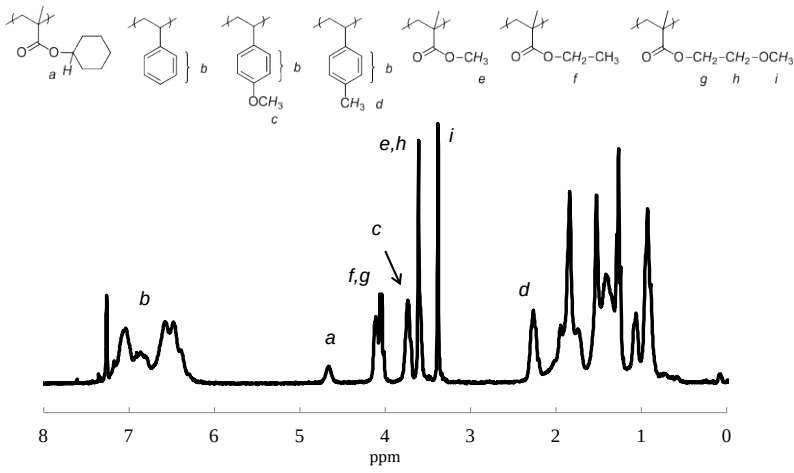


Figure 4-17. ¹H NMR spectrum of the 7-arm ABCDEFG μ -star polymer.

Table 4-3. Successive Synthesis of μ -star polymers

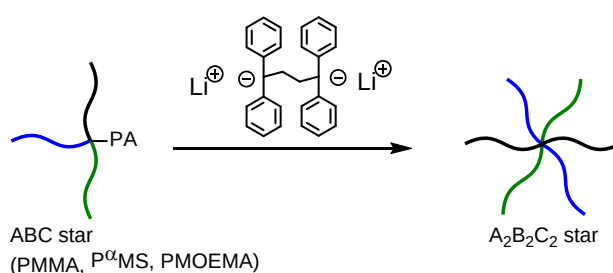
polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	¹ H NMR
A	8.95	8.55	11.2	1.05	-	-
AB	23.1	19.2	22.6	1.04	46/54	47/53
ABC	35.0	27.4	34.9	1.03	30/35/35	31/35/34

ABCD	45.9	34.1	47.1	1.03	23/26/27/24	24/25/27/24
ABCDE	56.6	38.9	53.5	1.04	20/21/22/20/17	20/23/21/20/16
ABCDEF	62.8	42.2	64.9	1.05	17/18/19/17/15/14	18/20/18/17/13/14
ABCDEFG ^d	73.8	44.7	74.2	1.04	14/16/17/15/13/13/12	16/17/16/14/12/12/13

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors. ^c A/B/C/D/E polymer segments. ^d A/B/C/D/E/F/G = PCHMA/PS/PMOS/PMS/PMMA/PEMA/PMOEMA.

4-3-5 二量化反応を用いた 6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型 μ -スターポリマーの合成

これまでの合成では、結合反応ごとに腕ポリマーを 1 本導入することにより μ -スターポリマーを合成してきた。従って μ -スターポリマーの合成には腕ポリマーの本数と同数以上の結合反応が必要となる。そこで、本節ではジアニオンを用いて μ -スターポリマーを二量化させることにより、腕ポリマーを一段階で倍増させる方法を提案する。具体的にはリチウムナフタレンにより DPE を二量化した、1,4-ジリチオ-1,1,4,4-テトラフェニルブタンを用いて PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーを二量化することにより、6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型 μ -スターポリマーを合成した。Scheme 4-7 にその合成を示す。



Scheme 4-7. Synthesis of 6-arm $A_2B_2C_2$ μ -star polymer.

中心に PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマー (PMMA、P α MS、PMOEMA) は 4-3-2 と同様に合成した。次に、THF 中、-78 °C でリチウムナフタレンに対して過剰の DPE を反応させることにより 1,4-ジリチオ-1,1,4,4-テトラフェニルブタンを合成し、-78 °C で PA 基を有する 3 本鎖 ABC 型スターポリマーに対して徐々に加えていくことで二量化反応を行

った。得られた反応混合物の SEC 曲線の面積比により 68% の転化率で 6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型 μ -スターポリマーが合成されたことが判明した。スターポリマー中にはわずかに水などの不純物が含まれているため、ジアニオンは計算値よりも多く添加する必要がある。ジアニオン 1 分子が不純物と PA 基と反応した場合には、生成物として 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーが得られ、目的物は得られないことから、これが収率低下の原因であると考えている。分取 SEC によって収率 50% で得られたポリマーは $M_w/M_n = 1.03$ と極めて狭い分子量分布を有し、絶対分子量 $M_n = 58.0$ kg/mol は設計値 $M_n = 57.4$ kg/mol と極めて良い一致を示した。 1H NMR により求めた組成比も前駆体と同じであったことから、副反応が起こることなく目的の二量化反応が進行したことが明らかとなった。反応に用いた 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーの分子量は 28.7 kg/mol もあり、中心の PA 基近傍は大きな立体障害を有しているにも関わらず、低温 ($-78^\circ C$) 条件で、比較的高収率で結合反応が進行したことは特筆すべき点である。さらなる収率の向上には、ポリマーやジアニオンの濃度を下げる、反応スケールを大きくする、ジアニオンの化学構造を改良することなどが必要であろう。SEC 曲線を Figure 4-18 に、目的物の 1H NMR を Figure 4-19 に、解析結果を Table 4-4 に示す。

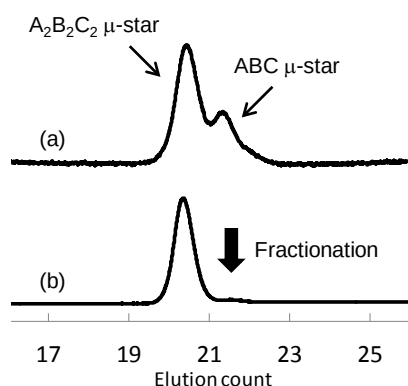
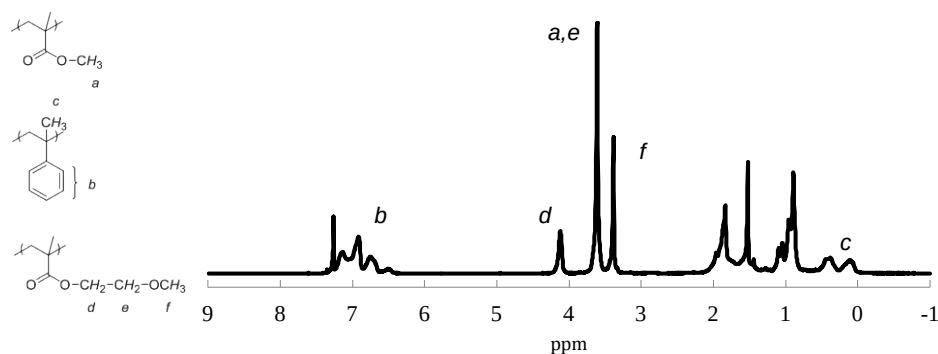


Figure 4-18. SEC profiles of (a) polymer mixture obtained by dimerization reaction and (b) isolated 6-arm $A_2B_2C_2$ μ -star polymer.

Figure 4-19. ^1H NMR spectrum of $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ μ -star polymer.Table 4-4. Synthesis of $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ μ -star polymer

polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%) ^c	
	calcd	SEC ^a	RALLS ^b		calcd	^1H NMR
ABC	29.1	22.2	28.7	1.03	35/31/34	35/33/32
$\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ ^d	57.4	35.0	58.0	1.03	35/31/34	35/33/32

^a Determined by SEC using PS standards. ^b Determined by SEC with triple detectors. ^c A/B/C polymer segments. ^d A/B/C = PMMA/P α MS/PMOEMA.

4-4 まとめ

本章では3種類の保護したヒドロキシル基を有する三官能性 DPE アニオンを核化合物として用いて μ -スターポリマーの合成を行った。3種類の官能基としては前章で用いた TMS エーテルと TBS エーテルに加えて THP エーテルを用いた。3種類の官能基はそれぞれ別々の反応段階で、脱保護反応とエステル化反応により反応点である PA 基へと変換できることを示し、4本鎖 ABCD 型、7本鎖 ABCDEFG 型、6本鎖 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型の μ -スターポリマーを合成した。

4本鎖 ABCD 型の合成では、全てポリ（メタクリル酸エステル）セグメントから構成されたポリマーと、PS、P2VP セグメントを有するポリマーの2種類を合成した。前者については、これまで合成が困難であった、全てポリ（メタクリル酸エステル）セグメントの μ -

スターポリマーであり、異なった 4 成分を有するポリマーの合成には、前章の繰り返し法を用いる必要があった。現時点でも 4 本鎖 ABCD 型の合成が極めて困難であることを考えると、繰り返し法を利用せずに簡便に 4 本鎖 ABCD 型の μ -スターポリマーが合成できたことは特筆すべき点である。また、反応点の PA 基がリビング PS や P2VP とともに定量的に反応することから、4 本鎖 ABCD 型の 2 例目としてそれらのセグメントを導入した。ここでは 30 kg/mol までの分子量を有する腕ポリマーから構成される μ -スターポリマーが合成可能であることを示した。

7 本鎖 ABCDEFG 型の合成では、その合成を通じて、本章の主題である繰り返し法を確立した。前章の繰り返し法と比較して、多成分の μ -スターポリマーの合成をより少ない反応段数で行い、実際に 7 成分の導入ができた。それぞれの腕ポリマーの導入では、7 本目まで特に立体障害の影響を受けることはなかった（立体障害が非常に大きい場合には過剰のリビングポリマーを用いても結合反応が進行しないことが報告されている⁷⁾）。この結果は、それぞれの反応点が DPE やベンジルエステル部位といったスペーサーによって離れているためと考えている。7 成分の μ -スターポリマーはこれまでに、本研究室の東原らによる合成の 1 例しか報告されておらず、⁶⁾ 本合成が 2 例目となる。また、P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）を有する 7 本鎖 ABCDEFG 型の μ -スターポリマーの合成は初めての例であり、本合成法の高い汎用性が示された。

最後に、簡便に腕数を増やす方法としてジアニオンを用いた二量化反応によって 6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型の μ -スターポリマーを合成した。この合成では、これまで用いてきたリビングポリマーと μ -スターポリマーの結合反応ではなく、 μ -スターポリマー同士の結合反応であるため、立体障害による結合反応への影響が懸念された。しかしながら、転化率 68% で 6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型の μ -スターポリマーが得られたことから、今回用いたジアニオンによる結合反応が予想外に効率的で優れた反応であることが明らかとなった。ここで用いた 3 本鎖 ABC 型以外にも、中心に PA 基を有する 4 本鎖や 5 本鎖の μ -スターポリマーを二量化することも可

能である。さらに、トリアニオンを用いた三量化により $A_3B_3C_3\cdots$ 型などの合成も期待でき、非常に多数の腕数を有する μ -スターポリマーを簡便に合成できる有用な方法である。

References

- (1) Wuts, P. G. M.; Greene, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2006; pp 16-366.
- (2) Abouelmagd, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 826–834.
- (3) Hirao, A.; Hayashi, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6450–6460.
- (4) Kadam, S. T.; Kim, S. S. *Green Chem.* **2010**, *12*, 94–98.
- (5) Hutchings, L. R.; Dodds, J. M.; Roberts-Bleming, S. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5970–5980.
- (6) Hirao, A.; Higashihara, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3579–3587.
- (7) Hirao, A.; Kawasaki, K.; Higashihara, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5179–5189.

第五章

二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体とブロック共重合体鎖中アニオンを用いた多成分系非対称スターポリマーの精密合成

5-1 はじめに

この章では第3章で開発した、二官能性 DPE 誘導体を用いた μ -スターポリマーの繰り返し法をさらに発展させる。第3章では、PA 基とリビングポリマーの結合反応により、反応性の異なるリビングアニオンポリマーである PS、P2VP、ポリ（メタクリル酸エステル）のいずれも導入可能な繰り返し法をはじめて確立した。第4章では、三官能性の核化合物を用いることで、繰り返し反応の回数を減少させ、効率良く腕数を増加させることに成功した。本章では、「ブロック共重合体鎖中アニオン」と PA 基の結合反応により、1つの PA 基で2本の腕ポリマーを導入する方法を用いることで、第4章とは異なる方法で、効率的な腕数の増加を実現する。ここで、ブロック共重合体鎖中アニオンとは、ブロック間にリビングアニオンを有するジブロック共重合体のことである（Figure 5-1）。

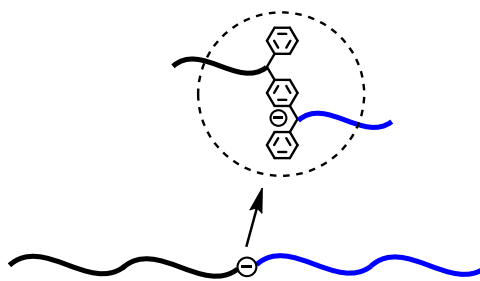
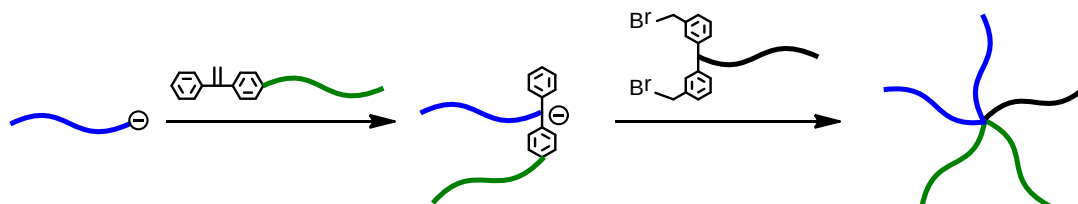


Figure 5-1. Block copolymer in-chain anion

本研究室では、以前鎖末端に複数の BnBr 基を有するポリマーとブロック共重合体鎖中アニオンを反応させることで、 A_3B_2 型、 A_5B_4 型、 A_9B_8 型、 $A_{17}B_{16}$ 型や A_2B_2C 型の μ -スター

ポリマーの合成に成功している (Scheme 5-1)。¹⁻³この研究では、末端に DPE 残基を有する PS や PI とリビング PS を反応させることにより、PS-*b*-PS' や PI-*b*-PS 型のブロック共重合体鎖中アニオンを合成している。そのリビングアニオンはポリマー鎖 2 本の間に存在し、立体的に混み入っているが、THF 中 -78 °C で BnBr 化ポリマーと反応させると、わずか 1 時間で定量的に反応が進行することが報告されている。この鎖中アニオンは DPE 型のリビングアニオンであるため、これまでに用いてきた PA 基も同様に結合反応可能であると期待される。一方、官能基の再導入の方法は、第 3 章で開発した二官能性の核化合物を用いる繰り返し法と、第 4 章で開発した三官能性の核化合物を用いる繰り返し法のいずれも用いることが可能である。これまでに PA 基とブロック共重合体鎖中アニオンの結合反応が行われていないことから、二官能性核化合物を用いた繰り返し法に、ブロック共重合体鎖中アニオンを用いた結合反応を適用することとした。



Scheme 5-1. Synthesis of 5-arm A₂B₂C μ-star polymer.

一方、ブロック共重合体鎖中アニオンに適用できるポリマーについては制限がある。DPE を用いたブロック共重合体鎖中アニオンは、DPE に対して付加できるリビングポリマーが必須であるため、高反応性のリビング PS、PI、PB などを用いる必要がある。DPE 残基を有するポリマーに、P2VP やポリ (メタクリル酸エステル) を用いると、リビングポリマーの DPE への付加に加え、P2VP のピリジン環やポリ (メタクリル酸エステル) のエステル部位への反応が併発する (Figure 5-2)。^{4,5}そのため、DPE を利用したブロック共重合体鎖中アニオンでは、リビングポリマーと DPE を有するポリマーともに PS、PI、PB とその誘導体しか用いることができないという制限がある。例外として、DPE 残基を有する P'BMA とリビ

ング $P\alpha MS$ の反応では、副反応無く選択的にブロック共重合体鎖中アニオンが生成する。これは、求電子成分の *tert*-ブチルエステルと求核成分の αMS の成長末端の立体障害により、エステルへの付加反応が抑えられているためと推定している。従って、末端を α -メチルスチレンで修飾したリビングポリマーと DPE 残基を有する $P'BMA$ を組み合わせると、さらにいくつかのブロック共重合体鎖中アニオンが合成できるが、 α -メチルスチレンで末端修飾できるのは、高反応性のリビングポリマーである PS、PI、PB となり、依然として適用可能なポリマーは限られている。

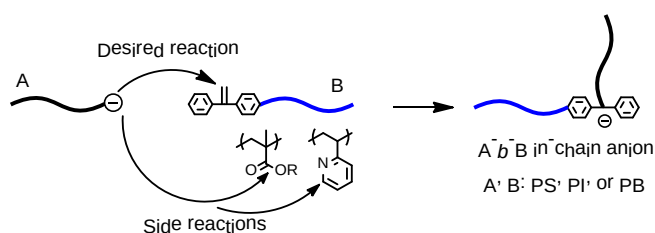


Figure 5-2. Synthesis of block copolymer in-chain anion.

以上のような現状を踏まえ、本章では、まず、PA 基を有するポリマーとブロック共重合体鎖中アニオン（DPE 型）のモデル結合反応を行う。その結果を受け、3 章で開発した繰り返し法にブロック共重合体鎖中アニオンを適用する。さらに、ブロック共重合体鎖中アニオンに適用可能なポリマーを増加させるため、 α -フェニル-2-ビニルピリジン（Dpy）を用いた新規ブロック共重合体鎖中アニオンの合成と、 μ -スターポリマー合成への適用を試みた。

第五章

5-2 実験項

5-2-1 試薬及び溶媒の調製

これまでに記述したものは省略した。特に記述のない試薬は市販 1 級品をそのまま使用した。

- ・イソプレン (Isp)
- ・ α -メチルスチレン (α MS)
- ・4-オクチルスチレン (OctS)

市販品を CaH_2 存在下で蒸留した後、高真空下で 2~5 mol% の Bu_2Mg 存在下から蒸留精製した。イソプレンは約 3.0~4.0 M の *tert*-ブチルベンゼン溶液に調製した。 α -メチルスチレン、4-オクチルスチレンはそれぞれ約 1.0、0.5 M の THF 溶液に調整した。

- ・3-*tert*-ブチルジメチルシリロキシメチルスチレン (SiOMS) ⁶
- ・4-*tert*-ブチルジメチルシリロキシスチレン (SiOS) ⁶
- ・1,4-ビス (1-フェニルエテニル) ベンゼン (PDDPE) ⁷
- ・末端ブロモメチル化ポリフェロセニルジメチルシラン (PFS) ⁸

既報に従って合成し、THF 溶液に調製した。

5-2-2 リビングポリマーの合成

リビング PS、P α MS、PMS、PMOS、POctS、PSiOS、PSiOMS は $^s\text{BuLi}$ を開始剤として THF 中 -78 °C でそれぞれ 20 分、2 時間、30 分、30 分、1 時間、1 時間、1 時間重合することで合成した。リビング PI は $^s\text{BuLi}$ を開始剤として *tert*-ブチルベンゼン中 40 °C で 2 時間重合することで得た。リビング P2VP は 1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム ($^s\text{BuLi} + \text{DPE}$) を開始剤として 3 倍過剰の LiCl 存在下、THF 中 -78 °C で 30 分重合して得た。

5-2-3 3本鎖ABC型スターポリマーの合成

・PA基を有するPMMAの合成

第3章の方法と同様にして合成した。^sBuLiとDPE-TMS,TBSから合成した開始剤より、LiCl存在下MMAを重合することで、末端にTBSエーテルを有するPMMAを合成した。続いて、TBS基を脱保護し、エステル化反応によりPA基を導入した (0.85 g, 87%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 15.7$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.93$ (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.19 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO}$), 3.59 (s, $-\text{O-CH}_3$), 2.07-0.53 (broad, backbone and ^sBu).

・DPE残基を有するPMSの合成

リビングPMS (0.219 mmol) を THF (22.5 mL) 中 -78°C で PDDPE (0.302 mmol) と 10 分間反応させ、MeOH で反応を停止した。精製はメタノールへの再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥により行った (1.95 g, 96%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 9.25$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.04$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.21\text{-}6.20$ (m, aromatic), 5.39 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.28 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.09-0.53 (broad, backbone and ^sBu).

・3本鎖ABC型スターポリマーの合成 (PS, PMS, PMMA)

リビングPS ($M_{n\text{ calcd}} = 8.86$ kg/mol, 0.0382 mmol) とDPE残基を有するPMS ($M_{n\text{ RALLS}} = 9.25$ kg/mol, 0.0395 mmol) を THF 中 (13.5 mL)、 -78°C で6時間反応させることにより、PS-*b*-PMS鎖中アニオンを合成した。得られた鎖中アニオンを、PA基を有するPMMA ($M_{n\text{ RALLS}} = 13.1$ kg/mol, 0.0341 mmol) と -78°C で6時間反応させた。反応をMeOHで停止した後、メタノールに再沈殿することによりポリマーを回収し、分取SECによりABC型スターポリマーを得た (0.60 g, 53%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 32.2$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.02$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.20\text{-}6.00$ (m, aromatic), 4.48 (s, $-\text{O-CH}_2\text{-Ph}$), 3.61 (s, $-\text{O-CH}_3$), 2.27 ($-\text{Ph-CH}_3$), 2.16-0.42 (broad, backbone and ^sBu), 0.90 (s, $-\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$), 0.01 (s, $-\text{Si-(CH}_3)_2$).

・ 3 本鎖 ABC 型スターポリマーの合成 (PI, PMS, PMMA)

リビング PI ($M_{n \text{ calcd}} = 14.8 \text{ kg/mol}$, 0.0278 mmol) の *tert*-ブチルベンゼン溶液に -78°C で THF (4.75 mL) を加え、スチレンの THF 溶液 (0.0943 mmol , 1.56 mL) を反応させることで、成長末端をスチリルリチウムとした。ここに、DPE 残基を有する PMS ($M_{n \text{ RALLS}} = 9.25 \text{ kg/mol}$, 0.0305 mmol) の THF 溶液 (5.18 mL) を加え、 -78°C で 12 時間反応させた。得られた鎖中アニオンを PA 基を有する PMMA ($M_{n \text{ RALLS}} = 15.7 \text{ kg/mol}$, 0.0164 mmol) の THF 溶液 (7.66 mL) と -78°C で 4 時間反応させた。目的の ABC 型スターポリマーは分取 SEC により単離した (0.34 g , 54%)。 $M_{n \text{ RALLS}} = 37.4 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.21\text{-}6.16$ (m, aromatic), 5.14 (s, vinyl proton (1H) of 1,4-PI), 4.76 and 4.69 (s, vinyl protons (2H) of 3,4-PI), 2.26 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), $2.16\text{-}0.45$ (broad, backbone and ^tBu).

・ 3 本鎖 ABC 型スターポリマーの合成 (PSiOMS, PMS, PMMA)

PSiOMS-*b*-PMS 鎖中アニオンは、リビング PSiOMS ($M_{n \text{ calcd}} = 10.4 \text{ kg/mol}$, 0.0255 mmol) と DPE 残基を有する PMS ($M_{n \text{ RALLS}} = 9.25 \text{ kg/mol}$, 0.0287 mmol) を THF 中 (19.3 mL) -78°C で 4 時間反応させることで合成した。得られた鎖中アニオンと、PA 基を有する PMMA ($M_{n \text{ RALLS}} = 15.7 \text{ kg/mol}$, 0.0164 mmol) の THF 溶液 (7.66 mL) を -78°C で 6 時間反応させた。目的の ABC 型スターポリマーは分取 SEC により単離した (0.29 g , 50%)。 $M_{n \text{ RALLS}} = 36.5 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.02$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.20\text{-}6.00$ (m, aromatic), 4.48 (s, $-\text{O-CH}_2\text{-Ph}$), 3.61 (s, $-\text{O-CH}_3$), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), $2.16\text{-}0.42$ (broad, backbone), 0.90 (s, $-\text{Si-}^t\text{Bu}$), $0.79\text{-}0.50$ (m, ^sBu), 0.01 (s, $-\text{Si-}(\text{CH}_3)_2$).

・ 3 本鎖 ABC 型スターポリマーの合成 (PS, PFS, PMMA)

リビング PS ($M_{n \text{ calcd}} = 10.8 \text{ kg/mol}$, 0.125 mmol) を THF 中 (15.2 mL) -78°C で PDDPE (0.143 mmol) と 30 分反応させ、末端ブロモメチル化 PFS ($M_{n \text{ RALLS}} = 5.98 \text{ kg/mol}$, 0.0836

mmol) の THF 溶液 (8.00 mL) を加えた。その後、反応溶液を 25 °C で 14 時間静置した。
MeOH で反応を停止した後、目的の DPE 残基を有する PS-*b*-PFS を分取 SEC により単離した (0.90 g, 64%)。 M_n RALLS = 16.7 kg/mol, M_w/M_n = 1.03. ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ = 7.36-6.49 (m, aromatic), 4.38 and 4.22 (s, Cp), 2.68-1.26 (broad, backbone and ^sBu), 0.79-0.50 (m, ^sBu), 0.66 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

次に、DPE 残基を有する PS-*b*-PFS (0.0539 mmol) とオリゴ(α -メチルスチリル)リチウム ($^s\text{BuLi}$ (0.0529 mmol) と αMS (0.272 mmol) より合成) と THF 中 -78 °C で 4 時間反応させることで、ブロック共重合体鎖中アニオンを得た。これを PA 基を有する PMMA (M_n RALLS = 13.1 kg/mol, 0.0336 mmol) と THF 中 (31.5 mL) -78 °C で 4 時間反応させた。MeOH で反応を停止した後、分取 SEC により目的物を単離した (0.51 g, 51%)。 M_n RALLS = 30.0 kg/mol, M_w/M_n = 1.02. ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ = 7.36-6.49 (m, aromatic), 4.38 and 4.22 (s, Cp), 3.48 (s, $-\text{OCH}_3$), 2.65-1.08 (broad, backbone), 0.79-0.50 (m, ^sBu), 0.66 (s, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

5-2-4 繰り返し法による μ -スターポリマーの合成

・ PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA の合成

第 3 章と同様に合成した。

・ 3 本鎖 ABC 型スターポリマーの合成

リビング PS (M_n calcd = 8.74 kg/mol, 0.0788 mmol) を DPE 残基を有する PMS (M_n RALLS = 9.25 kg/mol, 0.0894 mmol) と THF 中 (14.8 mL) -78 °C で 2 時間反応させた。得られた鎖中アニオンと、鎖末端に PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA (M_n RALLS = 9.95 kg/mol, 0.0490 mmol) を THF 中 (30.5 mL) -78 °C で 4 時間反応させた。反応を MeOH で停止した後、目的物を分取 SEC により単離した (1.17 g, 80%)。 M_n RALLS = 27.9 kg/mol, M_w/M_n = 1.02. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.28 (s, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.21-6.19 (m, aromatic), 4.90 (s, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$),

第五章

2.14-0.38 (broad, backbone, -Si-^tBu, and ^sBu), 0.02 (s, -Si-(CH₃)₂).

・ 5 本鎖 ABCDE 型スターポリマーの合成

第 3 章と同様に TBS エーテルを PA 基に変換した (1.10 g, 94%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.28 (s, -CH₂-Ph), 7.21-6.19 (m, aromatic), 5.87 (s, C=CH₂), 4.90 (s, -CH₂-Ph), 2.27 (s, -C₆H₄-CH₃), 2.14-0.38 (broad, backbone and ^sBu).

第 3 章と同様に DPE-TMS, TBS のアニオンを PA 基と反応させることで TMS エーテルと TBS エーテルを再導入し、TMS 基を脱保護した (0.93 g, 85%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.28 (s, -CH₂-Ph), 7.21-6.19 (m, aromatic), 4.90 (s, -CH₂-Ph), 2.27 (s, -C₆H₄-CH₃), 2.14-0.38 (broad, backbone, -Si-^tBu, and ^sBu), 0.02 (s, -Si-(CH₃)₂).

TMS エーテル由来のヒドロキシル基を PA 基へと変換した (0.88 g, 95%). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.28 (s, -CH₂-Ph), 7.21-6.19 (m, aromatic), 5.87 (s, C=CH₂), 4.90 (s, -CH₂-Ph), 2.27 (s, -C₆H₄-CH₃), 2.14-0.38 (broad, backbone, -Si-^tBu, and ^sBu), 0.02 (s, -Si-(CH₃)₂).

リビング PαMS ($M_{n\text{ calcd}} = 10.7 \text{ kg/mol}$, 0.0500 mmol) を DPE 残基を有する P'BMA ($M_{n\text{ RALLS}} = 11.2 \text{ kg/mol}$, 0.0714 mmol) と THF 中 (21.0 mL) -78 °C で 2 時間反応させた。次に、得られた鎖中アニオンと、中心に PA 基と TBS エーテルを有する ABC 型スターポリマー (0.0315 mmol) を THF 中 (30.5 mL) -78 °C で 12 時間反応させた。MeOH で反応を停止した後、分取 SEC により目的物を単離した (0.98 g, 62%). $M_{n\text{ RALLS}} = 51.6 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.02$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.28 (s, -CH₂-Ph), 7.20-6.19 (m, aromatic), 4.90 (s, -CH₂-Ph), 2.27 (s, -C₆H₄-CH₃), 2.14-0.38 (broad, backbone, -Si-^tBu, and ^sBu), 1.46 (s, ^tBu), 0.62- -0.04, (α-Me), 0.02 (s, -Si-(CH₃)₂).

・ 7 本鎖 ABCDEFG 型、9 本鎖 ABCDEFGHI 型スターポリマーの合成

前述したように 3 回目と 4 回目の繰り返し反応を行った。TMS エーテルと TBS エーテル

の再導入、PA 基への変換反応は前述したように行った。ABCDEFGF 型スターポリマーの合成には、1.5 倍過剰の POctS-*b*-PMOS 鎖中アニオン (0.0120 mmol) を中心に PA 基と TBS エーテルを有する ABCDE 型スターポリマー (0.00775 mmol for the PA reaction site) と THF 中 -78 °C で 12 時間反応させた。目的物は分取 SEC により単離した (0.20 g, 36%)。 $M_{n,RALLS} = 70.3$ kg/mol and $M_w/M_n = 1.03$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.28$ (s, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.20-6.19 (m, aromatic), 4.90 (s, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.74 (s, $-\text{OCH}_3$), 2.50 (s, $\text{PhCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.16-0.59 (broad, backbone and ^sBu), 1.46 (s, ^tBu), 0.89 (s, $-\text{Si-}^t\text{Bu}$), 0.59- -0.08, ($\alpha\text{-Me}$), 0.02 (s, $-\text{Si-}(\text{CH}_3)_2$).

最後に、5.0 倍過剰の PI-*b*-PSiOMS 鎖中アニオン(0.0105 mmol) と、中心に PA 基を有する ABCDEFG 型スターポリマー (0.00213 mmol for the PA reaction site) を THF 中-78 °C で 12 時間反応させることで 9 本鎖 ABCDEFGHI 型スターポリマーを合成した。目的物は分取 SEC で単離した (0.070 g, 37%)。 $M_{n,RALLS} = 89.7$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.28$ (s, $-\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.20-6.19 (m, aromatic), 5.11 (s, 1,4-PI vinyl), 4.90 (s, $-\text{O-CH}_2\text{-Ph}$), 4.74 and 4.67 (s, 3,4-PI vinyl), 4.49 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{-O-Si-}$), 3.74 (s, $-\text{OCH}_3$), 2.50 (s, $\text{PhCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$), 2.27 (s, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$), 2.17-0.20 (broad, backbone and ^sBu), 1.46 (s, ^tBu), 0.89 (s, $-\text{Si-}^t\text{Bu}$), 0.59- -0.08, ($\alpha\text{-Me}$), 0.01 (s, $-\text{Si-}(\text{CH}_3)_2$).

