

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-05-10

イオン結合による鎖末端パーフルオロアルキル化ポリスチレンの合成および表面構造解析

山田, 岳史 / YAMADA, Takeshi

(発行年 / Year)

2013-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2013-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

平成 24 年度 修士論文

イオン結合による鎖末端パーフルオロアルキル化
ポリスチレンの合成および表面構造解析

Synthesis and Surface Characterization of End-Functionalized Polystyrene
with Perfluoroalkyl Groups via Ionic Bond Formation

山田岳史

Takeshi YAMADA

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院工学研究科物質化学専攻修士課程

目次

第 1 章 序論	3
References	13
第 2 章 実験	16
2-1. はじめに	16
2-2. 測定	19
2-3. 試薬および溶媒	21
2-4. 1,1-diphenylethylene 誘導体の合成	26
2-5. 末端官能基化ポリマーの合成	60
2-6. 製膜および表面処理	84
第 3 章 鎖末端にイオン結合性パーフルオロアルキル基を有するポ リスチレンの合成	86
3-1. はじめに	86
3-2. 鎖末端にアミノ基を有するポリスチレンの合成	88
3-2-1. 鎖末端にジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成	90
3-2-2. 鎖末端に 2 つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成 ...	93
3-2-3. 鎖末端に 4 つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成 .	115
3-2-4. 鎖末端に一級アミノ基を有するポリスチレンの合成	123
3-2-5. 鎖末端にカルボキシル基を有するポリスチレンの合成	128
3-3. イオン結合を介したパーフルオロアルキル基の導入	131
3-3-1. イオン結合の形成・精製	132

3-3-2. 一級アミノ基のイオン結合形成	138
3-3-3. 鎖末端カルボン酸とパーフルオロアルキル化アミンとのイオン結合 形成.....	142
References	150
第4章 表面構造解析	151
4-1. はじめに	151
4-2. PS-R_F フィルムの表面構造解析	153
4-3. C ₈ F ₁₇ 基の導入方法および導入数の影響.....	162
4-4. イオン性基に一級アミノ基を用いたポリマーフィルムの表面構造解析	167
4-5. 動的表面改質の検討	169
References	173
第5章 総括	175
第6章 追記	177
6.1. 4-(3- <i>N,N</i> -diethylaminopropoxy)styrene の合成	178
6.2. PS-<i>b</i>-PSDEA の合成	186
6.3. イオン結合の形成による PSR_F-<i>b</i>-PS の合成	190
6.4. 表面構造解析	194
6.5. まとめ	202

第 1 章

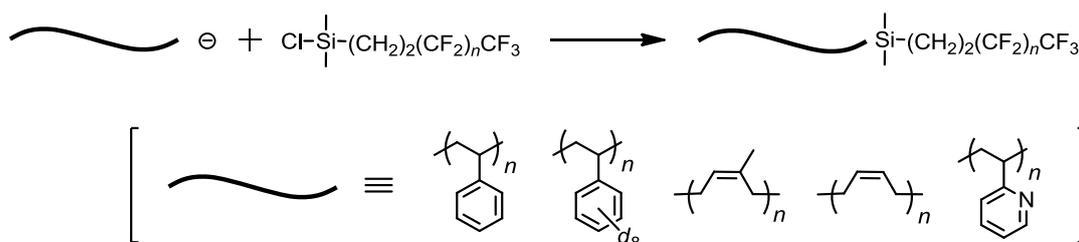
序論

近年、高分子化学の発展に伴いさまざまな性質を付与した高機能性・高付加価値高分子材料への要求や期待が高まっている。その中でも、含フッ素ポリマーは Plunkett らによるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の発見以来、盛んに研究が行われている。含フッ素ポリマーの性質は、安定な C-F 結合による耐熱・耐薬品性と、低分子間力による非粘着性・はっ水・はっ油性に分類される。前者は主に PTFE やその共重合体を中心としたフッ素含有率の高い主鎖型のポリマーを用いることが必要であるのに対し、後者の場合は必ずしも高フッ素含有率は求められず多種多様なポリマーに展開されている。例えば、パーフルオロアルキル基 (R_F ; $-C_nF_{2n+1}$; 大部分の水素をフッ素に置換したアルキル基) が導入されたポリマーでは、低表面自由エネルギー成分である R_F 基がポリマーフィルム表面に濃縮し、含フッ素ポリマー特有の表面特性が発現することが報告されている。そのため、フッ素含有率の高い主鎖型ポリマーに比べ分子設計に制限が少なく、ポリマー側鎖に R_F 基が導入されたホモポリマーに加え、ランダム共重合体やブロック共重合体の合成と表面構造解析が行われている¹⁻⁵。

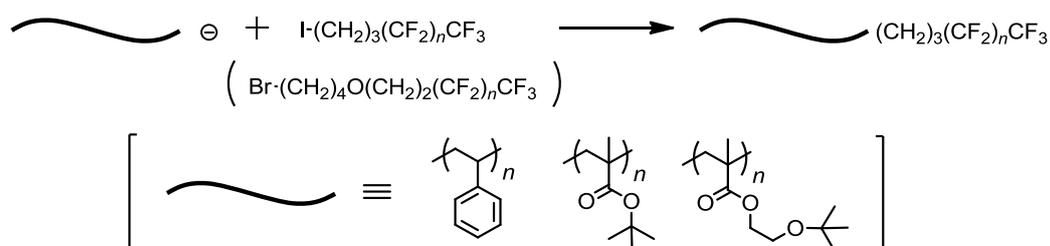
一方、近年注目を集めているのが、鎖末端に R_F 基を導入した鎖末端官能基化ポリマーである。このポリマーは、フッ素含有量が低いにも関わらず、ポリマーフィルム表面は含フッ素ポリマー特有のはっ水・はっ油性を示し、フィルム表面の元素分析においてポリマーの原子組成よりも高濃度のフッ素原子が観察されている。これは低表面自由エネルギー成分である R_F 基がフィルム表面に濃縮することによって、ポリマーフィルムの表面のみを改質することを示している。

ここで、末端 R_F 化ポリマーの合成法についてまとめる。まず、 R_F 基を含む開始剤を用いて重合を行う方法がある。例えば、 R_F 基を有する過酸化剤を用いてアクリル酸のラジカル重合を行い、ポリアクリル酸鎖末端への R_F 基の導入が行われている⁶。しかしながら、開始剤を用いる方法は溶解性や反応性などの制約が多いことから、適用できるモノマーの範囲が狭く一次構造の明確なポリマーを得ることが難しい。そこで、次に示すような官能基化停止剤を用いる方法が一般的である。J.M.DeSimone らは、リビングアニオン重合法を用いて、スチレン・ブタジエン・イソプレンなどの炭化水素系モノマーからリビングポリマーを調製し、 R_F 基を有するクロロシランとの反応によって、一次構造が制御された末端官能基化ポリマーの合成に成功している⁷⁻¹⁴。また杉山らによって、 R_F 基を有するハロゲン化アルキルとリビングポリマーを反応させることで、炭化水素系ポリマーに加えてポリアルキルメタクリル酸エステル鎖末端への R_F 基の定量的な導入が報告されている¹⁵。

chlorosilane

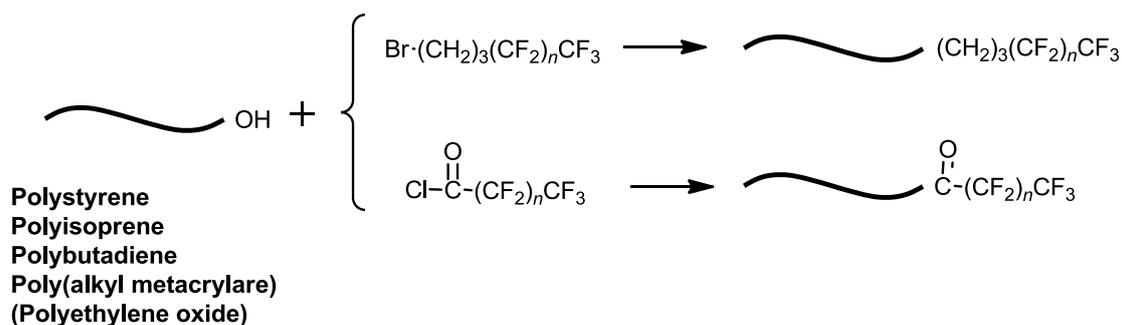


alkyl halide



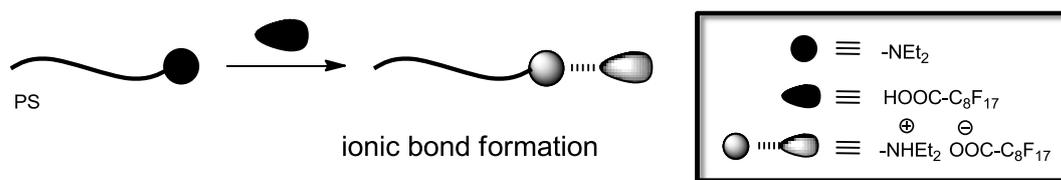
scheme 1-1. Synthesis of end-functionalized polymers with R_F group by termination reaction of living anionic polymers with chlorosilane derivative or alkylhalide.

官能基化停止剤との求核反応を用いて鎖末端に R_F 基を導入する方法の他に、ポリマー鎖末端に導入された反応点を変換することによって、鎖末端への R_F 基の導入が行われている。ポリスチレン・ポリブタジエン・ポリイソプレン等の炭化水素系ポリマーや、ポリアルキルメタクリル酸エステル、さらにはポリエチレングリコールの鎖末端に導入されたヒドロキシル基に、 R_F 基を有する酸塩化物やハロゲン化アルキルを定量的に反応させることによって、鎖末端への R_F 基の導入を行う方法が確立されている¹⁶⁻²⁰。その他にも、イソシアナートを用いた方法や²¹、ラジカル重合を用いた R_F 基の導入の報告をあげておく²²⁻²⁷。



scheme 1-2. Synthesis of end-functionalized polymers with R_F group by reaction of hydroxyl-terminated polymers with R_F halides or R_FCOCl .

このように、フィルム表面改質剤として鎖末端に R_F 基を導入したポリマーの合成方法や表面構造解析に関するさまざまな知見が得られている。いずれの場合も、ポリマーフィルム表面を RF 基で覆うことに主題が置かれており、もはや新しい表面化学の進展は見込まれない状態になりつつある。そこで本研究では、鎖末端 R_F 化ポリマーの新展開として非共有結合を用いて、ポリマー鎖末端へ R_F 基の導入を考案した。



Scheme 1-3. Synthesis of end-functionalized polystyrene with R_F groups via ionic bond formation.

非共有結合には、水素結合・配位結合・イオン結合など様々な結合方式が存在するが、本研究では結合力が比較的強いイオン結合を採用した。近年の研究によって、イオン結合を用いてポリマー側鎖へさまざまな官能基の導入が検討され、液晶性官能基 (アゾベンゼン基など)²⁸⁻³⁵、界面活性剤³⁶⁻⁴²、光架橋性官能基⁴³、などの導入に成功し、液晶性高分子の構築を中心に知見が得られている。例えば、エステル部分にアミノ基が導入されたポリメタクリル酸エステルと長鎖アルキルスルホン酸ナトリウムとのイオン結合の形成による長鎖アルキル基の導入や⁴⁰、4-ビニルピリジンとメチルオレンジによるイオン結合の形成によってアゾベンゼン基の導入を行い²⁸、それぞれ液晶層の形成に成功している。さらに、Andreas F. Thunemannによってポリエチレンイミンと R_F 基を有するカルボン酸とのイオン結合の形成によって、側鎖に R_F 基を有するポリマーの合成に成功し、得られたポリマーフィルム表面は強い水性を示すことが報告されている⁴⁴。本研究で用いる R_F 基をポリマー側鎖に導入した報告は複数報告されており、液晶層の形成を中心に知見が得られている⁴⁵⁻⁵⁰。

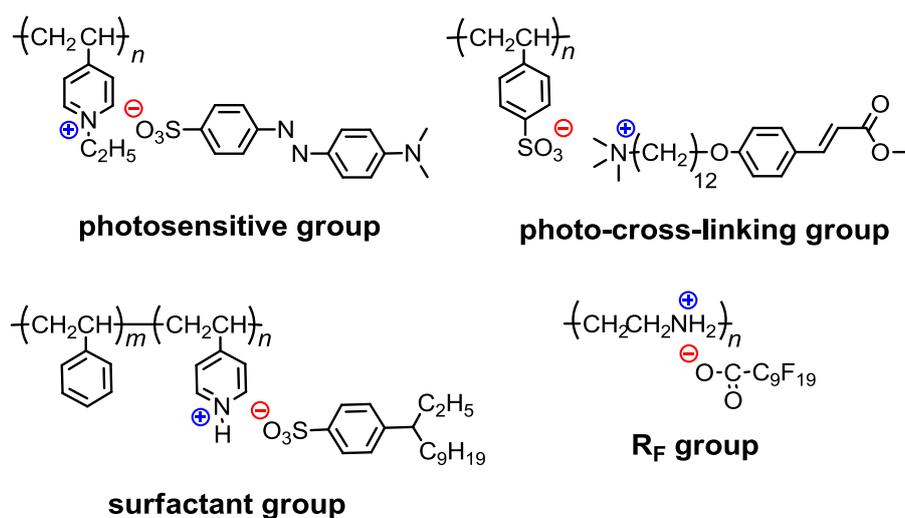
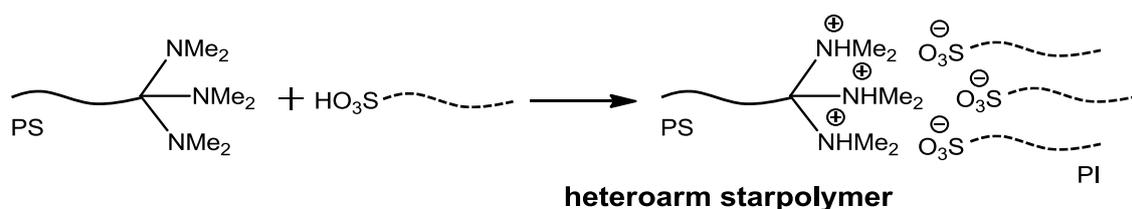


Figure 1-1. Introduction of functional groups via ionic bond formations.

低分子官能基のみならず、テレケリックポリマー鎖末端同士のイオン結合によって、ブロック共重合体・ヘテロアームスターポリマーなどの合成が報告され、マイクロ層分離などの検討が行われている⁵¹⁻⁵⁶。たとえば、T.P.Russelによって両末端にジメチルアミノ基を有するポリイソプレンと、両末端にスルホ基を有するポリ(α -メチルスチレン)間のイオン結合によるブロック共重合体の合成が報告され、得られたポリマーからマイクロ相分離構造が観察されている⁵¹。この他にも、Hadjichristidisらによって、鎖末端スルホ基化ポリスチレンと、鎖末端に3つのジメチルアミノ基を有するポリイソプレンによるイオン結合性ヘテロアームスターポリマーの合成が行われ、マイクロ相分離構造の観察が報告されている⁵²。



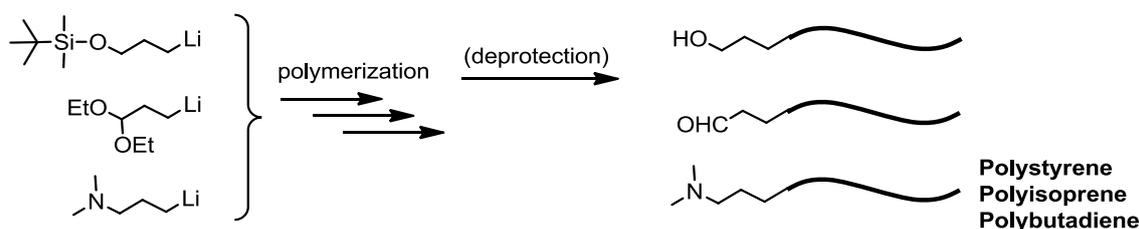
scheme 1-4. Schematic representation of the formation of a Polystyrene-(Polyisoprene)₃ miktoarm star polymer from the Polystyrene/Isoprene blend.

イオン結合は、共有結合とは異なり外部環境変化によって可逆的に結合・解離が起こることが特徴である。その非共有結合性の特徴を用いて、イオン結合の解離に伴った選択的な片ドメインの除去による特殊構造フィルムの構築が検討されている。上田らによって、鎖末端にアミノ基を有するポリチオフェンと鎖末端にスルホ基を有するポリスチレンは定量的にイオン結合を形成し、得られたシリンダー型のマイクロ層分離から AcOEt/Et₃N を用いたケミカルエッチングによって、ナノポーラス構造を有するポリチオフェンの単離に成功している⁵⁵。J.F.Gohy らは、スルホン酸を有するポリスチレンとアミノ基を有するポリエチレングリコールは定量的にイオン結合を形成し、H₂O/MeOH を用いてポリエチレングリコールドメインの除去によって、ナノポーラス構造を有するポリスチレンフィルムの構築に成功している⁵⁶。さらに杉山らにより、鎖末端にアミノ基を有するポリアセチレンと、鎖末端にカルボキシル基を有するポリスチレンとのイオン結合によって構築されたブロック共重合体は、ラメラ構造の層分離が観察され、HCl/THF を用いてポリスチレンドメインの除去を行ったがポリアセチレンの単離には至っていないと報告している⁵³。このように、イオン結合の可逆的な結合形式を用いることで、片方のドメインを温和な条件で除去できることが多数報告されており、ドメインの組み合わせによってはその選択性は非常に高いことがわかる。



Figure 1-2. Representation of the strategy used to prepare nanoporous thin films from blends of mutually interacting end-functionalized homopolymers.