5-2-5 新規ブロック共重合体鎖中アニオン (Dpy 型) を用いた 5 本鎖 ABCDE 型スターポリマーの合成

・末端に Dpy を有する PMMA の合成

-78 °C で $^s\text{BuLi}$ (0.245 mmol) に DPE (0.265 mmol) を加え 10 分静置した後、PDDpy (0.268 mmol) を 20 分間反応させて合成した官能基化開始剤から、LiCl (1.14 mmol) 存在下、MMA (23.3 mmol) を 30 分重合した。MeOH で反応を停止し、MeOH/水 (5/1 v/v)への再沈殿と凍結乾燥で精製した (1.54 g, 68%)。 $M_{n,RALLS} = 11.0$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300

MHz): δ = 8.65 (s, pyridine ring), 8.54 (s, pyridine ring), 7.69-7.59 (m, pyridine ring), 7.25-6.94 (m, aromatic), 5.98 and 5.62 (s, C=CH₂), 3.60 (s, -O-CH₃), 2.23-0.35 (broad, backbone and ^sBu).

・末端に Dpy を有する PSiOS の合成

-78 °C で ^sBuLi (0.134 mmol) に SiOS (5.56 mmol) を加え 1 時間重合した後、PDDpy (0.162 mmol) を反応させ、MeOH で反応を停止した。MeOH への再沈殿と凍結乾燥で精製した (1.05 g, 81%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 11.5$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.57 (s, pyridine ring), 8.30 (s, pyridine ring), 7.62-7.44 (m, pyridine ring), 7.19-5.93 (m, aromatic), 5.87 and 5.48 (s, C=CH₂), 2.23-0.45 (broad, backbone and ^sBu), 0.96 (s, ^tBu), 0.13 (s, Si(CH₃)₂).

・3 本鎖 ABC 型スターポリマーの合成

リビング PS ($M_{n\text{ calcd}} = 11.1$ kg/mol, 0.0221 mmol) を DPE (0.0421 mmol) と THF 中 (4.51 mL) -78 °C で 15 分反応させた後、Dpy 残基を有する PMMA ($M_{n\text{ RALLS}} = 11.0$ kg/mol, 0.0210 mmol) と THF 中 (10.1 mL) -78 °C で 4 時間反応させた。得られた鎖中アニオンと、鎖末端に PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA ($M_{n\text{ RALLS}} = 9.95$ kg/mol, 0.0118 mmol) を THF 中 (17.6 mL) -78 °C で 4 時間反応させた。反応を MeOH で停止した後、目的物を分取 SEC により単離した (0.22 g, 58%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 31.9$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.04$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.27 (s, -CH₂-Ph), 7.21-6.29 (m, aromatic), 4.89 (s, -CH₂-Ph), 3.61 (s, -O-CH₃), 2.27-0.42 (broad, backbone and ^sBu), 0.03 (s, Si(CH₃)₂).

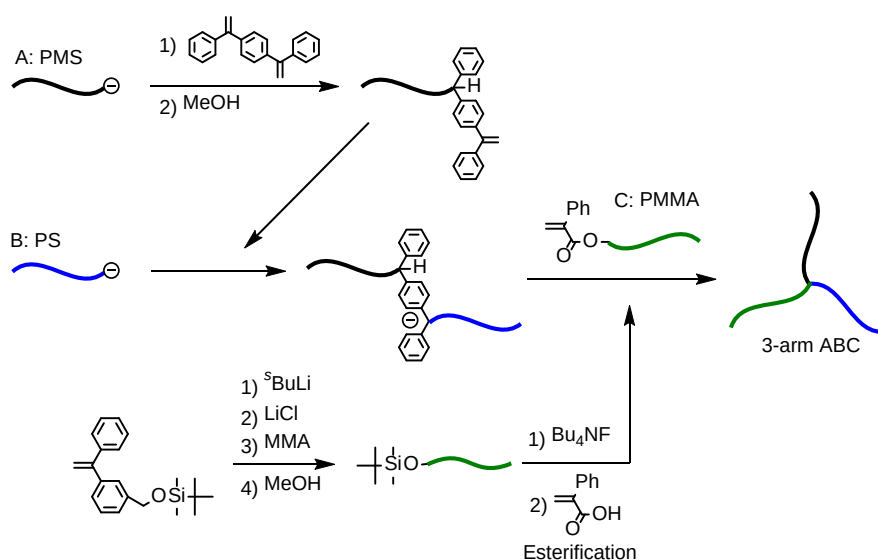
・5 本鎖 ABCDE 型スターポリマーの合成

ABC 型スターポリマーの TBS エーテルを第 3 章の方法にしたがって PA 基へと変換した。

リビング P2VP ($M_{n\text{ calcd}} = 10.6$ kg/mol, 0.0465 mmol) と末端に Dpy を有する PSiOS (0.0456 mmol) を THF 中 -78 °C で 4 時間反応させた後、PA 基を有する ABC 型スターポリマー

(0.0410 mmol) を加え、さらに 18 時間反応させた。反応を MeOH で停止した後、分取 SEC により目的物を単離した (0.12 g, 55%)。 M_n RALLS = 54.5 kg/mol, M_w/M_n = 1.04. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.42-8.07 (m, -N=CH-), 7.27 (s, -CH₂-Ph), 7.21-6.09 (m, aromatic), 4.89 (s, -CH₂-Ph), 3.61 (s, -O-CH₃), 2.42-0.61 (broad, backbone and ^sBu), 0.96 (s, Si^tBu), 0.13 (s, Si(CH₃)₂).

5-3 結果と考察

5-3-1 3本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーの合成Scheme 5-2. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer composed of PS, PMS, and PMMA.

はじめに、PS-*b*-PMS 鎖中アニオンと PA 基を有する PMMA を反応させることで、PS、PMS、PMMA からなる 3 本鎖 ABC 型スターポリマーを合成した。合成経路を Scheme 5-2 に示す。

まず、リビング PMS と 1.5 当量の PDDPE を THF 中-78 °C で反応させ、MeOH で反応を停止した。この条件ではリビングポリマーは PDDPE の一方のビニル基のみと反応するため、末端に DPE 残基を有する PMS を選択的に得ることができる。⁹ 続いて、DPE 残基を有する PMS に対して、当量のリビング PS と THF 中-78 °C で 6 時間反応させることで、PS-*b*-PMS 鎖中アニオンを合成した。合成した鎖中アニオンの SEC 曲線は、目的物のメインピークと、前駆体のポリマー（失活したリビング PS と残存した PMS）に対応する小さなピークが観察され、鎖中アニオンへの転化率は 92% とほぼ定量的であった (Figure 5-3 (a))。次に、この

鎖中アニオンと PA 基を有する PMMA を THF 中 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させた。PA 基を有する PMMA に対して、濃赤色を呈している鎖中アニオンを少しずつ加え、赤色を呈した時点で添加をやめた後、赤色が消えないことを確認して、4 時間静置し、MeOH で反応を停止した（実際には 1.1 倍過剰の鎖中アニオンを用いた）。Figure 5-3 (b) に示す反応混合物の SEC 曲線では、鎖中アニオンより高分子量側にメインピークが確認でき、過剰に用いた鎖中アニオンの小さなピークが確認できる。PA 基を有する PMMA が完全に消失していることから、結合反応が定量的に進行したことがわかった。分取 SEC により単離した 3 本鎖 ABC 型スターポリマーは、Figure 5-3 (c) に示すように、狭い単峰性の SEC 曲線を有しており、分子量分布 $M_w/M_n = 1.02$ と極めて狭い分子量分布を有していた。さらに、測定した絶対分子量 $M_n = 32.2\text{ kg/mol}$ と組成比 PS/PMS/PMMA = 28/34/38 (wt%) は、計算値 $M_n = 33.1\text{ kg/mol}$ と組成比 PS/PMS/PMMA = 27/34/39 (wt%) と一致した。以上の結果より、高反応性の DPE アニオンを有するブロック共重合体鎖中アニオンと PA 基の結合反応は予想通り定量的に進行し、目的の 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーが得られたことがわかった。

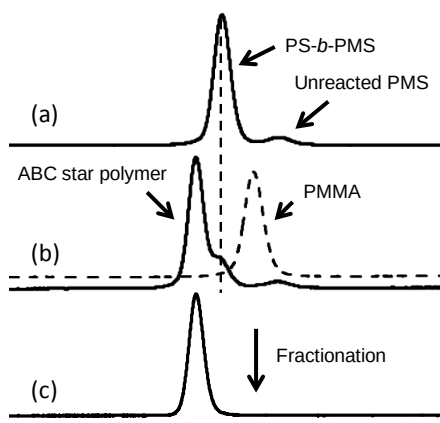


Figure 5-3. SEC profiles of (a) PS-*b*-PMS in-chain anion, (b) reaction mixture after the linking reaction, and (c) isolated 3-arm ABC μ -star polymer.

同様の合成経路にしたがって、PSiOS、PMS と PMMA、PI、PMS と PMMA からなる 3

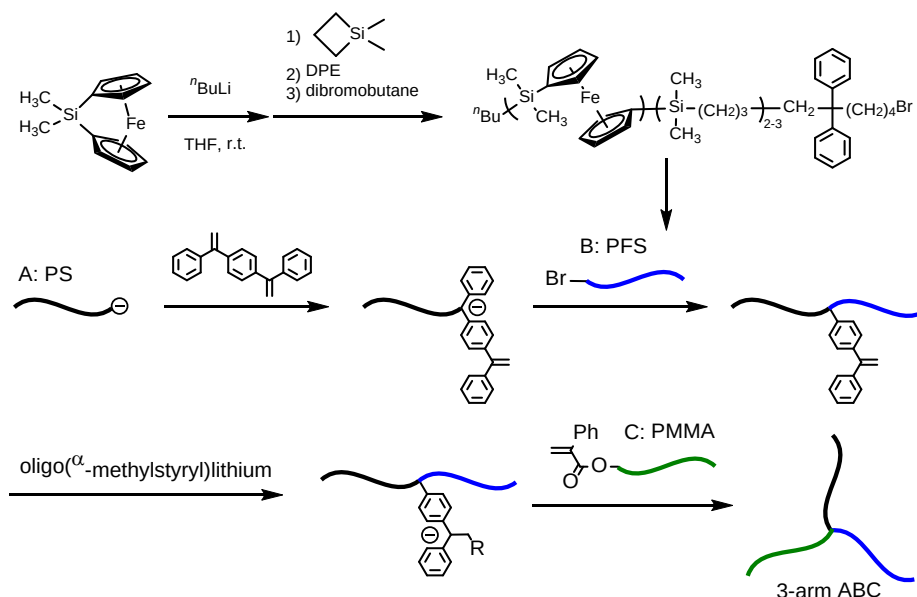
本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーの合成を行った。それぞれ、リビング P*SiOS* またはリビング PI と DPE 残基を有する PMS の反応により、ブロック共重合体鎖中アニオンを合成し、PA 基を有する PMMA と反応させた。反応条件は前述の合成に従った。Table 5-1 に示す解析結果より、得られた 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーはいずれも設計通りの構造を有していることを確認した。

Table 5-1. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymers

A/B/C segments	M_n (kg/mol]			M_w/M_n	composition (A/B/C) (wt%)	
	calcd	RALLS	^1H NMR		calcd	^1H NMR
PS/PMS/PMMA	33.1	32.2	34.4	1.02	27/34/39	28/34/38
P <i>SiOMS</i> /PMS/PMMA	35.4	36.5	37.0	1.02	30/26/44	33/25/42
PI/PMS/PMMA	40.3	37.4	42.0	1.03	38/23/39	41/22/37
PS/PFS/PMMA	29.8	30.0	31.2	1.02	37/19/44	37/19/44

次に、適用可能なポリマーの種類を増やすため、PS-*b*-PFS からなるブロック共重合体鎖中アニオンの利用を検討した。PFS は既報に従って末端にブロモメチル基を導入することが可能である (Scheme 5-3)。⁸ 末端ブロモメチル化 PFS は、 $n\text{BuLi}$ を開始剤として、THF 中室温でフェロセニルジメチルシランを重合し、DPE を添加した後、1,1-ジメチルシラシクロブタン (DMSB) を添加することで末端を DPE アニオンに変換できる。リビング PFS と DPE の反応は遅いため、DPE を加えてもほとんど反応しない。¹⁰ そこで、環に歪を有する DMSB を添加することで、PFS の活性末端は速やかに DMSB を攻撃し、1 級のアシルリチウムへと変換され、さらに DPE と反応するため、活性末端を DPE アニオンへ変換できる。最後に、THF 中 -78 °C で大過剰の 1,4-ジブロモブタンへゆっくり添加することで、末端ブロモメチル化 PFS を合成することができる。この合成でわかるように、PFS は THF 中室温で、DPE アニオンや短時間ではあるが 1 級アシルリチウムに対して安定であり、Scheme 5-3 に示す、オリゴ (α -メチルスチリル) リチウムでブロック共重合体をアニオン化する経路が

成り立つと考えた。



Scheme 5-3. Synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer composed of PS, PFS, and PMMA.

まず、THF 中-78 °C でリビング PS (PFS に対して 1.5 倍過剰) の末端を PDDPE で修飾し、末端ブロモメチル化 PFS を添加した後、反応温度を室温に上昇させ、PDDPE アニオンとブロモメチル基の反応を行うことで、鎖中に DPE 残基を有する PS-*b*-PFS を合成した。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 5-4 (a)) では、2 つのメインピークが観測され、面積比は仕込み比より計算した値とよく一致した。最も低分子側には極僅かに PFS が残存しているが、92% の PFS が反応しており、未反応の PFS は末端ブロモメチル基が導入されていなかったと考えられる。分取 SEC により目的物を単離し、設計通りの分子量と組成を有していることがわかった。次に、THF 中-78 °C で、PS-*b*-PFS の鎖中の DPE 残基に対して、当量のオリゴ (α -メチルスチリル) リチウムでアニオン化することにより、PS-*b*-PFS 鎖中アニオン (PA 基の 1.5 倍過剰) を合成し、続いて PA 基を有する PMMA と THF 中-78 °C で 4 時間反応させた。アニオン化に $n\text{-BuLi}$ を用いると、フェロセン部位の脱プロトン化の併発により、定量的に DPE 残基をアニオン化できない可能性を考え、より塩基性の低いオリゴ (α -メチルスチリル) リチウムを用いた。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 5-4 (c)) で前駆体の PMMA が完全

に消失したことから、結合反応が定量的に進行したことを確認した。分取 SEC により目的の 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーを単離し解析を行うと、Table 5-1 に示す通り、設計通りの分子量と組成、極めて狭い分子量分布を有することがわかった。

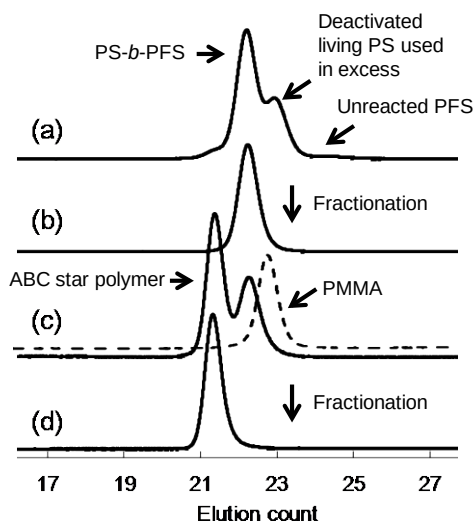


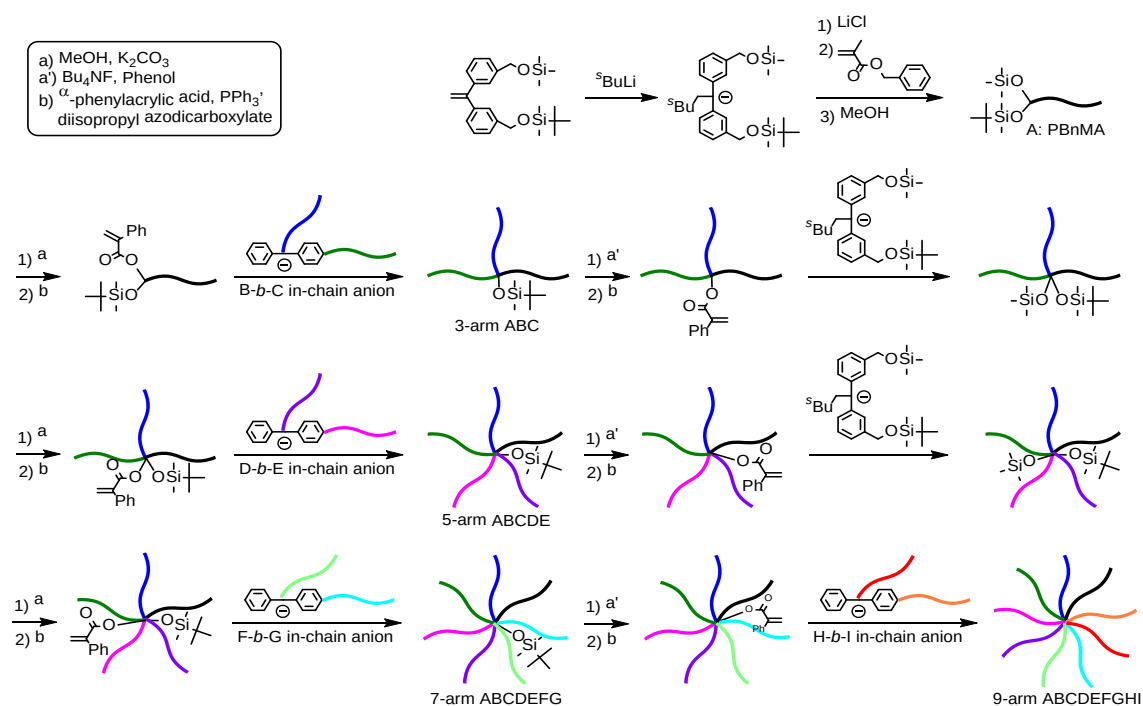
Figure 5-4. SEC profiles of (a) reaction mixture after the preparation of PS-*block*-PFS, (b) isolated PS-*block*-PFS, (c) reaction mixture after the synthesis of 3-arm ABC μ -star polymer (solid line) and chain-end-PA-functionalized PMMA (dashed line), and (d) isolated ABC μ -star polymer.

以上の結果より、ブロック共重合体鎖中アニオンは PA 基を有するポリマーと定量的に結合し、設計通りの 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーを与えることがわかった。従来用いられてきた PS やポリ (1,3-ジエン) 類のみならず、主鎖に遷移金属を含む PFS も利用できることを見出した。半結晶性の PFS は選択溶媒中で特異なミセル形成挙動が報告されており^{11,12}、PFS を含む μ -スターポリマーも新たな物性を示すことが期待される。この結果を元に次節では、二官能性核化合物を用いた繰り返し法にブロック共重合体鎖中アニオンを適用する。

5-3-2 繰り返し法による μ -スターポリマーの合成

この節では第 3 章で開発した繰り返し法に、ブロック共重合体鎖中アニオンを適用する。

合成経路を Scheme 5-4 に示す。まず、第 3 章の方法に従って、二官能性 DPE アニオンからメタクリル酸ベンジルを重合することで、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PBnMA を合成した。次に、TMS エーテルのみを選択的に PA 基へと変換した。末端基の定量性は ^1H NMR によって確認した。次に、リビング PS と末端に DPE 残基を有する PMS より合成した PS-*b*-PMS 鎖中アニオン (PA 基に対して 1.5 倍過剰) を、PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA と、THF 中 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間反応させた。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 5-5 (a)) には前駆体である PBnMA が確認されず、結合反応が定量的に進行したことがわかった。SEC 曲線では鎖中アニオンの過剰量はわずかであり、PS、PMS のホモポリマーが残存していた。これは、DPE 残基を有する PMS の精製度が不足したため、鎖中アニオンへの転化率が低く、実際にはほぼ当量の鎖中アニオンを用いて結合反応を行ったと推定される。目的の 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーを分取 SEC により単離し、設計通りの分子量と組成を有していることを確認した (Table 5-2)。



Scheme 5-4. Successive synthesis of μ -star polymers by iterative methodology using block copolymer in-chain anions.

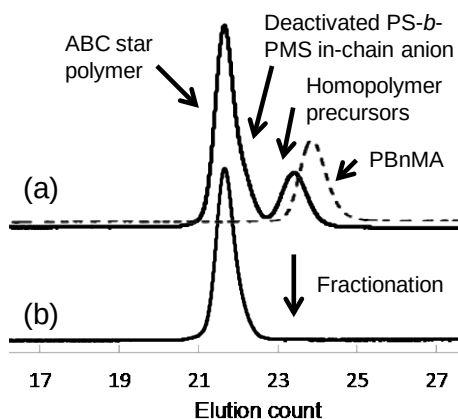


Figure 5-5. SEC profiles of (a) reaction mixture after the linking reaction and (b) isolated 3-arm ABC μ -star polymer.

次に、第3章の方法と同様に、3本鎖ABC型 μ -スターポリマーのTBSエーテルをPA基へ変換し、TMSエーテルとTBSエーテルを有するDPEアニオンを反応させることで、2種類のシリルエーテルを再導入した。続いて、TMSエーテルをPA基へ変換した。DPE残基を有するP'BMAとリビングP α MSより合成した、P α MS-*b*-P'BMA鎖中アニオン（PA基に対して1.7倍過剰）を、中心にPA基を有するABC型スターポリマーとTHF中-78 °Cで12時間反応させた。スターポリマーと鎖中アニオンの立体的な嵩高さを考慮して前回よりも反応時間を長くした。反応混合物のSEC曲線では、前駆体の3本鎖ABC型 μ -スターポリマーが完全に消失し、より高分子量側にメインピークが出現したことから、定量的に結合反

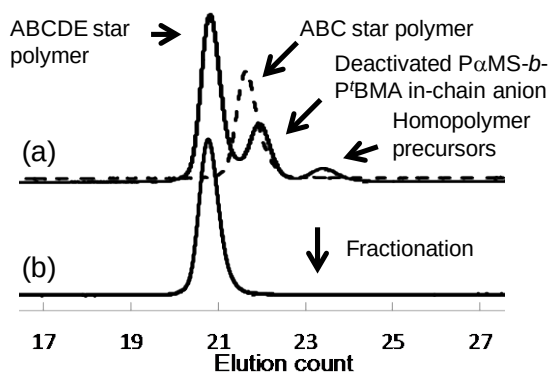


Figure 5-6. SEC profiles of (a) reaction mixture after the linking reaction and (b) isolated 5-arm ABCDE μ -star polymer.

応が進行したことがわかった (Figure 5-6 (a))。分取 SEC により単離し、解析を行うと、極めて狭い分子量分布と設計通りの分子量、組成を有する 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーが得られたことがわかった。

二回の繰り返し反応により、立体障害の大きなブロック共重合体鎖中アニオンを用いても、結合反応が定量的に進行し、5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーが得られることがわかった。以下では、さらなる腕ポリマーの導入を目指し、7 本鎖 ABCDEFG 型、9 本鎖 ABCDEGHI 型の μ -スターポリマーの合成を試みた。

前述した TBS 基を有する 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーに対して、これまでと同様の官能基の再導入と官能基変換反応を行うことにより、中心に PA 基と TBS エーテルを有する ABCDE 型 μ -スターポリマーを得た。次に、1.5 倍過剰の POctS-*b*-PMOS と中心に PA 基と TBS エーテルを有する ABCDE 型 μ -スターポリマーを -78 °C で 12 時間反応させた。Figure 5-7 に示す通り、結合反応は定量的に進行し、分取 SEC により目的物を単離した。

最後に、TBS エーテルを PA 基へ変換し、大きな立体障害を考慮して 5 倍過剰の PI-*b*-PSiOMS 鎖中アニオンと THF 中 -78 °C で 12 時間反応させた。反応混合物の SEC 曲線を Figure 5-8 に示す。最も高分子量側のピークを分取 SEC により単離し、解析を行うと、測定した絶対分子量、組成ともに計算値とよく一致し、狭い分子量分布を有していることから、9 本鎖 ABCDEFGHI 型の μ -スターポリマーの合成に成功したことがわかった。Figure 5-9 に示す通り、9 本鎖 ABCDEFGHI 型の μ -スターポリマーの ^1H NMR スペクトルでは、それぞれのポリマーに由来するピークが確認できる。PBnMA、PI、PSiOMS、PMOS、POctS、PMS の 6 成分はそれぞれの特徴的なピークから直接組成を計算した。残りの P α MS、P t BMA、PS については、ピークが重なっているため、他のポリマーの組成を考慮して計算した。そのため、 ^1H NMR より計算した組成にはある程度の誤差範囲があるが、RALLS 測定による絶対分子量が計算値とよく一致していること、狭い分子量分布を有していることを考慮すれば、設計通りに 9 本鎖 ABCDEFGHI 型の μ -スターポリマーが合成できていることは明ら

かである。

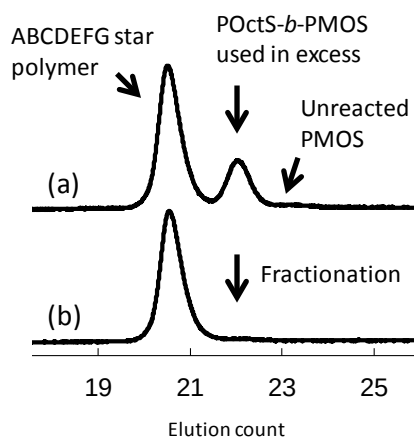


Figure 5-7. SEC profiles of (a) reaction mixture after the linking reaction, and (b) isolated 7-arm ABCDEFG μ -star polymer.

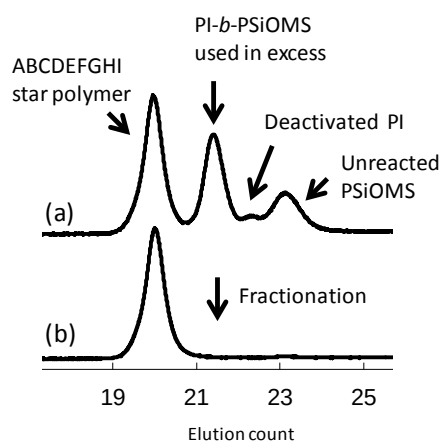
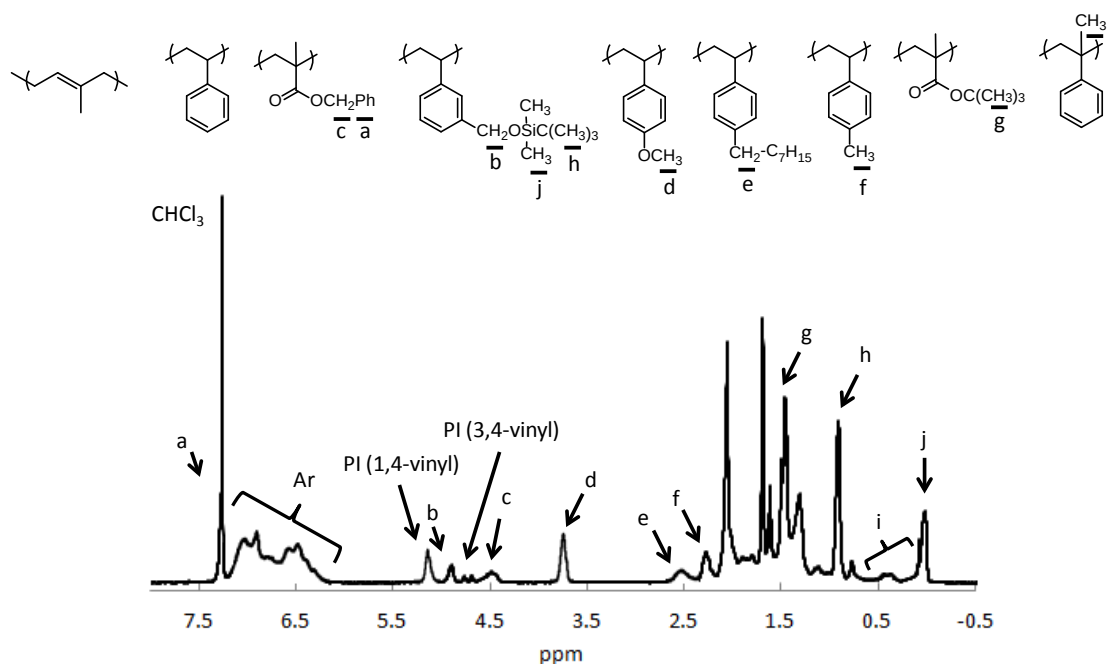


Figure 5-8. SEC profiles of (a) reaction mixture after the linking reaction, and (b) isolated 9-arm ABCDEFGHI μ -star polymer.

Figure 5-9. ^1H NMR spectrum of the 9-arm ABCDEFGHI μ -star polymer.Table 5-2. Successive synthesis of μ -star polymers

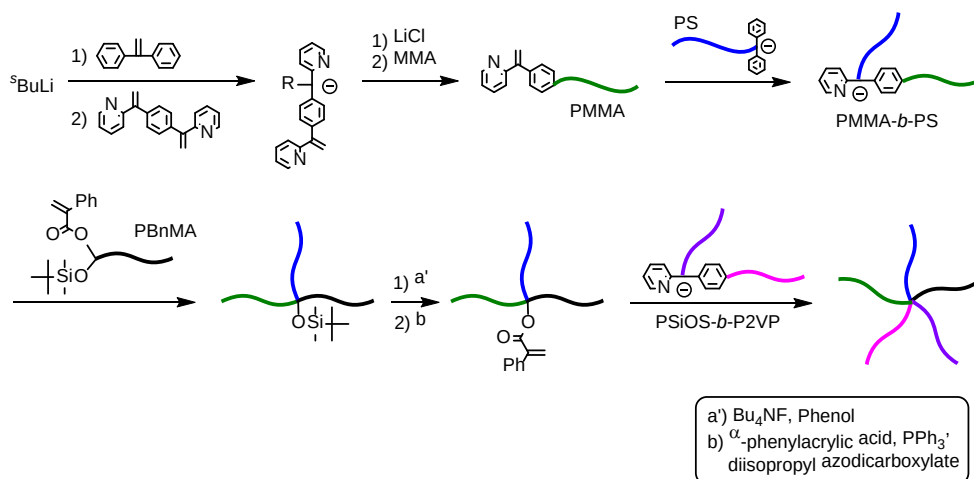
star polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (A/B/C/D/E/F/G/H/I) (wt%)	
	calcd	RALLS	^1H NMR		calcd	^1H NMR
ABC	27.9	27.9	30.1	1.02	35/32/33	33/33/34
ABCDE	49.8	51.6	49.8	1.02	20/18/18/22/22	20/18/18/21/23
ABCDEFG	71.5	70.3	71.1	1.03	14/13/13/15/15/16/14	14/12/12/15/16/18/13
ABCDEFGHI ^a	88.9	89.7	90.5	1.03	11/10/10/12/12/13/12/9/11	11/10/9/12/13/14/10/9/12

^a A/B/C/D/E/F/G/H/I segments were PBnMA/PS/PMS/P α MS/P^bBMA/POctS/PMOS/PI/PSiOMS, respectively.