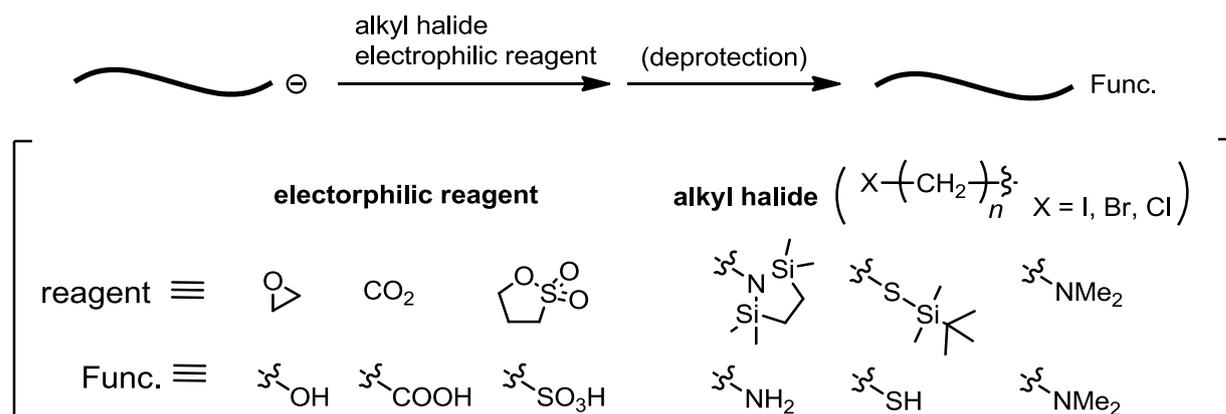
鎖末端にイオン結合性 R_F 基を導入するためには、プレポリマーとして鎖末端に極性官能基を有するテレケリックポリマーを合成する必要がある。本研究で用いるリビングアニオン重合法は、生長末端が反応性の高いカルバニオンであるために、酸性プロトンをもつ極性官能基を直接導入することはできない。そこで、有機合成と同様に目的の極性官能基に対して保護・脱保護の概念を取り入れることによって、重合系に適用できない官能基の導入が行われている。例えば、*t*-ブチルジメチルシリロキシプロピルリチウムを開始剤としてスチレンの重合を行った後、脱保護反応を行うことによって鎖末端へのヒドロキシル基の導入に成功しており⁵⁷、類似の方法によって、ホルミル基⁵⁸やジメチルアミノ基⁵⁹の導入が報告されている。



scheme 1-5. Synthesis of end-functionalized polymers with functionalized initiators.

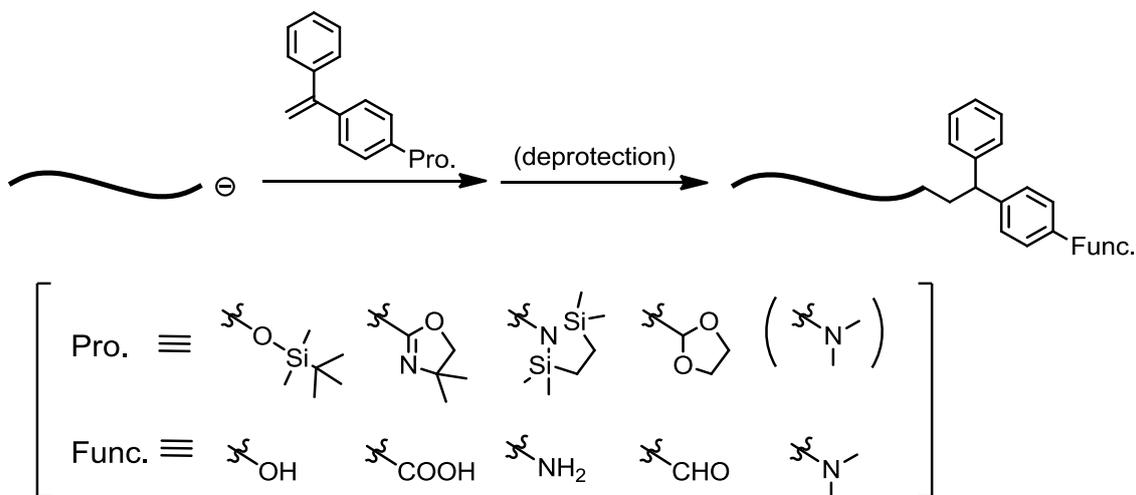
前述した通り、官能基化開始剤を用いると反応条件への制限が多く、モノマーや官能基の適用範囲が狭い。リビングアニオン重合法では、生長末端カルバニオンが典型的な有機リチウム試薬としてふるまうため、求電子試薬との反応によってさまざまな極性官能基の導入が検討されている。代表的な例として、エチレンオキシド・スルトン・ CO_2 との反応でそれぞれ、ヒドロキシル基⁶⁰・スルホ基⁶¹・カルボキシル基⁶⁰の導入に成功している。さらに、リビングポリマーとハロゲン化アルキルや共役二重結合を有する求電子試薬との反応を用いた官能基の導入が検討されている。例えば、スチレンやイソプレンなどの炭化水

素系モノマーのリビングポリマーを調製し、アミノ基を有するハロゲン化アルキルとの反応によって鎖末端にアミノ基の導入に成功している⁶²。類似の方法によって、鎖末端に極性官能基であるジメチルアミノ基⁶³・メルカプト基⁶⁴などの導入が報告されている。



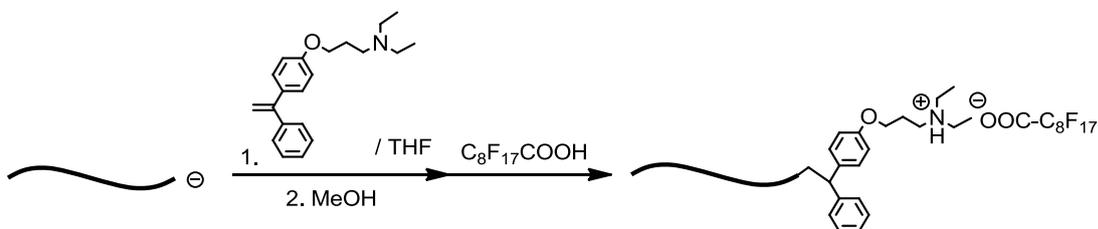
scheme 1-6. Synthesis of end-functionalized polymers by termination reaction of living anionic polymers with alkyl halide or electrophilic reagent.

より体系的な末端官能基化を行うために、1,1-ジフェニルエチレン (DPE) 誘導体を用いた方法が検討されている。炭化水素系モノマーから得られるリビングポリマーの生長末端は反応性が高いので DPE と素早く定量的に反応するが、生成したジフェニルアルキルアニオンは共鳴安定化と立体障害によって単独重合性を持たないため 1:1 反応を起こすことが知られている。そこで、官能基を有する DPE 誘導体を用いると、リビングポリマーと DPE との 1:1 反応によって鎖末端を定量的に官能基化することができる。この方法を用いることで、ヒドロキシル基⁶⁵・カルボキシル基⁶⁶・アミノ基⁶⁷・ジメチルアミノ基⁶⁸など主要な極性官能基の導入に成功している。



scheme 1-7. Synthesis of end-functionalized polymers by termination reaction of living anionic polymers with functionalized 1,1-diphenylethyrene derivative.

そこで本研究では、DPE 誘導体を用いてポリスチレン鎖末端にジエチルアミノ基 (アミノ基) の導入を行い、続く R_F 基を有するカルボン酸との反応によって、鎖末端にイオン結合性 R_F 基の導入を検討した。フルオロカルボン酸は酸性度が非常に高いため、今回のシーケンスによって安定なイオン結合の形成が期待できる。そこでまずは、ジエチルアミノプロポキシ基を有する DPE 誘導体と、ポリスチリルリチウムの反応によって定量的な官能基化をめざした。得られたポリスチレンの鎖末端ジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ の反応によってイオン結合を形成し、鎖末端にイオン結合性 R_F 基を有するポリスチレンの合成を目指した。



scheme 1-8. Synthesis of end-functionalized polystyrene with R_F groups via ionic bond formation.

さらに、得られたポリマーの表面構造解析を行うことで、イオン結合性 R_F 基の表面濃縮作用を検討した。続いて、ポリマーフィルムを温和な条件での表面処理 (ケミカルエッチング) を行い、フィルム表面からのイオン結合性 R_F 基の選択的な除去を検討した。イオン結合性 R_F 基がフィルム表面に濃縮することで含フッ素ポリマー由来のはつ油性表面が構築され、定量的な R_F 基の除去によって親油性表面への表面改質が期待される。イオン結合の可逆的な結合形式を利用することで、外部環境変化によって表面構造の再構築が起こるような外部環境応答性ポリマーフィルムの構築を検討した。

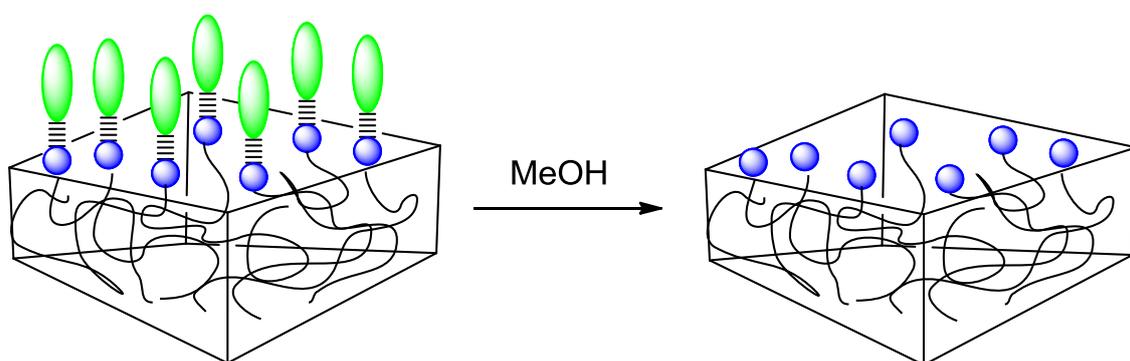


Figure 1-3. Schematic illustration for surface modification by treatment of the film surface with methanol.

References

- (1) Enzo Giannetti, *Polym. Int.* **2001**, *50*, 10-21
- (2) Jeremy J. Reisinger, Marc A. Hillmyer, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 971-1005
- (3) S.Krishnan, Y.-J. Kwark, C.K. Ober, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 315-330
- (4) Natanya M.L. Hansen, K. Jankova, S. Hvilsted, *Euro. Polym. J.* **2007**, *43*, 255-293
- (5) A. Hirao, K. Sugiyama, H. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1393-1438
- (6) H. Sawada, Y. Minoshita, H. Nakajima, *J. Fluoro. Chem.* **1993**, *65*, 169-173
- (7) M. O. Hunt, Jr., A. M. Belu, R. W. Linton, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4854-4859
- (8) T. F. Schaub, G. J. Kellogg, A. M. Mayes, *Macromolecules* **1996**, *26*, 3982-3990,
- (9) S. Affrossman, M. Hartshorne, T. Kiff, R. A. Pethrick, R. W. Richards, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1588-1591
- (10) J. F. Elman, B.D. Johs, T. E. Lomg, T. Koberstein, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5341-5349
- (11) S. Affrossman, P. Bertrand, M. Hartshorne, K. Kiff, D. Leonard, R. A. Pethrick, W. W. Richards, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5432-5437
- (12) I. Hopkinson, F. T. Kiff, R. W. Richards, D. G. Bucknall, A. S. Clough, *Polymer* **1997**, *38*, 1, 87-98
- (13) C. Yuan, M. Ouyang, J. T. Koberstein, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2329-2333
- (14) X. Jiang, C. Z. Yang, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Phys. Let. A* **2001**, *281*, 363-367
- (15) K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromol, Chem, Phys* **1996**, *197*, 3149-3165
- (16) Y. Ren, M. S. Schoichet, T. J. MaCarthy, H. D. Stidham, S.L. Hus, *Macromolecules* **1995**, *28*, 358-364
- (17) A. Hirao, G. Koide, K. Sugiyama, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7642-7651
- (18) K. Sugiyama, T. Nemoto, G. Koide, A. Hirao, *Macromol. Symp.* **2002**, *181*, 135-153
- (19) Ashraf A. El-Shehawy, H. Yokoyama, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8285-8299
- (20) Hsieh HL, Quirk RP, editors. Anionic polymerization: principles and practical applications. New York: Marcel Dekker: **1996**, 261-306
- (21) B. Xu, L. Li, A. Yekta, Z. Masoumi, S. Kanagalingam, Mitchell A. Winnik, K. Zhang, Peter M. Macdonald, *Langmuir* **1997**, *13*, 2447-2456
- (22) Steve J. McLain, Bryan B. Sauer, L. E. Firment, *Macromolecules* **1996**, *29*,

8211-8219

- (23) A. E. Feiring, E. R. Wonchoba, F. Davidson, V. Percec, B. Barboiu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3313-3335
- (24) M. Destarac, K. Matyjaszewski, E. Silverman, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4613-4615
- (25) S. Perrier, S. G. Jackson, D. M. Haddleton, B. Ameduri, B. Boutevin, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9042-9049
- (26) Z. Shi, S. Holdcroft, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2084-2089
- (27) R. Bongiovanni, A. Di Meo, A. Pollicino, A. Priola, C. Tonelli, *React. and Func. Polym.* **2008**, *68*, 189-200
- (28) S. Xiao, X. Lu, Q. Lu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7944-7950
- (29) Q. Zhang, C. G. Bazuin, C. J. Barrett, *Chem. Mater* **2008**, *20*, 29-31
- (30) O. Kulikovska, L. M. Goldenberg, L. Kulikovsky, J. Stumpe, *Chem Mater* **2008**, *20*, 3528-3534
- (31) S. Xiao, X. Lu, Q. Lu, B. Su, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3884-3892
- (32) Q. Zhang, C. G. Bazuin, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4775-4786
- (33) S. Xiao, X. Lu, Q. Lu, B. Su, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3884-3892
- (34) X Lu, S. Xiao, X. Chen, Q. Lu, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2528-2535
- (35) S. Hernandez-Ainsa, J. Barbera, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules* **2011**, *45*, 1006-1015
- (36) C. K. Ober, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 17-31
- (37) S. General, *Langmuir* **2000**, *16*, 9634-9638
- (38) Z. Wei, T. Laitinen, B. Smarsly, O. Ikkala, Charl F. J. Faul, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 751-756
- (39) S. Hanski, N. Houbenov, J. Ruokolainen, D. Chondronicola, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, O. Ikkala, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3379-384
- (40) N. Canilho E. Kasemi, R. Mezzenga, A. D. Schluter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13998-13999
- (41) N. Canilho, E. Kasemi, A. D. Schluter, R. Mezzenga, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2822-2830
- (42) H.-L. Chen, J.-S. Lu, C.-H. Yu, C.-L. Yeh, U-Ser Jeng, W.-C. Chen, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3271-3276
- (43) H. Kong, X. Lu, S. Xiao, Q. Lu, *Polymer* **2009**, *50*, 1166-1172
- (44) A. F. Thunemann, *Langmuir* **2000**, *16*, 824-828
- (45) A. F. Thunemann, K. H. Lochhaas, *Langmuir* **1999**, *15*, 4867-4874
- (46) M. Antonietti, S. Henke, A. F. Thunemann, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 1, 41-45

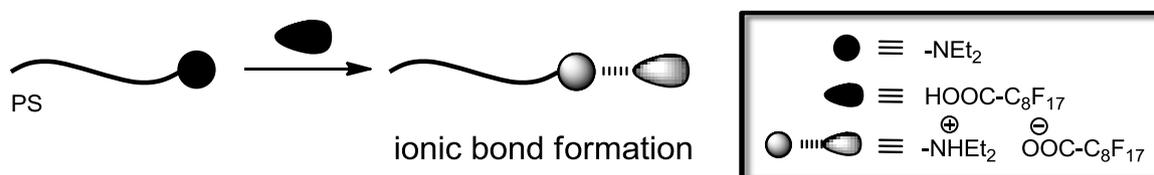
- (47) A. F. Thunemann, K. H. Lochhaas, *Langmuir* **1999**, *15*, 6724-6727
- (48) A. F. Thunemann, D. Ruppelt, H. Schnablegger, J. Blaul, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2124-2128
- (49) Manuel A. N. Coelho, Euridice P. Vieira, H. Motschmann, H. Mohwald, A. F. Thunemann, *Langmuir* **2003**, *19*, 7544-7555
- (50) A. Laschewsky, M. Mertoglu, S. Kubowicz, A. F. Thunemann, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9337-9345
- (51) T. P. Russell, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1709-1717
- (52) S. Pispas, G. Floudas, T. Pakula, G. Lieser, S. Sakellariou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2003**, *36*, 759-763
- (53) K. Sugiyama, Y. Kawasawa, T. Higashihara, Y. Zhao, A. Hirao, *Monatshefte fur Chem.* **2006**, *137*, 869-880
- (54) D. Lu, Y. Wang, H. Wang, R. Bai, *Euro. Polym. J.* **2010**, *46*, 1417-1424
- (55) A. Takahashi, Y. Rho, T. Higashihara, B. Ahn, M. Ree, M. Ueda, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4843-4852
- (56) H. Yu, F. Stoffelbach, C. Detrembleur, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Euro, Polym. J.* **2012**, *48*, 940-944
- (57) K. Sugiyama, T. Oie, Ahmed Abou El-Magd, A. Hirao, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403-1410
- (58) M. Kudo, T. Hayashi, H. Kobayashi, K. Thuboi, T. Itoh, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2805-2807
- (59) S. Pispas, M. Pitsikalis, N Hadjichristidis, P. Dardani, F. Morandi, *Polymer* **1995**, *36*, 3005-3011
- (60) R. P. Quirk, Q. Zhuo, S. H. jang, Y. Lee, G. Lizarrage, In Applications of Anionic Polymerization Reserch: ACS Symposium Series **1998**, 1-27
- (61) R. P. Quirk, J. Kim, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4525-4522
- (62) K. Ueda, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1990**, *23*, 939-945
- (63) R. P. Quirk, K. Han, Y. Lee, *Polym. Int.* **1999**, *48*, 99-108
- (64) M. Tohyama, A. Hirao, S. Nakahama. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3135-3148
- (65) R. P. Quirk, L. Zhu, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 487
- (66) G. J. Summers, R. P. Quirk, *Polym. Int.* **1996**, *40*, 79-86
- (67) R.P. Quirk, T. Lynch, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1206-1212
- (68) J. Kim, S. Kwak, K. U. Kim, K. H. Kim, J. C. Cho, W. H. Jo, D. Lim, D. Kim, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2185-219100

第 2 章

実験

2-1. はじめに

本研究では、ポリスチレンの鎖末端にイオン結合を介してパーフルオロアルキル基の導入を行った。まず、リビングアニオン重合法を用いて鎖末端にジエチルアミノ基の導入を行い、得られた鎖末端ジエチルアミノ基とパーフルオロアルキル基を有するカルボン酸誘導体との定量的に反応を行った (*scheme 2-1*)。得られたポリマーをガラス基板上に製膜し表面構造解析を行うことで、イオン結合性パーフルオロアルキル基の表面挙動の観察を行った。



Scheme 2-1. Synthesis of end-functionalized polystyrene via ionic bond formations.

本研究では、1,1-diphenylethylene (DPE) 誘導体を用いてポリスチレン鎖末端の官能基化を行った。DPE 誘導体は、ポリスチリルリチウムと 1:1 で反応を起こすため、鎖末端への選択的なジエチルアミノ基の導入が可能となる。ジエチルアミノ基を有する DPE 誘導体を用いた直接導入と、ジエチルアミノ基の前駆体を有する DPE 誘導体を導入し、続く末端変換反応を用いてジエチルアミノ基の導入を検討した。本研究で用いた DPE 誘導体は下記の 5 つである (*Figure 2-1*)。

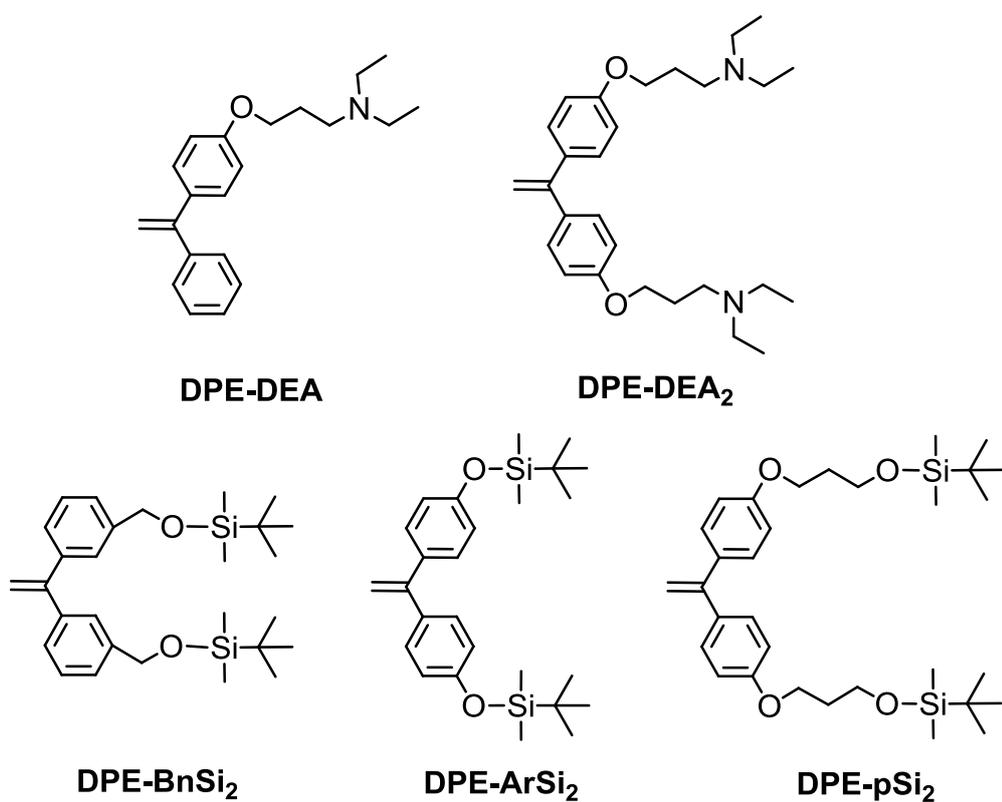


Figure 2-1. Functionalized DPE derivatives.

本章では、DPE 誘導体の合成法、リビングアニオン重合法による鎖末端官能基化ポリマーの合成法、続く末端変換反応の方法について述べる。さらに、得られた化合物の解析方法、並びにポリマーフィルムの表面構造解析について述べる。

2-2. 測定

本研究で用いた測定機器ならびにその測定条件を以下に示した。

NMR (Nuclear Magnetic Resonance)

JEOL LA400 (400 MHz, JEOL) を用いて測定した。記載のない限り測定は CDCl_3 中、25 °Cで行った。基準の化学シフトは $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$ TMS (^1H : 7.24 ppm or 0.00 ppm, ^{13}C : 77.0 ppm) とした。

BRUKER AVANCE III (400 MHz, BRUKER) を用いて測定した。記載のない限り測定は CDCl_3 中、25 °Cで行った。基準の化学シフトは $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, TMS (^1H : 7.24 ppm or 0.00 ppm, ^{13}C : 77.0 ppm) とした。

GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)

JEOL JMS-Q1000GC を用いた。イオン源内温度は、30°Cで 30 seconds 経過した後、256°C/min で 350°Cまで上昇させ 3 min 維持した。イオン化電流 50 μA , イオン化エネルギー70 eV とした。イオン化した化合物は、四重極電極によって分離した後検出した。試料はジクロロメタン溶液として、試料導入部に導入した。

IR (Infrared Spectroscopy)

HORIBA FT-IR 720 を用い、KBr 法によって測定した。

GPC (Gel Permeation Chromatography)

TOSOH HLC-8120 GPC を用いた。溶離液は THF とし、送液速度は 1.0 mL/min

とした。分析カラムには TOSOH TSKgel GMH_{HR}-H を 2 本と TSKgelG2000H_{HR} の直列配管または、TOSOH TSKgel G5000H_{XL}・G4000H_{XL}・G3000H_{XL} の直列配管を用いて測定温度は 40°Cとした。標準 Polystyrene を用いてキャリブレーションカーブを作成し、相対分子量 (M_n GPC) と分子量分布 (M_w/M_n) を求めた。

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)

PERKIN ELMER 5600 を用いた。Al を X 線源とし、モノクロメーター、電圧 14 kV、出力 100W、中和銃を用いてチャージアップを防止しながら測定した。最表面の元素組成を角度分析測定によって行った。

Contact angle

共和界面科学 DMS-400 を用いて測定を行い、FAMAS ver 3.4.0 によって解析を行った。液滴には精製水および *n*-ドデカンをそれぞれ 1.8 μ L 用いた。測定は液滴の左右端点と頂点を結ぶ直線の、固体表面に対する角度から接触角を求める $\theta/2$ 法を用いた。

2-3. 試薬および溶媒

本研究に使用した試薬および溶媒の精製方法は以下のとおりである。これら以外の試薬、溶媒は市販品をそのまま使用した。

合成試薬

tetrahydrofuran (THF)

N_2 気流下、 Na 存在下で 3 h 以上加熱還流撹拌を行った。デカンテーションにより Na を取り除き、 LiAlH_4 を加え N_2 気流下で 1 h 加熱還流撹拌を行いそのまま蒸留した。

chloroform (CHCl_3), dichloromethane (CH_2Cl_2), acetonitrile (CH_3CN)

N_2 気流下、 CaH_2 を加え 3 h 加熱還流撹拌を行い、そのまま蒸留した。

toluene

塩化カルシウム管を取り付けたフラスコに、 CaH_2 を加え 3 h 撹拌を行った後、 N_2 気流下で蒸留した。

N,N-dimethylformamide (DMF)

塩化カルシウム管を取り付けたフラスコに CaH_2 を加え終夜撹拌し、減圧蒸留を行った (b.p. 42°C , 2.2 kPa)。

methanol (MeOH), ethanol (EtOH)

N₂ 気流下 Mg/I₂ 上で 1 h 還流攪拌し、そのまま蒸留した。

diethylamine (DEA), triethylamine (TEA)

N₂ 気流下、KOH ペレット上で 3 時間加熱還流攪拌を行い、そのまま蒸留した。

3-(*N,N*-dimethylamino)propan-1-ol

CaH₂ 上で 30 min 乾燥を行い、減圧蒸留を行った (b.p. 36°C, 1.2 kPa)。

ethyl acetate (AcOEt)

5 wt% Na₂CO₃ aq. で洗浄後、無水 MgSO₄ で乾燥を行った。N₂ 気流下 CaH₂ 上で 1 時間加熱還流攪拌し、そのまま蒸留した。

TMS-Cl

N₂ 気流下、CaH₂ 上で 3 時間乾燥を行い、そのまま蒸留した。

LiBr

真空オーブンをを用いて、180°C, 10 h のポンプアップによって精製した。

重合試薬

tetrahydrofuran (THF)

N₂気流下、真空バルブ付き丸玉フラスコに前述の方法によって乾燥した THF、ナフタレン、ナトリウムを加え凍結脱気を行い、ナトリウムナフタレン由来の濃緑色を呈するまで攪拌を行った。高真空下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、モノマー、末端 DPE 誘導体等の希釈に用いた。

heptane

1 L 広口ナス型フラスコに、heptane 500 mL, *conc.*H₂SO₄ 15 mL を加え終夜攪拌し、不飽和炭化水素類を除去した。デカンテーションによって有機層を分取し、精製水によって洗浄し、得られた溶液を無水 MgSO₄ で乾燥を行った。MgSO₄ をろ別した後、1 L 広口ナス型フラスコに P₂O₅ を薬さじ 3 杯程度加え、塩化カルシウム管を取り付け終夜攪拌し脱水を行った。デカンテーションによって heptane を分取し P₂O₅ を分別した。N₂ 気流下、*n*-BuLi 3 mL, DPE 2 滴を加え 40°C で 3 h 攪拌した後 (溶液が黄色に呈色する) そのまま蒸留した。精製した溶媒はシュレンクコック付きフラスコに保存した。N₂ 気流下 200 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに heptane 100 mL, *n*-BuLi 2 mL, DPE 2 滴を加え凍結脱気を行った。得られた溶液を 40°C で 24 h 攪拌し反応を完結させ DPE を完全に消費させた。ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色の呈色を確認した後、trap-to-trap 法により蒸留し *s*-BuLi の希釈に用いた。

t-butylbenzene (*t*-BuBz)

500 mL 広口ナス型フラスコに、*t*-BuBz 250 mL, *conc.*H₂SO₄ 15 mL を加え終夜攪

拌し、硫化物を除去した。デカンテーションによって有機層を分取し、精製水によって洗浄し、得られた溶液を無水 MgSO_4 で乾燥を行った。 MgSO_4 をろ別した後、500 mL 広口ナス型フラスコに P_2O_5 を薬さじ 3 杯程度加え、塩化カルシウム管を取り付け終夜攪拌し脱水を行った。デカンテーションによって *t*-BuBz を分取し P_2O_5 を分別した。 N_2 気流下、*n*-BuLi 3 mL, DPE 2 滴を加え 50°C で 5 h 攪拌した後 (溶液が黄赤色に呈色する) 減圧蒸留した (b.p. 48°C , 2.2 kPa)。精製した溶媒はシュレンクコック付きフラスコに保存した。 N_2 気流下 200 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに *t*-BuBz 80 mL, *n*-BuLi 2 mL, DPE 2 滴を加え凍結脱気を行った。得られた溶液を 50°C で 10 h 攪拌し反応を完結させ DPE を完全に消費させた。ジフェニルヘキシルリチウム由来の濃赤色の呈色を確認した後、trap-to-trap 法により蒸留し styrene の希釈に用いた。

styrene

styrene 30 mL を 5 wt.% NaOH aq. 50 mL で 3 回に分け洗浄し、続いて精製水で洗浄し重合禁止剤を除いた。得られた溶液を無水 MgSO_4 で 1 h 乾燥した。 MgSO_4 をろ別し、 CaH_2 存在下より減圧蒸留 (b.p. 55°C , 5.4 kPa) した。得られた留分を 100 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに移し、 N_2 気流下で Bu_2Mg 3 mL を加え凍結脱気を行った。高真空下、 Bu_2Mg 存在下から trap-to-trap 法によって蒸留し、重合に用いた。

s-BuLi

アンプルに保存していた市販品を、 Ar 雰囲気下において溶媒管に移し凍結脱気を行った。高真空下において脱水ヘプタンを用いて希釈し、必要量を重合用ビュレットに移し替えて使用した。希釈後の濃度は、Styrene の重合によって

求めた。高真空下、真空バルブ付き丸玉フラスコに、Styrene 1.1 mL (1.0 g, 9.6 mmol), *t*-BuBz 4mL を加えた。フラスコを氷浴で冷やし、*s*-BuLi 1 mL を加え呈色が安定するまで攪拌した(3 min)。ポリスチリルリチウム由来の燈黄色を呈したところで、水浴中で 30 min 攪拌し、続いて室温で 30 min 攪拌した後、少量の MeOH を用いて重合を停止した。THF 4 mL 加え系内を混和させた後、MeOH 200 mL に反応溶液を注ぎポリマーを得た。ろ別したポリマーを風乾した後、GPC によって分子量を決定し、開始剤濃度を求めた ($M/I = n$, $9.6/I = M_{n\text{GPC}}/104$)。

1,1-diphenylethylene (DPE)

N₂ 雰囲気下、DPE に対し 3 mol% 程度の *n*-BuLi を加え 1 h 攪拌した。ジフェニルヘキシルリチウム由来の赤色を呈したら、減圧蒸留 (120°C, 0.7kPa) し、THF によって希釈、開始剤等に用いた。

dibutylmagnesium (Bu₂Mg)

市販品を高真空下で乾燥させ、THF によって希釈して DPE 誘導体の精製に用いた。

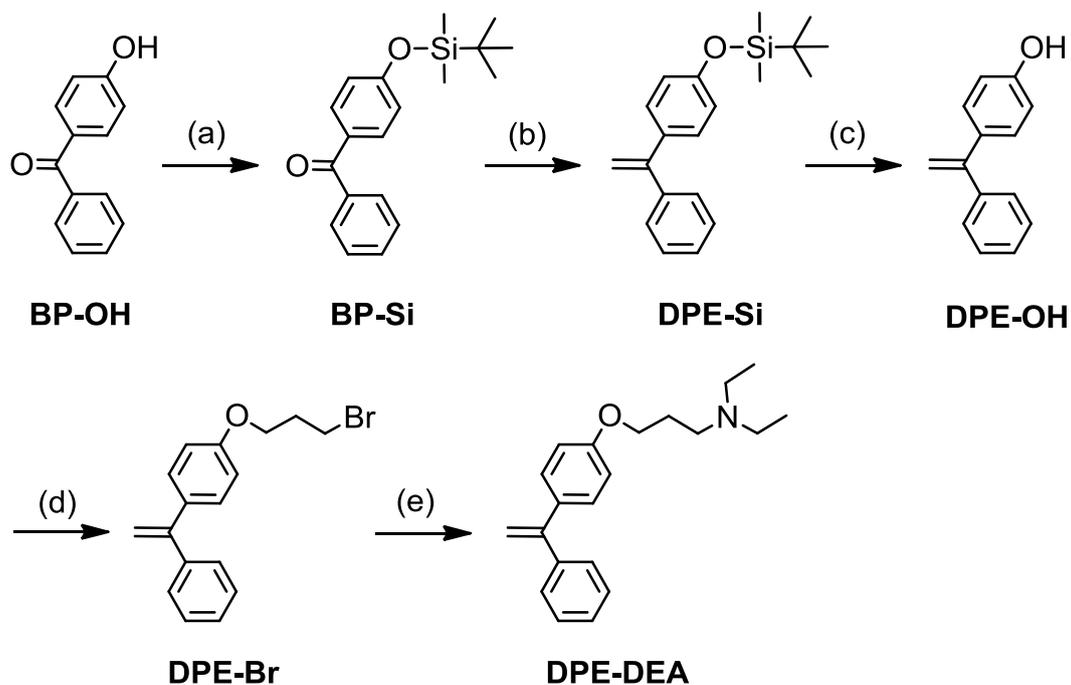
tetramethylethylenediamine (TMEDA)

塩化カルシウム管を取り付けたフラスコに、CaH₂ を加え終夜攪拌を行った後、減圧蒸留を行った(b.p. 50°C, 7.3 kPa)。得られた留分に、*n*-BuLi を 1 mol% 程度加え凍結脱気を行った後、1 h 攪拌した。得られた溶液を trap-to-trap 法によって蒸留し、*t*-BuBz によって希釈し使用した。

2-4. 1,1-diphenylethylene 誘導体の合成

本研究で用いた末端官能基化試薬である DPE 誘導体の合成は以下の方法で行った。**DPE-DEA** : 2-4-1, **DPE-DEA₂** : 2-4-2, **DPE-BnSi₂** : 2-4-3, **DPE-pSi₂** : 2-4-4, **R_F-DEA** : 2-4-5

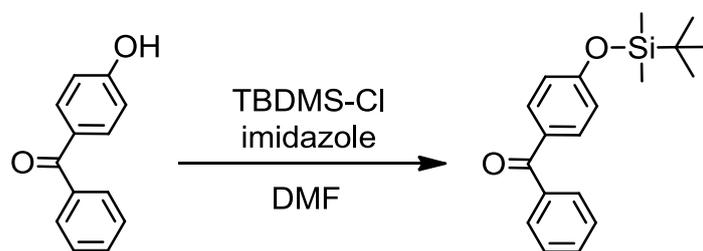
2-4-1. 1-(4-(*N,N*-diethylaminopropoxy)phenyl)-1-phenylethylene の合成



- (a) TBDMS-Cl, imidazole, DMF,
- (b) MePPh₃Br, *t*-BuOK, THF,
- (c) Bu₄NF, THF,
- (d) dibromopropane, K₂CO₃ aq., Bu₄NHSO₄, CH₂Cl₂
- (e) diethylamine, K₂CO₃, CH₃CN.

scheme 2-2. Synthesis of **DPE-DEA**.