最後の段階では、繰り返し反応による官能基の再生反応を行わずに、PI-*b*-PSiOMS 鎖中アニオンを反応させたため、官能基は残存しておらず、これ以上腕ポリマーを導入することができない。8、9 本目のポリマーの導入前に官能基の再生反応を行えば、さらに腕ポリマーを導入することが可能であるが、分子量の増加につれて立体障害が大きくなり、腕ポリマーの導入は困難になるものと推測される。文中で何度も述べているが、多成分かつ多数

の腕ポリマーを有する μ -スターポリマーの合成は極めて困難で、5 本以上の腕ポリマーを導入した μ -スターポリマーは本研究室の一連の研究を除いては合成されていない。ここで成功した 9 本腕の μ -スターポリマーはもちろん初めての例である。特に最後の反応では、反応ポリマーの分子量の高さやアニオン種と反応点近傍の立体障害を考えると、繰り返し反応の設計が極めて良いことがわかる。この成功は反応性の高いブロック共重合体の鎖中アニオンの選択によることが大きい。

5-3-3 新規ブロック共重合体鎖中アニオン（Dpy 型）を用いた 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成



Scheme 5-5. Synthesis of 5-arm ABCDE μ -star polymer by using block copolymer in-chain Dpy anion.

この節では新規の α -フェニル-2-ビニルピリジン（Dpy）アニオンをブロック間に有するブロック共重合体鎖中アニオンを利用して、スターポリマーを合成する。第 2 章で示したように、Dpy は DPE アニオンやリビング P2VP より付加を受けるため、鎖中アニオンの合成には、リビングポリマーとして、末端を DPE で修飾したリビング PS、PI、PB に加え、

リビング P2VP が利用できる。これらのリビングポリマーに対して、THF 中-78 °C で PS、P2VP、ポリ（メタクリル酸エステル）セグメントのいずれも安定に共存できるため、これらのポリマーを、Dpy を有するポリマーとして利用できる。したがって、DPE を用いたブロック共重合体鎖中アニオンが PS、PI や PB しか利用できないことと比較すると、広範囲のポリマーが利用できる大きな利点がある。一方、Dpy アニオンは 2VP の誘導体であるため、スチレン誘導体の DPE アニオンよりも反応性が劣る。しかしながら、本論文を通して利用している PA 基はアクリル酸エステル誘導体であるため、Dpy と十分に結合反応が可能であると考えられる。

以上のようにポリマーの適用範囲が広いことを実際に証明するため、この節では Scheme 5-5 に示すように、PMMA-*b*-PS、PSiOS-*b*-P2VP 鎖中アニオンを用いて、5 本鎖 ABCDE 型の μ -スターポリマーの合成を行う。これらの鎖中アニオンは、従来の DPE を用いた方法では合成できない鎖中アニオンである。

まず、PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA をこれまでと同様に合成した。次に、Dpy を末端に有する PMMA と、DPE で末端修飾したリビング PS（末端 DPE アニオン、Dpy に対して当量）を THF 中-78 °C で 4 時間反応させることで、鎖中アニオンを合成した。分けとった鎖中アニオンの SEC 曲線 (Figure 5-10 (a)) は二峰性であり、90%の転化率であった。また、高分子側に肩がないことから、Dpy は重合せず、さらにリビング PS が PMMA の主鎖に付加するなどの副反応が起きていないことがわかった。次に、この鎖中アニオン（PA 基に対して 2 倍過剰）と、別途合成した、PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA を THF 中-78 °C で 4 時間反応させた。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 5-10 (b)) では、最も高分子量側に目的のスターポリマー、その低分子側の肩として、過剰に用いた鎖中アニオンが観察された。分取 SEC により単離した 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーは設計通りの構造を有していることを確認した (Table 5-3)。

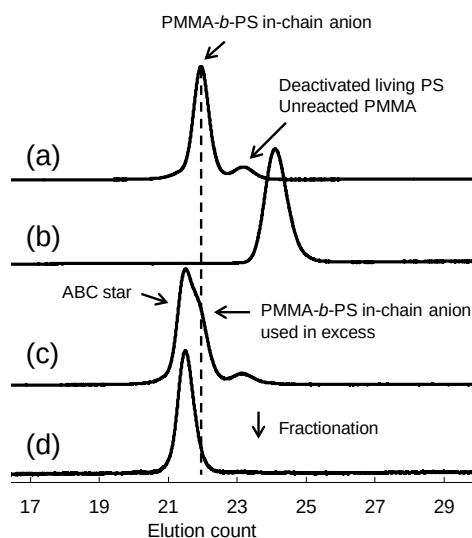


Figure 5-10. SEC profiles of (a) PMMA-*b*-PS in-chain anion, (b) chain-end-(PA and TBS ether)-functionalized PBnMA, (c) reaction mixture after the linking reaction, and (d) isolated 3-arm ABC μ -star polymer.

次に、残存している TBS エーテルを PA 基へ変換した。続いて、4、5 本目の腕ポリマーの導入のため、リビング P2VP と、Dpy 残基を有する PSiOS を THF 中-78 °C で 4 時間反応させ、鎖中アニオンを合成した。Figure 5-11 (b) に示す鎖中アニオンの GPC では、多量の前駆体の残存が確認され、鎖中アニオンへの転化率は 50% であった。これは Dpy を有する PSiOS の精製度が不十分だったと考えている。この鎖中アニオンを 5 倍過剰用いて、3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーと THF 中-78 °C で 18 時間結合反応を行った。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 5-11 (c)) では、前駆体の 3 本鎖 ABC 型 μ -スターポリマーのピークが高分子量側へとシフトしたことから、結合反応が定量的に進行したものと考えている。目的の 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーを分取 SEC により単離し、設計通りの分子量と組成、狭い分子量分布を有していることを確認した (Table 5-3)。

以上のように、Dpy アニオンを有する新規ブロック共重合体鎖中アニオンの開発に成功し、PA 基との結合反応が定量的に進行することがわかった。この新規ブロック共重合体鎖中アニオンには、今まで用いることが困難であった P2VP やポリ (メタクリル酸エステル) のポ

リマーを利用でき、一回の結合反応で異なる 2 本の腕ポリマーを導入できる。したがって、PS、P2VP、ポリ（メタクリル酸エステル）からなる多成分の μ -スターポリマーがより簡便に合成できるようになった。

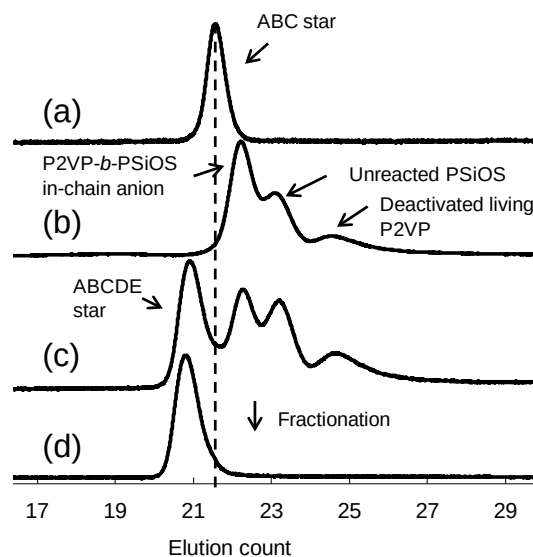


Figure 5-11. SEC profiles of (a) PA-functionalized 3-arm ABC μ -star polymer, (b) P2VP-*b*-PSiOS in-chain anion, (c) reaction mixture after the linking reaction, and (d) isolated 5-arm ABCDE μ -star polymer.

Table 5-3. Synthesis of 5-arm ABCDE μ -star polymer

star polymer	M_n (kg/mol)			M_w/M_n	composition (wt%)	
					(PMMA/PS/PBnMA/PSiOs/P2VP)	
	calcd	RALLS	^1H NMR		calcd	^1H NMR
ABC	32.1	31.9	31.4	1.04	34/35/31	35/37/28
ABCDE	54.2	54.5	50.0	1.04	21/20/18/21/20	22/21/19/17/21

5-4 まとめ

本章では、第3章で開発した二官能性 DPE を用いた繰り返し法に対して、ブロック共重合体鎖中アニオンを適用することで新たな繰り返し法の開発を行った。ブロック共重合体鎖中アニオンの利用により、1つの PA 基に対して異なる2本のポリマーを同時に導入することができ、より効率的に腕数を増加させることができた。鎖中アニオンはリビングホモポリマーよりも立体障害が大きいと考えられるが、実際に4回の繰り返し反応が可能であり、構造の明確な9本鎖9成分からなる ABCDEFGHI 型 μ -スターポリマーの合成に初めて成功した。この事実は、ブロック共重合体鎖中アニオンが、鎖末端に活性点を持つ通常のリビングアニオンポリマーと同じように繰り返し反応に使えることを示しており、新しい building block として注目される。

今回利用したブロック共重合体鎖中アニオンは DPE 残基とは反応しないため、第1章で説明した DPE 残基を反応点とする従来の繰り返し法には適用することができない。これに対して、第4章で説明した三官能性 DPE アニオンを用いた繰り返し法は、本章で開発したブロック共重合体鎖中アニオンを利用することができる。この場合には、さらに少ない反応段数で、多成分からなる μ -スターポリマーが合成できる。今回は、ブロック共重合体鎖中アニオンの有効性を端的に示すため、二官能性 DPE を用いた繰り返し法と組み合わせた。

本章の最後では、ブロック共重合体鎖中アニオンに適用可能なポリマー種を増加させるため、従来の DPE に代わり α -フェニル-2-ビニルピリジン (Dpy) を新たな鎖中アニオンの官能基として開発した。Dpy は DPE で末端修飾したリビング PS やリビング P2VP と反応することができるため、これらのリビングポリマーに安定な PS、P2VP、ポリ(メタクリル酸エステル)すべてのポリマーを用いることができる。実際に、DPE を用いた際には合成できない、PMMA-*b*-PS や PSiOS-*b*-P2VP の鎖中アニオンを利用して5本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成に成功した。前述の繰り返し法に適用すれば、PS、P2VP、ポリ(メタク

リル酸エステル)の腕ポリマーを自在に導入した多成分の μ -スターポリマーが容易に合成可能である。

References

- (1) Hirao, A.; Tokuda, Y. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6081–6086.
- (2) Hirao, A.; Tokuda, Y.; Morifuji, K.; Hayashi, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1606–1613.
- (3) Hirao, A.; Matsuo, A.; Morifuji, K.; Tokuda, Y.; Hayashi, M. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 680–686.
- (4) 松尾彰 平成15年度 学位論文（東京工業大学）
- (5) 上松正弘 平成23年度 修士論文（東京工業大学）
- (6) Hirao, A.; Kitamura, K.; Takenaka, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4995–5003.
- (7) Höcker, H.; Lattermann, G. *Die Makromol. Chemie* **1972**, *158*, 191–203.
- (8) Nunns, A.; Ross, C. A.; Manners, I. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2628–2635.
- (9) Paraskeva, S.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 931–935.
- (10) Vanderark, L.; Januszewski, E.; Gwyther, J.; Manners, I. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 823–826.
- (11) Wang, X.; Guerin, G.; Wang, H.; Wang, Y.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Science* **2007**, *317*, 644–647.
- (12) Gilroy, J. B.; Gädt, T.; Whittell, G. R.; Chabanne, L.; Mitchels, J. M.; Richardson, R. M.; Winnik, M. A.; Manners, I. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 566–570.

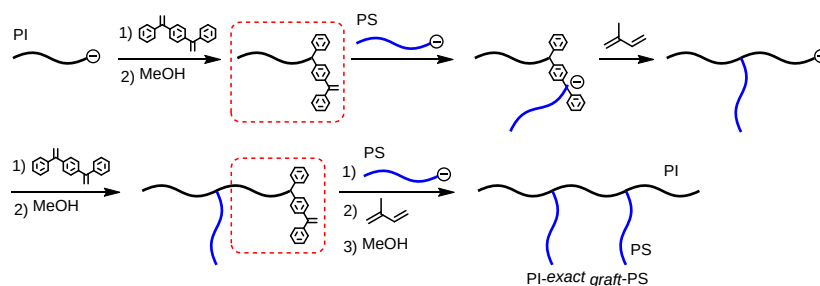
第六章

二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を核化合物として用いた繰り返し法による、ポリ（メタクリル酸エステル）で構成されるグラフト共重合体の合成

6-1 はじめに

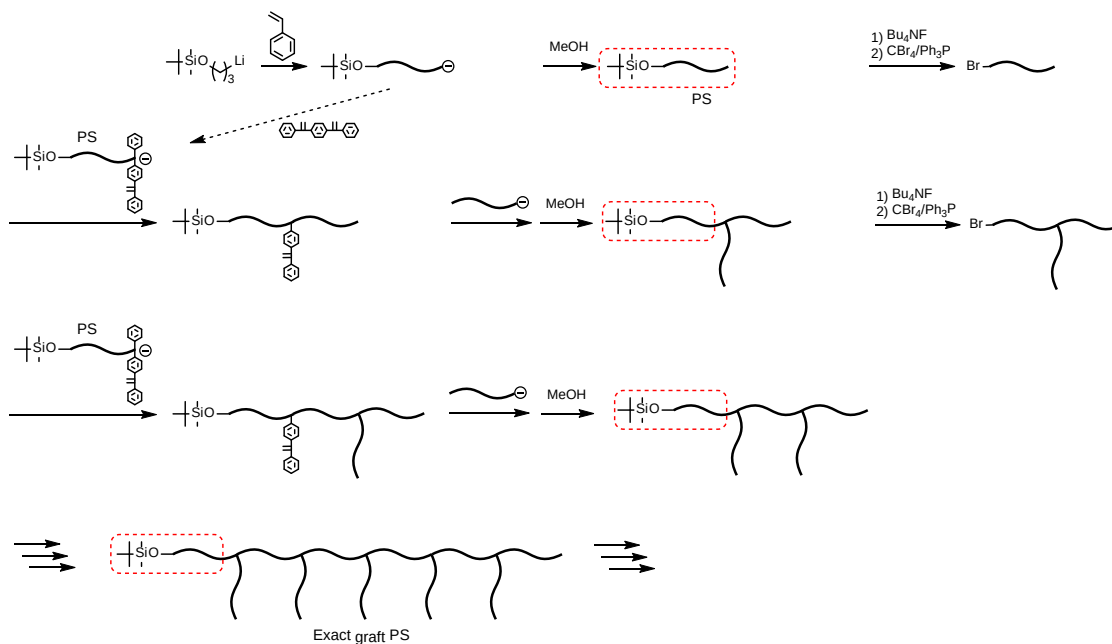
緒言でも述べたように、グラフト共重合体の構造は、1) 主鎖の分子量、2) 側鎖の分子量、3) 側鎖の数と位置、の3つで決定される。^{1,2} 分岐ポリマーの中では、 μ -スターポリマーの精密合成が比較的多数報告されてきたが、複数の分岐点を有するグラフト共重合体の構造を厳密に制御することは極めて困難であり、ごく最近まで達成されていなかった。2000年になって Hadjichristidis らは初めて構造を完全に制御した PI-exact graft-PS の合成に成功し、構造が厳密に制御されたグラフト共重合体を Exact graft (co)polymer と名付けた (Scheme 6-1)。³ 彼らは、主鎖と側鎖を構成するポリマーセグメントを一段階ずつ結合していく段階的な合成法で構造の厳密な制御を達成した。実際の合成では、末端に DPE 残基を導入した PI を合成した後、正確に等量のリビング PS を付加させ、生成した DPE アニオンからイソブレンをリビングアニオン重合させる。さらに末端アニオンに PDDPE を反応させ、再び鎖末端に DPE 残基を導入する。この反応経路を繰り返すと、順次主鎖セグメントと側鎖セグメントが増加し、グラフト共重合体を得ることができる。このようにして得られたグラフト共重合体は、前述の 3 要素が完全に制御されており、さらにいずれも任意に変えることができる。しかしながら、DPE 末端とリビング PS を正確に 1:1 で反応させることは難しく、反応とともに副生成物が生成し、分離が困難となるため、側鎖 3 本以上の Exact graft copolymer の合成には至っておらず、多数の側鎖を有する Exact graft polymer の合成には、

合成経路の改良が必要である。



Scheme 6-1. Synthesis of an exact graft copolymer by Hadjichristidis et al.

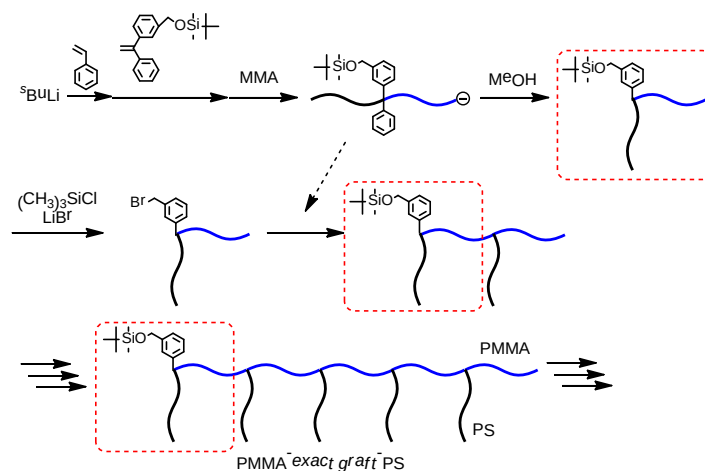
この先行研究を受けて、本研究室では、グラフト共重合体の合成においても「繰り返し法」を展開してきた。本研究室の黒川らは、Scheme 6-2 に示す繰り返し法を開発し、側鎖 5 本に及ぶ Exact graft polymer の合成に成功している。⁴ この合成法では、鎖末端にシリルエーテルを有する PS を初めに合成し、1) シリルエーテルのブロモメチル基への変換、2) 開始末端にシリルエーテル、活性末端に DPE 部位を有するリビング PS を用いた結合反応による主鎖セグメントの導入、3) DPE 部位とリビング PS の結合反応による側鎖の導入、を繰り返すことでグラフトユニットを増加させていくことができる。実際に、この繰り返し



Scheme 6-2. Successive synthesis of exact graft PSs by iterative methodology developed by Kurokawa et al.

反応が最大で5回まで繰り返し可能であることを証明し、初めて多数の側鎖を有する Exact graft polymer の合成に成功したことからも、繰り返し法の有用性がわかる。この方法では、前述した合成法の問題点であった 1:1 反応を使わないため、何度も繰り返し反応を行うことが可能であり、各段階で得られたグラフト共重合体の純度も高い。

さらに本研究室の村野らは、鎖中に官能基を有する AB ブロック共重合体を building block とする画期的かつ効率的な合成法を開発し、Exact graft copolymer の合成に必要な反応段数を半減させることに成功している (Scheme 6-3)。^{5,6} Scheme 6-3 に示すように、ブロック間に TBS エーテルを導入したりビングブロック共重合体を合成し、シリルエーテルを BnBr に変換する。次いで同じリビングブロック共重合体を反応させることで、グラフトユニットを一段階で導入する。同じ反応を繰り返すと次々にグラフト単位を増やすことができる。

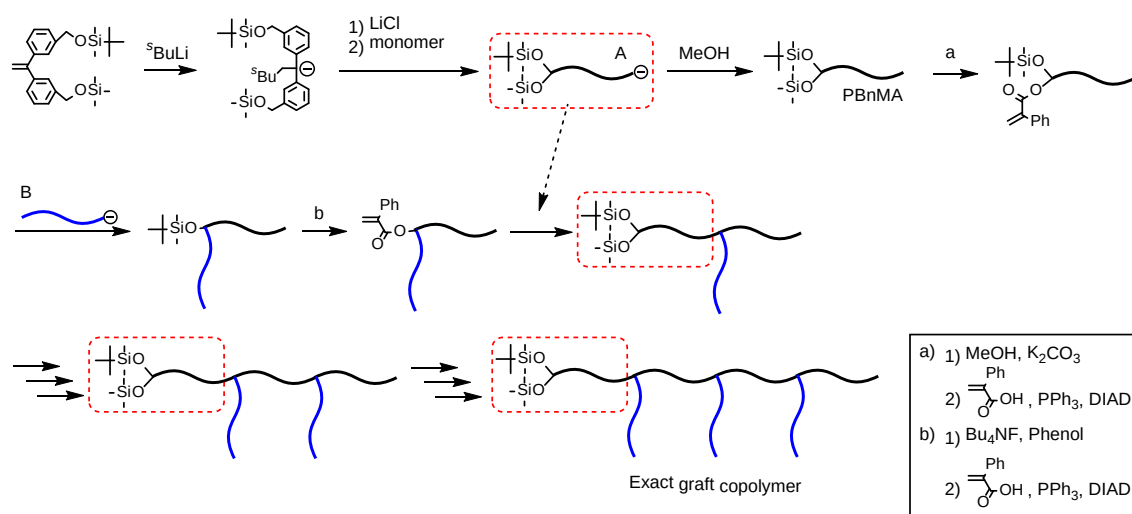


Scheme 6-3. Successive synthesis of exact graft copolymers by iterative methodology developed by Murano et al.

Scheme 6-1 と Scheme 6-2 で示した Exact graft (co)polymer の合成では、反応点に DPE やアルキルブロミドを用いているため、反応性の高いリビング PS、PI、PB が主に用いられており、適用可能なポリマーが限られている。村野らの合成例では、主鎖には、ポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP が導入でき、側鎖には PS、PI や PB が導入できるが、用いることができるポリマーは、ブロック共重合体の添加順序に大きく制限される。実際にこの方

法では、主鎖に PS、PI、PB が導入できず、逆に側鎖にポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP の使用が難しい。従来用いられてきた、PS、PI、PB に加えて、もしポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP が主鎖や側鎖に制限なく自在に導入できるようになれば、多様な Exact graft copolymer が合成できるようになり、さらに本研究の 3 章と同様にポリ（メタクリル酸エステル）の側鎖官能基を用いた Exact graft (co)polymer の官能基化や機能化も可能となる。

以上の利点より、本章では、これまで合成が困難であったポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP からなる Exact graft copolymer の合成を目的とする。これまで同様リビングポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP と結合反応が可能な PA 基を反応点とし、二官能性 DPE を用いた繰り返し法による Exact graft (co)polymer の合成を行う。合成経路を Scheme 6-4 に示す。はじめに、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有するポリマー A を合成する。続いて、TMS エーテルのみを PA 基へと変換した後、ポリマー B と反応させることで、側鎖を導入する。次に、鎖中の TBS エーテルを PA 基へ変換し、はじめに合成した、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビングポリマー A を再び反応させることで、主鎖セグメントと 2 つの官能基を導入できる。ここで得られた末端官能基化スターポリマー

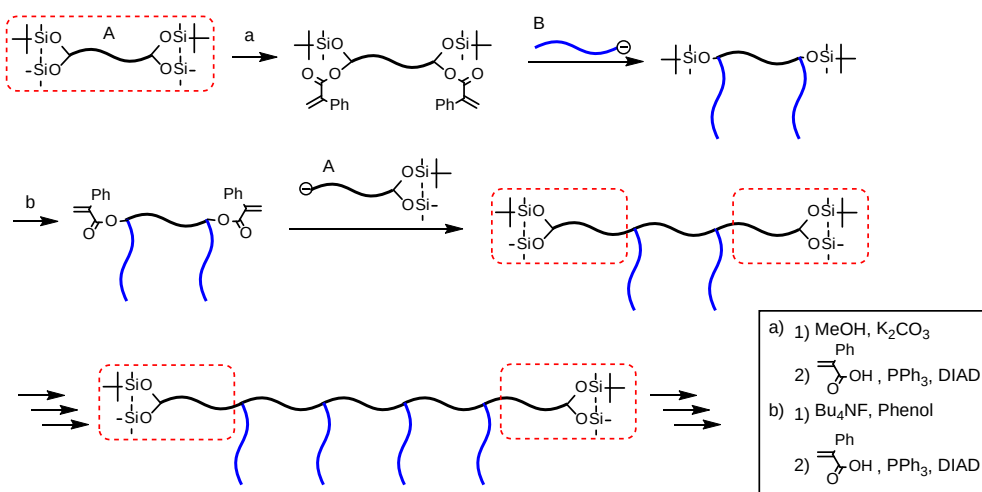


Scheme 6-4. Successive synthesis of exact graft copolymers composed of poly(methacrylate)s and/or P2VP by iterative methodology.

は、官能基が再導入されているため、一連の反応を繰り返すことにより、グラフトユニットを順次増加させていくことができる。この繰り返し法は、3章で示した方法によく似ており、2官能性の DPE アニオンの代わりに開始末端官能基化リビングポリマーを用いることで分岐点を移動させ、グラフト共重合体を構築している。以上の合成法を元に、PBnMA-*exact graft*-PMMA と PBnMA-*exact graft*-P2VP の合成を試みた。

また、本章の後半では、両末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有するポリマーをはじめに利用した、繰り返し法による Exact graft copolymer の合成を提案する。反応点が両末端にあるため、一度の繰り返し反応で、両末端に 2 つのグラフトユニットを増加させることができ、簡便に多数の側鎖を有する Exact graft copolymer が合成できることを示す。

上述したように、以上の合成法は第 3 章で μ -スターポリマーの合成に用いた試薬と全く同じ試薬を用いており、Exact graft copolymer の合成が達成できれば、二官能性 DPE と PA 基を組み合わせた繰り返し法が分岐ポリマーの合成に極めて有効であることを証明できる。



Scheme 6-5. Successive synthesis of exact graft copolymers by iterative methodology using α,ω -chain-end-difunctional starting material.

第六章

6-2 実験項

6-2-1 リビングポリマーの合成

リビング PMMA、PBnMA、P2VP は、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム ($^s\text{BuLi}$ + DPE) を開始剤として 3 倍過剰の LiCl 存在下、THF 中 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で対応するモノマー (約 $0.4 \sim 0.6\text{ M}$) をそれぞれ 30 分、1 時間、30 分重合して得た。

6-2-2 PBnMA-*exact graft*-PMMA の合成

以下では、この節で合成する PBnMA-*exact graft*-PMMA について **G(x,y)** という名前を付ける。ここで、x と y はそれぞれ主鎖と側鎖のポリマーセグメントの数に対応する。Scheme 6-6 に略号と構造との対応を表記した。

$^s\text{BuLi}$ (0.180 mmol), DPE-TMS,TBS (0.199 mmol), and LiCl (0.595 mmol) より合成した開始剤系を用いて、THF (14.7 mmol) 中 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で BnMA (5.97 mmol) を 60 分重合した。重合を MeOH で停止した後、第 3 章と同様の方法で TMS エーテルを PA 基へと変換した。⁷得られた開始末端に PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA は、MeOH への再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥を繰り返し行うことで精製した (total 73% yield, 0.83 g)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 8.08\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.05$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.43\text{--}6.88$ (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.89 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 2.20-0.38 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

前述したように合成した PBnMA (0.103 mmol) をリビング PMMA (0.294 mmol, $M_{n\text{ calcd}} = 10.8\text{ kg/mol}$) と THF 中 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ で 16 時間反応させた。第 3 章と同様の後処理をした後、ベンゼン/MeOH (5/1 v/v) を用いて分別沈殿を行うことにより、目的の鎖中に TBS エーテルを有する BnMA-*b*-PMMA を収率 87% で単離した (1.26 g)。次に、鎖中の TBS エーテルを第 3 章と同様の方法で PA 基に変換した⁷ (85% yield, 1.07 g)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 18.7\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n =$

1.02. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.40-6.90 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.89 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.61 (s, COOCH_3), 2.23-0.39 (m, backbone, ^sBu).

開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PBnMA ($M_{n\text{ calcd}} = 10.2$ kg/mol, 0.0905 mmol) を前述したように合成し、鎖中に PA 基を有する PBnMA-*b*-PMMA (0.0294 mmol) と THF 中 -40 °C で 16 時間反応させた。末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有する $(\text{PBnMA})_2\text{PMMA}$ スターポリマー **G(2,1)** を分取 SEC により単離した (80% yield, 0.66 g)。TMS エーテルの PA 基への変換を同様に行った (91% yield, 0.60 g)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 28.4$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.02$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.43-6.89 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.89 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.61 (s, COOCH_3), 2.22-0.38 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

2, 3 回目の繰り返し反応: 前述したポリマーの末端官能基は開始物質と同じであるため、以下では「側鎖の導入」と「主鎖と官能基の導入」からなる一連の反応を繰り返した。リビングポリマーと PA 基の結合反応は、3 倍過剰のリビングポリマー (PMMA、または、開始末端官能基化 PBnMA) を用いて THF 中 -40 °C で 16 時間行った。得られた Exact graft copolymer は分別沈殿法あるいは分取 SEC により単離した。解析結果を以下に示す。

G(2,2): 70% yield, 0.58 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 39.1$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.02$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.42-6.90 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.88 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.61 (s, COOCH_3), 2.23-0.36 (m, backbone, ^sBu).

G(3,2): 76% yield, 0.44 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 49.5$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.02$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.41-6.87 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.89 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.60 (s, COOCH_3), 2.26-0.39 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

G(3,3): 85% yield, 0.41 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 60.9$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

$\delta = 7.43\text{--}6.88$ (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.27 and 5.83 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.88 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.60 (s, COOCH_3), 2.27-0.32 (m, backbone, ^sBu).

G(4,3): 78% yield, 0.38 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 71.3$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.03$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.42\text{--}6.88$ (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 4.88 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, PhCH_2O), 3.61 (s, COOCH_3), 2.25-0.35 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

6-2-3 PBnMA-exact graft-P2VP の合成

6-2-2 と同様の合成経路に従って側鎖 2 本を有する PBnMA-exact graft-P2VP を合成した。

6-2-2 の方法で PMMA の代わりに P2VP を用い、結合反応は 1.5 倍過剰のリビング P2VP を用いて THF 中 -78°C で 6 時間を行った。PBnMA-exact graft-P2VP の構造は **G'(x,y)** で示す (x,y は主鎖と側鎖のポリマーセグメントの数)。解析結果を以下に示す。

G'(1,0) (開始末端に PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA) : 81% yield, 0.88 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 9.49$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.04$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.43\text{--}6.88$ (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-OCH}_2\text{-PA}$), 4.89 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 2.20-0.38 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

G'(1,1) (鎖中に PA 基を有する PBnMA-*b*-P2VP) : 37% yield, 0.29 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 17.9$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.47\text{--}8.07$ (m, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.28 (s, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 7.26-6.15 (m, pyridine ring 3H), 5.85 (s, $\text{CH}_2=$), 5.10 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.90 (s, COOCH_2Ph), 2.58-0.08 (m, backbone, ^sBu).

G'(2,1): 46% yield, 0.20 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 25.9$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.47\text{--}8.07$ (m, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.28 (s, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 7.26-6.15 (m, pyridine ring 3H), 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.10 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.90 (s, COOCH_2Ph), 2.58-0.08 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

G'(2,2): 62% yield, 0.13 g. $M_{n\text{ RALLS}} = 36.2$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.45\text{--}8.07$ (m, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.28 (s, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 7.26-6.15 (m, pyridine ring 3H), 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.10

(s, Ph-CH₂O-PA), 4.89 (s, COOCH₂Ph), 2.60-0.07 (m, backbone, ^sBu).

G'(3,2): 46% yield, 0.09 g. $M_{n \text{ RALLS}} = 46.7 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.05$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 8.47\text{-}8.06$ (m, -CH=N-), 7.28 (s, -CH₂Ph), 7.26-6.13 (m, pyridine ring 3H), 4.89 (s, COOCH₂Ph), 2.57-0.07 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, Si(CH₃)₂).