BP-Si : 4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)benzophenone



M.W. 198.22

M.W. 312.48

N₂ 雰囲気下、200 mL 二口ナス型フラスコに、4-hydroxybenzophenone (**BP-OH**) 5.94 g (30.0 mmol) , imidazole 3.06 g (45.0 mmol) , DMF 10 mL を入れよく攪拌した。N₂ 置換した別のフラスコに TBDMS-Cl 5.43 g (36.0 mmol) の DMF 溶液 (20 mL) を調製し、二口フラスコにゆっくりと滴下した。室温で 13 h 攪拌した後、TLC によって反応完結の確認を行い NaHCO₃ *aq.* を加え反応を停止した。NaCl *aq.* を加え有機層を分取した後に、水層を Hex で 3 回抽出を行い、有機層合わせ NaCl *aq.* で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄ により乾燥した後、MgSO₄ をろ別、減圧留去を行った。黄色油状物質 **BP-Si** を 9.97 g (quant.) 得た。(R_f value. 0.42 : Hex/CH₂Cl₂ = 1/1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 7.77 - 7.73 (m, 4H, Ar), 7.55 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H, Ar), 7.45 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, Ar), 6.88 (t, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 0.98 (s, 9H, *t*-Bu), 0.23 (s, 6H, Si-CH₃).

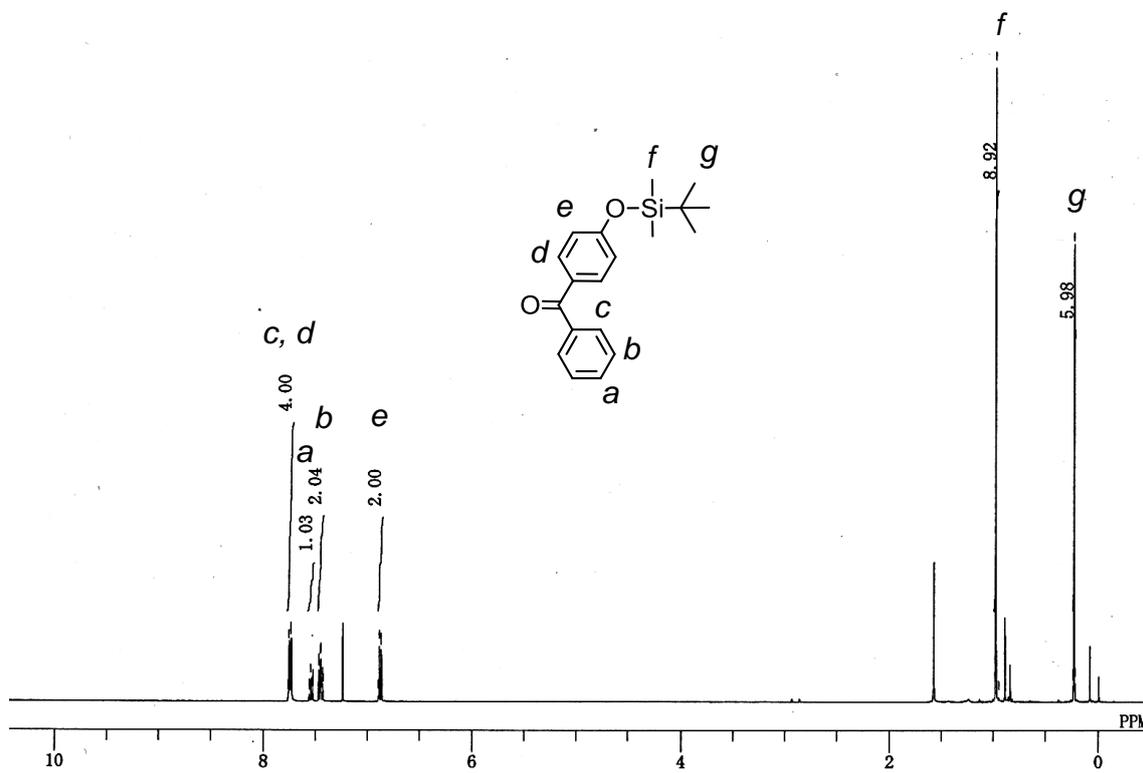
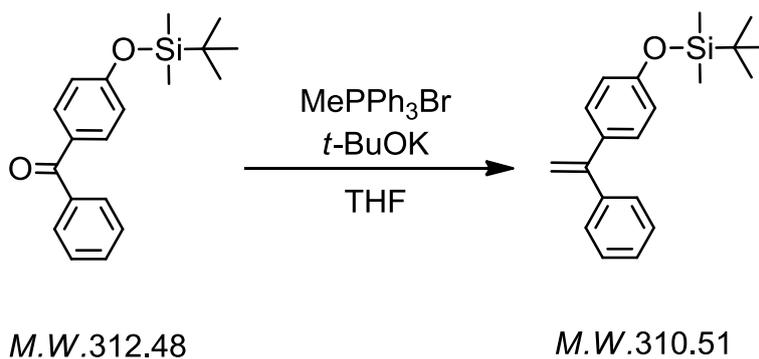


Figure 2-2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **BP-Si**.

DPE-Si : 1-(4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)phenyl)-1-phenylethyrene



200 mL 二口ナス型フラスコに MePPh_3Br 11.8 g (30.0 mmol), *t*-BuOK 5.04 g (33.0 mmol) を入れポンプアップした。フラスコを N_2 置換し、THF 20 mL を加えると系内が黄色に変化したことでイリドの調製を確認した後、室温で 30 min

攪拌した。あらかじめポンプアップし、THF (40 mL) 溶液とした **BP-Si** を氷浴中で 20 min かけ滴下した。室温で 16 h 攪拌した後、TLC によって反応完結の確認を行い、精製水を加え反応を停止した。NaCl *aq.*を加え有機層を分取した後に、水層を Et₂O で 3 回抽出を行い、有機層合わせ NaCl *aq.*で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄により乾燥した後、MgSO₄をろ別、減圧留去を行った。得られた固体から、大量のヘキサンを用いて PPh₃O を沈殿させ、ろ過にて生成物を回収した。同様の操作を数回繰り返した後に、ろ液を集めシリカゲルクロマトグラフィー (eluent : Hex) によって精製した。淡黄色油状物質 **DPE-Si** を 6.30 g (収率 70%) で得た。(Rf value. 0.38 : Hex)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 7.32 - 7.29 (m, 5H, Ar), 7.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, Ar), 5.38 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, =CH₂), 5.33 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, =CH₂), 0.97 (s, 9H, *t*-Bu), 0.19 (s, 6H, Si-CH₃).

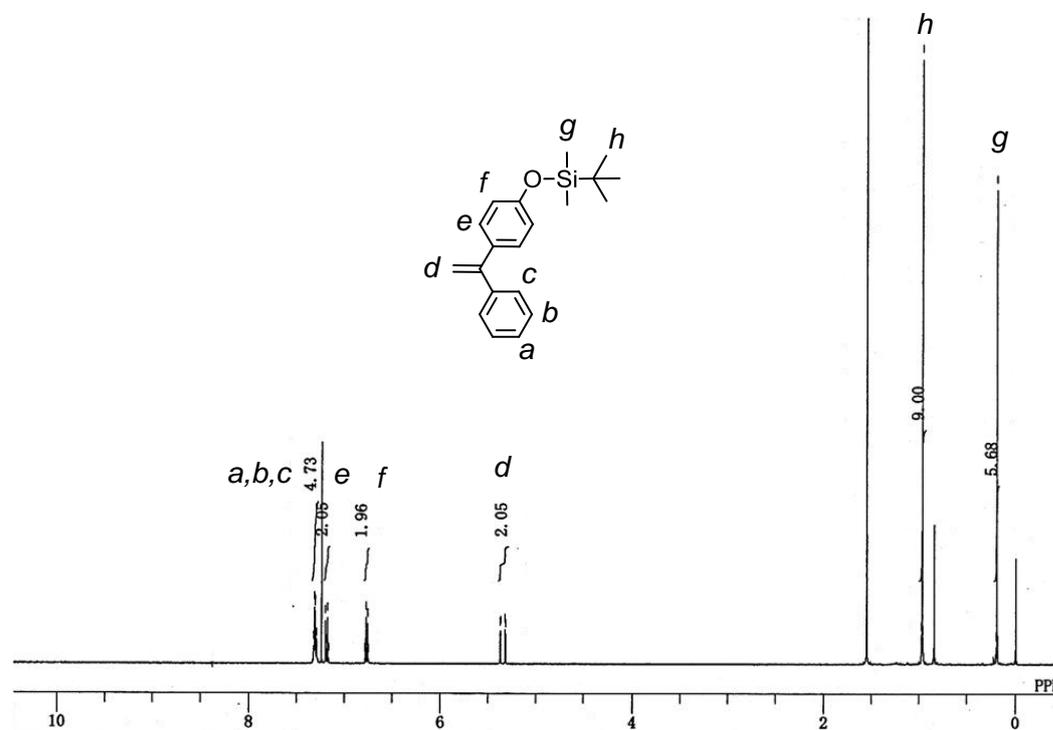
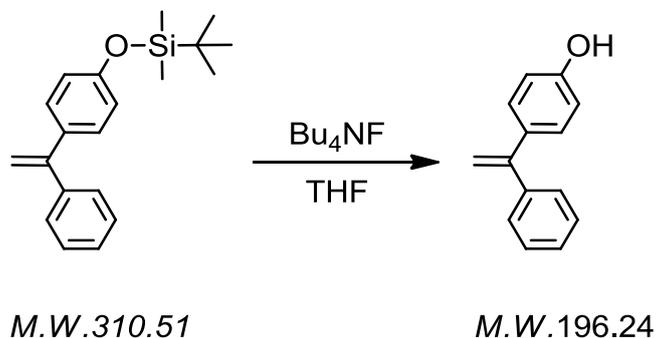


Figure 2-3. ¹H-NMR spectrum of **DPE-Si**.

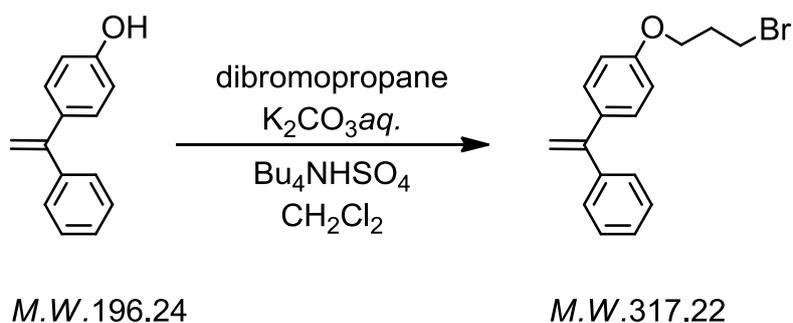
DPE-OH : 1-(4-(hydroxyl)phenyl)-1-phenylethylene



N₂ 雰囲気下、100 mL ナス型フラスコに **DPE-Si** 3.90 g (12.5 mmol), THF 10mL, Bu₄NF / THF 20 mL (20.0 mmol) を加え室温で 1 h 攪拌した。反応溶液を減圧留去し、CH₂Cl₂ 溶液とし精製水で洗浄後、有機層を分取し水層を CH₂Cl₂ で 3 回抽出した。得られた有機層を無水 MgSO₄ により乾燥した後、MgSO₄ をろ別、減圧留去を行った。黄色油状物質 **DPE-OH** を 4.04 g (quant.,) で得た。ビニルフェノールは非常に不安定なため、¹H-NMR 並びに TLC によって定量的な脱保護を確認した後、ポンプアップによって精製しすぐに次の反応に用いた。(Rf value. 0 : Hex, 0.43 : CH₂Cl₂)

¹H-NMR (CDCl₃) : δ 7.34 - 7.27 (m, 5H), 7.20 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.79 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.37 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 5.33 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H).

DPE-Br : 1-(4-(3-bromopropoxy)phenyl)-1-phenylethylene



還流冷却器を付けた 100 mL ニロナス型フラスコに、**DPE-OH** 1.58 g (6.3 mmol), K_2CO_3 aq.(20 wt.%) 15 mL を入れ、15 min 攪拌した。dibromopropane 3.80 g (18.9 mmol), Bu_4NHSO_4 0.43 g (1.3 mmol), CH_2Cl_2 15 mL を加え、30 h 加熱還流攪拌した。 $^1\text{H-NMR}$, TLC によって反応完結の確認を行い、反応溶液を放冷後、水層を CH_2Cl_2 で3回抽出した。得られた有機層を無水 MgSO_4 により乾燥した後、 MgSO_4 をろ別、減圧留去を行った。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : Hex \rightarrow Hex/ CH_2Cl_2 = 1/1, gradient) によって精製した。無色油状物質 **DPE-Br** を 1.64 g (82%) で得た。(Rf value. 0.75 : Hex/ CH_2Cl_2 = 1/1)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 7.33 - 7.29 (m, 5H, Ar), 7.25 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 6.85 (d, J = 8.8 Hz, 2H, Ar), 5.38 (d, J = 1.3 Hz, 1H, = CH_2), 5.34 (d, J = 1.3 Hz, 1H, = CH_2), 4.11 (t, J = 6.0 Hz, 2H, ArO- CH_2 -). 3.60 (t, J = 6.2 Hz, 2H, - CH_2 -Br), 2.31 (quint, J = 6.2 Hz and 6.0 Hz, 2H, - CH_2 -)

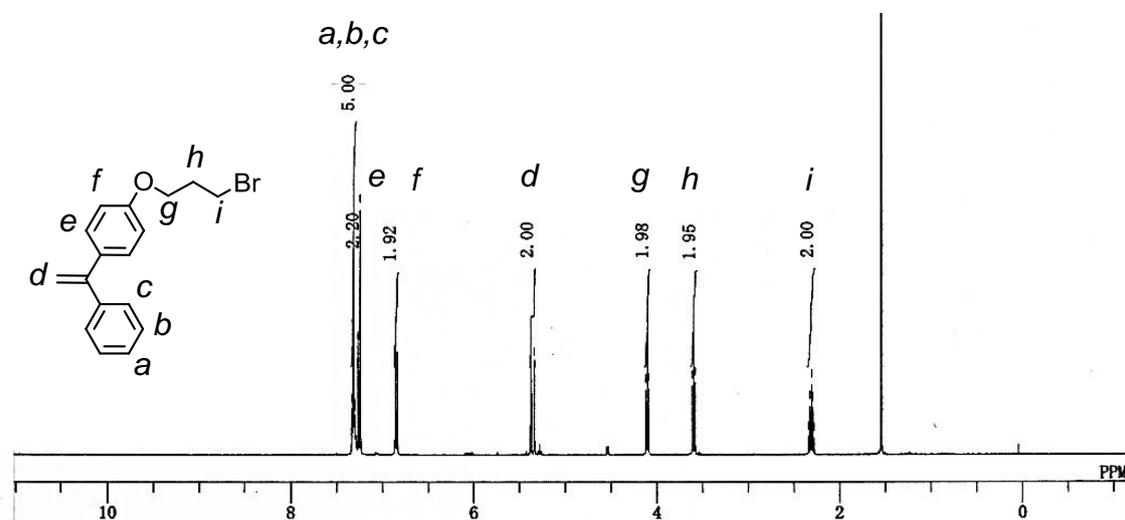
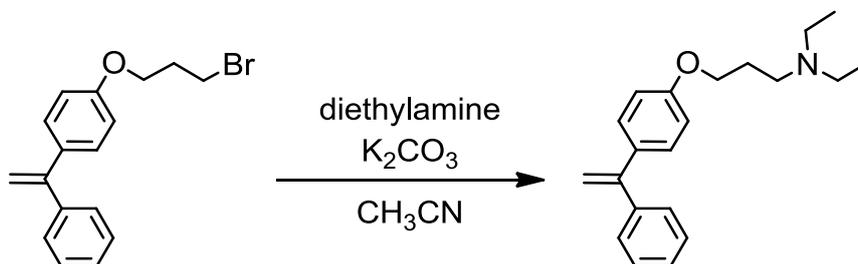


Figure 2-4. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **DPE-Br**.