6-2-4 両末端官能基化 PBnMA を開始物質とした PBnMA-exact graft-PMMA の合成

グラフト共重合体の構造を **G''(x,y)** で示す (x,y は主鎖と側鎖のポリマーセグメントの数)。
開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PBnMA (0.168 mmol, $M_{n \text{ calcd}} = 4.62 \text{ kg/mol}$) を、 α,α' -ジブromo-*p*-キシレン (0.0681 mmol) と THF (21.8 mL) 中 -78 °C で 16 時間反応させた。目的の二量化した PBnMA は分取 SEC により収率 51% で単離した (0.39 g)。次に 2 つの TMS エーテルを PA 基へと変換した (95% yield, 0.37 g)。 $M_{n \text{ RALLS}} = 9.34 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.27$ (s, CH₂Ph), 6.28 and 5.84 (s, CH₂=), 5.13 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.89 (s, COOCH₂Ph), 4.61 (s, Ph-CH₂O-SiMe₂^tBu), 2.22-0.35 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, Si(CH₃)₂).

1~3 回目の繰り返し反応 : 6-2-2 と同様の繰り返し反応を行った。結合反応には 3-5 倍過剰のリビング PBnMA または PMMA を用いた。解析結果は以下に示す。

G''(1,2): 85% yield, 0.47 g. $M_{n \text{ RALLS}} = 30.3 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.02$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.43\text{-}6.88$ (m, Ar), 7.27 (s, CH₂Ph), 6.28 and 5.84 (s, CH₂=), 5.13 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.88 (s, COOCH₂Ph), 4.61 (s, Ph-CH₂O-SiMe₂^tBu), 3.61 (s, COOCH₃), 2.23-0.36 (m, backbone, ^sBu).

G''(3,2): 78% yield, 0.50 g. $M_{n \text{ RALLS}} = 48.2 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.43\text{-}6.87$ (m, Ar), 7.27 (s, CH₂Ph), 6.28 and 5.85 (s, CH₂=), 5.13 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.89 (s, COOCH₂Ph), 4.60 (s, Ph-CH₂O-SiMe₂^tBu), 3.60 (s, COOCH₃), 2.28-0.37 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, Si(CH₃)₂).

G''(3,4): 85% yield, 0.57 g. $M_{n \text{ RALLS}} = 67.4 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. ¹H NMR (CDCl₃, 300

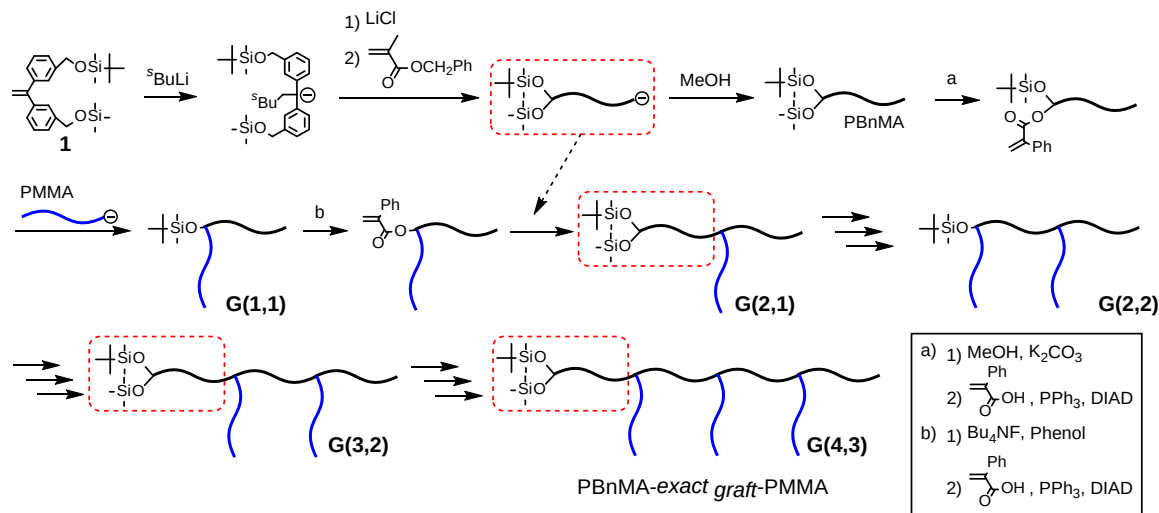
MHz): δ = 7.42-6.87 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.89 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.60 (s, COOCH_3), 2.26-0.35 (m, backbone, ^sBu).

G"(5,4): 80% yield, 0.60 g. $M_{n \text{ RALLS}} = 87.5 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.44-6.86 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.27 and 5.85 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.88 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.61 (s, COOCH_3), 2.26-0.39 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

G"(5,6): 49% yield, 0.33 g. $M_{n \text{ RALLS}} = 106 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.05$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.43-6.89 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 6.28 and 5.84 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.88 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$), 3.61 (s, COOCH_3), 2.23-0.36 (m, backbone, ^sBu).

G"(7,6) 73% yield, 0.22 g. $M_{n \text{ RALLS}} = 123 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.43-6.87 (m, Ar), 7.27 (s, CH_2Ph), 4.89 (s, COOCH_2Ph), 4.61 (s, PhCH_2O), 3.61 (s, COOCH_3), 2.26-0.38 (m, backbone, ^sBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

6-3 結果と考察

6-3-1 繰り返し法による PBnMA-*exact graft*-PMMA、PBnMA-*exact graft*-P2VP の合成Scheme 6-6. Successive synthesis of (PBnMA-*exact graft*-PMMA)s by iterative methodology.

はじめに、ポリ(メタクリル酸エステル)で構成される Exact graft copolymer を合成する。具体的な合成経路を Scheme 6-6 に示す。ここでは、図中に示すように、PBnMA-*exact graft*-PMMA の構造を **G(x,y)** (x,y はそれぞれ主鎖と側鎖のポリマーセグメントの数) で示す。

まず、二官能性 DPE と ^sBuLi より合成した開始剤から BnMA をリビング重合することで、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PBnMA を合成した。次に、第 3 章と同様に、脱保護反応とエステル化反応により TMS エーテルを PA 基へ変換した。⁷ 得られた PBnMA の末端官能基は ¹H NMR により定量的に導入されていることを確認した (Figure 6-1)。

次に、PA 基に対して 3 倍過剰のリビング PMMA を THF 中 -40 °C で反応させた。反応混合物の SEC 曲線は二峰性であり、前駆体の PBnMA が残存していないことから、結合反応が定量的に進行していることを確認した。(Figure 6-2 (a))。ベンゼン/MeOH (5/1 v/v) を用いて分別沈殿を行うことで、鎖中に TBS エーテルを有する PBnMA-*b*-PMMA のみを沈殿さ

せ、単離した。 ^1H NMR 測定と SEC 測定により設計通りの分子量と組成を有していることを確認した (Table 6-1)。

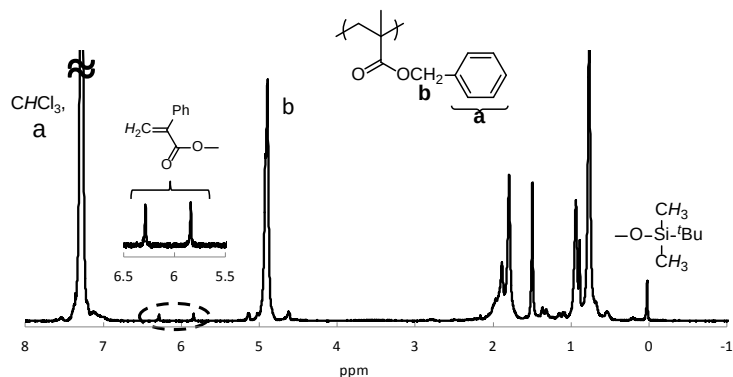


Figure 6-1. ^1H NMR spectrum of α -chain-end-(PA and TBS ether)-functionalized PBnMA.

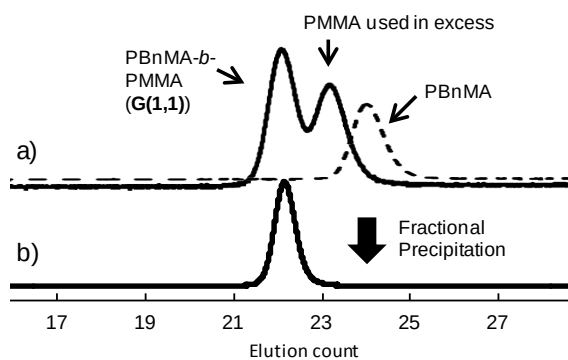


Figure 6-2. SEC profiles of (a) the reaction mixture, (b) isolated PBnMA-*block*-PMMA (**G(1,1)**).

次に、鎖中の TBS エーテルを PA 基へと変換した後⁷、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PBnMA と THF 中 -40°C で結合反応を行った。反応混合物の SEC 曲線は二峰性を示し、前駆体より高分子量側に目的のスターポリマー **G(2,1)** が生成した (Figure 6-3 (a))。 **G(1,1)** に相当するピークが消失していることより、反応は定量的である。**G(2,1)** を分取 SEC により単離し、設計通りの分子量と組成を有することを確認した。

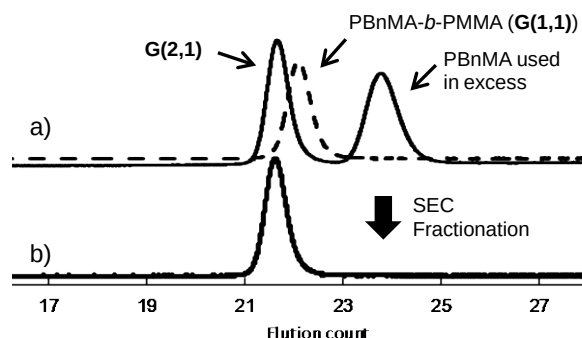


Figure 6-3. SEC profiles of (a) reaction mixture, (b) isolated **G(2,1)**.

得られた **G(2,1)** は TMS エーテルと TBS エーテルが再導入されたため、これまでと同様に、「側鎖 PMMA の導入」と「主鎖 PBnMA と 2 種類のシリルエーテルの導入」を繰り返すことで、順次グラフトユニットを増加させていくことができる。実際にさらに 2 回の繰り返し反応を行い、側鎖 2 本と 3 本の PMMA を有する PBnMA-*exact graft*-PMMA を合成した。すべてのポリマーセグメントは分子量約 10 kg/mol とし、PA 基との結合反応では 3 倍過剰のリビングポリマーを用いた。反応の繰り返しのに伴い、PBnMA-*exact graft*-PMMA の分子量も増加するが、結合反応はいずれも定量的に進行し、目的の PBnMA-*exact graft*-PMMA が得られた。Figure 6-4 に示した SEC 曲線と、Table 6-1 の結果の通り、単離した一連の PBnMA-*exact graft*-PMMA はすべて単峰性を示しており、分子量分布も極めて狭い。また、 ^1H NMR により測定した組成、RALLS により測定した絶対分子量ともに計算値とよく一致した。以上の結果より、提案した新規繰り返し法により、ポリ（メタクリル酸エステル）より構成された Exact graft copolymer の合成に成功したことが明らかとなった。ここで合成した Exact graft copolymer は、それぞれのモノマーの重合度と繰り返し反応の回数を制御することによって、グラフトポリマーの構造を規定する 1) 主鎖の分子量、2) 側鎖の分子量、3) 側鎖の数と位置、のすべてを厳密に制御でき、さらに、自在に変えることができる。最終的に得られた **G(4,3)** は末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有しているため、同様に繰り返し反応を行うことで、グラフトユニットをさらに増加させることも可能である。

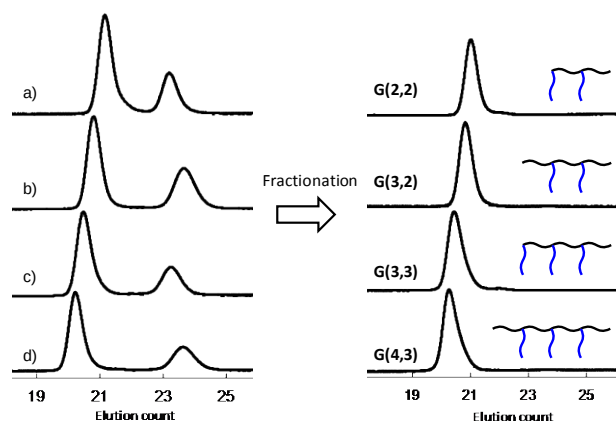


Figure 6-4. SEC profiles of the reaction mixtures and isolated exact graft copolymers: (a) **G(2,2)**, (b) **G(3,2)**, (c) **G(3,3)**, and (d) **G(4,3)**.

Table 6-1. Synthesis of PBnMA-*exact graft*-PMMA

polymer ^a	M_n (kg/mol)		M_w/M_n	composition (wt%) PBnMA/PMMA	
	calcd	RALLS		calcd	¹ H NMR
PBnMA	6.32	8.08	1.05	-	-
G(1,1)	19.7	18.7	1.02	40/60	39/61
G(2,1)	30.1	28.4	1.02	60/40	60/40
G(2,2)	39.3	39.1	1.02	45/55	44/56
G(3,2)	49.6	49.5	1.02	56/44	55/45
G(3,3)	59.9	60.9	1.03	47/53	47/53
G(4,3)	72.7	71.3	1.03	55/45	56/44

^a Their structures are shown in Scheme 6-6.

同様の合成経路を用いて、PBnMA-*exact graft*-P2VP も合成した。ここでは、PBnMA-*exact graft*-P2VP の構造を **G'(x,y)** (x,y は主鎖と側鎖のセグメントの数) で示す。前述した合成において、リビング PMMA の代わりに、リビング P2VP (PA 基に対して 1.5 倍過剰) を用い、結合反応を THF 中 -78 °C で 6 時間行った。PBnMA と P2VP からなるグラフト共重合体は、P2VP の高い溶解性により MeOH へ再沈殿できないため、脱保護反応後の精製にはシリカゲルカラムクロマトグラフィー（流出溶媒 CH₂Cl₂）とヘキサンへの再沈殿、エステル化反応後には分取 SEC とヘキサンへの再沈殿を行うことで低分子化合物を取り除いた。いずれの

結合反応も問題なく進行し、構造の明確な PBnMA-*exact graft*-P2VP の合成に成功した (Table 6-2)。

Table 6-2. Synthesis of PBnMA-*exact graft*-P2VP

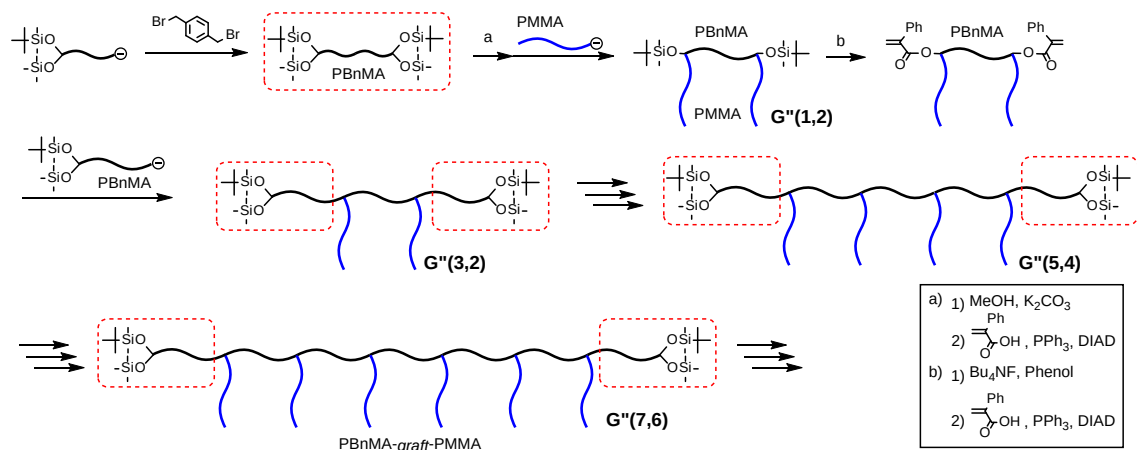
polymer	M_n (kg/mol)		M_w/M_n	composition (wt%) PBnMA/P2VP	
	calcd	RALLS		calcd	$^1\text{H NMR}$
PBnMA	9.88	9.49	1.04	-	-
G'(1,1)	19.6	17.9	1.05	48/52	53/47
G'(2,1)	29.4	25.9	1.05	66/34	61/39
G'(2,2)	40.3	36.2	1.05	47/53	42/58
G'(3,2)	49.9	46.7	1.05	58/42	55/45

6-3-2 両末端官能基化 PBnMA を用いた繰り返し法による PBnMA-*graft*-PMMA の合成

前節では新たに開発した繰り返し法により、ポリ (メタクリル酸エステル) と P2VP からなる Exact graft copolymer の合成に初めて成功した。合成した Exact graft copolymer のグラフトユニットの数は、繰り返し反応の回数と同じ数となる。この節では、より多数の側鎖を有するグラフト共重合体を合成するため、Scheme 6-7 に示す合成法を提案する。ここで合成する PBnMA-*exact graft*-PMMA に対して、**G"(*x*,*y*)** (*x*,*y* は主鎖と側鎖のセグメントの数) と名付ける。

この合成法では、はじめに両末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PBnMA を合成する。両末端に官能基が導入されているため、前節と同様の繰り返し反応を行うと、両末端に 2 つずつグラフトユニットが増加し、より少ない反応段数で多数の側鎖を有するグラフト共重合体を合成できる。

まず、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PBnMA ($M_{n \text{ calcd}} = 4.62 \text{ kg/mol}$) を合成し、0.5 当量の α, α' -ジブromo-*p*-キシレンと THF 中 -78 °C で 16 時間反応させることで両末端官能基化 PBnMA を合成した。Figure 6-5 (a) に示した SEC 曲線の面積比より結合効率



Scheme 6-7. Successive synthesis of (PBnMA-graft-PMMA)s using the α,ω -chain-end-difunctionalized PBnMA.

は 77% であった。分取 SEC により二量化した目的物を単離し、TMS エーテルを PA 基へと変換した。¹H NMR 測定により、TBS エーテルのシリルメチルプロトン (12H) と PA 基のビニリデンプロトン (4H) が設計通りの強度比で観測されたことから、末端官能基の定量性を確認した。さらに、測定した絶対分子量 9.34 kg/mol は設計値 9.24 kg/mol とよく一致していた (Table 6-3)。以上の結果から、両末端に PA 基と TBS エーテルを有する PBnMA の合成に成功したことが明らかとなった。

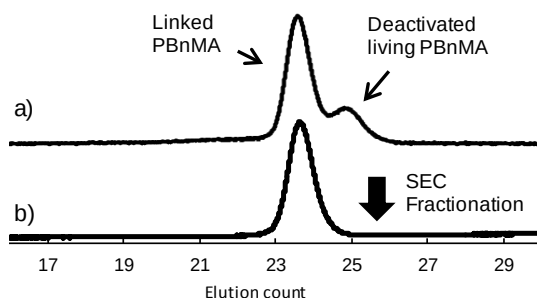


Figure 6-5. SEC profiles of (a) reaction mixture and (b) isolated α,ω -chain-end-difunctionalized PBnMA (the linked product).

次に、PA 基に対して 3 倍過剰のリビング PMMA を THF 中 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させることにより、ブロック間に 2 つの TBS エーテル部位を有する PMMA-*b*-PBnMA-*b*-PMMA ($G''(1,2)$) を合成した。Figure 6-6 (a) に示す SEC 曲線の面積比より、結合反応が定量的に進行したことを確認した。目的の $G''(1,2)$ は、 $G(1,1)$ の場合と同様に、ベンゼン/MeOH (5/1 v/v) を用いた分別沈殿法により単離し、分子量と組成が計算値と一致することを確認した (Table 6-3)。

次に、2 つの TBS エーテル部位の PA 基への変換を前節と同様に行い、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PBnMA を 3 倍過剰用いて、THF 中 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で結合反応を行った。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 6-6 (b)) では前駆体が完全に消失し、新たに高分子量側にメインピークが出現したことから、結合反応の定量的な進行を確認した。目的の 2 本の側鎖を有する PBnMA-*g*-PMMA ($G''(3,2)$) は分取 SEC により単離し、設計通りの構造を有していることを確認した。

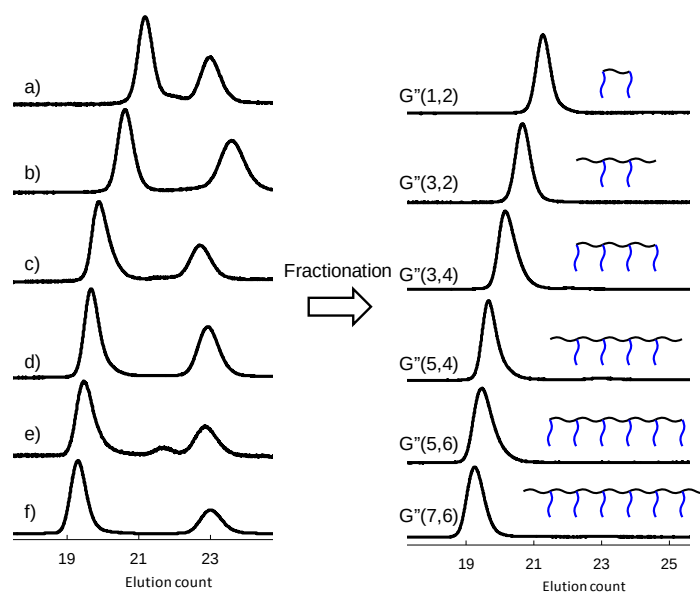


Figure 6-6. SEC profiles of the reaction mixtures and isolated graft copolymers: (a) $G''(1,2)$, (b) $G''(3,2)$, (c) $G''(3,4)$, (d) $G''(5,4)$, (e) $G''(5,6)$, and (f) $G''(7,6)$.

上記で得た **G''(3,2)** は、両末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有しているため、さらに繰り返し反応を行うことができ、実際に 4 本と 6 本の側鎖 PMMA を有する **G''(3,4)**、**G''(5,4)**、**G''(5,6)**、さらに **G''(7,6)** を合成した (Figure 6-6 (c)~(f))。最終的に PA 基を有する PBnMA-*g*-PMMA の分子量は非常に大きくなったが (**G''(5,6)**, $M_n = 106$ kg/mol)、すべての結合反応は定量的に進行し、単離した PBnMA-*g*-PMMA の SEC 曲線はいずれも単峰性で、分子量分布も狭い。測定した絶対分子量と組成も計算値とよく一致したことから (Table 6-3)、両末端官能基化 PBnMA をはじめに用いて、一度の繰り返し反応で 2 つのグラフトユニットを導入することにより、簡便に多数の側鎖を有するグラフト共重合体が合成できることが明らかとなった。本節の方法では、3 回の繰り返し反応で側鎖 6 本のグラフト共重合体を合成できたが、同じグラフト共重合体を得るために、前節の方法 (Scheme 6-1) では 6 回の繰り返し反応が必要となり、反応段数が半減している。

本節の合成法では、両末端官能基化ポリマーをはじめに用いたため、得られるグラフト共重合体はすべて左右対称な構造を有している。主鎖の分子量、側鎖の分子量、分岐点間の距離について、それぞれ BnMA と MMA の重合により制御することができるが、完全に左右対称のため、厳密には Exact graft copolymer には分類されない。

Table 6-3. Synthesis of PBnMA-*graft*-PMMA

polymer ^a	M_n (kg/mol)		M_w/M_n	composition (wt%) PBnMA/PMMA	
	calcd	RALLS		calcd	¹ H NMR
PBnMA	9.24	9.34	1.04	-	-
G''(1,2)	28.3	30.3	1.02	31/69	32/68
G''(3,2)	48.3	48.2	1.03	58/42	57/43
G''(3,4)	67.4	67.4	1.03	40/60	40/60
G''(5,4)	89.2	87.5	1.04	55/45	55/45
G''(5,6)	109	106	1.05	44/56	45/55
G''(7,6)	126	123	1.03	53/47	55/45

^a Their structures are shown in Scheme 6-7.

6-4 まとめ

本章では、二官能性 DPE を用いた新規繰り返し法により、これまで合成が困難であった、ポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP からなる Exact graft copolymer の合成に初めて成功した。繰り返し法では、はじめに 2 種類のシリルエーテルを開始末端に有するポリマーを合成し、1) TMS エーテルより変換した PA 基とリビングポリマーの結合反応による側鎖の導入、2) TBS エーテルより変換した PA 基と、開始末端に 2 種類のシリルエーテルを有するリビングポリマーの結合反応による、主鎖セグメントと官能基の導入、を繰り返すことにより、グラフトユニットを順次構築していくことができる。実際に 3 回繰り返すことにより、側鎖 3 本の PMMA を有する PBnMA-exact graft-PMMA の合成に成功した。同様の方法で、PBnMA-exact graft-P2VP の合成も可能であることを示した。これらのグラフト共重合体は、6-1 で説明したグラフト共重合体の構造を規定する 3 要素すべてを自由に制御することができる Exact graft copolymer であり、さらに初めてポリ（メタクリル酸エステル）と P2VP をその構成セグメントとして自在に用いることが可能となった。

後半では、両末端に 2 つのシリルエーテル残基を有する PBnMA をはじめに合成し、上記と同様の繰り返し反応を行うことで、両末端にグラフトユニットを同時に導入し、より簡便に多数の側鎖を有するグラフト共重合体を合成できることを示した。

以上の合成では、いずれも PA 基をリビングポリマーの反応点として用いたことから、本章で用いたポリ（メタクリル酸エステル）や P2VP のみならず、PS、PI や PB の導入も可能であり、従来の合成法よりも多様なポリマーを利用できる、より汎用的な合成法の開発に成功した。さらに、用いた二官能性 DPE と PA 基を組み合わせた繰り返し法が、第 3 章から第 5 章で取り上げた μ -スターポリマーのみならず、Exact graft copolymer 合成にも有効であることを示した点で、極めて大きな意味を持つ。

References

- (1) Uhrig, D.; Mays, J. *Polym. Chem.* **2011**, 2, 69–76.
- (2) Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Hirao, A. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 5523–5534.
- (3) Paraskeva, S.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 931–935.
- (4) Hirao, A.; Watanabe, T.; Kurokawa, R. *Macromolecules* **2009**, 42, 3973–3981.
- (5) Hirao, A.; Murano, K.; Kurokawa, R.; Watanabe, T.; Sugiyama, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 7820–7827.
- (6) Hirao, A.; Murao, K.; Abouelmagd, A.; Uematsu, M.; Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T. *Macromolecules* **2011**, 44, 3302–3311.
- (7) Ito, S.; Goseki, R.; Senda, S.; Hirao, A. *Macromolecules* **2012**, 45, 4997–5011.

第七章

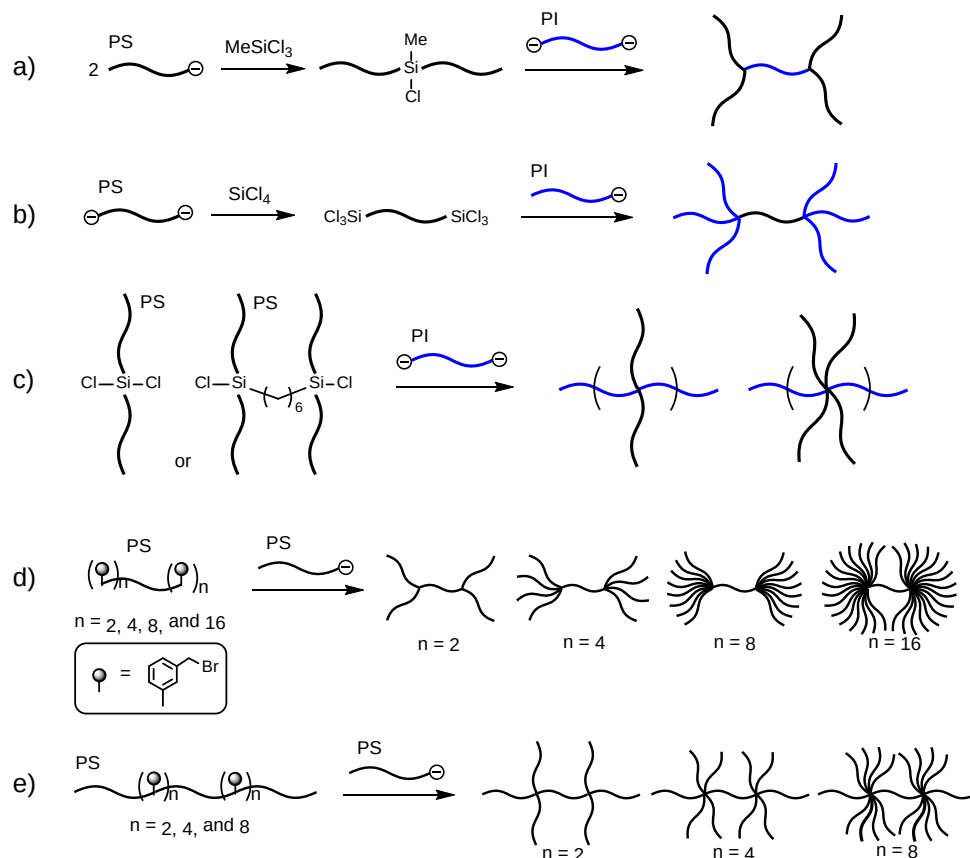
繰り返し法を用いた分岐点あたり 2 本の側鎖を有するグラフト共重合体、および Grafting onto 法を用いた多成分からなるグラフト共重合体の合成

7-1 はじめに

緒言で述べたように、Hadjichristidis らや本研究室により、いくつかの Exact graft (co)polymer の合成が達成されてきた。従来の Exact graft copolymer に使用可能なポリマーセグメントは、主に PS、PI や PB であり、P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）の導入は例外的にのみ可能であった。前章ではこの問題を克服するため、P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）からなる Exact graft copolymer の合成法の開発を行った。前章では、PA 基を反応点に用いることで、P2VP やポリ（メタクリル酸エステル）が導入できるようになり、上述したすべてのポリマーを導入した Exact graft copolymer の合成が可能となった。

ここで、これまでに合成された Exact graft copolymer の構造を考えてみると、分岐点に 1 本の側鎖を有する Exact graft copolymer に限られている。一方、分岐点あたり 2 本、あるいはそれ以上の側鎖を有するグラフト共重合体の合成例は、現時点でも極めて少ない。過去に、ポリマーに導入した複数の反応点とリビングポリマーの結合反応を用いることで、分岐点あたり複数の側鎖を有するグラフト共重合体が合成されている。Hadjichristidis や Mays らによって報告された、H 型や Super H 型のグラフト共重合体の合成経路を Scheme 7-1 (a) (b) に示す。^{1,2} H 型のグラフト共重合体は、鎖中にシリクロリドを有する PS を両末端成長のリビング PI と反応させることで合成し、一方、super H 型は、両末端に 3 つずつシリクロリドを有する PS とリビング PI を反応させることで合成した。これらのポリマーは、

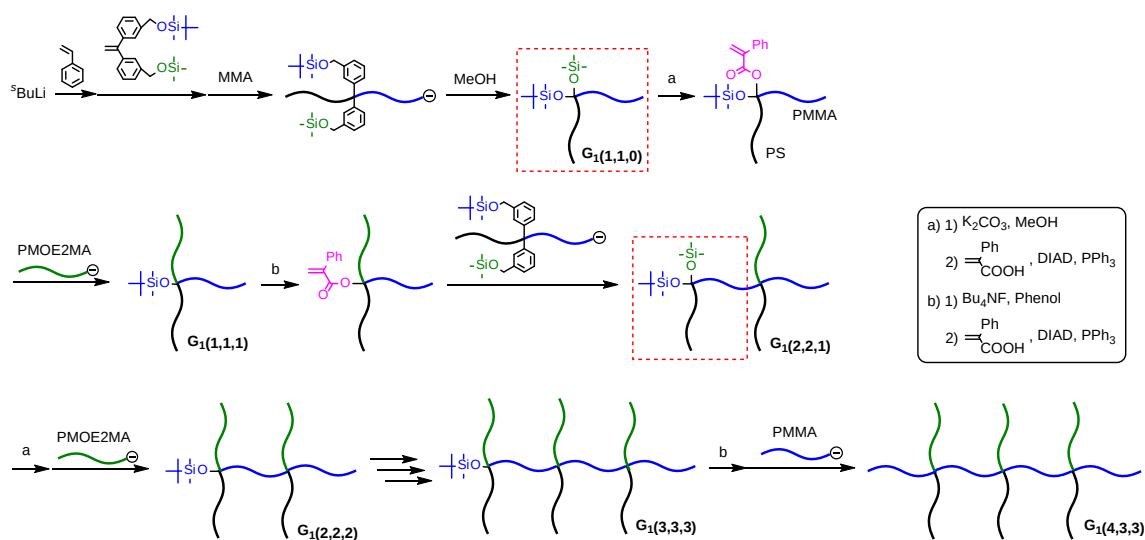
グラフト共重合体としては最小の 2 つのグラフト単位しか有していない。Mays らは、2 つのシリクロリドを中心に有する 2 本鎖または 4 本鎖の PS と両末端成長のリビング PI を反応させることで、2 本あるいは 4 本の側鎖を有する PI-*g*-PS の合成にも成功している (Scheme 7-1 (c))。^{3,4} しかしながら、この方法で得たポリマーは、側鎖の分子量と分岐点間の分子量は制御されているが、縮合反応のため、主鎖の分子量と分岐点の数を制御できず、分子量分布が広い。本研究室の原口らは、鎖末端や鎖中に BnBr を複数有する多官能基化 PS とリビング PS の結合反応を利用して、分岐点当たり 2、4、8、16 本の側鎖を有するグラフトポリマーの合成に成功している (Scheme 7-1 (d) (e))。⁵ これらの合成では、すべての側鎖を同時に導入しているため、同一のポリマーが側鎖となり、異なる側鎖を導入することが



Scheme 7-1. Synthesis of (a) H-shaped graft copolymer, (b) Super H-shaped graft copolymer, (c) regularly spaced graft copolymers with two or four graft chains per branch point, and (d) (e) multi-graft PSs with up to 32 graft chains.