DPE-DEA : 1-(4-(*N,N*-diethylaminopropoxy)phenyl)-1-phenylethylene



M.W. 317.22

M.W. 309.45

N_2 雰囲気下、還流冷却器を取り付けた 100 mL 二口ナス型フラスコに、 K_2CO_3 1.31 g (9.5 mmol), Et_2NH 0.70 g (9.5 mmol), CH_3CN 5 mL を加えた。 CH_3CN 溶液 (10 mL) とした **DPE-Br** 0.60 g (1.9 mmol) を加え、35 h 加熱還流攪拌した。反応溶液を放冷後 K_2CO_3 をろ別し、ろ液を精製水で洗浄、有機層を分取し、水層を CH_2Cl_2 で 3 回抽出した。得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥した後、 $MgSO_4$ をろ別、減圧留去を行った。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : AcOEt) によって精製した。淡黄色油状物質 **DPE-DEA** を 0.50 g (83%) で得た。(Rf value. 0.05 : AcOEt)

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ 7.33 - 7.28 (m, 5H, Ar), 7.24 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar), 6.82 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar), 5.37 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, = CH_2), 5.33 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.04 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, ArO- CH_2), 3.09 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_2 - CH_2 -N), 3.03 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H, N- CH_2 - CH_3), 2.34 - 2.24 (m, 2H, - CH_2 -), 1.35 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, N- CH_2 - CH_3)

^{13}C -NMR (90MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 158.78$ (ArO), 149.51 ($CH_2=C_{Ar_2}$), 141.82, 133.73, 129.34, 128.12, 128.02, 127.40, 114.09 (Ar), 112.77 ($CH_2=$), 66.27 (ArO- CH_2), 49.31 (CH_2CH_2N), 46.94 (N CH_2CH_3), 26.85 ($CH_2CH_2CH_2$), 11.60 (N CH_2CH_3)

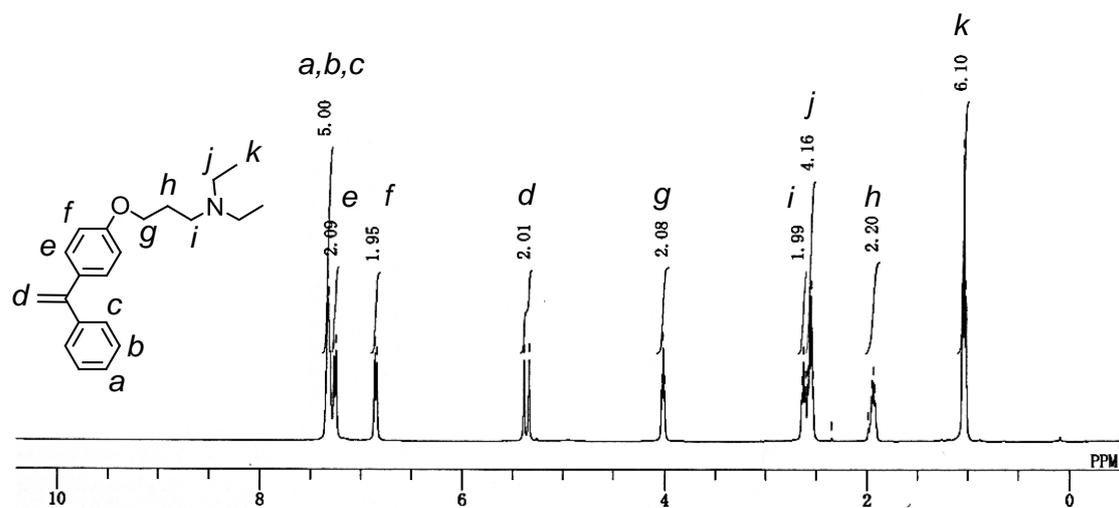


Figure 2-5 (a). ^1H -NMR spectrum of DPE-DEA.

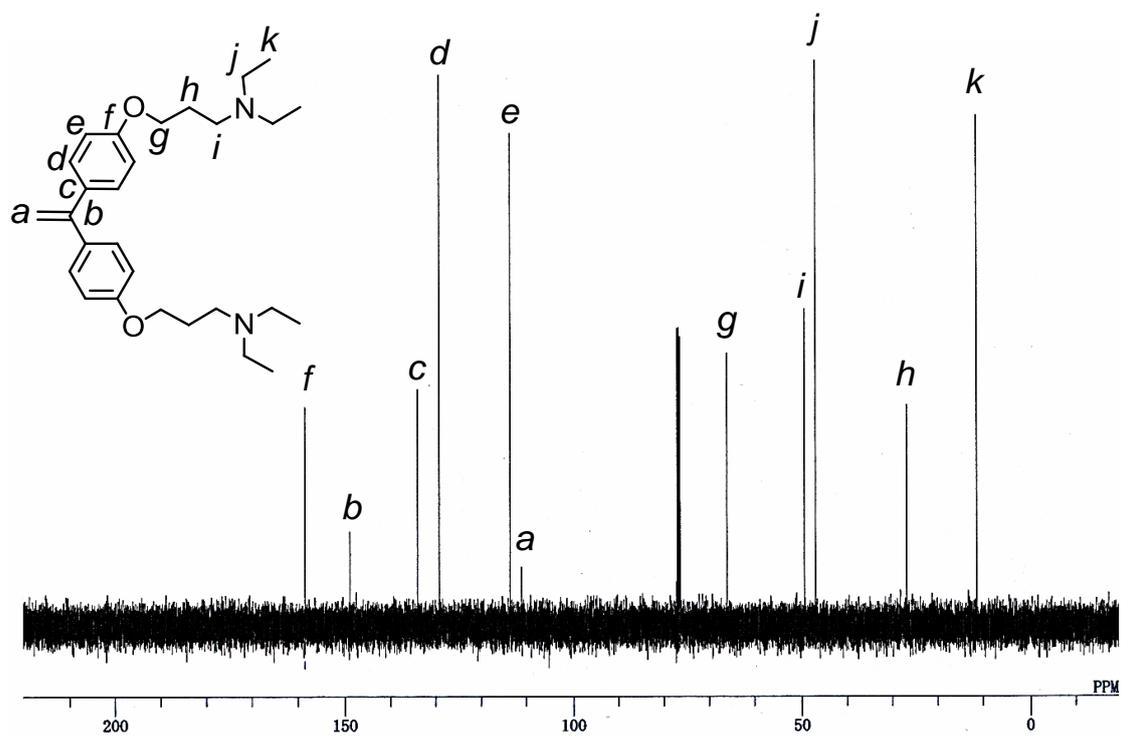
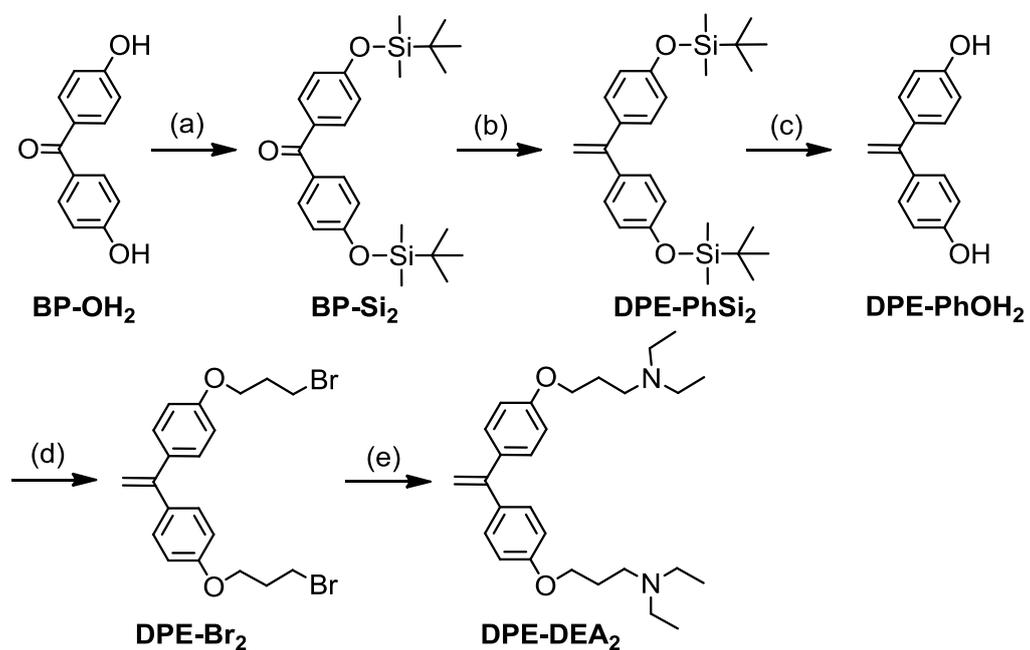


Figure 2-5 (b). ^{13}C -NMR spectrum of DPE-DEA.

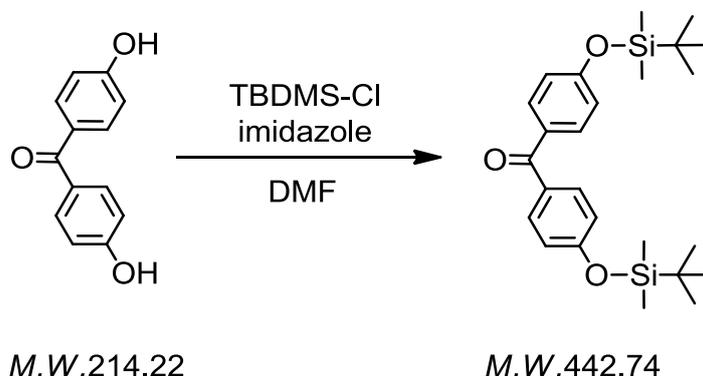
2-4-2. 1,1-bis(4-(3-*N,N*-diethylaminopropoxy)phenyl)ethylene の合成



- (a) TBDMS-Cl, imidazole, DMF,
 (b) MePPh₃Br, *t*-BuOK, THF,
 (c) Bu₄NF, THF,
 (d) dibromopropane, K₂CO₃ aq., acetone
 (e) diethylamine, K₂CO₃, CH₃CN.

scheme 2-3. Synthesis of DPE-DEA₂.

BP-Si₂ : 4,4'-bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)benzophenone



N₂ 雰囲気下、200 mL 二口ナス型フラスコに、4,4'-dihydroxybenzophenone (**BP-OH₂**) 6.37 g (30.0 mmol) , imidazole 6.12 g (90.0 mmol) , DMF 15 mL を入れよく攪拌した。N₂ 置換した別のフラスコに TBDMS-Cl 11.3 g (75.0 mmol) の DMF 溶液 (25 mL) を調製し、二口フラスコにゆっくりと滴下した。室温で 13 h 攪拌した後、TLC によって反応完結の確認を行い NaHCO₃ aq. を加え反応を停止した。NaCl aq. を加え有機層を分取した後に、水層を Hex で 3 回抽出を行い、有機層合わせ精製水で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄ により乾燥した後、MgSO₄ をろ別、減圧留去を行った。無色油状物質 **BP-Si₂** を 14.9 g (quant.) 得た。(Rf value. 0.25 : Hex/CH₂Cl₂ = 1/1)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.71 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, Ar), 6.87 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, Ar), 0.98 (s, 18H, *t*-Bu), 0.23 (s, 12H, Si-CH₃)

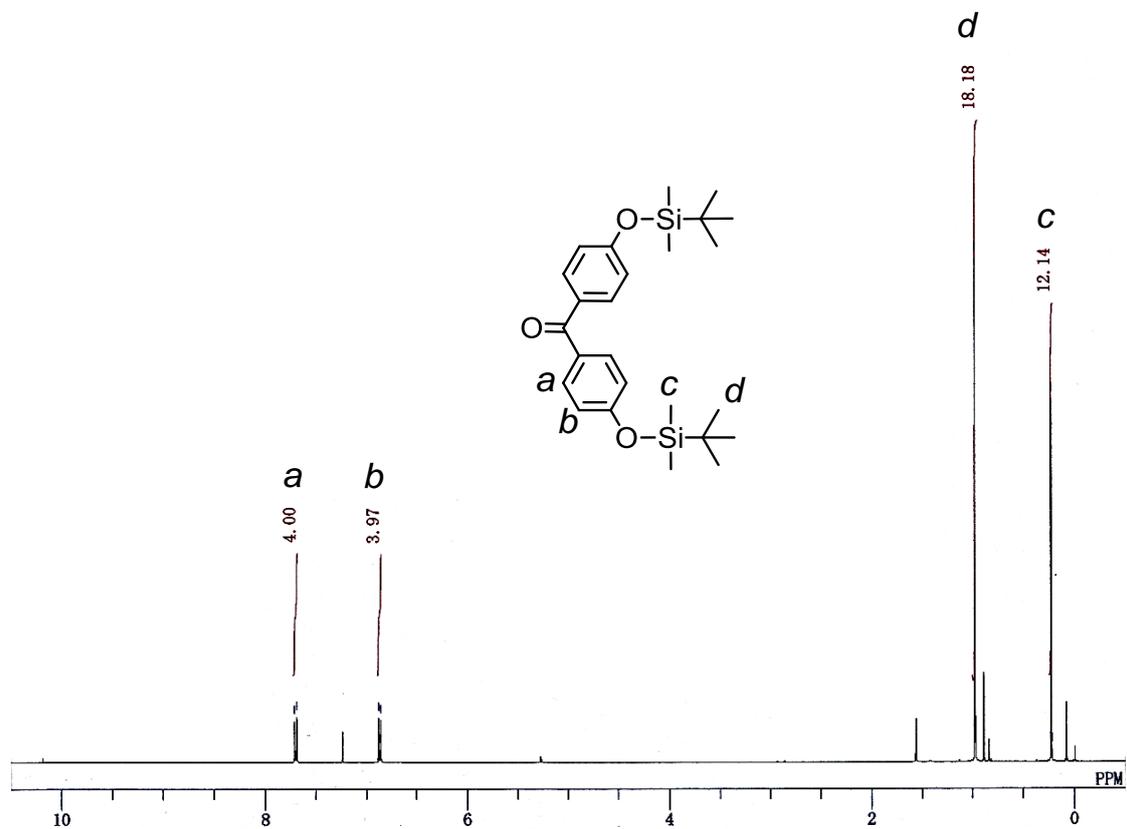
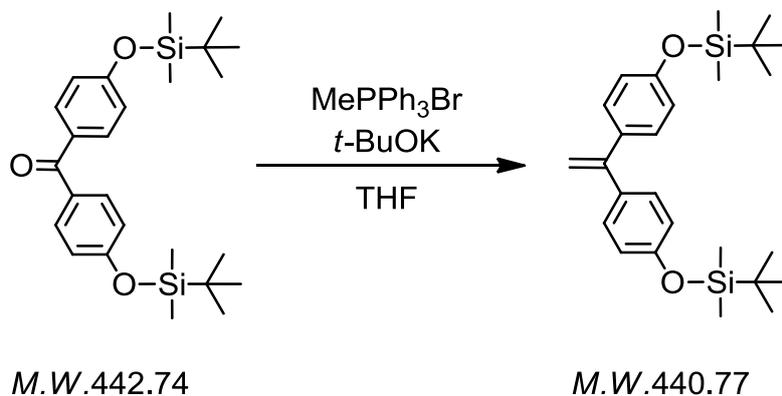


Figure 2-6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **BP-Si₂**.

DPE-PhSi₂ : 1,1-bis(4-*tert*-butyldimethylsilyloxyphenyl)ethylene



200 mL 二口ナス型フラスコに MePPh_3Br 11.8 g (30.0 mmol), $t\text{-BuOK}$ 5.04 g (33.0 mmol) を入れポンプアップした。フラスコを N_2 置換し、THF 20 mL を加

えると系内が黄色に変化したことでイリドの調製を確認した後、室温で 15 min 攪拌した。あらかじめポンプアップし、THF (40 mL) 溶液とした **BP-Si₂** を氷浴中で 10 min かけ滴下した。室温で 7 h 攪拌した後、TLC によって反応完結の確認を行い、精製水を加え反応を停止した。NaCl *aq.* を加え有機層を分取した後に、水層を Et₂O で 3 回抽出を行い、有機層合わせ精製水で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄ により乾燥した後、MgSO₄ をろ別、減圧留去を行った。得られた固体から、大量のヘキサンを用いて PPh₃O を沈殿させ、ろ過にて生成物を回収した。同様の操作を数回繰り返した後に、ろ液を集めシリカゲルクロマトグラフィー (eluent : Hex) によって精製した。白色固体 **DPE-PhSi₂** を 10.4 g (収率 79%) で得た。(Rf value. 0.1 : Hex, 0.68 : Hex/CH₂Cl₂ = 1/1)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ 7.18 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, Ar), 6.76 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, Ar), 5.26 (s, 2H, =CH₂), 0.97 (s, 18H, *t*-Bu), 0.192 (s, 12H, Si-CH₃)

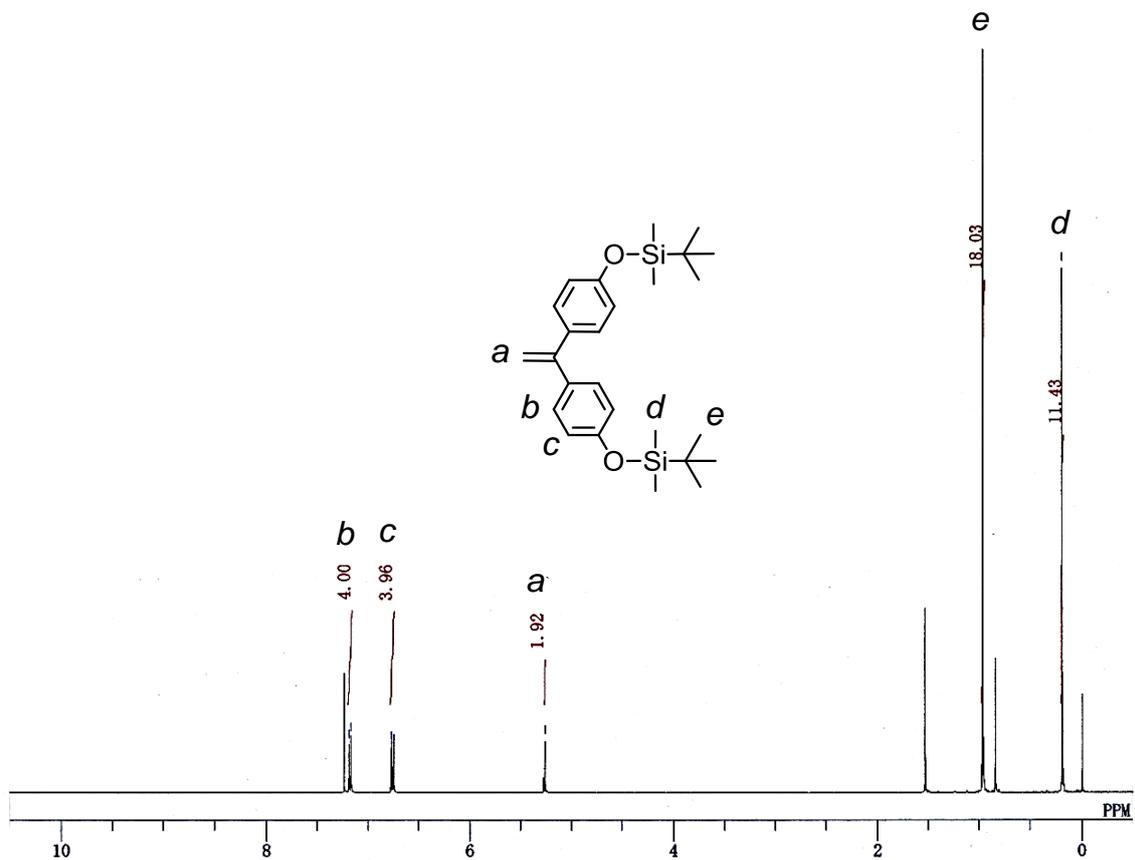
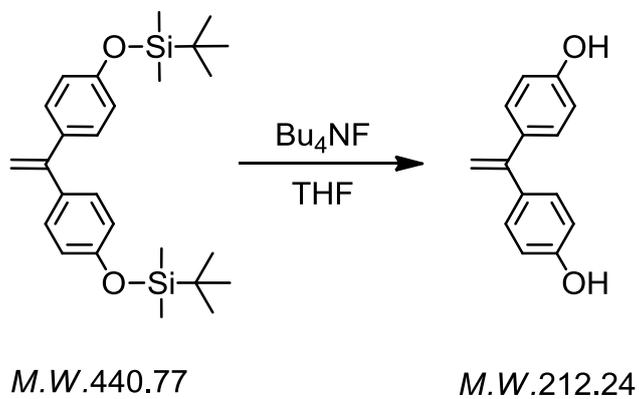


Figure 2-7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **DPE-PhSi₂**.