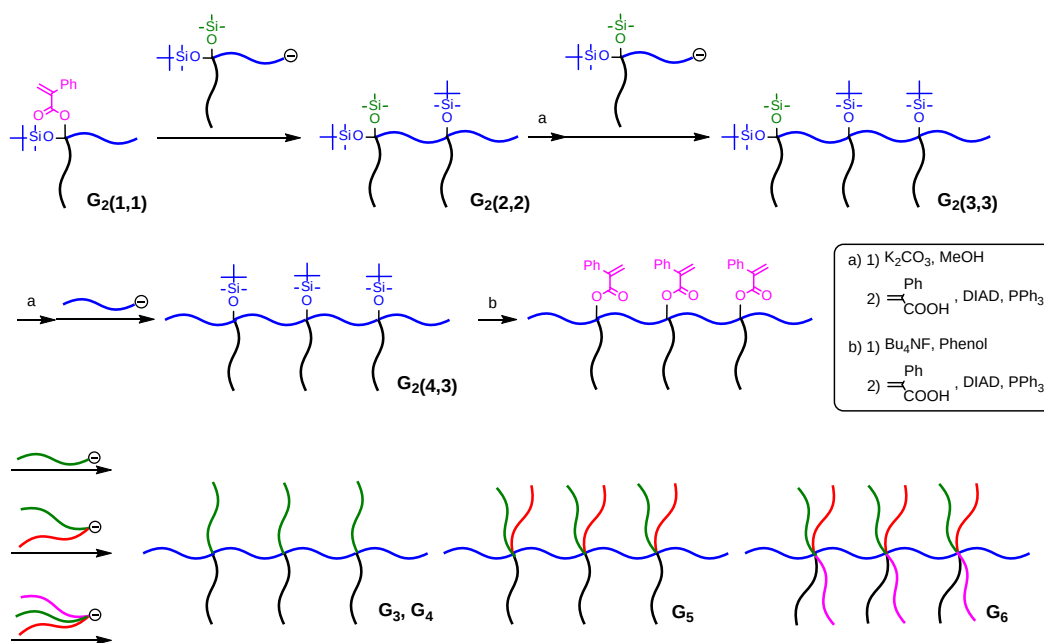
できないため、合成できるグラフト共重合体は限られている。

そこで、本章では分岐点あたり複数の側鎖を有する Exact graft copolymer の合成を目的として、前章で開発した繰り返し法の適用を行った。合成経路を Scheme 7-2 に示す。前章同様に二官能性 DPE を用いた繰り返し法であるが、はじめに鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PS-*b*-PMMA を合成し、これを building block とする。次に、TMS エーテルより変換した PA 基を利用して側鎖 PMOE2MA を導入する（1 種類目の側鎖は PS）。次に、TBS エーテルより変換した PA 基と、building block（鎖中に 2 つのシリルエーテルを有する PS-*b*-PMMA）を結合させることで、主鎖、側鎖の導入と、官能基の再導入を行う。得られたグラフト共重合体（図中 $G_1(2,2,1)$ 、ここではグラフト共重合体の構造を $G_1(x,y,z)$ (x,y,z はそれぞれ、PMMA、PS、PMOE2MA のセグメント数) で示す。) は、2 種類のシリルエーテルが再導入されているため、これまでと同様に「側鎖の導入」と「主鎖、側鎖、官能基の導入」を繰り返すことによりグラフトユニットを増加させていくことができる。以上の合成法により、分岐点あたり 2 本の側鎖を有し、3 成分からなる新規 Exact graft terpolymer の合成を試みた。



Scheme 7-2. Synthesis of exact graft copolymers composed of PMMA, PS, and PMOE2MA.

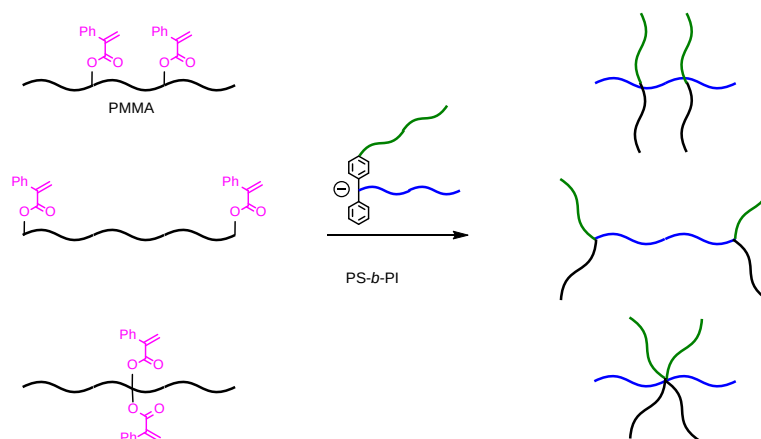
次に、分岐点あたり 2 本以上の側鎖を有するグラフト共重合体を合成するため、前半で開発した繰り返し法と **Grafting onto** 法を組み合わせた合成法を開発する (Scheme 7-3)。まず、繰り返し法により、分岐点に 3 つの PA 基を有する PMMA-*exact graft*-PS を合成する。この PA 基に対して、リビングポリマー、ブロック共重合体鎖中アニオン、さらに、中心にアニオンを有する 3 本鎖スターポリマーを反応させることで、一段階で複数の側鎖を導入する。これにより、多数の側鎖を有し、最大で 5 成分からなるグラフト共重合体を簡便に合成できる。



Scheme 7-3. Synthesis of multi-graft copolymers with up to four different graft chains per branch point.

最後に、より高分子量のポリマーセグメントを用いた場合にも同様の方法論によりグラフト共重合体が合成できることを示すため、Scheme 7-4 に示す 3 種類の分岐ポリマーの合成を試みた。いずれのポリマーも主鎖 PMMA (M_n = 約 60 kg/mol) に 2 つの PA 基を導入しておき、PS-*b*-PI 鎖中アニオン (M_n (PS or PI) = 約 30 kg/mol) を反応させることで、H 型と Super H 型のグラフト共重合体、さらに、6 本鎖 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型の μ -スターポリマーの合成を

行う。得られる 3 種類の分岐ポリマーは、分子量と組成がほぼ同一である一方、分岐構造が異なっているため、バルクモルフォロジーを観察することにより、分岐点の位置が相分離構造に与える影響も検討した。



Scheme 7-4. Synthesis of super H-shaped graft terpolymer, H-shaped graft terpolymer, and 6-arm $A_2B_2C_2$ μ -star polymer.

第七章

7-2 実験項

7-2-1 試薬の調製

- ・ 1- (4- (4-ブロモブチル) フェニル) -1-フェニルエチレン⁶

既報に従って合成した。

7-2-2 リビングポリマーの合成

リビング PMOE2MA は、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム (^sBuLi + DPE) を開始剤として、3 倍過剰の LiCl 存在下、THF 中 -78 °C で 1 時間重合することで得た。

7-2-3 主鎖 PMMA、側鎖 PS、PMOE2MA からなる Exact graft terpolymer の合成

リビング PS (0.103 mmol, $M_{n\text{ calcd}} = 10.6\text{ kg/mol}$) を、TMS エーテルと TBS エーテルを有する DPE 誘導体 (0.144 mmol) と THF 中 -78 °C で 15 分反応させた後、LiCl (0.407 mmol) を加え、MMA (10.1 mmol) を添加し、30 分後 MeOH で反応を停止した。TMS エーテルを PA 基へと変換した。鎖中に PA 基と TBS エーテルを有する PS-*b*-PMMA (**G₁(1,1,0)**、グラフト共重合体を **G₁(x,y,z)** で表す。x、y、z はそれぞれ PMMA、PS、PMOE2MA のポリマーセグメントの数。構造は Scheme 7-1 に示す。) は、MeOH への再沈殿とベンゼンからの凍結乾燥により精製し、次の反応に用いた (**G₁(1,1,0)** 1.80 g, total 84%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 21.0\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.22\text{--}6.20$ (m, Ar), 5.87 (s, CH₂=), 5.12 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.60 (s, Ph-CH₂O-Si), 3.61 (s, COOCH₃), 2.31-0.33 (m, main chain, ^sBu), 0.03 (s, Si(CH₃)₂).

鎖中に PA 基と TBS エーテルを有する PS-*b*-PMMA (0.0291 mmol) に対して、3 倍過剰のリビング PMOE2MA ($M_{n\text{ calcd}} = 8.11\text{ kg/mol}$) を THF 中 -40 °C で 16 時間反応させた。目的の鎖中に TBS エーテルを有するスターポリマー (**G₁(1,1,1)**) は MeOH に 2 回再沈殿することで単離した。TBS エーテルを PA 基へと変換し、前述したように精製して次の反応に用いた

(0.72 g, total 85%). M_n RALLS = 30.2 kg/mol, M_w/M_n = 1.02. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25-6.19 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.12 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 4.11 (s, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.73-3.50 (m, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.61 (s, COOCH_3), 3.40 (s, CH_2OCH_3), 2.35-0.32 (m, main chain, ^tBu).

中心に PA 基を有する **G₁(1,1,1)** (0.0238 mmol) に対して、3 倍過剰の鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PS-*b*-PMMA (M_n calcd = 21.0 kg/mol) を、THF 中 -40 °C で 16 時間反応させた。目的のグラフト共重合体 (**G₁(2,2,1)**) を分取 SEC で単離し、TMS をエーテルを PA 基へ変換した (0.73 g, total 60%). M_n RALLS = 50.8 kg/mol, M_w/M_n = 1.04. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.28-6.20 (m, Ar), 5.88 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 4.11 (s, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.73-3.50 (m, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.61 (s, COOCH_3), 3.41 (s, CH_2OCH_3), 2.39-0.34 (m, main chain, ^tBu), 0.03 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

2、3 回目の繰り返し反応：結合反応は 3 倍過剰のリビング PMOE2MA と PS-*b*-PMMA を用いて THF 中 -40 °C で 16 時間行った。それぞれのポリマーセグメントの分子量は約 10 kg/mol とした。最後の結合反応では、リビング PS-*b*-PMMA の代わりにリビング PMMA を使用し、主鎖 PMMA、側鎖に 3 本ずつの PS と PMOE2MA を有する Exact graft copolymer を合成した (**G₁(4,3,3)**)。解析結果を以下に示す。

G₁(2,2,2) 0.59 g, 84% yield. M_n RALLS = 61.5 kg/mol, M_w/M_n = 1.04. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.26-6.21 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 4.11 (s, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.73-3.50 (m, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.61 (s, COOCH_3), 3.40 (s, CH_2OCH_3), 2.36-0.30 (m, main chain, ^tBu).

G₁(3,3,2) 0.33 g, 43% yield. M_n RALLS = 79.6 kg/mol, M_w/M_n = 1.03. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.26-6.21 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.14 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 4.11 (s, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.73-3.50 (m, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.61 (s, COOCH_3), 3.41 (s, CH_2OCH_3), 2.37-0.33 (m, main chain, ^tBu), 0.02 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

G₁(3,3,3) 0.25 g, 78% yield. M_n RALLS = 87.1 kg/mol, M_w/M_n = 1.04. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25-6.20 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.14 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 4.11 (s, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.73-3.50 (m, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.61 (s, COOCH_3), 3.41 (s, CH_2OCH_3), 2.36-0.31 (m, main chain, ^sBu).

G₁(4,3,3) 0.15 g, 54% yield. M_n RALLS = 97.0 kg/mol, M_w/M_n = 1.02. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.27-6.19 (m, Ar), 4.11 (s, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2$), 3.74-3.50 (m, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$), 3.61 (s, COOCH_3), 3.41 (s, CH_2OCH_3), 2.35-0.30 (m, main chain, ^sBu).

7-2-4 主鎖 PMMA、2 本の側鎖 PS からなる Exact graft copolymer の合成

7-2-3 と同様に合成した。側鎖の導入には、PMOE2MA の代わりに、DPE で末端修飾したリビング PS を用い (PA 基に対して 1.5 - 2.0 倍過剰)、THF 中 -78 °C で 12 時間結合反応を行った。目的の Exact graft copolymer は分取 SEC により単離した。解析結果を以下に示す。

G₂(1,1) 2.05 g, 92%. M_n RALLS = 27.1 kg/mol, M_w/M_n = 1.03 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.23-6.20 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.12 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 3.60 (s, COOCH_3), 2.32-0.31 (m, main chain, ^sBu), 0.03 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

G₂(1,2) 1.54 g, 84%. M_n RALLS = 36.9 kg/mol, M_w/M_n = 1.05 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.22 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 3.60 (s, COOCH_3), 2.34-0.31 (m, main chain, ^sBu).

G₂(2,3) 1.36 g, 65%. M_n RALLS = 48.7 kg/mol, M_w/M_n = 1.04 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.23-6.21 (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.12 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 3.60 (s, COOCH_3), 2.31-0.29 (m, main chain, ^sBu), 0.03 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

G₂(2,4) 1.09 g, 72%. M_n RALLS = 54.8 kg/mol, M_w/M_n = 1.05 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25-6.21 (m, Ar), 5.88 (s, $\text{CH}_2=$), 5.13 (s, Ph- CH_2O -PA), 4.60 (s, Ph- CH_2O -Si), 3.61 (s,

COOCH₃), 2.35-0.30 (m, main chain, ^sBu).

G₂(3,5) 0.77 g, 59%. $M_{n \text{ RALLS}} = 64.8 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.06$ ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.25\text{-}6.18$ (m, Ar), 5.87 (s, CH₂=), 5.13 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.60 (s, Ph-CH₂O-Si), 3.60 (s, COOCH₃), 2.32-0.28 (m, main chain, ^sBu), 0.03 (s, Si(CH₃)₂).

G₂(3,6) 0.05 g, 6%. $M_{n \text{ RALLS}} = 73.0 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.04$ ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.20$ (m, Ar), 5.87 (s, CH₂=), 5.13 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.60 (s, Ph-CH₂O-Si), 3.61 (s, COOCH₃), 2.35-0.28 (m, main chain, ^sBu).

G₂(4,6) 0.04 g, 75%. $M_{n \text{ RALLS}} = 77.9 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.05$ ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.25\text{-}6.21$ (m, Ar), 4.61 (s, Ph-CH₂O-Si), 3.61 (s, COOCH₃), 2.36-0.27 (m, main chain, ^sBu).

7-2-5 分岐点に3つのPA基を有する PMMA-exact graft-PS の合成

鎖中にPA基とTBSエーテルを有する PS-*b*-PMMA ($M_{n \text{ RALLS}} = 11.6 \text{ kg/mol}$) と3倍過剰の鎖中にTMSエーテルとTBSエーテルを有する PS-*b*-PMMA ($M_{n \text{ calcd}} = 11.3 \text{ kg/mol}$) とTHF中-40 °Cで16時間反応させた。目的の **G₃(2,2)** を分取SECにより単離し、TMSエーテルをPA基へと変換した (0.58 g, total 45%)。 $M_{n \text{ RALLS}} = 22.6 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.02$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.20$ (m, Ar), 5.87 (s, CH₂=), 5.12 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.60 (s, Ph-CH₂O-Si), 3.60 (s, COOCH₃), 2.33-0.31 (m, main chain, ^sBu), 0.03 (s, Si(CH₃)₂).

3倍過剰の鎖中にTMSエーテルとTBSエーテルを有する PS-*b*-PMMA ($M_{n \text{ calcd}} = 11.4 \text{ kg/mol}$) を、上記で得られた **G₃(2,2)** とTHF中-40 °Cで16時間反応させた。分取SECで単離した後、TMSエーテルをPA基へと変換した (0.28 g, total 56%)。 $M_{n \text{ RALLS}} = 33.5 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.25\text{-}6.19$ (m, Ar), 5.87 (s, CH₂=), 5.12 (s, Ph-CH₂O-PA), 4.61 (s, Ph-CH₂O-Si), 3.60 (s, COOCH₃), 2.37-0.31 (m, main chain, ^sBu), 0.03 (s, Si(CH₃)₂).

3倍過剰のリビングPMMA ($M_{n \text{ calcd}} = 4.42 \text{ kg/mol}$) を、上記で得られた **G₃(3,3)** とTHF

中-40 °C で 16 時間反応させ、PMMA を主鎖に導入した。MeOH へ 2 回再沈殿することで目的の **G₃(4,3)** を単離した。分岐点の 3 つの TBS エーテルを同時に PA 基へと変換した (0.24 g, total 75%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 36.7\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.25\text{--}6.20$ (m, Ar), 5.87 (s, $\text{CH}_2=$), 5.12 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-PA}$), 4.61 (s, $\text{Ph-CH}_2\text{O-Si}$), 3.60 (s, COOCH_3), 2.36-0.30 (m, main chain, ^sBu).

7-2-6 Grafting onto 法による 3 成分、4 成分、5 成分からなるグラフト共重合体の合成

• PS, PMMA, PBnMA からなるグラフト共重合体の合成 (**G₄**)

7 倍過剰のリビング PBnMA ($M_{n\text{ calcd}} = 5.98\text{ kg/mol}$) を、7-2-5 で合成した **G₃(4,3)** (0.00208 mmol) の 3 つの PA 基と THF 中-40 °C で 16 時間反応させた。目的のグラフト共重合体を分取 SEC により単離した (**G₄** 0.09 g, 75%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 53.6\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.02$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.27$ (s, COOCH_2Ph), 7.20-6.24 (m, Ar), 4.88 (s, COOCH_2Ph), 3.61 (s, COOCH_3), 2.10-0.44 (m, main chain, ^sBu).

• PS, PMMA, P2VP からなるグラフト共重合体の合成 (**G₅**)

7-2-5 で合成した **G₃(4,3)** (0.00208 mmol) と、3 倍過剰のリビング P2VP ($M_{n\text{ calcd}} = 6.45\text{ kg/mol}$) を THF 中-78 °C で 12 時間反応させた。分取 SEC により目的物である **G₅** を単離した (0.10 g, 83 %). $M_{n\text{ RALLS}} = 59.0\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 8.51\text{--}8.02$ (m, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.26-6.14 (m, Ar), 3.61 (s, COOCH_3), 2.54-0.76 (m, main chain, ^sBu).

• PS, PMMA, PMS, P^tBMA からなるグラフト共重合体の合成 (**G₆**)

THF 中-78 °C で *sec*-BuLi (0.196 mmol) に 4-メチルスチレン (8.36 mmol), PDDPE (0.262 mmol), メタクリル酸 *tert*-ブチル (7.13 mmol) を順に添加することで、鎖中に DPE 残基を有する PMS-*b*-P^tBMA を合成し、MeOH への再沈殿、ベンゼンからの凍結乾燥で精製した。次

に *sec*-BuLi (0.0186 mmol) と α -メチルスチレン (0.0621 mmol) より合成したオリゴ (α -メチルスチリル) リチウムと鎖中に DPE を有する PMS-*b*-P^tBMA (0.0191 mmol) を THF 中-78 °C で 3 時間反応させた。得られたブロック共重合体鎖中アニオン (PA 基に対して 3 倍過剰) を、7-2-5 で合成した **G₃(4,3)** (0.00208 mmol) と THF 中-78 °C で 12 時間反応させた。目的のグラフト共重合体 **G₆** を分取 SEC により単離した (0.09 g, 64%)。 $M_{n \text{ RALLS}} = 64.8 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.21\text{-}6.13$ (m, Ar), 3.61 (s, COOCH₃), 2.27 (s, Ph-CH₃), 2.13-0.46 (m, main chain), 1.44 (s, COO^tBu).

・ PS, PMMA, PMS, P^tBMA, PSiOS からなるグラフト共重合体の合成 (**G₇**)

3 量体の α -メチルスチレンで末端修飾したリビング PSiOS (0.0215 mmol, $M_{n \text{ calcd}} = 5.02 \text{ kg/mol}$) と、鎖中に DPE を有する PMS-*b*-P^tBMA (0.0212 mmol) を THF 中-78 °C で 16 時間反応させた。得られた中心にアニオンを有する 3 本鎖のスターポリマーを、**G₃(4,3)** (異なるバッチで新たに合成, $M_{n \text{ RALLS}} = 48.8 \text{ kg/mol}$, 0.00207 mmol) と THF 中-78 °C で 24 時間反応させた。目的のグラフト共重合体 **G₇** は分取 SEC により単離した (0.10 g, 53%)。 $M_{n \text{ RALLS}} = 92.0 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.05$. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.23\text{-}6.07$ (m, Ar), 3.61 (s, COOCH₃), 2.28 (s, PhCH₃), 2.16-0.55 (m, main chain), 1.44 (s, COO^tBu), 0.86 (s, Si^tBu), 0.14 (s, Si(CH₃)₂).

7-2-7 高分子量のポリマーセグメントからなるグラフト共重合体の合成

・ 末端に DPE 残基を有する PI の合成

^tBuLi (0.172 mmol) に対し、イソプレン (68.6 mmol) の *tert*-ブチルベンゼン溶液 (21.2 mL) を加え、室温で終夜重合させた。次に、-78 °C で THF 12.0 mL を加えた後、DPE (0.223 mmol) を加えた。-78 °C で 24 時間反応させた後、1- (4- (4-ブロモブチル) フェニル) -1-フェニルエチレン (0.251 mmol) を加え、30 分後にリビングアニオンの赤色が消色したのを確認してから MeOH で反応を停止した。イソプロパノールへの再沈殿を 3 回繰り返した後、ベ

ンゼンからの凍結乾燥を 3 回繰り返す、さらに高真空下で 3 日間乾燥させた後 THF で希釈して次の反応に用いた (4.16 g, 88%)。 M_n RALLS = 30.9 kg/mol, M_w/M_n = 1.03. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25-6.95 (m, Ar), 5.40 (d, 2H, $\text{CH}_2=$), 5.14 (s, vinyl (1H), 1,4-PI), 4.76 and 4.69 (s, vinyl (2H), 3,4-PI), 2.15-1.25 (broad, backbone), 0.87 (m, ^tBu)

・鎖中に 2 つの PA 基を有する PMMA の合成

$^t\text{BuLi}$ (0.0569 mmol)、DPE-TMS,TBS (0.0767 mmol)、LiCl (0.334 mmol) から得た開始剤により MMA (9.32 mmol) を THF 中-78 °C で 30 分重合した後、MeOH で反応を停止した。次に、鎖末端の TMS エーテルを PA 基へと変換した (0.75 g, 78%)。 M_n RALLS = 19.4 kg/mol, M_w/M_n = 1.03. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25-6.93 (m, Ar), 6.31 and 5.87 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.19 (s, Ar- CH_2 -OCO), 4.66 (s, Ar- CH_2 -OSi), 3.59 (s, -O- CH_3), 2.07-0.70 (broad, backbone), 0.03 (s, Si-(CH_3)₂).

前述したポリマー (0.0251 mmol) に対して、同様に合成した末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PMMA (0.100 mmol、 M_n RALLS = 20.2 kg/mol) を THF 中-40 °C で 16 時間反応させ、MeOH で反応を停止した。結合した PMMA を分取 SEC により単離し、鎖末端の TMS エーテルを PA 基へと変換した (0.46 g, 46%)。 M_n RALLS = 42.0 kg/mol, M_w/M_n = 1.02. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.24-6.90 (m, aromatic), 6.31 and 5.87 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.19 (s, Ar- CH_2 -OCO), 4.66 (s, Ar- CH_2 -OSi), 3.60 (s, -O- CH_3), 2.10-0.67 (broad, backbone), 0.03 (s, Si-(CH_3)₂).

前述したポリマー (0.0110 mmol) に対して、 $^t\text{BuLi}$ 、DPE、LiCl から得た開始剤により MMA を重合して得たリビング PMMA (0.489 mmol、 M_n RALLS = 18.9 kg/mol) を THF 中-40 °C で 16 時間反応させ、MeOH で反応を停止した。結合した PMMA を分取 SEC により単離し、2 つの鎖中の TBS エーテルを PA 基へと変換した (0.44 g, 65%)。 M_n RALLS = 65.2 kg/mol, M_w/M_n = 1.03. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25-6.91 (m, aromatic), 6.31 and 5.88 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$),

5.19 (s, Ar-CH₂-OCO), 4.66 (s, Ar-CH₂-OSi), 3.59 (s, -O-CH₃), 2.09-0.68 (broad, backbone).

- ・鎖中に 2 つの PA 基を有する PMMA と PS-*b*-PI 鎖中アニオンの結合反応による Super H 型グラフト共重合体の合成

THF 中-78 °C で ^sBuLi (0.0406 mmol) よりスチレン (10.6 mmol) を 1 時間重合して得たリビング PS に対して、末端に DPE 残基を有する PI (0.0337 mmol) を 18 時間反応させた。合成した鎖中アニオンを、鎖中に 2 つの PA 基を有する PMMA (PA 基 0.00675 mmol) に対して赤色が付くまで加え、消色しないことを確認した後、24 時間静置し、MeOH で反応を停止した。目的の Super H 型グラフト共重合体を分取 SEC により単離した (0.41 g, 67%)。M_n RALLS = 178 kg/mol, M_w/M_n = 1.05. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.29 (m, Ar), 5.14 (s, vinyl (1H), 1,4-PI), 4.76 and 4.69 (s, vinyl (2), 3,4-PI), 3.61 (s, COOCH₃), 2.30-0.45 (broad, backbone and ^sBu).

- ・両末端に PA 基を 1 つずつ有する PMMA の合成

^sBuLi、DPE-TBS、LiCl から合成した開始剤より MMA を重合して得た、開始末端に TBS エーテルを有するリビング PMMA (0.0328 mmol、M_n calcd = 30.5 kg/mol) に対して、α,α'-ジブromo-*p*-キシレン (0.0166 mmol) を THF 中-78 °C で加え、そのまま 16 時間反応させた後、MeOH で反応を停止した。結合した PMMA を分取 SEC により単離し、両末端の TBS エーテルを PA 基へ変換した (0.36 g, 36%)。M_n RALLS = 68.2 kg/mol, M_w/M_n = 1.02. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.24-6.90 (m, aromatic), 6.31 and 5.88 (s, C=CH₂), 5.19 (s, Ar-CH₂-OCO), 4.66 (s, Ar-CH₂-OSi), 3.60 (s, -O-CH₃), 2.10-0.60 (broad, backbone).

- ・両末端に 1 つずつ PA 基を有する PMMA と PS-*b*-PI 鎖中アニオンの結合反応による H 型グラフト共重合体の合成

同様の結合反応により H 型グラフト共重合体を合成した (0.18 g, 55%)。M_n RALLS = 182

第七章

kg/mol, $M_w/M_n = 1.04$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.30$ (m, Ar), 5.14 (s, vinyl (1H), 1,4-PI), 4.76 and 4.69 (s, vinyl (2H), 3,4-PI), 3.60 (s, COOCH_3), 2.26-0.47 (broad, backbone and ^tBu).

・ 中心に 2 つの PA 基を有する PMMA の合成

同様にして合成した末端に PA 基と TBS エーテルを有する PMMA (0.0172 mmol, $M_{n\text{ RALLS}} = 37.6$ kg/mol) を合成した。次に、カリウムナフタレン (0.0948 mmol) と α -メチルスチレン (0.300 mmol) を THF 中 -78°C で 30 分反応させた後、DPE (0.134 mmol) を加え、さらに 30 分反応させてジアニオンを合成した。このアニオンを前述した PMMA に対して、少量加え、赤色が消えるまで -78°C で静置した。消色したら、再び少量のジアニオンを加え、同様の操作を 2 日間繰り返した後、MeOH で反応を停止した。結合した PMMA を分取 SEC により単離し、鎖中の TBS エーテルを PA 基へと変換した (0.20 g, 31%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 70.5$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.05$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.91$ (m, aromatic), 6.31 and 5.88 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.19 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OCO}$), 4.66 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-OSi}$), 3.61 (s, $-\text{O-CH}_3$), 2.05-0.58 (broad, backbone).

・ 中心に 2 つの PA 基を有する PMMA と PS-*b*-PI 鎖中アニオンの結合反応による $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型スターポリマーの合成

同様の結合反応により $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型スターポリマーを合成した (0.27 g, 50%)。 $M_{n\text{ RALLS}} = 187$ kg/mol, $M_w/M_n = 1.04$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.24\text{-}6.32$ (m, Ar), 5.14 (s, vinyl (1H), 1,4-PI), 4.76 and 4.69 (s, vinyl (2H), 3,4-PI), 3.61 (s, COOCH_3), 2.27-0.42 (broad, backbone and ^tBu).

7-2-8 測定装置

- 示差走査熱量測定 (differential scanning calorimetry、DSC)

Seiko Instruments 製、DSC6220 を用いた。窒素気流下、20 °C /min で測定した。

- 小角 X 線散乱測定 (small angle X-ray scattering、SAXS)

JEOL JEM-1010BS により測定した。

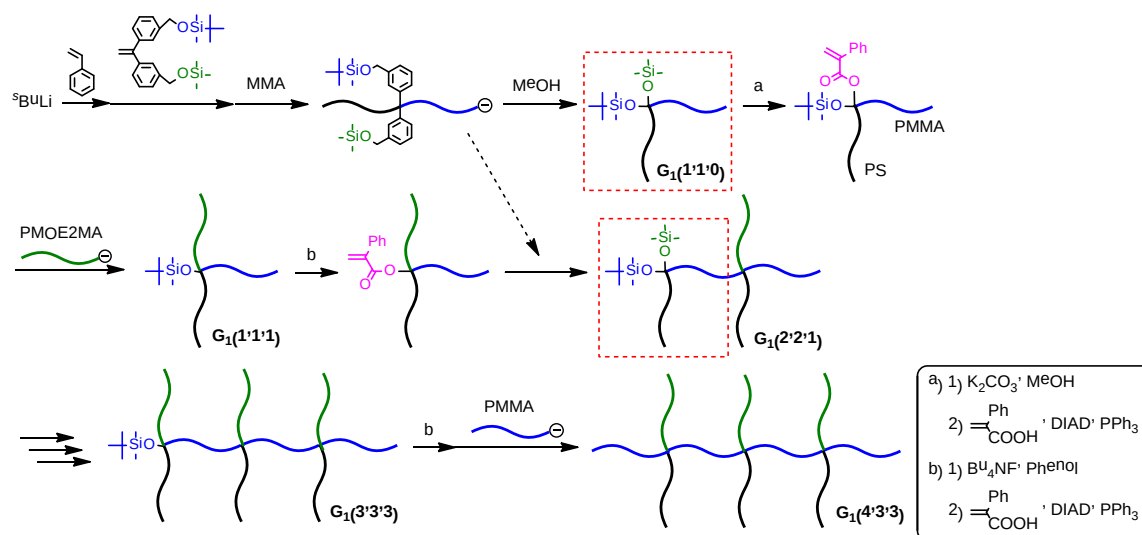
- 透過型電子顕微鏡観察 (transmission electron microscope、TEM)

Bruker NanoSTAR により測定した。

7-3 結果と考察

7-3-1 繰り返し法による主鎖 PMMA、側鎖 PS と PMOE2MA からなる Exact graft terpolymer、および、主鎖 PMMA、2 本の側鎖 PS からなる Exact graft copolymer の合成

この節では、二官能性 DPE を用いた新規繰り返し法により、分岐点あたり 2 本の側鎖を有し、PMMA, PS, PMOE2MA で構成される Exact graft terpolymer の合成をはじめに行う。合成経路は Scheme 7-2 に示したが再掲する。ここで、グラフトポリマーの構造は、 $G_1(x,y,z)$ で示す（具体的には Scheme 7-2 を参照）。



Scheme 7-2. Synthesis of exact graft terpolymers composed of PMMA, PS, and PMOE2MA.

まず、 $s\text{-BuLi}$ を開始剤として、 LiCl 存在下、スチレン、TMS エーテルと TBS エーテルを有する DPE 誘導体、MMA を順に添加することで、鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PS-*b*-PMMA を合成した。次に、TMS エーテル部位のみを PA 基へと変換した。官能基変換の定量的な進行は Figure 7-1 に示す $^1\text{H NMR}$ 測定により確認した。次に、3 倍過剰のリビング PMOE2MA を、鎖中の PA 基と THF 中 -40°C で反応させた。反応混合物の SEC

曲線 (Figure 7-2 (a)) では、前駆体 ($G_1(1,1,0)$) が完全に消失し、より高分子量側にピークが確認できたことから、結合反応が定量的に進行したことがわかった。 $MeOH$ へ再沈殿することにより、目的のポリマーのみを沈殿させ、過剰に用いた PMOE2MA を取り除いた。Table 7-1 に示す解析結果により、設計通りの分子量と組成を有していることを確認した。

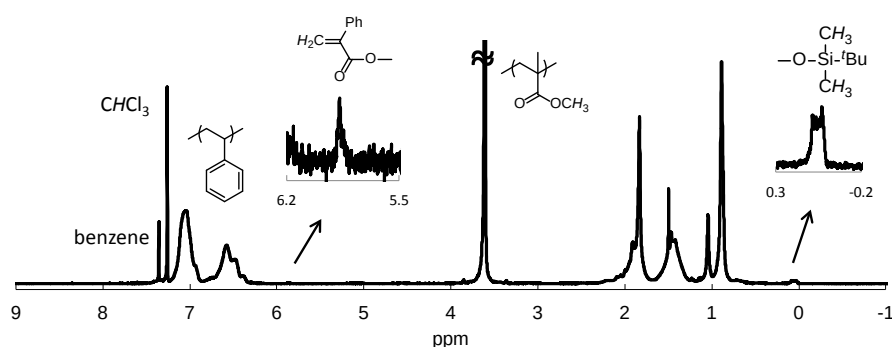


Figure 7-1. 1H NMR spectrum of in-chain-(PA and TBS ether)-functionalized PS-*b*-PMMA.

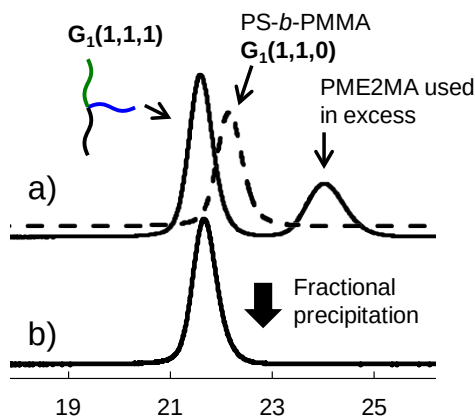


Figure 7-2. SEC profiles of (a) reaction mixture containing $G_1(1,1,1)$ (solid line) and its precursor (dashed line), and (b) isolated $G_1(1,1,1)$.

次に、スターポリマー結合点の TBS エーテルを PA 基へ変換した後、3.5 倍過剰の、鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PS-*b*-PMMA を THF 中 -40 °C で反応さ

せた。反応混合物の SEC 曲線は二峰性であり、面積比より結合反応が定量的に進行したことを確認した。SEC 測定と ^1H NMR 測定により、得られた $\text{G}_1(2,2,1)$ が設計通りの分子量と組成を有することを確認した。以上の反応で、2 本の側鎖を有するグラフト単位が構築されたことになる。

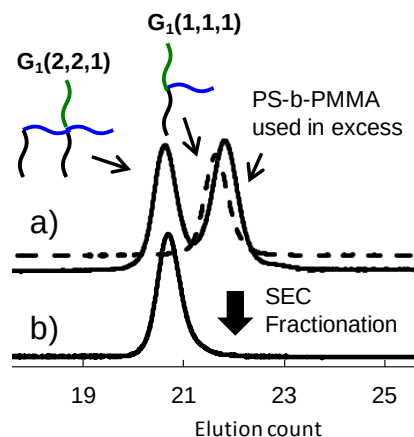


Figure 7-3. SEC profiles of (a) reaction mixture containing $\text{G}_1(2,2,1)$ (solid line) and its precursor (dashed line), and (b) isolated $\text{G}_1(2,2,1)$.

得られた $\text{G}_1(2,2,1)$ には、次の結合点に TMS エーテルと TBS エーテルが再導入されたため、同様に「側鎖 PMOE2MA の導入」と「主鎖 PMMA、側鎖 PS、2 つのシリルエーテルの導入」を繰り返すことにより、3 本の側鎖 PS と 3 本の側鎖 PMOE2MA を有する $\text{G}_1(3,3,3)$ を得た。最後に、リビング PS-*b*-PMMA の代わりにリビング PMMA を用いることで、主鎖の末端に PMMA を導入し、 $\text{G}_1(4,3,3)$ を合成した。以上の結合反応は 3-4 倍過剰のリビングポリマーを用いて THF 中 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行った。すべての結合反応はほぼ定量的に進行し、Figure 7-4 に示すように、単峰性で分子量分布の狭い Exact graft terpolymer が得られた。Table 7-1 に示す分子量と組成も計算値とよく一致しており、設計通りに構造の明確な Exact graft terpolymer が得られたことがわかった。最終生成物の ^1H NMR スペクトル (Figure 7-5) では、3 成分に対応する特徴的なピークが設計通りの強度比で観測された。

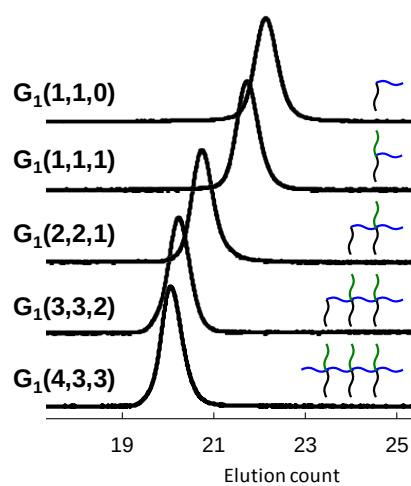


Figure 7-4. SEC profiles of a series of graft terpolymers composed of PMMA, PS, and PMOE2MA.

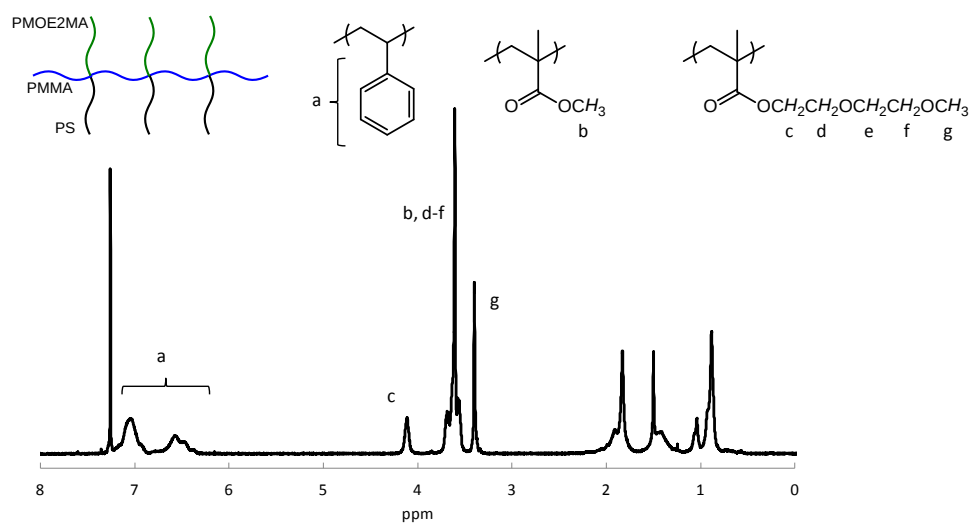


Figure 7-5. ^1H NMR spectrum of $\text{G}_1(4,3,3)$.

Table 7-1. Synthesis of exact graft terpolymers composed of PMMA, PS, and PMOE2MA by iterative methodology

polymer	M_n (kg/mol)		M_w/M_n	composition (wt%) (PMMA/PS/PMOE2MA)	
	calcd	RALLS		calcd	$^1\text{H NMR}$
$G_1(1,1,0)$	20.9	21.0	1.03	48/52/0	48/52/0
$G_1(1,1,1)$	29.1	30.2	1.02	35/37/28	34/38/28
$G_1(2,2,1)$	51.2	50.8	1.04	42/42/16	40/44/16
$G_1(2,2,2)$	61.7	61.5	1.04	34/35/31	32/38/30
$G_1(3,3,2)$	80.2	79.6	1.03	37/39/24	35/39/26
$G_1(3,3,3)$	87.8	87.1	1.04	33/34/33	32/33/35
$G_1(4,3,3)$	97.4	97.0	1.02	39/31/30	37/32/31

開発した合成法の有用性をさらに示すため、同様の方法を用いて、主鎖 PMMA、2 本の側鎖 PS で構成される Exact graft copolymer の合成を行った。グラフト共重合体の構造を $G_2(x,y)$ で示す (x,y は PMMA と PS のセグメント数)。buliding block である鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PS-*b*-PMMA の合成、PA 基への官能基変換、および結合反応は同様に行った。PMOE2MA の代わりに用いた、DPE で末端修飾したリビング PS は高反応性のため、THF 中-78 °C で、PA 基に対して 1.5 - 2.0 倍過剰用いることで結合反応は定量的に進行した。リビング PS の PMMA のエステルへの攻撃などの副反応を抑制するために、DPE を加えて求核性を低下させたアニオン種を反応に用いた。すべての官能基変換と結合反応はほぼ定量的に進行し、分取 SEC により単離した Exact graft copolymer は、設計通りの分子量と組成を有し、狭い分子量分布を示した (Figure 7-6、Table 7-2)。上述した合成と同様に、各ポリマーセグメントごとに分子量を変化させることで、主鎖と側鎖の分子量、分岐点間の距離を制御することができ、さらに自在に変化させることもできる。

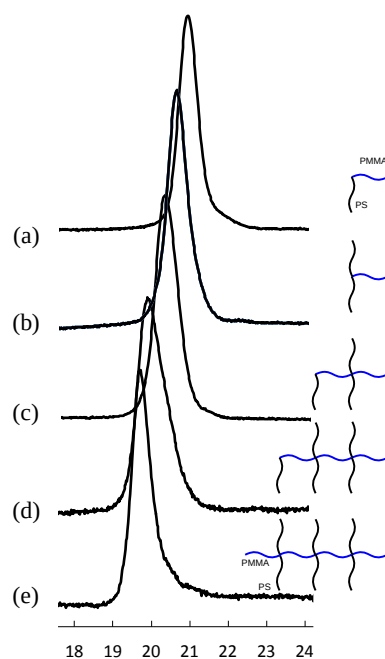


Figure 7-6. SEC profiles of exact graft copolymers composed of PMMA main chain and two PS graft chains at each branch point: (a) $G_2(1,1)$, (b) $G_2(1,2)$, (c) $G_2(2,3)$, (d) $G_2(3,5)$, and (e) $G_2(4,6)$.

Table 7-2. Synthesis of exact graft copolymers composed of PMMA main chain and two PS graft chains per branch point

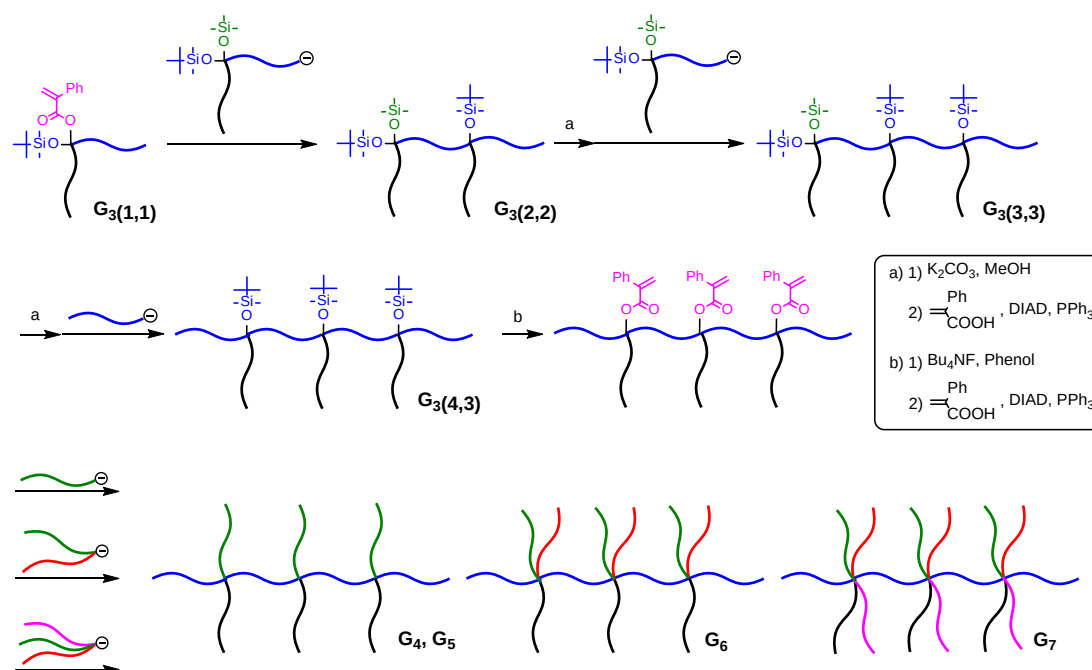
polymer	M_n (kg/mol)		M_w/M_n	composition (wt%) (PMMA/PS)	
	calcd	obsd		calcd	^1H NMR
$G_2(1,1)$	26.8	27.1	1.03	54/46	52/48
$G_2(1,2)$	37.0	36.9	1.05	39/61	37/63
$G_2(2,3)$	48.2	48.7	1.04	42/58	43/57
$G_2(2,4)$	54.7	54.8	1.05	37/63	37/63
$G_2(3,5)$	65.4	64.8	1.06	40/60	40/60
$G_2(3,6)$	72.8	73.0	1.04	37/63	36/64
$G_2(4,6)$	77.8	77.9	1.05	41/59	42/58

以上の結果より、Scheme 7-2 で提案した合成法により、分岐点あたり 2 本の側鎖を有し、最大 3 成分からなる Exact graft co- および terpolymer の合成に初めて成功したことが明らかとなった。合成した Exact graft co- および terpolymer は、前章で合成した分岐点あたり 1 本

の側鎖を有する Exact graft copolymer よりも立体的に混み入った分岐点を有するが、同様の条件で結合反応を行うことにより、定量的に結合反応が進行し、高収率で Exact graft co- および terpolymer が得られることがわかった。ここで得られたグラフト共重合体は、構造を規定する 3 要素すべてを、それぞれのモノマーの重合と繰り返し反応の回数により制御することが可能である。

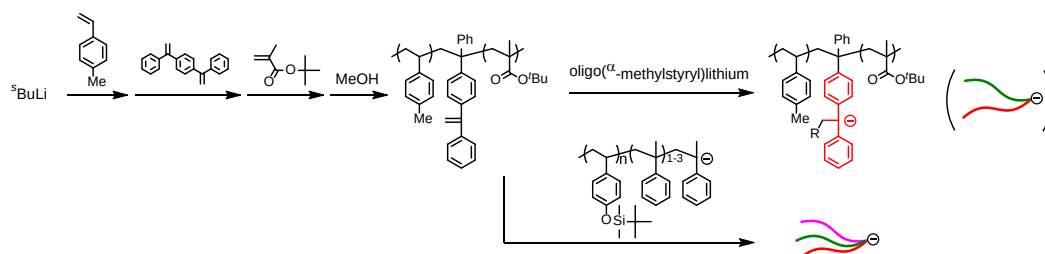
7-3-2 繰り返し法と Grafting onto 法を用いた多成分からなるグラフト共重合体の合成

前節では、分岐点あたり 2 本の側鎖を有する Exact graft polymer を合成した。分岐点あたり多数の側鎖を有するグラフト共重合体を合成するため、Scheme 7-3 に示す、繰り返し法と Grafting onto 法を組み合わせた合成法を提案する。この方法では、はじめに合成した PS-exact graft-PMMA については、主鎖の分子量、側鎖の分子量、分岐点間の距離を変えることが可能である。一方、最後の結合反応で導入した側鎖はそれぞれ同一の分子量を有し、個別には変更できないが、反応段数を大幅に減らすことができる。この節では、PMMA-exact



Scheme 7-3. Synthesis of multi-graft copolymers with up to four different graft chains.

graft-PS の構造を $G_3(x,y)$ で表す。最後の結合反応で、側鎖として用いるブロック共重合体鎖中アニオンとスターポリマーアニオンの合成法を Scheme 7-5 に示す。



Scheme 7-5. Synthesis of living polymers composed of two or three polymer chains possessing a living anion at the junction point.

はじめに、分岐点に PA 基を 3 つ有する PMMA-exact *graft*-PS を合成した。前節と同様に、鎖中に PA 基と TBS エーテルを有する PS-*b*-PMMA を合成し、PA 基に対して 3 倍過剰の鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PS-*b*-PMMA を反応させた。Figure 7-7 (b) に示す反応混合物の SEC 曲線の面積比より、結合反応が定量的に進行したことを確認した。次に、再び TMS エーテルのみを PA 基へ変換し、同様に鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有する PS-*b*-PMMA ユニットを導入した。最後に、TMS エーテルより変換した PA 基とリビング PMMA を反応させることで、分岐点に 3 つの TBS エーテルを有する PMMA-exact *graft*-PS ($G_3(4,3)$) を合成した。いずれの結合反応も定量的に進行し、単離した Exact *graft* copolymer は狭い分子量分布と設計通りの分子量、組成を有していた (Table 7-3)。 $G_3(4,3)$ の合成には TMS エーテルのみを用いているため、3 つの分岐点にはそれぞれ TBS エーテル残基が存在しており、これをまとめて PA 基へと変換した。 ^1H NMR 測定により、TBS エーテルの消失と PA 基の導入を確認した (Figure 7-8)。繰り返しになるが、得られたポリマーの主鎖と分岐点間（および PA 基間）の距離は、PS-*b*-PMMA の重合時に各々のリビング重合で自在に制御できる。

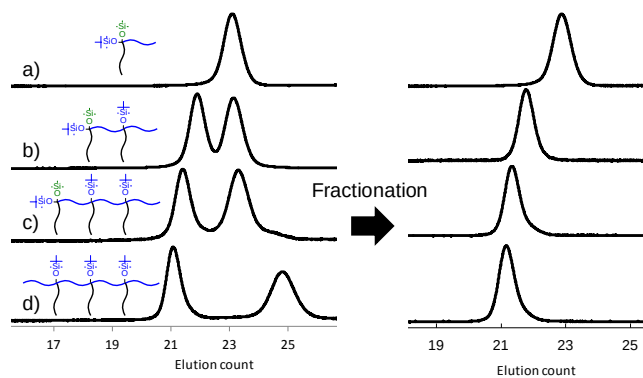


Figure 7-7. SEC profiles of the reaction mixture after linking reactions (left) and isolated polymers (right): (a) **G₃(1,1)**, (b) **G₃(2,2)**, (c) **G₃(3,3)**, and (d) **G₃(4,3)**.

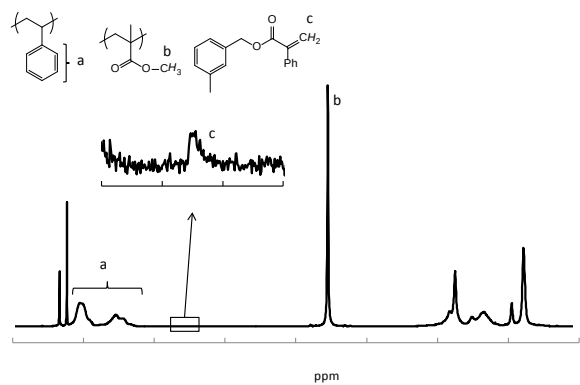


Figure 7-8. ¹H NMR spectrum of PA-functionalized **G₃(4,3)**.

Table 7-3. Synthesis of PMMA-*eg*-PS with 3 PA groups at branch points

polymer	<i>M_n</i> (kg/mol)		<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	composition (wt%) (PMMA/PS)	
	calcd	RALLS		calcd	¹ H NMR
G₃(1,1)	11.6	11.6	1.03	50/50	50/50
G₃(2,2)	22.9	22.6	1.02	51/49	50/50
G₃(3,3)	34.0	33.5	1.03	49/51	49/51
G₃(4,3)	38.4	36.7	1.03	55/45	54/46

以上のように合成した 3 つの PA 基を有する **G₃(4,3)** に対して、リビング PBnMA を THF 中-40 °C で 16 時間反応させた。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 7-9 (b)) は二峰性を示し、前駆体のポリマーより高分子量側に新しいピークが出現した。分取 SEC により単離すると、

狭い分子量分布と設計通りの分子量を有していることがわかった。また、 ^1H NMR (Figure 7-10) では、PMMA、PS、PBnMA に対応するピークが設計通りの強度比で観測されたことから、3つのPA基が定量的に反応し、目的の3成分からなるグラフト共重合体 $\mathbf{G}_4$ が得られたことがわかった。同様に、リビング P2VP を用いて、THF 中 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ で 12 時間結合反応を行うことで、結合反応は定量的に進行し、PMMA、PS、P2VP からなるグラフト共重合体 $\mathbf{G}_5$ の合成にも成功した。得られた $\mathbf{G}_5$ の ^1H NMR スペクトルを Figure 7-11 に、解析結果を Table 7-4 に示す。

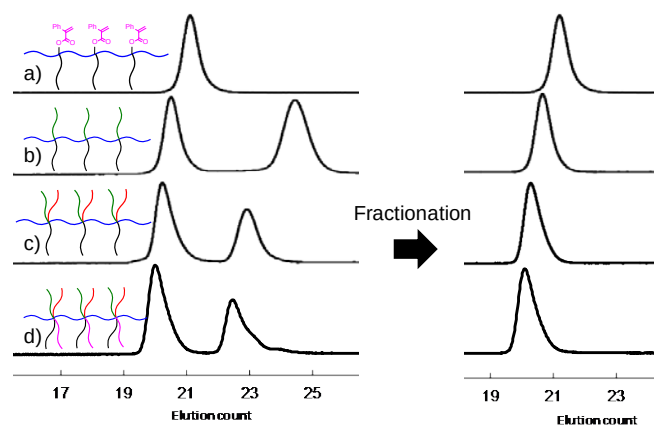


Figure 7-9. SEC profiles of the reaction mixture after linking reactions (left) and isolated polymers (right): (a) $\mathbf{G}_3(4,3)$, (b) $\mathbf{G}_4$, (c) $\mathbf{G}_6$, and (d) $\mathbf{G}_7$.

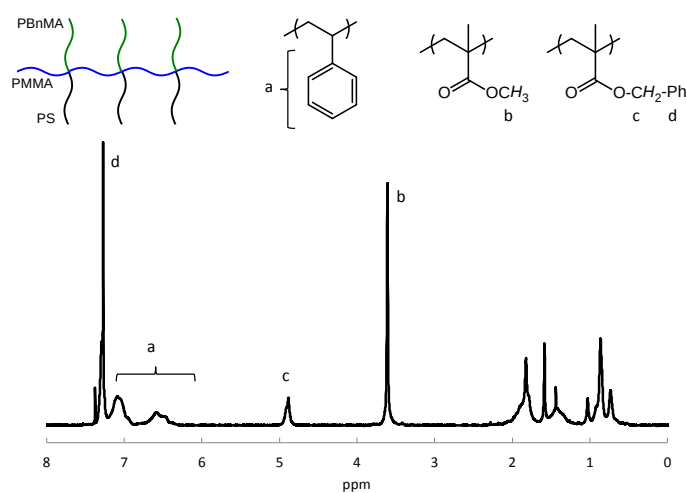


Figure 7-10. ^1H NMR spectrum of $\mathbf{G}_4$.

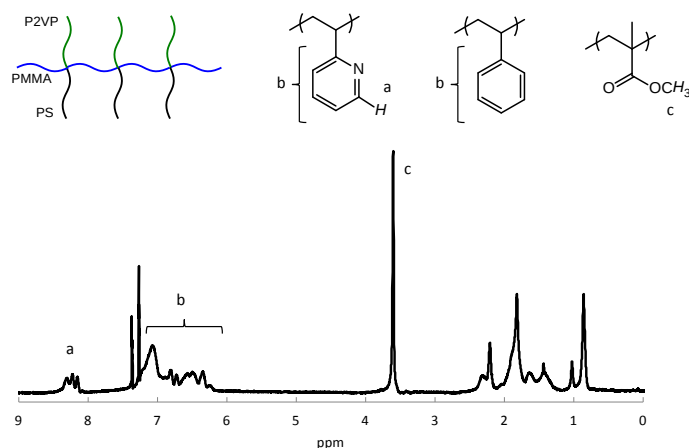
Figure 7-11. ^1H NMR spectrum of G_5 .

Table 7-4. Synthesis of graft copolymers with up to four different graft chains by grafting onto approach

polymer	M_n (kg/mol)		M_w/M_n	composition (wt%)	
	calcd	RALLS		calcd	^1H NMR
G_4	54.6	53.6	1.02	37/31/32 ^a	38/33/29 ^a
G_5	56.1	59.0	1.03	36/30/34 ^b	33/30/37 ^b
G_6	64.5	64.8	1.03	30/25/22/23 ^c	27/24/25/24 ^c
G_7	91.7	92.0	1.05	31/22/16/15/16 ^d	31/22/15/15/17 ^d

^aPMMA/PS/PBnMA, ^bPMMA/PS/P2VP, ^cPMMA/PS/PMS/P'BMA, ^dPMMA/PS/PMS/P'BMA/PSiO S

さらに第5章と同様の方法で合成した PMS-*b*-P'BMA 鎖中アニオンを $\text{G}_3(4,3)$ と反応させることで、4成分からなるグラフト共重合体の合成を行った。まず、THF 中-78 °C で $^s\text{BuLi}$ に対して、4-メチルスチレン、PDDPE、 ^tBMA を順に加えることで、鎖中に DPE 残基を有する PMS-*b*-P'BMA を合成した。次いで、オリゴ (α -メチルスチリル) リチウムで DPE 残基をアニオン化することにより、鎖中アニオンを得た (Scheme 7-5)。この鎖中アニオンと $\text{G}_3(4,3)$ 中の PA 基を THF 中-78 °C で 12 時間反応させることで、結合反応は定量的に進行し、PMMA、PS、PMS、P'BMA の 4 成分からなるグラフト共重合体 G_6 を得た。SEC 曲線を Figure 7-9 (c) に、 ^1H NMR スペクトルを Figure 7-12 に、解析結果を Table 7-4 に示した。

これらの結果より結合反応が定量的に進行し、構造の明確なグラフト共重合体が得られたことがわかった。

最後に、3本のポリマーの中心にアニオンを有するスターポリマーを用いて結合反応を行った。スターポリマー型の鎖中アニオンは、鎖中に DPE 残基を有する PMS-*b*-P'BMA と、末端を α -メチルスチレンで修飾したリビングポリ (4-*tert*-ブチルジメチルシリロキシスチレン) (PSiOS) を反応させることで合成した。この鎖中アニオンと **G₃(4,3)** (異なるバッチ、 $M_{n\text{ RALLS}} = 48.8 \text{ kg/mol}$) を THF 中 -78 °C で 24 時間反応させた。反応混合物の SEC 曲線 (Figure 7-9 (d)) では、前駆体が消失し、目的の **G₇** と過剰の鎖中アニオンに対応するピークが確認されたことから、分子量と立体障害の大きなスターポリマーアニオンを用いても 3 つの PA 基に対して定量的に結合することがわかった。目的物を分取 SEC により単離すると、Figure 7-9 (d) と Table 7-4 に示すように、**G₇** は狭い分子量分布と設計通りの分子量を有していたことから、PMMA、PS、PMS、P'BMA、PSiOS の 5 成分からなるグラフト共重合体 **G₇** の合成に成功したことがわかった。また、¹H NMR スペクトル (Figure 7-13) からは、5 成分に対応するピークが設計通りの強度比で観測された。

以上の結果より、3 つの PA 基はすべて定量的に反応し、分岐点あたり複数の側鎖を有し、多成分からなるグラフト共重合体を合成できることが明らかとなった。合成したグラフト共重合体は、最後の Grafting onto 法により同時に導入したポリマーの個々の分子量を変化させることはできないが、構造を規定する 1) 主鎖の分子量、2) 側鎖の分子量、3) 側鎖の位置と数、について明確に制御されている。加えて、分岐点あたりの側鎖の数についても最大で 4 本まで導入可能となり、これまでに合成が達成されていなかった多成分からなる新規グラフト共重合体の合成に成功した。

以上の合成では、最後にブロック共重合体鎖中アニオンや中心にアニオンを有するスターポリマーを結合させることで、高い分子量や大きな立体障害にも関わらず、分岐点には最大で 6 本のポリマーセグメントが結合された。したがって、7-3-1 で開発した Exact graft

terpolymer の合成において、リビング PMOE2MA の代わりに、これらのリビングポリマーを用いても同様に結合反応が可能である。その場合には、ブロック共重合体鎖中アニオンや中心にアニオンを有するスターポリマーの分子量や組成を結合反応ごとに変更することが可能となるため、4 成分や 5 成分からなる Exact graft copolymer が合成できることが期待される。さらに、第 5 章で開発した α -フェニル-2-ビニルピリジン (Dpy) を用いたブロック共重合体鎖中アニオンや中心にアニオンを有するスターポリマーを用いれば、PS、PI、PB、P2VP、ポリ（メタクリル酸エステル）を自在に導入することも可能であり、より汎用的な合成方法となる。

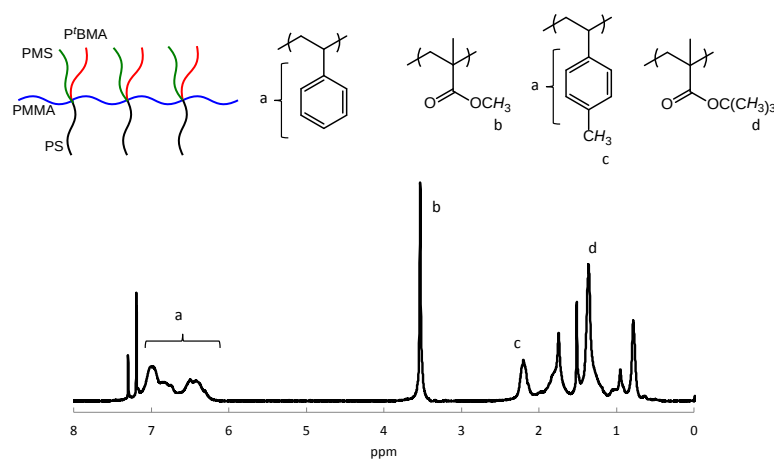


Figure 7-12. ^1H NMR spectrum of $\mathbf{G}_6$.