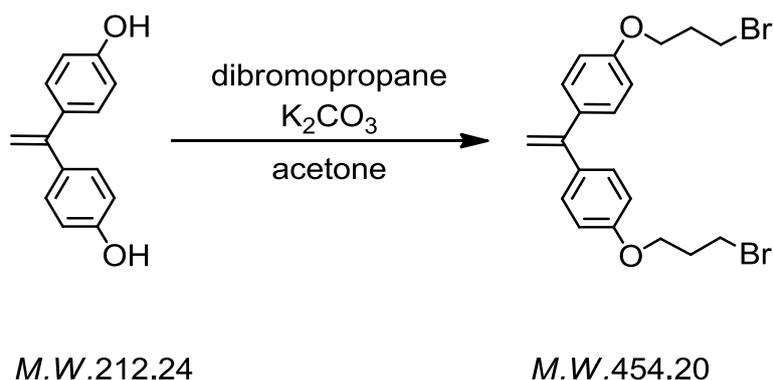
DPE-PhOH₂ : 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethylene



N_2 雰囲気下、100 mL ナス型フラスコに **DPE-PhSi₂** 2.20 g (5.0 mmol), THF 5 mL,

Bu₄NF / THF 12 mL (12.0 mmol) を加え室温で 2 h 攪拌した。反応溶液を減圧留去、AcOEt 溶液とし精製水で洗浄後、有機層を分取し水層を AcOEt で 3 回抽出した。得られた有機層を無水 MgSO₄ により乾燥した後、MgSO₄ をろ別、減圧留去を行った。淡褐色油状物質 **DPE-PhOH₂** を 4.06 g (quant.) で得た。ビニルフェノールは非常に不安定なため、¹H-NMR 並びに TLC によって定量的な脱保護を確認した後、ポンプアップによって精製しすぐに次の反応に用いた。(Rf value. 0 : Hex)

DPE-Br₂ : 1,1-bis(4-(3-bromopropoxy)phenyl)ethylene



還流冷却器を付けた 100 mL 二口ナス型フラスコに、**DPE-PhOH₂** 4.06 g (5.0 mmol), K₂CO₃ 2.07 g (15.0 mmol), acetone 30 mL を加え 15 min 室温で攪拌した。続いて、dibromopropane 10.0 g (50.0 mmol) を加え 24 h 加熱還流攪拌した。¹H-NMR, TLC によって反応完結の確認を行い、反応溶液を放冷、減圧留去を行った。CH₂Cl₂ 溶液とした残渣を精製水で洗浄、有機層を分取した後、水層を CH₂Cl₂ で 3 回抽出した。得られた有機層を無水 MgSO₄ により乾燥した後、MgSO₄ をろ別、減圧留去を行った。dibromopropane を減圧留去によっておおむね取り除き、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : Hex → Hex/CH₂Cl₂ = 1/1, gradient) によって精製した。白色固体 **DPE-Br₂** を 1.90 g (84%)

で得た。(Rf value. 0 : Hex, 0.68 : Hex/CH₂Cl₂ = 1/2)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.24 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, Ar), 6.84 (d, 4H, *J* = 8.6 Hz, Ar), 5.27 (s, 2H, =CH₂), 4.10 (t, 4H, *J* = 5.9, ArO-CH₂-), 3.60 (t, 4H, *J* = 6.4, -CH₂-Br), 2.31 (quint., 4H, *J* = 5.9, 6.4)

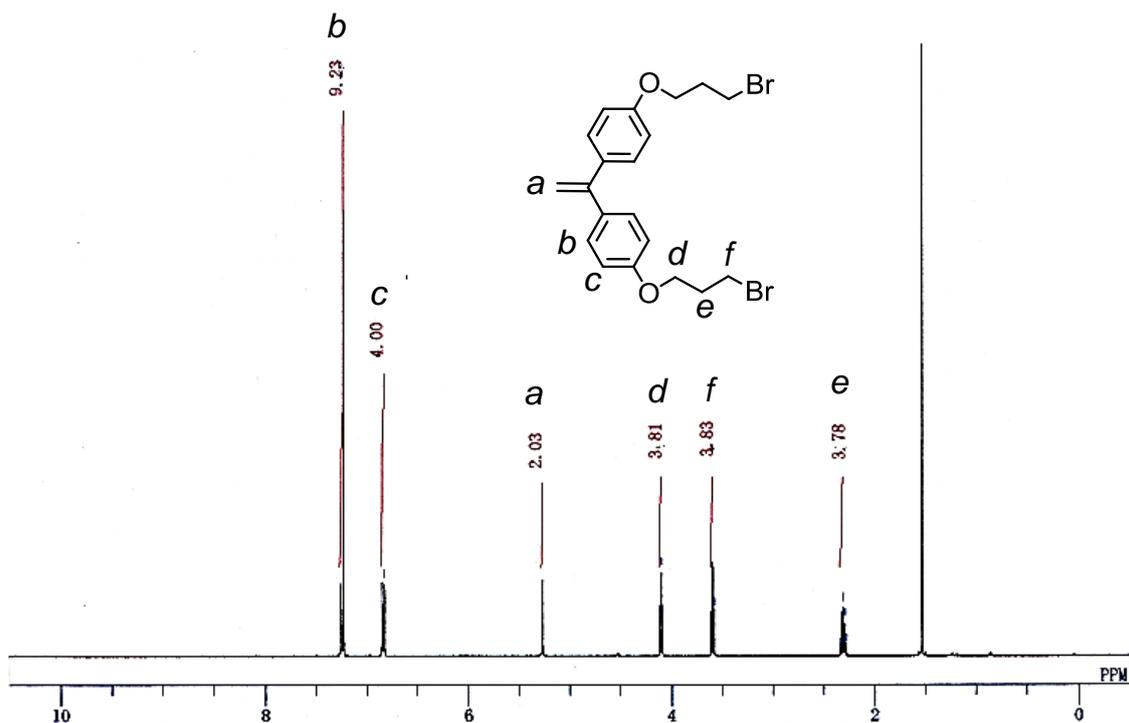
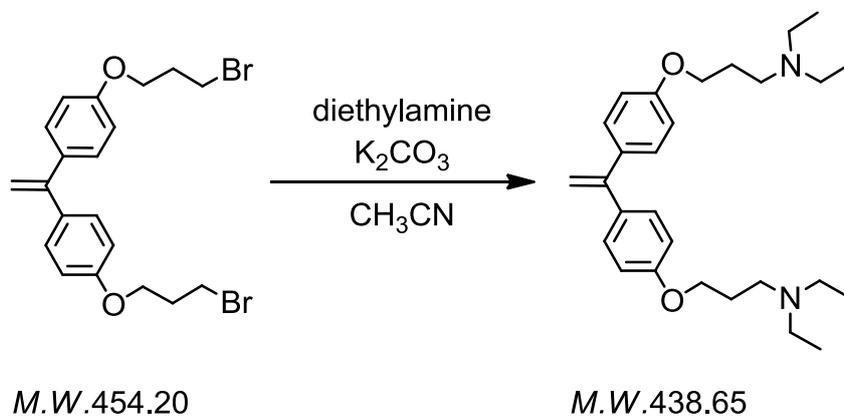


Figure 2-8. ¹H-NMR spectrum of DPE-Br₂.

DPE-DEA₂ : 1,1-bis(4-(3-*N,N*-diethylaminopropoxy)phenyl)ethylene



N_2 雰囲気下、還流冷却器を取り付けた 200 mL ニロナス型フラスコに、**DPE-Br₂** 1.90 g (4.2 mmol), K_2CO_3 4.87 g (33.6 mmol), Et_2NH 2.47 g (33.6 mmol), CH_3CN 60 mL を加え、37 h 加熱還流撹拌した。反応溶液を放冷後 K_2CO_3 をろ別した後、ろ液に $NaCl$ aq. を加え有機層を分取し、水層を $AcOEt$ で 1 回抽出した。有機層を合わせ $NaCl$ aq. によって洗浄し、得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥した後、 $MgSO_4$ をろ別、減圧留去を行った。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : $AcOEt/TEA = 50/1$) によって精製した。黄色油状物質 **DPE-DEA₂** を 1.29 g (70%) で得た。(Rf value. 0 : $AcOEt$, 0.38 : $AcOEt/TEA = 50/1$)

1H -NMR (400MHz, $CDCl_3$) : δ 7.25 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar), 6.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ar), 5.28 (s, 2H, = CH_2), 4.02 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, ArO- CH_2 -), 2.62 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, CH_2 - CH_2 -N), 2.55 (q, $J = 7.1$ Hz, 8H, N- CH_2 - CH_3), 1.90-1.97 (m, 4H, - CH_2 -), 1.04 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H, N- CH_2 - CH_3)

^{13}C -NMR (90MHz, $CDCl_3$) : $\delta = 158.78$ (ArO), 149.05 ($CH_2=C$ Ar) 134.14, 129.30, 114.04 (Ar), 111.20 ($CH_2=C$ Ar), 66.61 (ArO-C), 49.40 (CH_2CH_2N), 46.92 (N CH_2CH_3), 27.05 ($CH_2CH_2CH_2$), 11.83 (N CH_2CH_3)

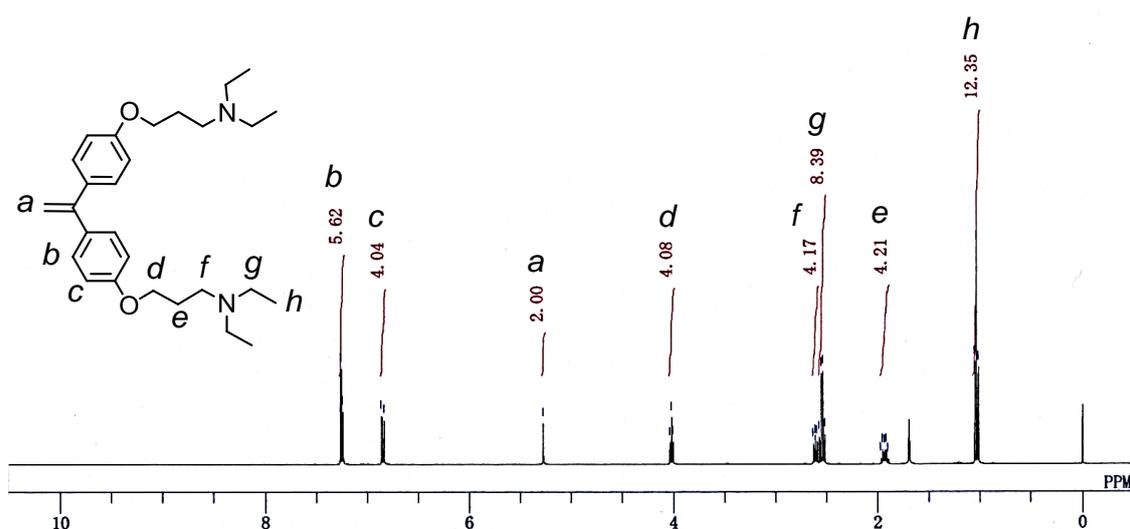


Figure 2-9 (a). 1H -NMR spectrum of **DPE-DEA₂**.

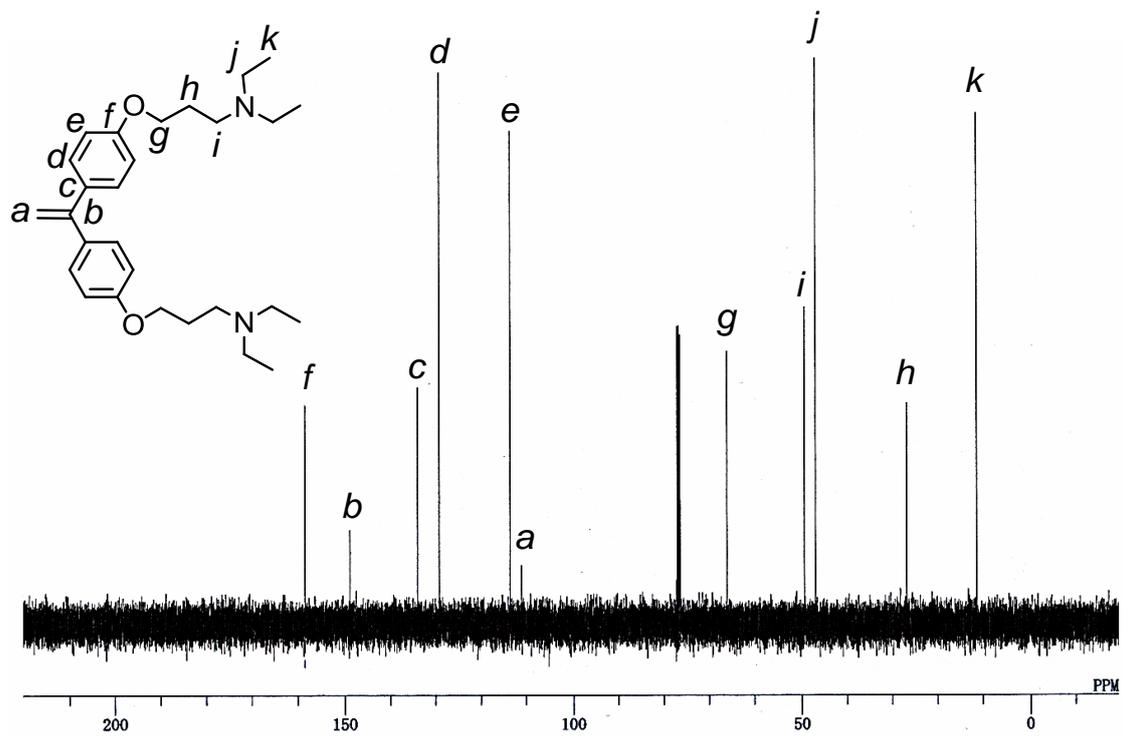
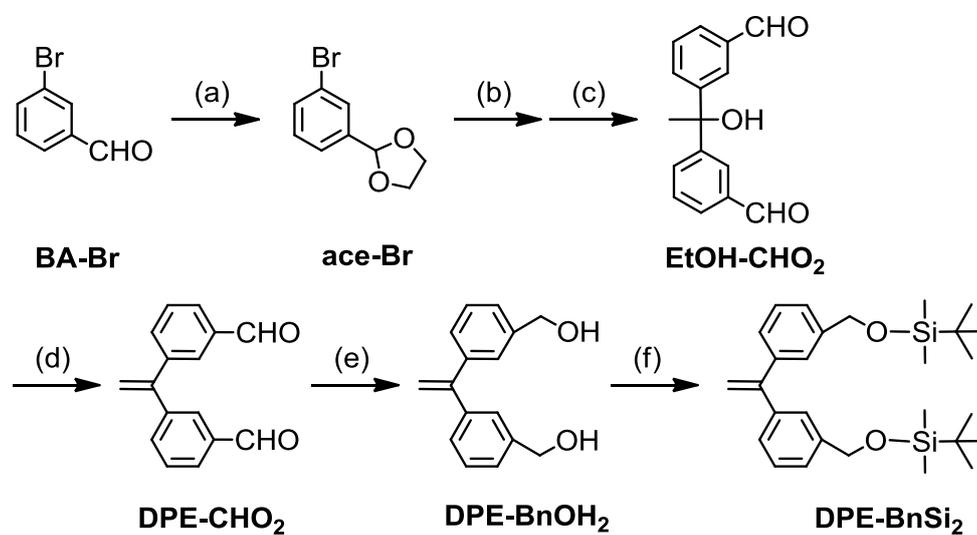


Figure 2-9 (b). ¹³C-NMR spectrum of DPE-DEA₂.

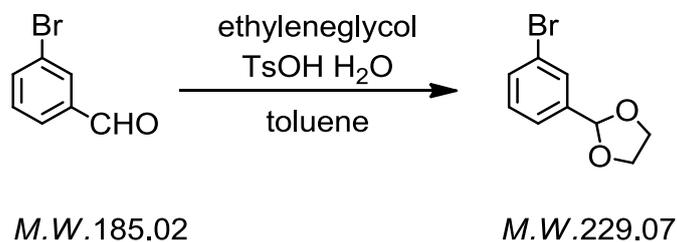
2-4-3. 1,1-bis(3-*tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ethylene 合成



- (a) ethyleneglycol, TsOH H₂O, toluene,
 (b) Mg, THF,
 (c) (1) AcOEt, (2) H⁺,
 (d) TsOH H₂O, toluene,
 (e) NaBH₄, EtOH,
 (f) TBDMS-Cl, imidazole, DMF.

scheme 2-4. Synthesis of **DPE-BnSi₂**.

ace-Br : 2-(3-bromophenyl)dioxolane



300 mL ニロナス型フラスコに、3-bromobenzaldehyde 26.1 g (141 mmol) , ethylene glycol 12.6 g (203 mmol) , TsOH H₂O 0.24 g (1.4 mmol) , toluene 130 mL を加え、20 h 加熱還流撹拌を行った。なお、生成する水は Dean-Stark 装置を用いて toluene との共沸によって反応系内から除去した。反応溶液を放冷後、K₂CO₃ を葉さじ 2 杯加え反応を停止し、精製水を加え有機層を 3 回洗浄した。得られた有機層を、少量の K₂CO₃ と MgSO₄ によって乾燥し、固体をろ別、減圧留去を行った。残渣に CaH₂ を少量加え、室温で 30 min 撹拌した後、減圧蒸留 (b.p. 70°C, 2.3 mmHg) によって精製を行った。無色液体を 30.3 g (94%)得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 7.64 (s, 1H, Ar), 7.49 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz, Ar), 7.40 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz Ar), 7.26 (t, 1H, *J* = 7.7, 8.2 Hz, Ar), 5.79 (s, 1H, Ar-CH), 4.08 (m, 4H, -CH₂-)

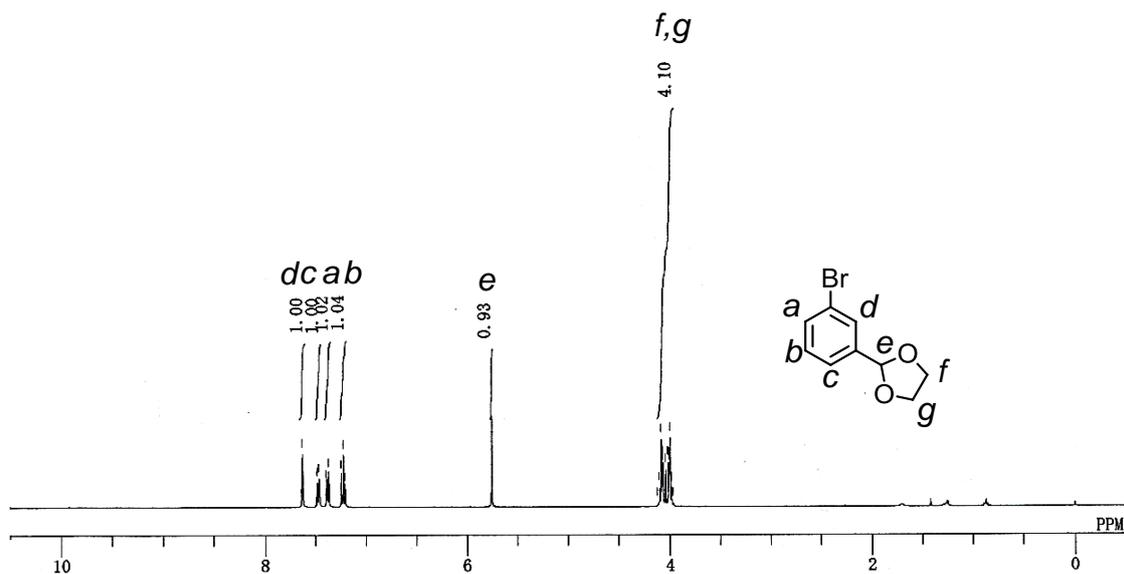
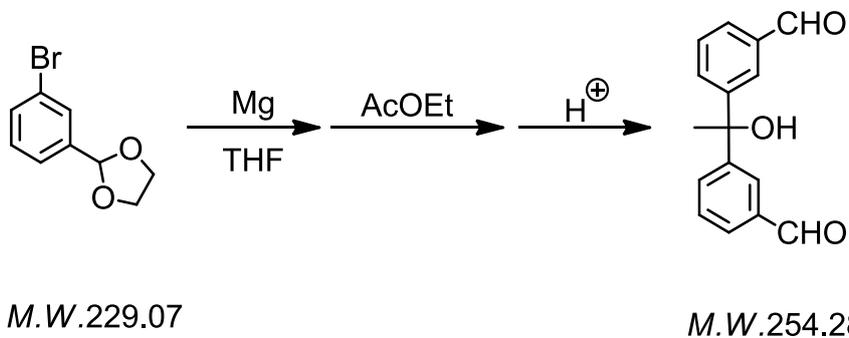


Figure 2-10. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **ace-Br**.

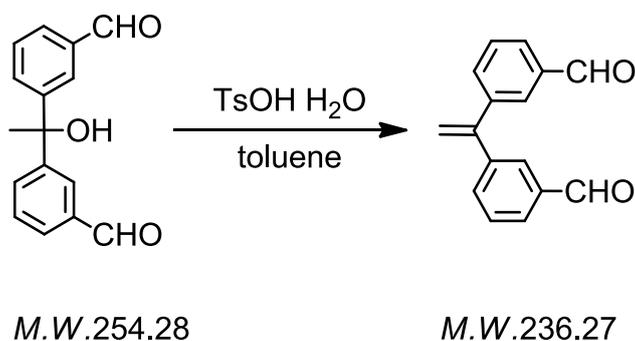
EtOH-CHO₂ : 1,1-bis(3-formylphenyl)ethanol



N_2 雰囲気下、200mL 二口ナス型フラスコに削状 Mg 1.82 g (75.0 mmol), THF 20 mL 加え、室温で 30 min 攪拌した。続いて、少量の 1,2-dibromoethane を加え Mg を活性化させ 30 min 攪拌すると系内が黒色を呈するので、さらに THF 30 mL を加え 30 min 攪拌した。反応溶液を氷浴で冷やししながら、**ace-Br** の THF 溶液 (15 mL) を 10 min かけて滴下しそのまま 15 min 攪拌した。発熱がないことを確認しながら室温で 1 h 攪拌し、Grignard 試薬を調製した。続いて、反応溶液を氷浴で冷やししながら AcOEt を 5 min かけて滴下し、そのまま 30 min 攪拌した。発熱が

ないことを確認しながら室温で 12 h 攪拌することで反応を完結させた。500 mL ビーカーに 2NHCl *aq.* を 50 mL 用意し、沈殿している Mg 以外をゆっくり注いだ。溶液が酸性であることを確認し、ジオキソラン環の加水分解のために室温で 30 min 攪拌した。得られた溶液の有機層を分取し、水層を Et₂O で 3 回抽出、有機層を合わせた後 NaCl *aq.* で洗浄、無水 MgSO₄ によって乾燥し、固体をろ別、減圧留去を行った。黄色ろう状物質を 6.62 g (104%, crude) で得た。

DPE-CHO₂ : 1,1-bis(3-formylphenyl)ethylene



200 mL 細口ナス型フラスコに、原料 6.62 g (25 mmol), TsOH H₂O 0.095 g (0.50 mmol), toluene 50 mL を加え 15 h 加熱還流攪拌を行った。反応溶液を放冷し、NaHCO₃ *aq.* を加え反応を停止した。有機層を分取し、水層を Et₂O で 3 回抽出、有機層を合わせ NaHCO₃ *aq.* で洗浄した後、無水 MgSO₄ によって乾燥、固体をろ別し、減圧留去を行った。得られた液体をよくポンプアップした後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(Hex/AcOEt = 5/1)を用いて精製した。淡黄色液体 4.38 g (75%) で得た。(R_f value. 0.45 : CH₂Cl₂)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 10.0 (s, 2H, -CHO), 7.88-7.84 (m, 4H, Ar), 7.60-7.51 (m, 4H, Ar), 5.63 (s, 2H, =CH₂)

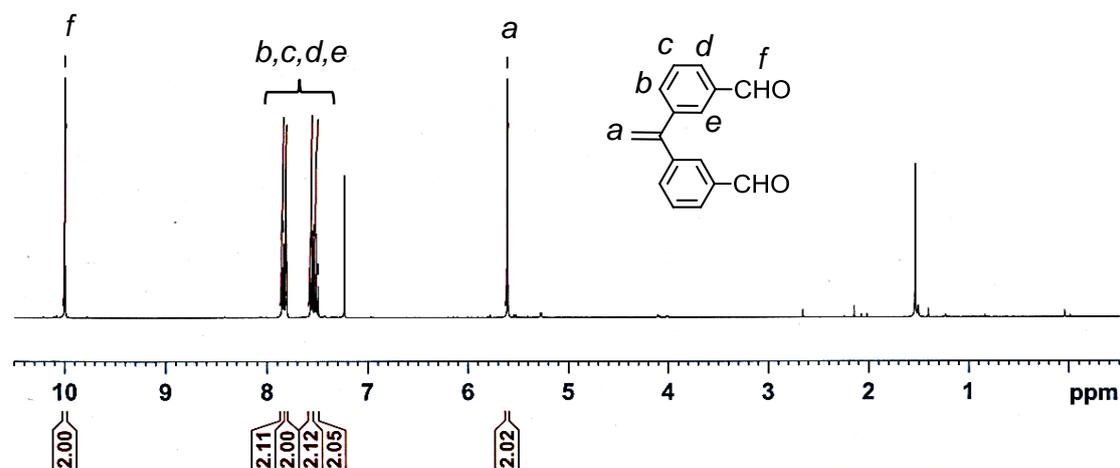
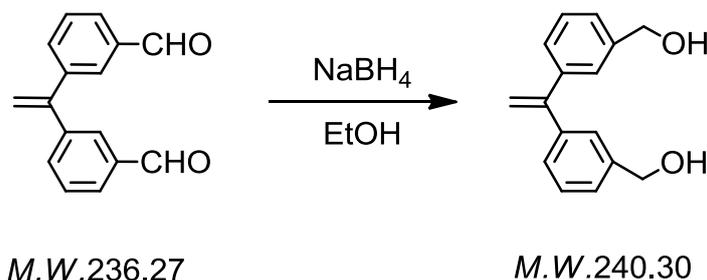


Figure 2-11. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **DPE-CHO₂**.

DPE-BnOH₂ : 1,1-bis(3-hydroxymethylphenyl)ethylene



200 mL 細口ナス型フラスコに、原料 4.38 g (18.8 mmol), EtOH 50 mL を加え室温で溶液とした。反応溶液を氷浴で冷却し、 NaBH_4 0.71 g (18.8 mmol) を加えそのまま 30 min 攪拌した後、室温で 4 h 攪拌した。反応溶液を氷浴で冷却し、2N HCl aq. をゆっくり発泡がなくなるまで加えた。反応溶液を減圧留去し、精製水を加え析出した塩を溶解させた。得られた溶液から、 Et_2O を用いて 3 回抽出、有機層を精製水で洗浄した後、無水 MgSO_4 を用いて乾燥、固体をろ別、減圧留去を行った。白色ろう状物質 4.67 g (103%) で得た。(Rf value. 0 : CH_2Cl_2)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 7.36-7.24 (m, 8H, Ar), 5.48 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 4.69 (s, 4H, Ar- CH_2 -)

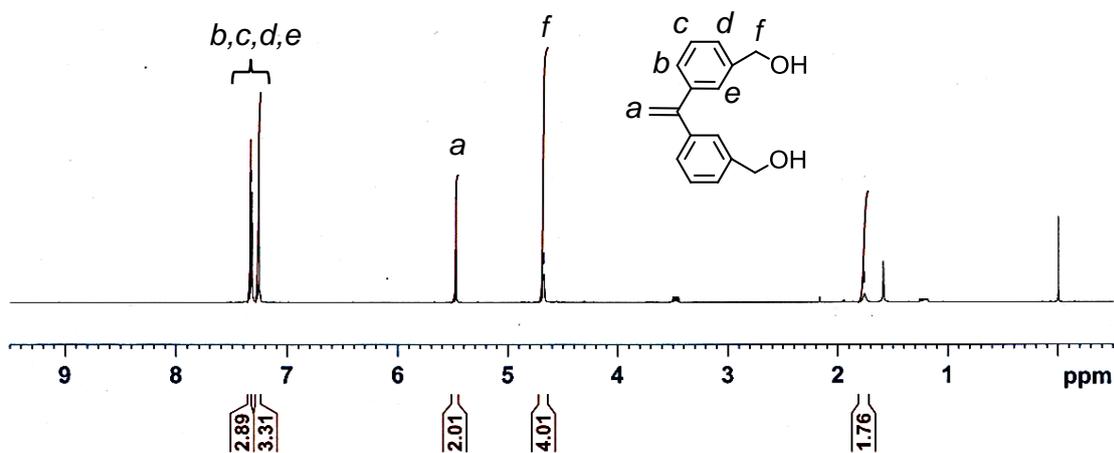
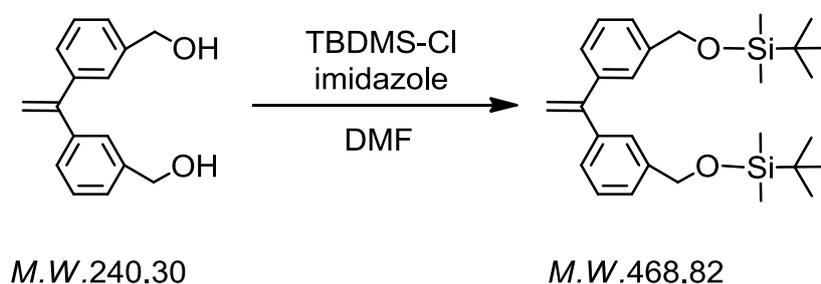


Figure 2-12. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **DPE-BnOH₂**.

DPE-BnSi₂ : 1,1-bis(3-*tert*-butyldimethylsilyloxymethylphenyl)ethylene



N_2 雰囲気下、200 mL ニロナス型フラスコに、原料 5.84 g (25 mmol) , imidazole 5.11 g (75 mmol) , DMF 15 mL を加え攪拌した。 N_2 置換した別のフラスコに、TBDMS-Cl 7.54 g (50 mmol) の DMF 溶液 (30 mL) を調製し、氷浴で反応溶液を冷却しながらゆっくりと滴下した。室温で終夜攪拌した後、 NaHCO_3 水溶液で反応を停止した。有機層を分取した後、水層を Hex で 3 回抽出、有機層を合わせ精製水で 2 回洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO_4 で用いて乾燥し、 MgSO_4 をろ別した後、減圧留去した。得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : Hex \rightarrow Hex/ CH_2Cl_2 = 1/1, gradient, シリカゲル TEA 処理) によ

て精製した。無色液体 8.17 g (70%) で得た。(Rf value. 0 : Hex, 0.75 : Hex/CH₂Cl₂ = 1/1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 7.30-7.19 (m, 8H, Ar), 5.45 (s, 2H, =CH₂), 4.73 (s, 4H, Ar-CH₂-), 0.92 (s, 18H, *t*-Bu), 0.08 (s, 12H, Si-CH₃)

¹³C-NMR (90MHz, CDCl₃) : δ = 150.19 (CH₂=CAr₂), 141.43, 141.34, 128.05, 126.89, 125.97, 125.43 (Ar), 114.10 (CH₂=CAr₂), 64.91 (ArO-C), 25.94 (SiCCH₃), 18.40 (SiC), -5.23 (SiCH₃)

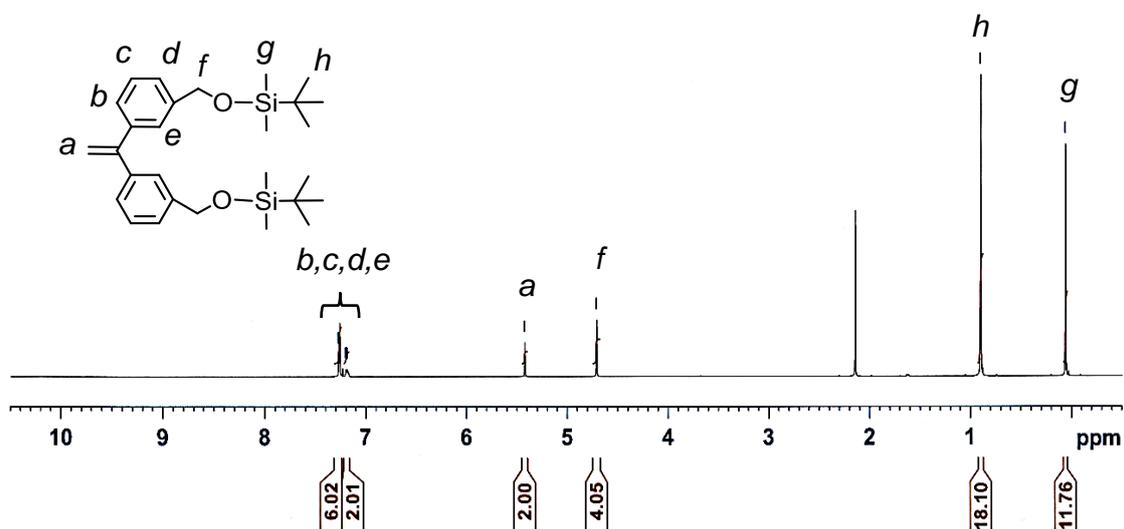


Figure 2-13 (a). ¹H-NMR spectrum of DPE-BnSi₂.