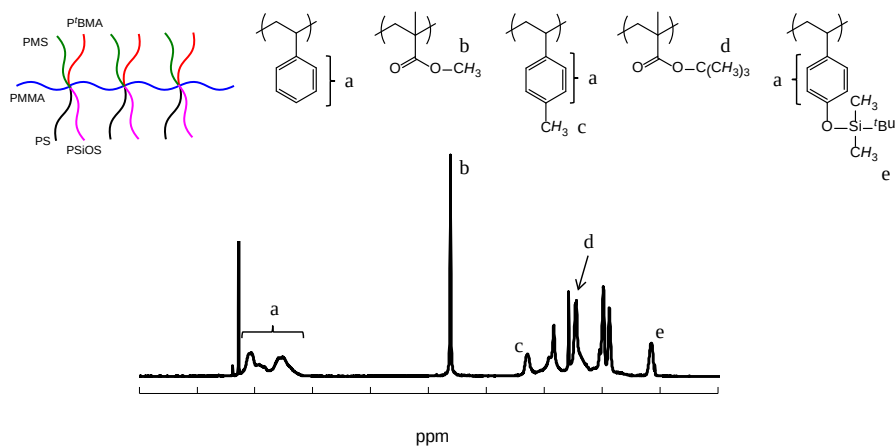


Figure 7-13. ^1H NMR spectrum of $\mathbf{G}_7$.

7-3-3 高分子量のポリマーセグメントからなるグラフト共重合体の合成と相分離構造の観察

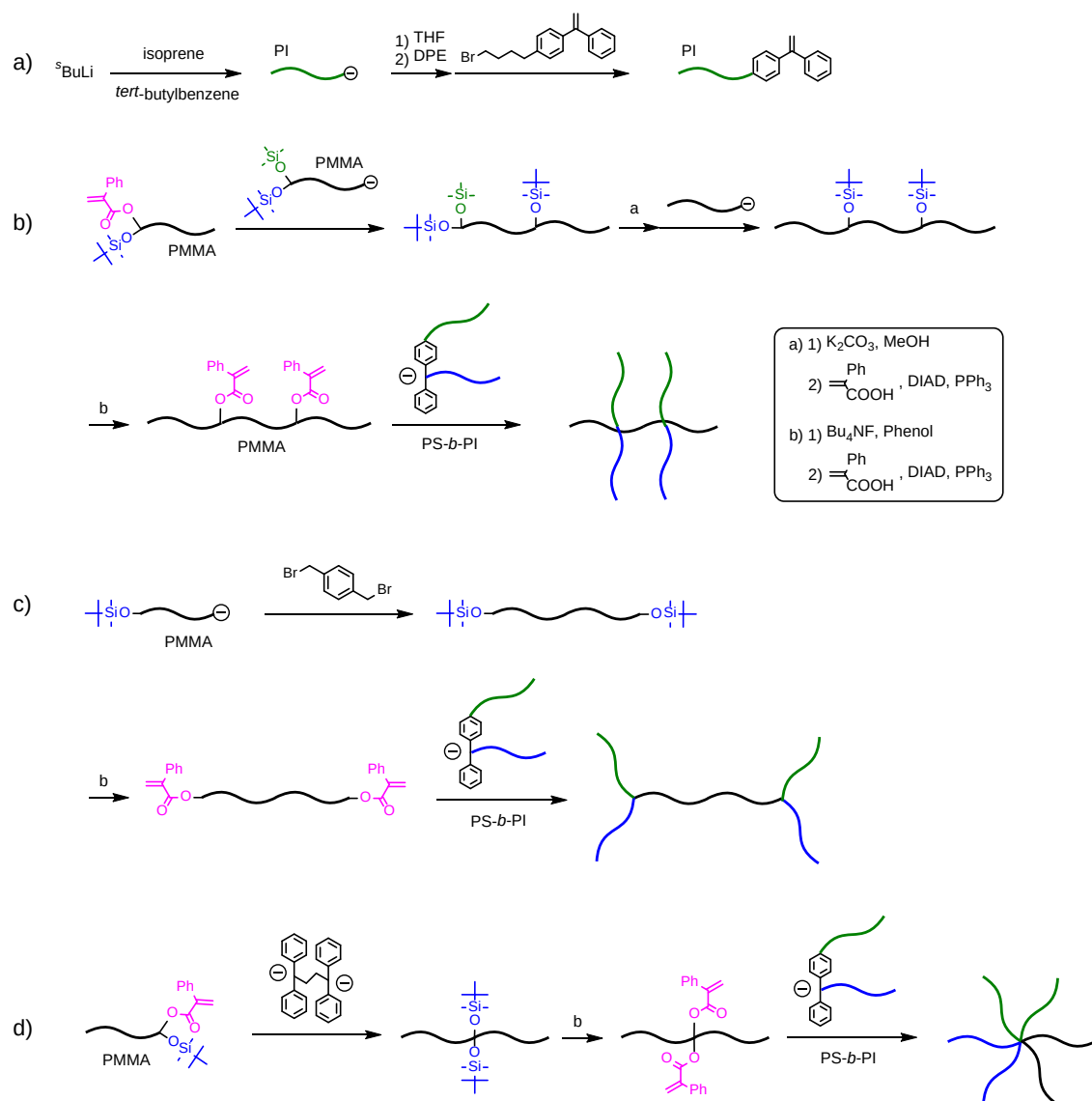
これまでのグラフト共重合体の合成では、ポリマーセグメントの分子量を 5 または 10 kg/mol に設計して合成を行ってきた。この節では、より高分子量のポリマーセグメントを有するグラフト共重合体の合成を試みる。具体的には、Scheme 7-6 に示す、主鎖 PMMA に導入した 2 つの PA 基に対して、PS-*b*-PI 鎖中アニオンを反応させる方法により、super H 型、H 型のグラフト共重合体と、6 本鎖 A₂B₂C₂ 型の μ -スターポリマーを合成する。これらのブロック共重合体は、それぞれ約 20 ~ 30 kg/mol の分子量を有する複数の PS、PI、PMMA セグメントから構成され、合計分子量は約 180 kg/mol に設計した。

はじめに、Super H 型のグラフト共重合体の合成を行った。Super H 型のグラフト共重合体の主鎖 PMMA は鎖中の異なる 2 点に PA 基を有するため、Scheme 7-6 (b) に示す方法で段階的に合成した。まず、前節と同様に、末端に PA 基と TBS エーテルを有する PMMA ($M_{n, \text{calcd}} = 21.0 \text{ kg/mol}$) を合成し、開始末端に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PMMA (PA 基に対して約 4 倍過剰、 $M_{n, \text{RALLS}} = 20.2 \text{ kg/mol}$) を反応させた。SEC より、目的物の生成を確認し、分取 SEC により単離した (Figure 7-14 (b) (c))。次に末端の TMS エーテルを

PA 基へ変換し、再びリビング PMMA (PA 基に対して約 4 倍過剰、 $M_{n, \text{RALLS}} = 18.9 \text{ kg/mol}$) を反応させた。結合反応は定量的に進行し、鎖中に 2 つの TBS エーテルを有する PMMA を得た ($M_{n, \text{RALLS}} = 65.2 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 1.03$)。さらに、TBS エーテルを PA 基へ変換した。

次に、末端に DPE 残基を有する PI を合成した。まず、^tBuLi よりイソプレンを非極性溶媒である *tert*-ブチルベンゼン中で重合し、THF を加え -78 °C に冷却した後、DPE を添加し、末端を修飾した。最後に、1- (4- (4-ブロモブチル) フェニル) -1-フェニルエチレンを加えることで、選択的にアルキルブロミド部位と反応させ、末端に DPE 残基を有する PI を合成した。¹H NMR より末端の DPE 残基が定量的に導入されていることを確認した ($M_{n, \text{RALLS}} =$

30.9 kg/mol、 $M_w/M_n = 1.07$)。



Scheme 7-6. Synthesis of (a) chain-end-DPE-functionalized PI, (b) super H-shaped graft terpolymer, (c) H-shaped graft terpolymer, and (d) 6-arm $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ μ -star polymer.

次に、 $\text{}^s\text{BuLi}$ よりスチレンを重合して得たリビング PS ($M_{n \text{ calcd}} = 27.2 \text{ kg/mol}$) と、DPE 残基を有する PI を THF 中-78 °C で反応させ、PS-*b*-PI 鎖中アニオンを合成した。用いるポリマーの分子量が大きいため、ポリマーの物質質量に対して混入する不純物が相対的に大きくなると考え、失活を考慮してリビング PS を過剰に用いた。最後に、PA 基に対して 2 当量の PS-*b*-PI 鎖中アニオンと、鎖中に 2 つの PA 基を有する PMMA を THF 中-78 °C で反応さ

せた。Figure 7-15 (b) に示す反応混合物の SEC 曲線では、最も高分子量側にピークが出現し目的物の生成を確認した。SEC 曲線で PI の残存が確認できることから、過剰の PS はすべて失活し、鎖中アニオンのみが PA 基と反応したことがわかる。分取 SEC により単離した super H 型グラフト共重合体は、単峰性を示し、分子量分布も $M_w/M_n = 1.05$ と狭かった。さらに、測定した分子量 $M_{n \text{ RALLS}} = 178 \text{ kg/mol}$ と組成 PS/PI/PMMA = 35/33/32 は、設計値とよく一致した (Table 7-5)。DSC では、PI、PS、PMMA に対応するガラス転移点 (T_g) が、それぞれ -71、96、125 °C に観測され、3 成分が相分離していることが示唆された (アニオン重合で LiCl を添加して合成した PMMA ($M_n = 23 \text{ kg/mol}$) の T_g は 121 °C であるので⁷、125 °C の T_g が PMMA 由来と考えられる)。以上の結果より、分子量 $M_n = 65.2 \text{ kg/mol}$ の主鎖 PMMA に導入した 2 つの PA 基に対して、 $M_{n \text{ calcd}} = 58.1 \text{ kg/mol}$ と高分子量のブロック共重合体鎖中アニオンを反応させた場合にも、結合反応は定量的に進行し、構造の明確なグラフト共重合体を与えることが明らかとなった。高分子量のポリマーを用いると、反応点の濃度の減少、粘度の増加、不純物の増加などにより結合反応は非常に困難になると予想されたが、驚くべきことに、分子量 10 kg/mol のポリマーセグメントを用いて合成してきたこれまでの結果と同様に、定量的に結合反応が進行し高収率で目的物が単離できた。一方、低分子量のポリマーを用いた場合よりも活性末端の濃度に対して相対的に不純物が増加するため、

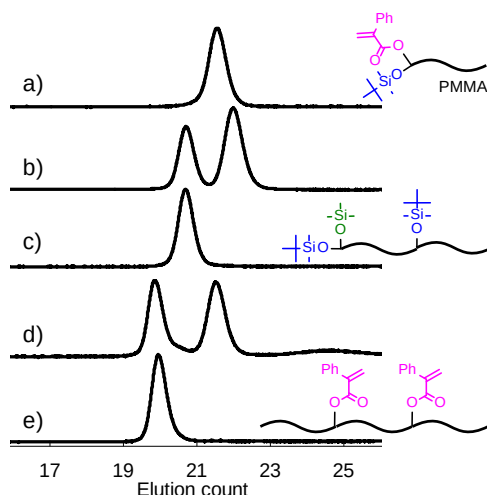


Figure 7-14. SEC profiles of (a) chain-end-(PA and TBS ether)-functionalized PMMA, (b) reaction

mixture containing PMMA-*b*-PMMA, (c) isolated linked product, (d) reaction mixture containing PMMA-*b*-PMMA-*b*-PMMA, and (e) isolated PMMA with in-chain two PA groups.

結合反応においては失活するリビングポリマーが多くなる結果となった。これを克服するためには、不純物の精製が可能で、ポリマーとは反応しない適切な試薬を見出すことが必要であろう。

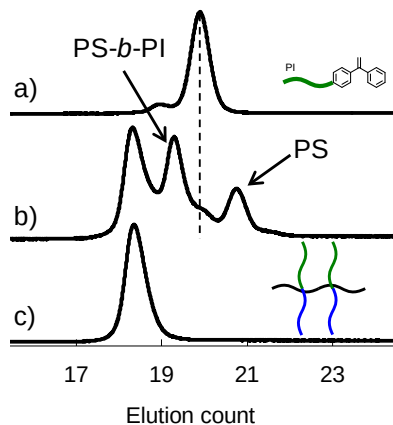


Figure 7-15. SEC profiles of (a) chain-end-DPE-functionalized PI, (b) reaction mixture after the linking reaction, and (c) isolated super H-shaped graft terpolymer.

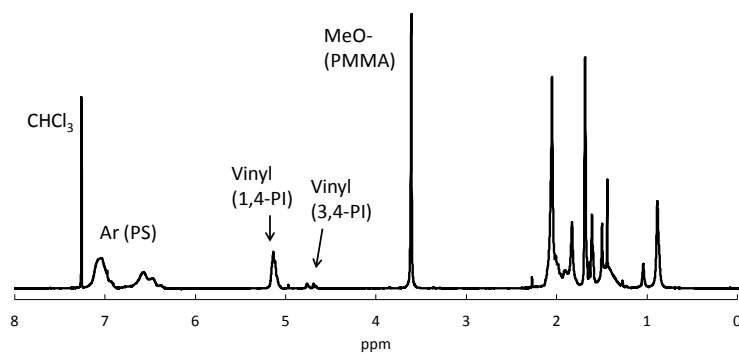


Figure 7-16. ^1H NMR spectrum of super H-shaped graft terpolymer.

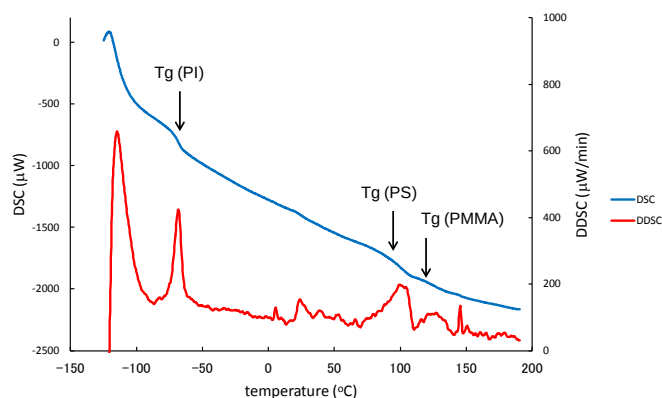


Figure 7-17. DSC thermogram of super H-shaped graft terpolymer.

Table 7-5. Synthesis of graft terpolymers composed of PS, PI, and PMMA

polymer	M_n (kg/mol)		M_w/M_n	composition PS/PI/PMMA (wt%)		composition PS/PI/PMMA (vol%) ^a	Tg (°C) DSC
	calcd	RALLS		calcd	¹ H NMR		
PI-D	27.6	30.9	1.07				
PA-functionalized PMMA	61.9	65.2	1.03				
Super H-shaped graft terpolymer	181	178	1.05	30/34/36	35/33/32	35/38/27	-71, 96, 125
PA-functionalized PMMA	61.1	68.2	1.03				
H-shaped graft terpolymer	188	182	1.04	31/34/35	32/33/35	32/38/30	-70, 99, 125
PA-functionalized PMMA	75.2	70.5	1.05				
A ₂ B ₂ C ₂ μ -star polymer	191	187	1.04	31/32/37	33/34/33	33/39/28	-72, 91, 123

^aDensity (g/mL) PS: 1.05, PI: 0.913, PMMA: 1.19 (at 25 °C)

同様に、2つのPA基を両末端または中心に有するPMMAを、それぞれScheme 7-6 (c) または (d) の通り合成し、PS-*b*-PI鎖中アニオンと結合反応を行うことで、H型グラフト共重合体と、6本鎖A₂B₂C₂型 μ -スターポリマーを合成した。分取SECにより単離することで、設計通りの分子量と組成を有するグラフト共重合体と μ -スターポリマーの合成に成功した (Figure 7-18, Table 7-5)。

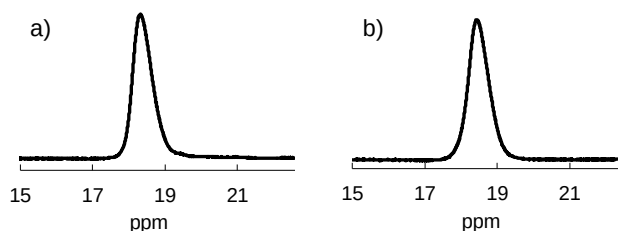


Figure 7-18. SEC profiles of (a) H-shaped graft terpolymer and (b) 6-arm $A_2B_2C_2$ μ -star polymer.

以上のように合成した 3 種類の分岐ブロック共重合体を用いて、バルクモルフォロジーの観察を行った。サンプルは、クロロホルム溶液に 10 wt%以下になるように溶解させ、室温で 1 日かけてクロロホルムを蒸発させて、1 mm 程度の厚みのサンプルを得た。さらにクロロホルム蒸気下に 24 時間静置することで溶媒アニーリングを行った。このサンプルを用いて、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により解析を行った。TEM 観察には OsO_4 で染色したサンプルを用いた。

SAXS プロファイルを Figure 7-19 に示す。左から順に super H 型、H 型、 $A_2B_2C_2$ 型スターに対応する。いずれも 1 次反射に加えて、高次の反射が観測され、相分離していることが示唆された。1 次の反射から求めた恒等周期長はそれぞれ 36 nm、40 nm、44 nm であり、いずれも 1 、 $3^{1/2}$ 、 $(4^{1/2})$ 、 $7^{1/2}$ 、 $(13^{1/2})$ の比で反射が観測されたことから、hexagonal 型のシリンドー構造に起因すると考えられる。

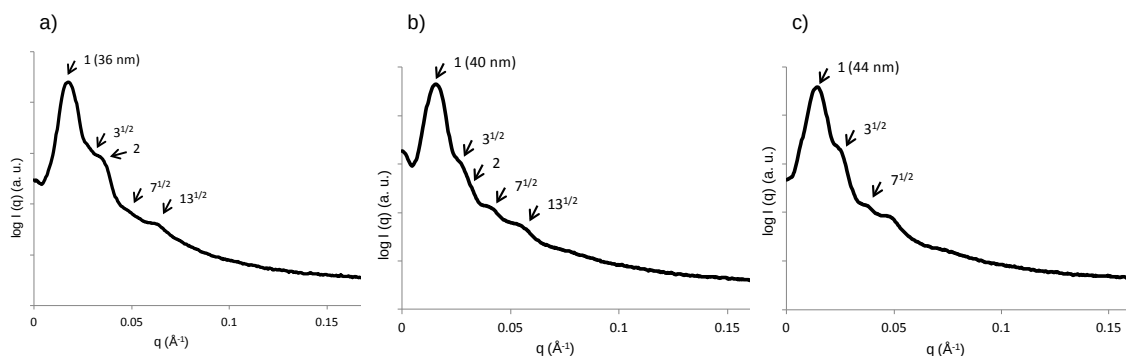


Figure 7-19. SAXS profiles of (a) super H-shaped graft terpolymer, (b) H-shaped graft terpolymer, and (c) 6-arm $A_2B_2C_2$ μ -star polymer.

次に TEM 観察の結果を Figure 7-20、Figure 7-21、Figure 7-22 に示す。いずれの TEM 画像も、最も暗い部位と明るい部位、その中間の部位の 3 種類が観察できた。直鎖トリブロック共重合体 $\text{PS-}b\text{-PB-}b\text{-PMMA}$ を OsO_4 で染色した報告例^{8,9}を参考に、最も暗い部位が PI、最も明るい部位が PMMA、中間の部位が PS と推定した。super H 型と H 型のグラフト共重合体の TEM 画像では、ラメラ上の PMMA に挟まれた PI シリンダーと PS マトリックスが観察できるのに対し、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型のスターポリマーの TEM 画像では共連続構造が観察され、分岐構造の違いにより、相分離構造が変化することがわかった。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型のスターポリマーの SAXS では、共連続構造を示す反射は確認できなかったため、熱によるアニーリングと溶媒アニーリングの条件を最適化し、詳細な解析を行う必要があると考えている。

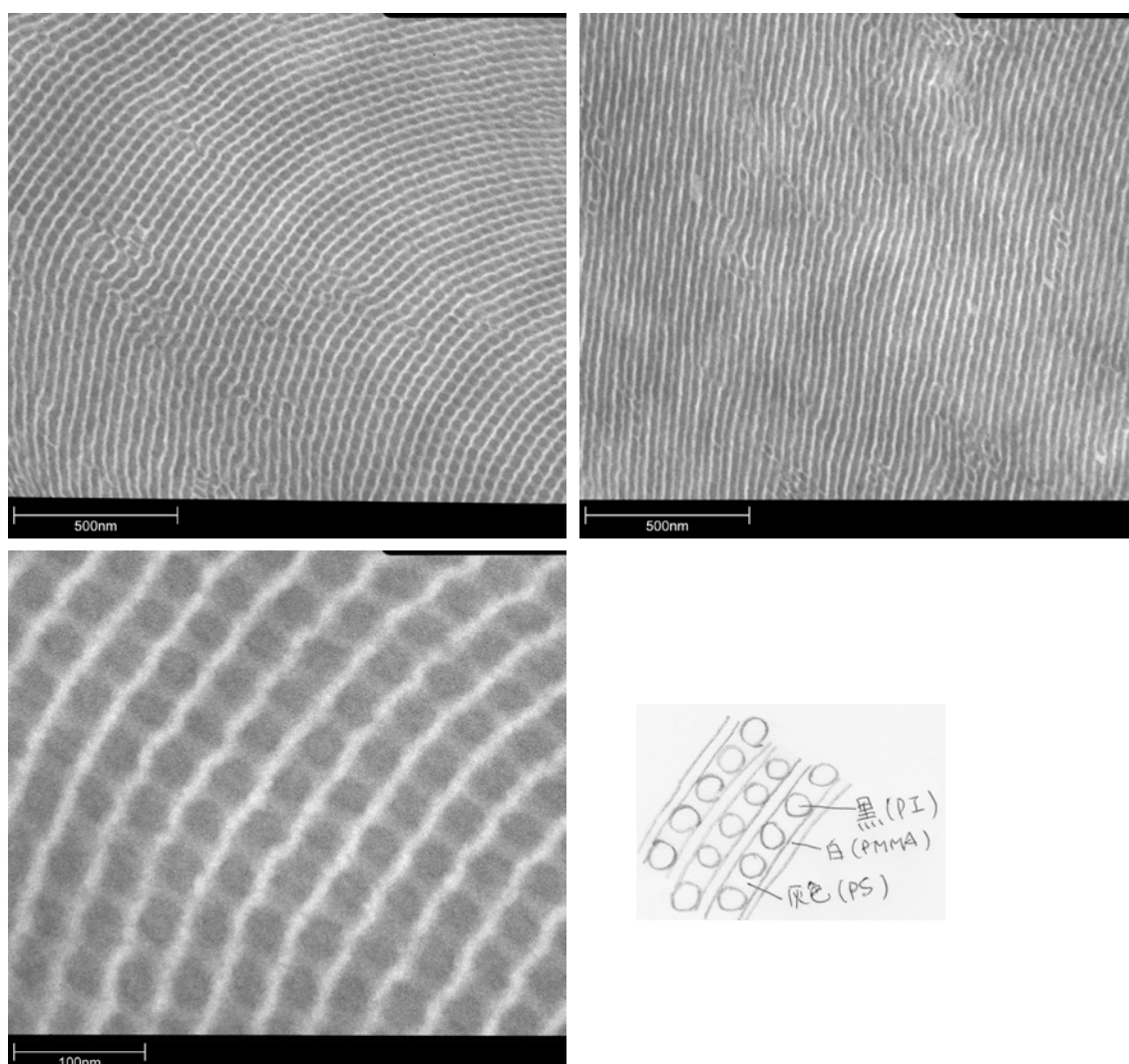


Figure 7-20. TEM images of microphase-separated structure obtained from super H shaped graft terpolymer stained with OsO_4 (black: PI, grey: PS, white: PMMA).

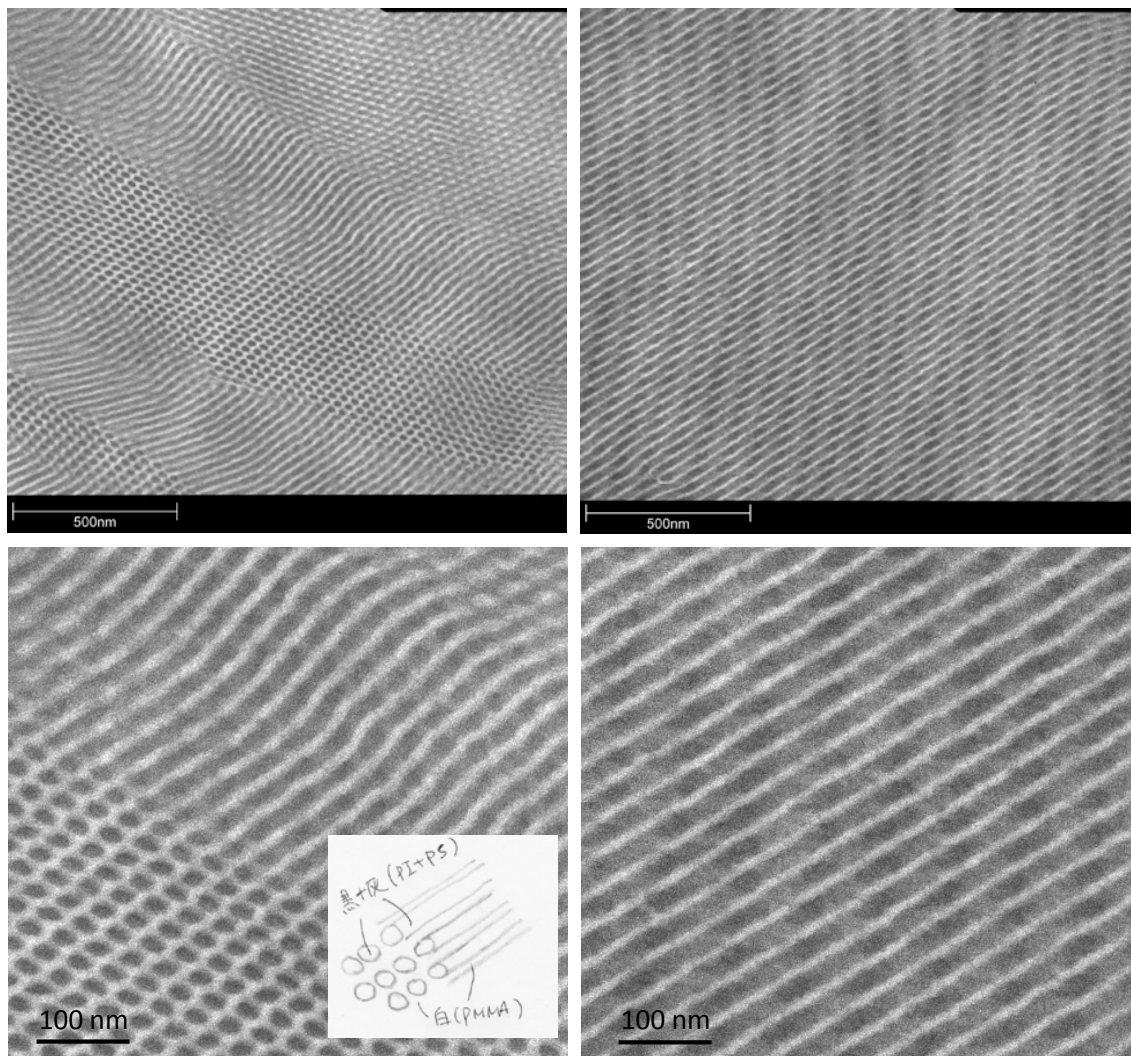


Figure 7-21. TEM images of microphase-separated structure obtained from H shaped graft terpolymer stained with OsO_4 (black: PI, grey: PS, white: PMMA).

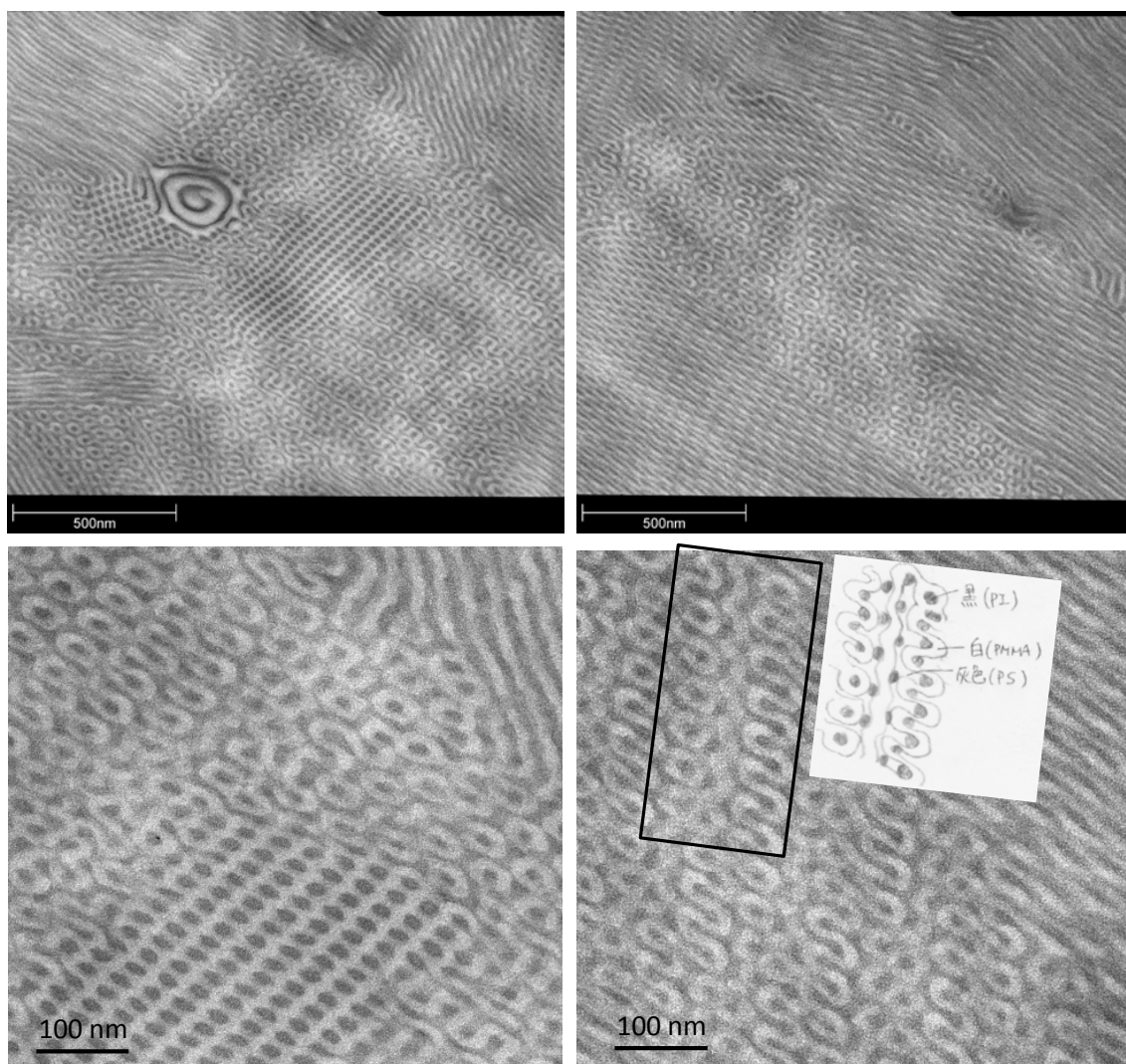


Figure 7-22. TEM images of microphase-separated structure obtained from 6-arm $A_2B_2C_2$ μ -star polymer stained with OsO_4 (black: PI, grey: PS, white: PMMA).

7-4 まとめ

本章のはじめでは分岐点あたり 2 本の側鎖を有する新しい Exact graft polymer を合成するために、新規繰り返し法を開発した。はじめに、鎖中に TMS エーテルと TBS エーテルを有するリビング PS-*b*-PMMA を合成し、これを buliding block として繰り返し用いた。第 2 の側鎖の導入には、TMS エーテルより変換した PA 基を用い、TBS エーテルより変換した PA 基を Building block の再導入に用いることで、「第 2 の側鎖の導入」と「主鎖と側鎖セグメントの導入と官能基の再導入」からなる繰り返し法を確立した。実際に、PMMA、PS、PMOE2MA の 3 成分からなる Exact graft terpolymer、また主鎖 PMMA と 2 本の側鎖 PS からなる Exact graft copolymer の合成にはじめて成功した。

次に、繰り返し法による分岐点に PA 基を有する PMMA-*exact graft*-PS の合成と、Grafting onto 法による 1 段階での側鎖の導入を組み合わせることで、多成分からなるグラフト共重合体の合成を行った。リビングポリマーのみならず、ブロック共重合体鎖中アニオンや中心にリビングアニオンを有するスターポリマーが定量的に導入できることを見出し、最大 5 成分からなるグラフト共重合体の合成が可能であることを示した。以上の合成では、一段階の結合反応で最大 3 種 9 本の側鎖を定量的に導入できることが分かり、多成分を有するグラフト共重合体の合成に極めて有効であることが明らかとなった。分岐点あたり 2 本以上の側鎖を有し、3 成分以上からなる構造の明確なグラフト共重合体はこれまでに合成されておらず、本合成法の有用性が証明された。この方法で合成されるグラフト共重合体は、PMMA-*exact graft*-PS を基本骨格として、同じ側鎖を同時に導入しているため、主鎖と分岐点間は Exact graft 同様に自在に制御できるが、側鎖は同じ分子量と構造に限定されるため、厳密には Exact graft polymer とは言えない。ただし、前述の Exact graft co-あるいは terpolymer の合成のように、順次側鎖の導入を行えば、反応段数は増えるが、多成分で構成される Exact graft copolymer の合成は可能と考えている。

最後に、3成分からなる super H 型、H 型グラフト共重合体と 6 本鎖 $A_2B_2C_2$ 型 μ -スターポリマーを合成し、マイクロ相分離構造を観察した。それぞれ分子量は $M_n =$ 約 180 kg/mol であり、ほぼ同一の分子量と組成を有するが、分岐点の位置が異なる。PS-*b*-PI 鎖中アニオンと PA 基を有する PMMA の結合反応では、高分子量のポリマーに由来する立体障害の増加、反応点の濃度の減少などで結合反応が進行しないことが懸念されたが、実際には設計通りの反応が進行し、分子量約 180 kg/mol に及ぶブロック共重合体の合成に成功した。分子量を増大させたポリマーを用いても、これまでの合成と変わらず結合反応が定量的に進行し、高収率で目的物が得られたことは、他の合成法においても高分子量のポリマーを用いることが可能であることを示唆しており、極めて重要な知見である。最後に、これらのポリマーを用いて 3 成分からなるグラフト共重合体のマイクロ相分離構造を初めて観察し、分岐点の位置によって相分離構造が変化することを明らかにした。

References

- (1) Gido, S.; Lee, C.; Pochan, D.; Pispas, S.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7022–7028.
- (2) Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6232–6233.
- (3) Uhrig, D.; Mays, J. W. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7182–7190.
- (4) Iatrou, H.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6697–6701.
- (5) Haraguchi, N.; Hirao, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9364–9372.
- (6) Hirao, A.; Hayashi, M.; Higashihara, T. **2001**, 3165–3173.
- (7) Ishizone, T.; Tajima, H.; Torimae, H.; Nakahama, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2375–2384.
- (8) Breiner, U.; Krappe, U.; Abetz, V.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1051–1083.
- (9) Breiner, U.; Krappe, U.; Jakob, T.; Abetz, V.; Stadler, R. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 219–226.

第八章

総括および展望

本研究では、リビングアニオン重合に基づく繰り返し法による、構造が厳密に制御された μ -スターポリマーおよびグラフト共重合体の合成法を開発した。繰り返し法では、1) ポリマーに導入した反応点とリビングアニオンポリマーの結合反応によるポリマーセグメントの導入、2) 1) と同じ反応点の再導入、の2段階の反応を繰り返すことによって、合成途中で反応点が消失することなく、原理的には際限なくポリマーセグメントを結合させていくことができる。本研究の重要な点は、同一の核化合物を用いた繰り返し法において、反応点(分岐点)が移動しない場合は μ -スターポリマーとなり、ポリマー鎖を介して反応点(分岐点)が移動した場合はグラフト共重合体になることである。¹

第1章では、過去に本研究室を中心に展開されてきた μ -スターポリマーとグラフト共重合体の合成例について紹介し、合成が極めて困難でほとんど報告例のない、多数の腕および多成分からなる μ -スターポリマーや、構造が厳密に制御された Exact graft copolymer の合成に繰り返し法が非常に有効であることを述べた。²⁻⁶ 一方、現在まで開発された繰り返し法の問題点にも言及し、本研究の目的と位置づけを述べた。第2章では、繰り返し法におけるリビングポリマーと反応点の結合反応に着目し、新規反応点の探索を行った。その結果、本研究室で近年報告された α -フェニルアクリレート (PA) 基⁷が、反応性の異なる多種のリビングアニオンポリマーと副反応無く定量的に反応する優れた反応点であることを確認し、本研究を通じて PA 基を反応点として採用することとした。第2章の結果より、第3章では、PA 基を反応点として繰り返し μ -スターポリマーに再導入するため、トリメチルシリル (TMS) エーテルと *tert*-ブチルジメチルシリル (TBS) エーテルを有する二官能性の 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を核化合物として新規に開発した。2種類のシリルエーテル

は、それぞれ異なる反応段階で選択的に PA 基へと変換され、腕ポリマーの導入と官能基の再導入反応に利用される。実際に 4 回の繰り返し反応を行い、ポリ（メタクリル酸エステル）のみから構成される 5 本鎖 ABCDE 型 μ -スターポリマーの合成に成功した。さらに、PA 基が様々なりビングアニオンポリマーと反応することより、ポリスチレン（PS）、ポリ（1,3-ジエン）、ポリ（2-ビニルピリジン）（P2VP）とその誘導体も導入可能であることを示した。第 4 章と第 5 章では、第 3 章で開発した繰り返し法を発展させることで、より少ない反応段数で多数の腕と多成分からなる μ -スターポリマーの合成を可能とした。第 4 章では、TMS エーテルと TBS エーテル、テトラヒドロピラニル（THP）エーテルを有する新規 3 官能性核化合物を用いた繰り返し法を開発した。この合成法では、2 つのシリルエーテルより変換された PA 基を用いて腕ポリマーを 2 本導入し、THP エーテルより変換した PA 基を官能基の再導入に利用することにより、繰り返し反応 1 回あたり 2 本の腕ポリマーを導入可能とし、官能基再導入反応の回数を減少させた。その結果、7 本鎖 ABCDEFG 型の μ -スターポリマーの合成に成功した。第 5 章では、第 3 章で開発した 2 官能性 DPE を用いた繰り返し法において、リビングポリマーに代わり、ブロック共重合体鎖中アニオンを用いた。ブロック共重合体鎖中アニオンは、ブロック共重合体のブロック間の結合部位にリビングアニオンを有しており、一つの PA 基を利用して同種あるいは異なる 2 本のポリマーセグメントを導入することができ、効率的に腕数を増加させることが可能である。以上の設計により、現在までで最も多成分からなる新規 9 本鎖 ABCDEFGHI 型の μ -スターポリマーの合成にも成功した。

第 6 章では、構造が厳密に制御されたグラフト共重合体 Exact graft copolymer に着目し、従来導入が困難であったポリ（メタクリル酸エステル）セグメントや P2VP セグメントからなる Exact graft copolymer の合成を目的とした。本章で開発した 2 官能性 DPE を用いた繰り返し法では、まず主鎖セグメントに TMS エーテルと TBS エーテルを導入し、1) TMS エーテルから変換した PA 基を利用した側鎖セグメントの導入、2) TBS エーテルから変換した

PA 基と開始末端官能基化リビングポリマーの反応による主鎖セグメントと官能基の導入、を繰り返すことにより、順次グラフトユニットを構築していくことができる。グラフト共重合体は、分岐点を複数有するため、完全な構造制御は極めて困難であるが^{6,8}、繰り返し法の概念を取り入れた合成法が有効であることを示した。第 7 章では、第 6 章で開発した繰り返し法の汎用性をさらに示すため、従来合成が全くなされていない、分岐点あたり側鎖 2 本を有する Exact graft co-および terpolymer の合成を行った。さらに、鎖中にリビングアニオンを有する AB ジブロック共重合体や 3 本鎖 ABC 型スターポリマーを繰り返し法と組み合わせることにより、分岐点ごとに 3 本あるいは 4 本の異なる側鎖ポリマーを有する新規グラフト共重合体も合成した。

以上の合成では、いずれも設計通りの分子量と組成、極めて狭い分子量分布を有する μ -スターポリマーおよびグラフト共重合体を得られた。これらの多くはこれまでに合成が達成されていない複雑な構造を有する分岐ポリマーであることから、本研究で開発した多官能試薬とリビングアニオン重合法を用いた繰り返し法の有効性を示すことができた。この成功はリビングアニオン重合の利用によるところが大きい。リビングアニオン重合では、理想的なリビング重合が進行し、高反応性のリビングポリマーが適切な条件下では極めて安定に存在できるため、通常は困難な高分子間の結合反応が定量的に進行するためである。⁵

以上の研究で最も重要な点は、従来導入が困難であった、低い求核性を持つリビングポリ（メタクリル酸エステル）やリビング P2VP を利用して、 μ -スターポリマーや Exact graft copolymer に自在に導入できるようになったことであり、PS やポリ（1,3-ジエン）を加えた、リビングアニオン重合により得られるポリマーのほとんどが利用可能となったことである。官能基変換には温和な反応を用いているため、これらのポリマーに様々な官能基を導入した誘導体の利用も可能であり、目的に応じた官能基や機能性を付与することができる。特にポリ（メタクリル酸エステル）の側鎖には、極めて多種の官能基（反応性、架橋性、水溶性、温度・光応答性、液晶性など）を容易に導入することが可能である。^{9,10} 以上より、

リビングアニオン重合法を用いた繰り返し法による分岐ポリマーの合成は、原理的には本研究を持って完成形となり、本研究を基に様々な物性研究が進むことを期待する。

次に今後の展望を述べる。上述したように繰り返し法としては本研究が完成形であると考えているが、より複雑な分岐ポリマーを合成するためには、合成法のさらなる改良が必要であろう。例えば、第5章では、ブロック共重合体鎖中アニオンを結合反応で用いたが、中心にアニオンを有する3本鎖ABC型のスターポリマーを利用すればさらに多数のポリマーを一度に導入できることになる。この反応はグラフト共重合体の合成においても同様に利用できる。ただし、分子量や腕密度の増大によって立体障害が大きくなるため、反応条件などの最適化が必要になると考えられる。また、緒言で述べたように、分岐ポリマーの最も単純な構成単位が μ -スターポリマーやグラフト共重合体であることを考えると、その他の複雑な構造を有する分岐ポリマーの合成も本研究で開発した繰り返し法を適用することにより可能となる。具体的には、 μ -スターポリマーの合成法は、1つの分岐点に多数のポリマーセグメントを結合させる方法、グラフト共重合体の合成法は、分岐点の位置を移動させる方法に対応するため、Figure 8-1に示す、両分岐構造を複雑に組み合わせた新しい分岐ポリマーの構築も可能であり、さらなる展開も期待される。いずれの合成法も繰り返し法の概念に基づいているため、合成途中で反応点が消失することなく、多数のポリマーセグメントを結合させ、複雑な構造を構築していくことができる。

一方、リビングアニオン重合以外の重合系より得られるポリマーの導入により、さらに多様な分岐ポリマーを合成することも可能である。本研究で用いた核化合物は、ヒドロキシル基を有しているため、これを用いて様々な重合系の開始剤を導入できる。例えば、ヒドロキシル基を直接開環重合に用いることや、ヒドロキシル基とのエステル化によりリビングラジカル重合の開始剤を導入するなどである。^{11,12} また、近年利用されている Huisgen 反応をはじめとするクリック反応もヒドロキシル基を利用したエステル化により官能基を導入しておき、別途合成した末端官能基化ポリマーと結合させることが可能である。^{11,12} 上

述したいずれの系も、リビングアニオンポリマーと反応点の結合反応に比べると、分子量分布の狭い高分子量のポリマーが得られない、比較的大きな立体障害があると重合や結合反応が進行しないなどの問題を抱えている。今後重合系や反応の更なる開発により、これらの欠点が克服され、繰り返し法に適用できれば、極めて広範囲の分岐ポリマーが自在に合成できるようになるだろう。

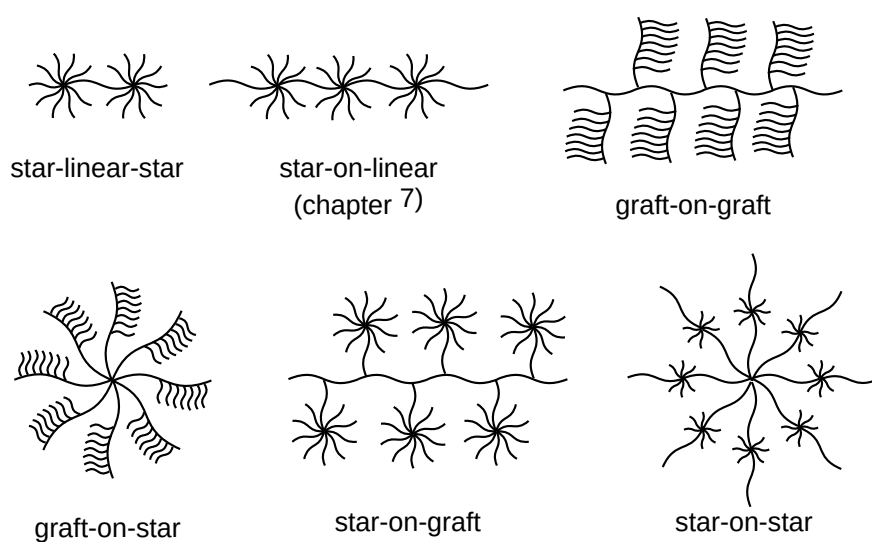


Figure 8-1. Complex macromolecular architectures based on star and graft structures.

- (1) Higashihara, T.; Sugiyama, K.; Yoo, H.-S.; Hayashi, M.; Hirao, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1031–1059.
- (2) Higashihara, T.; Hayashi, M.; Hirao, A. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 323–375.
- (3) Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Hirao, A. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2545–2566.
- (4) Hirao, A.; Hayashi, M.; Higashihara, T.; Hadjichristidis, N. In *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Tezuka, Y., Du Prez, F., Eds.; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2011; pp 97–132.
- (5) Hirao, A.; Hayashi, M.; Ito, S.; Goseki, R.; Higashihara, T.; Hadjichristidis, N. In *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Eds.; Springer Japan: Tokyo, 2015; pp 659–718.
- (6) Ito, S.; Goseki, R.; Ishizone, T.; Hirao, A. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5523–5534.
- (7) Sugiyama, K.; Oie, T.; El-Magd, A. A.; Hirao, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403–1410.
- (8) Uhrig, D.; Mays, J. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 69–76.
- (9) Ishizone, T.; Sugiyama, K.; Hirao, A. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Möller, M., Eds.; Elsevier BV: Amsterdam, 2012; pp 591–621.
- (10) Ishizone, T.; Hirao, A. In *Synthesis of Polymers: New Structures and Methods*; Schluter, D.; Hawker, C. J.; Sakamoto, J., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2012; pp 81–133.
- (11) Khanna, K.; Varshney, S.; Kakkar, A. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1171.
- (12) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068–1132.

研究成果

原著論文

1. “General and Facile Approach to Exact Graft Copolymers by Iterative Methodology Using Living Anionic In-Chain-Functionalized AB Diblock Copolymers as Key Building Blocks”
Akira Hirao, Kota Murano, Ahmed. Abouelmagd, Masahiro Uematsu, Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone
Macromolecules, **2011**, 44, 3302-3311.
2. “Precise Synthesis of Miktoarm Star Polymer by Using a New Dual-Functionalized 1,1-Diphenylethylene Derivative in Conjunction with Living Anionic Polymerization System”
Shotaro Ito, Raita Goseki, Saeko Senda, Akira Hirao
Macromolecules, **2012**, 45, 4997-5011.
3. “Successive Synthesis of Miktoarm Star Polymer Having up to Seven Arms by a New Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization Using a Trifunctional Lithium Reagent”
Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Saeko Senda, Akira Hirao
Macromolecules, **2013**, 46, 819-827.
4. “Precise Synthesis of Poly(methacrylate)-based Miktoarm Star Polymers by a New Stepwise Iterative Methodology Using a Formyl-Functionalized 1,1-Diphenylethylene Derivative”
Raita Goseki, Yoko Ozama, Emi Akemine, Shotaro Ito, Sayato Ehara, Akira Hirao
Polymer, **2013**, 54, 2049-2057.
5. "Synthesis and Characterization of ABC-Type Asymmetric Star Polymers Comprised of Poly(3-hexylthiophene), Polystyrene, and poly(2-vinylpyridine) segments"
Tomoya Higashihara, Shotaro Ito, Seiji Fukuta, Tomoyuki Koganezawa, Mitsuru Ueda, Takashi Ishizone, Akira Hirao
Macromolecules, **2015**, 48, 245-255.
6. "Precise Synthesis of Novel Star-Branched Polymers Containing Reactive poly(1,4-divinylbenzene) Arm(s) by Linking Reaction of Living Anionic poly(1,4-divinylbenzene) with Chain-(α -Phenylacrylate)-Functionalized Polymers"
Raita Goseki, Kota Togii, Syunsuke Tanaka, Shotaro Ito, Takashi Ishizone, Akira Hirao

Macromolecules, **2015**, 48, 2370-2377.

7. "Successive Synthesis of Multi-Armed and Multi-Component Star-Branched Polymers by New Iterative Methodology Based on Linking Reaction between Block Copolymer In-Chain Anion and α -Phenylacrylate-Functionalized Polymer"

Shotaro Ito, Raita Goseki, Ian Manners, Takashi Ishizone, Akira Hirao

Macromolecular Chemistry and Physics, **2015**, 216, 1523-1533.

8. "Precise Synthesis of New Exactly Defined Graft Copolymers Made up of Poly(alkyl methacrylate)s by Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization"

Shotaro Ito, Takashi Ishizone, Akira Hirao

Macromolecules, **2015**, 48, 8307-8314.

9. "Syntheses of Exactly-Defined Multi-Graft Polymers with Two or More Graft Chains per Branch Point by New Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymers"

Shotaro Ito, Saeko Senda, Takashi Ishizone, Akira Hirao

Polymer Chemistry, In Press

10. "Synthesis and Characterization of Multicomponent ABC- and ABCD-Type Miktoarm Star-branched Polymers Containing Poly(3-hexylthiophene) Segment"

Tomoya Higashihara, Shotaro Ito, Seijiro Fukuta, Satoshi Miyane, Yuto Ochiai, Takashi Ishizone, Mitsuru Ueda, and Akira Hirao

In preparation

総説

1. "Successive Synthesis of Well-Defined Multiarmed Miktoarm Star Polymers by Iterative Methodology Using Living Anionic Polymerization"

Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Akira Hirao

European Polymer Journal, **2013**, 49, 2545-2566.

2. "Synthesis of well-controlled graft polymers by living anionic polymerization towards exact graft polymers"

Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Akira Hirao

Polymer Chemistry, **2014**, 5, 5523-5534.

書籍

1. Star-Branched Polymers (Star Polymers). In *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*
Akira Hirao, Mayumi Hayashi, Shotaro Ito, Raita Goseki, Tomoya Higashihara, Nikos Hadjichristidis
Nikos Hadjichristidis, Akira Hirao, Eds.; Springer: Japan, 2015; Chap 14, pp 659-718.

国際学会

1. "Precise Synthesis of 3-Arm Asymmetric Star-Branched Polymers Using a New Difunctional 1,1-Diphenylethylene Derivative"
Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao
IUPAC International Symposium on Ionic Polymerizations, Ohio (USA), 2011.7
2. "Precise Synthesis of Asymmetric Star-Branched Polymers Using a New 1,1-Diphenylethylene Derivative via Living Anionic Polymerization"
Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao
Japan-Korea and International Polymer Symposium 2011, Hokkaido (Japan), 2011.10
3. "Precise Synthesis of Miktoarm Star Polymers Using a New Trifunctional Core Agent Based on Living Anionic Polymerization"
Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao
2012 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium, Kitakyusyu (Japan), 2012.9
4. "A new terminating functionality in the linking reaction with living anionic polymers for the synthesis of asymmetric star-branched polymers"
Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao, Takashi Ishizone
Japan-Korea Joint Symposium 2013, Tokyo (Japan), 2013.10
5. "Precise Synthesis of Multicomponent Asymmetric Star-Branched Polymers by Iterative Methodology based on Living Anionic Polymerization"
Akira Hirao, Goseki Raita, Shotaro Ito
Japan-Korea Joint Symposium 2013, Tokyo (Japan), 2013.10

研究成果

6. "Precise synthesis of super-H shaped exact graft copolymers by a novel iterative methodology using in-chain-dual-functionalized AB diblock copolymer as a key building block"
Senda Saeko, Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao, Takashi Ishizone
Japan-Korea Joint Symposium 2013, Tokyo (Japan), 2013.10
7. "Precise synthesis of star-branched polymers by a new iterative methodology using acetal-substituted 1,1-diphenylethylene derivatives"
Emi Akemine, Raita Goseki, Shotaro Ito, Akira Hirao, Takashi Ishizone
Japan-Korea Joint Symposium 2013, Tokyo (Japan), 2013.10
8. "Development of New Block Copolymer In-Chain Anions for the Synthesis of Miktoarm Star Polymers"
Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao, Takashi Ishizone
2014 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, Tainan (Taiwan), 2014.11
9. "Precise Synthesis of Exactly Defined Graft Polymers by Living Anionic Polymerization in Conjunction with Specially Designed Linking Reaction based Iterative Approach"
Akira Hirao, Shotaro Ito
2014 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium, Tainan (Taiwan), 2014.11
10. "Precise Synthesis of Graft Copolymers by Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization"
Shotaro Ito, Saeko Senda, Raita Goseki, Akira Hirao, Takashi Ishizone
11th International Symposium on Ionic Polymerization, Bordeaux (France), 2015.7
11. "Precise Synthesis of Graft Copolymers by Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization"
Shotaro Ito, Satoshi Uchida, Akira Hirao, Takashi Ishizone
11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering, Yokohama (Japan), 2015.10

国内学会

1. リビングアニオン重合法を用いた構造が厳密に制御されたグラフト共重合体の精密合成
伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明

第 60 回高分子年次大会、大阪、2011 年 5 月 25 日-27 日、1Pd012

2. 新規二官能性ジフェニルエチレンを用いた非対称星型ポリマーの精密合成

伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明

第 60 回高分子討論会、岡山、2011 年 9 月 28 日-30 日、1Pa009

3. 三官能性コア化合物とリビングアニオン重合法を用いた非対称星型ポリマーの精密合成

伊藤 祥太郎、千田 紗恵子、松本 壮由、後関 頼太、平尾 明

第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月 19-21 日、1ESA03

4. リビングアニオン重合法と二官能性 1,1-ジフェニルエチレン誘導体を用いた新規繰り返し法による非対称スターポリマーの精密合成

第 61 回高分子討論会、名古屋、2012 年 9 月 19-21 日、2C03

千田 紗恵子、伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明

5. リビングアニオンポリマーと新規停止剤の結合反応の検討と非対称スターポリマーの精密合成

第 62 回 高分子学会年次大会、京都、2013 年 5 月 29 日-31 日、1Pd008

伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明

6. 鎖中に異なる二つの官能基を有する AB ジブロック共重合体を用いた繰り返し反応による構造が厳密に制御された super-H 型グラフト共重合体の合成

第 62 回 高分子学会年次大会、京都、2013 年 5 月 29 日-31 日、1Pd010

千田 紗恵子、伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明

7. 鎖中に異なる二つの官能基を有する AB ジブロック共重合体を利用した super-H 型グラフト共重合体の精密合成

千田 紗恵子、伊藤 祥太郎、後関 頼太、石曾根 隆、平尾 明

第 62 回 高分子討論会、金沢、2013 年 9 月 11-13 日、1F15

8. ブロックコポリマー鎖中アニオンを用いた新規繰り返し法による非対称スターポリマーの精密合成

伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明、石曾根 隆

第 63 回 高分子学会年次大会、名古屋、2014 年 5 月 28-30 日、2C07

9. 鎖中に異なる二つの官能基を有する AB ジブロック共重合体を利用した繰り返し法によ

研究成果

る super H 型グラフト共重合体の精密合成

千田 紗栄子、伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明、石曾根 隆

第 63 回 高分子学会年次大会、名古屋、2014 年 5 月 28-30 日、2C08

10. 二官能性核化合物を用いたリビングアニオン重合法による非対称スターポリマーの精密合成

伊藤 祥太郎、後関 頼太、平尾 明、石曾根 隆

第 63 回 高分子討論会、長崎、2014 年 9 月 24-26 日、2C01

11. リビングアニオン重合法を用いたポリメタクリル酸エステル類からなるグラフト共重合体の精密合成

伊藤祥太郎、後関頼太、打田聖、平尾明、石曾根隆

第 64 回 高分子年次大会、札幌、2015 年 5 月 27-29 日、1Pg013

12. N,N-ジメチル- α -フェニルアクリルアミドのアニオン重合

上條 太治、伊藤 祥太郎、打田 聖、石曾根 隆

第 64 回 高分子年次大会、札幌、2015 年 5 月 27-29 日、3Pa031

13. Synthesis and Characterization of ABC-Type Asymmetric Star Polymers Comprised of Poly(3-hexylthiophene), Polystyrene, and Poly(2-vinylpyridine)

Tomoya Higashihara, Shotaro Ito, Seijiro Fukuta, Tomoyuki Koganezawa, Mitsuru Ueda, Takashi Ishizone, Akira Hirao

第 64 回 高分子年次大会、札幌、2015 年 5 月 27-29 日、2M22

14. 構造が厳密に制御されたグラフト共重合体の精密合成とマイクロ相分離構造の観察

伊藤 祥太郎、打田 聖、平尾明、石曾根 隆

第 64 回高分子討論会、仙台、2015 年 9 月 15-17 日、1Pf044

受賞歴

1. Best Poster Award

“Precise Synthesis of Asymmetric Star-Branched Polymers Using a New 1,1-Diphenylethylene Derivative via Living Anionic Polymerization”

Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao

Japan-Korea and International Polymer Symposium 2011, Hokkaido (Japan), 2011.10

2. Best Poster Award

"A new terminating functionality in the linking reaction with living anionic polymers for the synthesis of asymmetric star-branched polymers"

Shotaro Ito, Raita Goseki, Akira Hirao, Takashi Ishizone

Japan-Korea Joint Symposium 2013, Tokyo (Japan), 2013.10

3. Poster Award

"Precise Synthesis of Graft Copolymers by Iterative Methodology Based on Living Anionic Polymerization"

Shotaro Ito, Saeko Senda, Raita Goseki, Akirao Hirao, Takashi Ishizone

11th International Symposium on Ionic Polymerization, Bordeaux (France), 2015.7

4. 第 64 回高分子討論会優秀ポスター賞

構造が厳密に制御されたグラフト共重合体の精密合成とマイクロ相分離構造の観察

伊藤 祥太郎、打田 聖、平尾明、石曾根 隆

第 64 回高分子討論会、仙台、2015 年 9 月 15-17 日、1Pf044

海外における研究活動

1. Prof. Ian Manners group, University of Bristol, United Kingdom

2013 年 7 月より 3 ヶ月

2. Prof. Nikos Hadjichristidis group, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Saudi Arabia

2014 年 1 月より 3 ヶ月

謝辞

本研究を行うにあたり、終始適切なご指導とご助言を賜りました、東京工業大学大学院教授 石曾根隆先生、同院名誉教授 平尾明先生、同院講師 打田聖先生、同院助教 後関頼太先生に深く感謝します。

東京工業大学大学院教授 柿本雅明先生、同院教授 高田十志和先生、同院教授 手塚育志先生、同院准教授 早川晃鏡先生には、本論文へのご助言を賜り、ご審査いただきました。各教官の皆様に厚くお礼申し上げます。

また、科学研究費補助金および研究奨励金のご支援をいただきました、独立行政法人日本学術振興会に深く感謝いたします。

共同研究を行うにあたり、大変お世話になり、ご指導およびご協力いただきました、北海道大学大学院特任教授 覚知豊次先生、同特任助教 陳友根先生、山形大学大学院准教授 東原知哉先生に厚く感謝いたします。

留学の機会を与えていただきました、Bristol 大学教授 Ian Manners 先生、King Abdullah University of Science and Technology (KAUST) 教授 Nikos Hadjichristidis 先生、そして、お世話になりました各研究室の皆様に感謝の意を表します。

ブロック共重合体のミクロ相分離について小角 X 線散乱装置を利用させていただくとともに、適切なご助言を頂きました東京工業大学大学院准教授 早川晃鏡先生、同研究室 吾妻 恒栄 さん、さらに、TEM 測定をして頂いた東京工業大学分析支援センター菊地さんに深

く感謝致します。

また、6年間の研究室生活において大変お世話になりました、柳熙秀博士、猪股壮太郎博士、田中俊資博士、小座間洋子氏、小坂由貴博士、松尾悠里博士、金井那矢氏、網野友哉氏、宮井章吾氏、千田紗恵子氏、上條太治氏をはじめとする研究室の皆様に心から感謝致します。

最後に、陰ながら応援して下さった家族に感謝致します。

平成 28 年 2 月