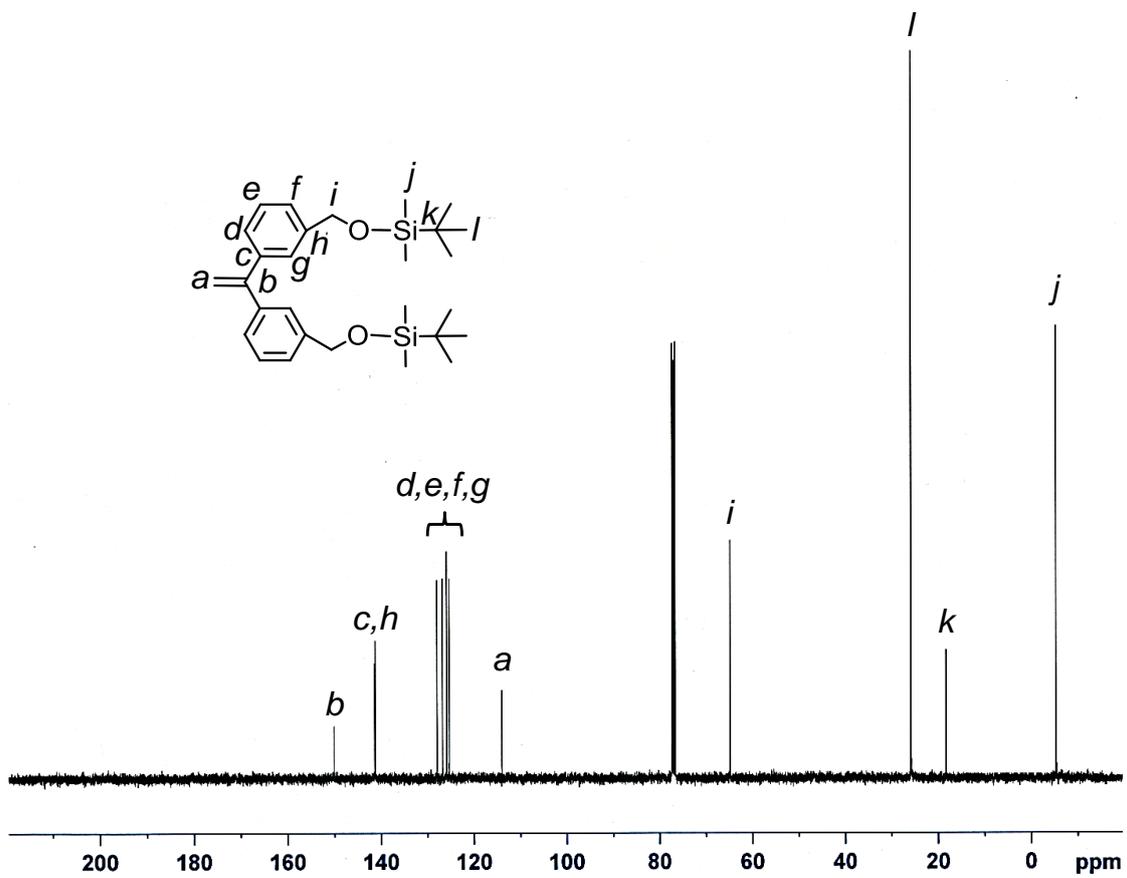
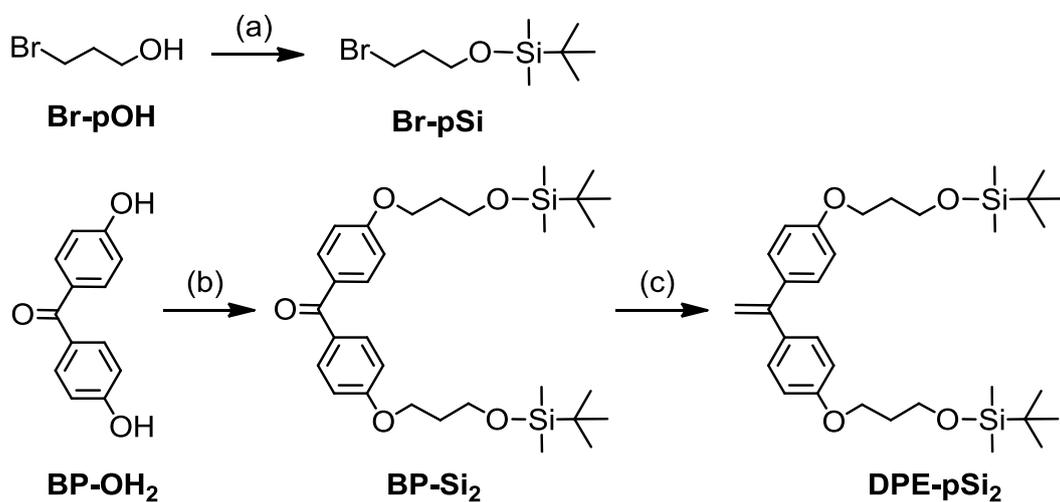


Figure 2-13 (b). ^{13}C -NMR spectrum of DPE-BnSi₂.

2-4-4. 1,1-bis(4-(3-*tert*-butyldimethylsilyloxypropoxy)phenyl)ethylene の

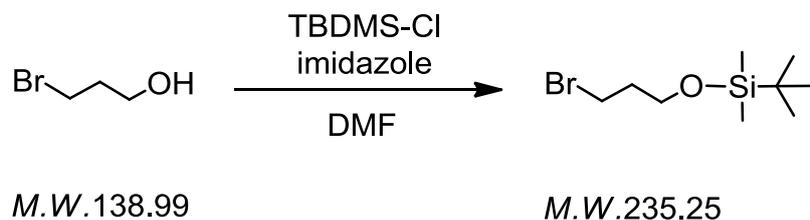
合成



- (a) TBDMS-Cl, imidazole, DMF,
 (b) **Br-pSi**, K₂CO₃, acetone,
 (c) MePPh₃Br, *t*-BuOK, THF.

scheme 2-5. Synthesis of **DPE-pSi₂**.

Br-pSi₂ : 1-bromo-3-*tert*-butyldimethylsilyloxypropane



N₂ 雰囲気下、200 mL ニロナス型フラスコに、3-bromopropanol 6.95 g (50.0 mmol), imidazole 5.11 g (75.0 mmol), DMF 20 mL を加え攪拌した。N₂ 置換した別のフラスコに、TBDMS-Cl 7.54 g (50.0 mmol) の DMF 溶液 (40 mL) を調製し、氷浴で冷却した反応溶液にゆっくりと滴下した。室温で終夜攪拌した後、NaHCO₃ 水溶液で反応を止めた。有機層を分取した後、水層を Hex で 3 回抽出、

有機層を合わせ精製水で2回洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO_4 で用いて乾燥し、 MgSO_4 をろ別した後、減圧留去した。透明液体を 14.5 g (114%) 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 0.03 (s, 6H, Si- CH_3), 0.87 (s, 9H, SiC- CH_3), 2.00 (quint., $J = 6.41, 6.22$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.50 (t, $J = 6.41$, 2H, Br- CH_2), 3.63 (t, $J = 6.22$, 2H, SiO- CH_2)

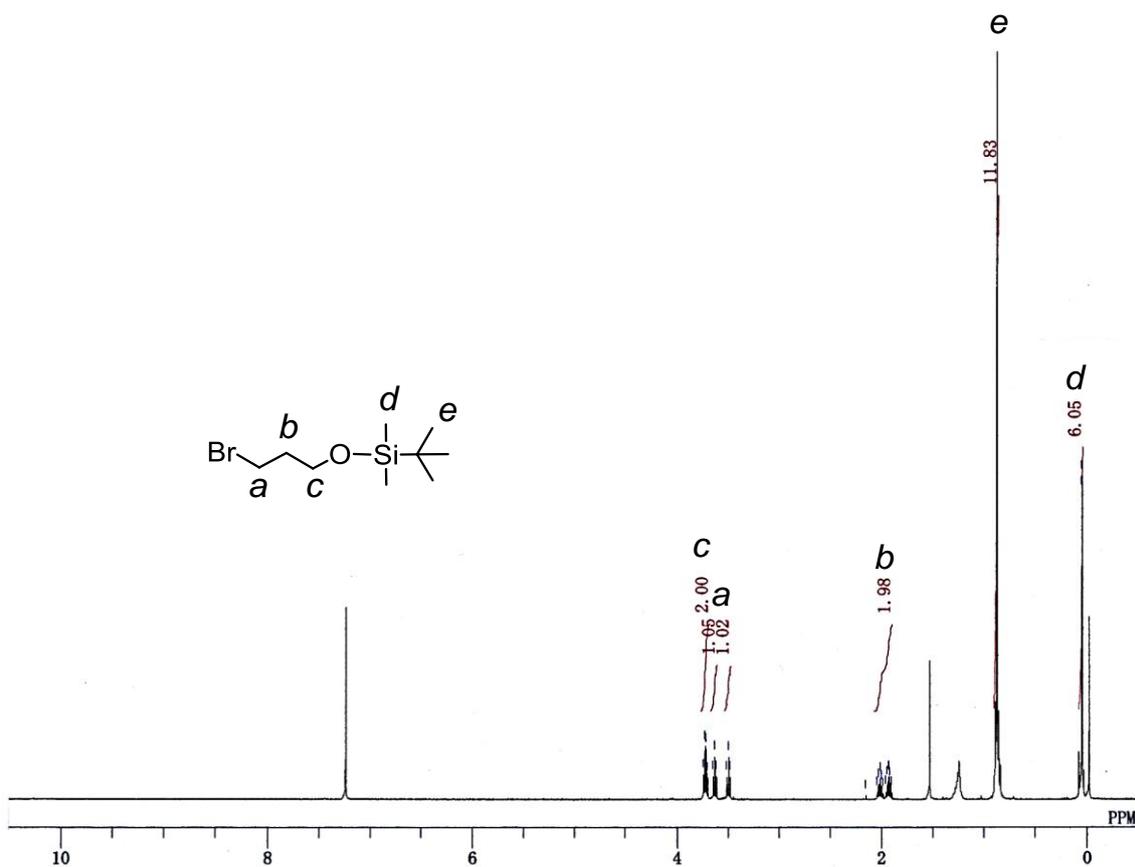
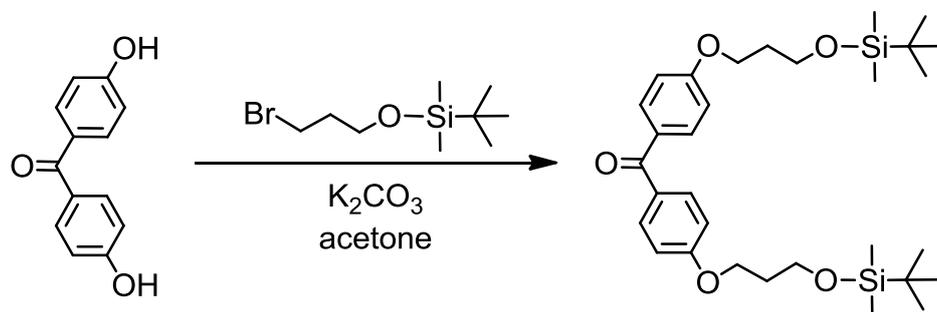


Figure 2-14. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Br-pSi.

BP-pSi₂ : 4,4'-bis(3-*tert*-butyldimethylsilyloxy)propoxybenzophenone



M.W. 214.22

M.W. 558.90

200 mL ニロナス型フラスコに、4,4'-dihydroxybenzophenone 4.28 g (20.0 mmol), K₂CO₃ 8.29 g (60.0 mmol), acetone 30 mL を加え、1 h 攪拌した。**Br-pSi₂** 12.7 g (50.0 mmol) の acetone 溶液 (25 mL) 加え、15 h 加熱還流攪拌した。反応溶液の K₂CO₃ をろ別し、ろ液を精製水によって洗浄した後、水層を AcOEt で 3 回抽出した。有機層を合わせ精製水で洗浄、無水 MgSO₄ で乾燥した後、MgSO₄ をろ別し、減圧留去した。得られた固体を、TEA 処理を行ったシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : Hex → Hex/AcOEt = 4/1) で精製した。白色固体を 5.68 g (51%) で得た。 (Rf value. 0.05 : Hex, 0.90 : Hex/Et₂O = 4/1)

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ 0.04 (s, 12H, Si-CH₃), 0.87 (s, 18H, SiC-CH₃), 2.01 (quint., *J* = 6.41, 6.22, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.80 (t, *J* = 6.04, 2H, SiO-CH₂), 4.13 (t, *J* = 6.22, 4H, ArO-CH₂), 6.93 (d, *J* = 8.79, 4H, Ar-H), 7.75 (d, *J* = 8.79, 4H, Ar-H)

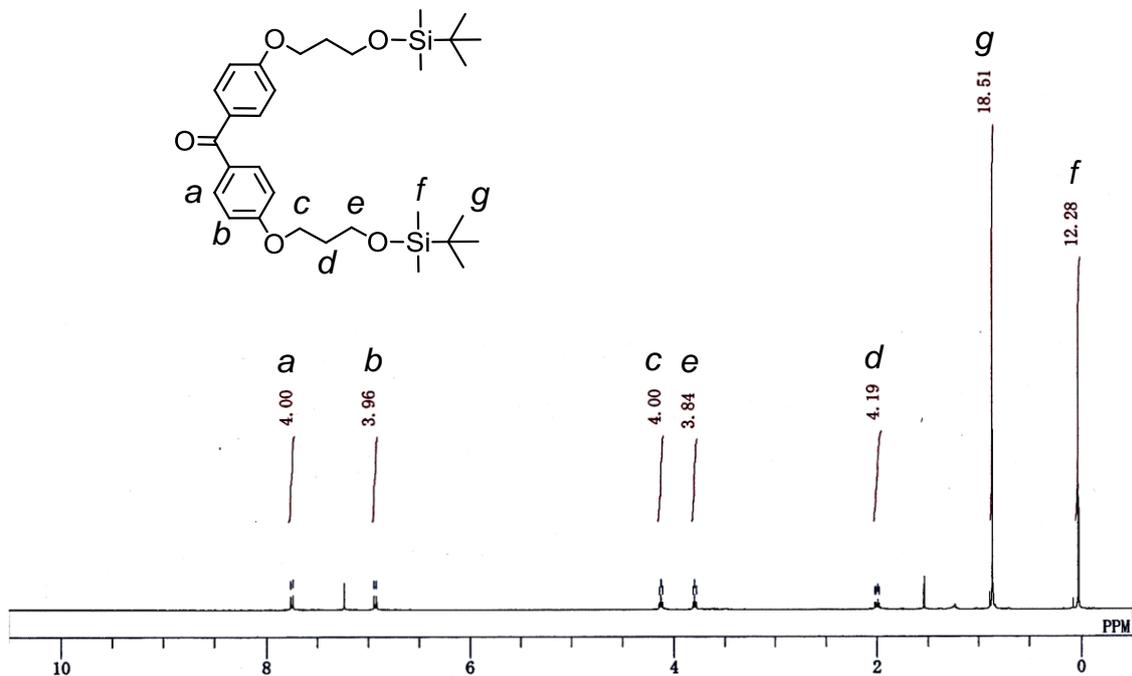
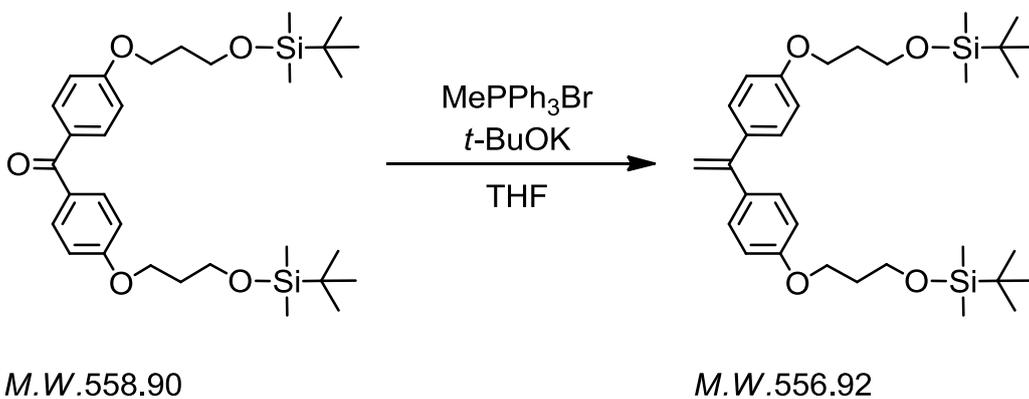


Figure 2-15. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **BP-pSi₂**.

DPE-pSi₂ : 1,1-bis(4-(3-*tert*-butyldimethylsilyloxypropoxy)phenyl)ethylene



N_2 雰囲気下 200 mL ニロナス型フラスコに、 MePPh_3Br 4.00 g (11.2 mmol) , $t\text{-BuOK}$ 1.75 g (15.6 mmol) を加えた後、氷浴中で THF 10 mL をゆっくり滴下し、室温で 30 min イリドを調製した。氷浴中 **BP-pSi₂** 5.68 g (10.2 mmol) の THF 溶液 (25 mL) をゆっくり滴下し、室温で終夜攪拌した。精製水を加え反応を停止し、飽和食塩水を加え有機層を分取した後、水層を Et_2O で 3 回抽出した。有機層を合わせ

精製水によって洗浄し、無水 MgSO_4 で乾燥した後、 MgSO_4 をろ別、減圧留去した。目的物の Et_2O 溶液に大量の Hex を加え $\text{PPh}_3=\text{O}$ をろ別した。ろ液を減圧留去して得られた液体を、TEA 処理を行ったシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : Hex/ Et_2O = 10/1, TEA 処理) で精製した。透明液体を 3.83 g (67%) で得た。 (Rf value. 0.05 : Hex, 0.78 : Hex/ Et_2O = 5/1)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ 0.03 (s, 12H, Si- CH_3), 0.87 (s, 18H, SiC- CH_3), 1.97 (quint., $J = 6.04, 6.22, 4\text{H}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.79 (t, $J = 6.04, 4\text{H}$, SiO- CH_2), 4.06 (t, $J = 6.22, 4\text{H}$, ArO- CH_2), 5.26 (s, 2H, C= CH_2), 6.83 (d, $J = 8.61, 4\text{H}$, Ar- H), 7.24 (d, $J = 8.61, 4\text{H}$, Ar- H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (90MHz, CDCl_3) : $\delta = 158.81$ (ArO), 149.11 ($\text{CH}_2=\text{CAr}_2$), 134.17, 129.41, 114.06 (Ar), 111.45 ($\text{CH}_2=\text{CAr}_2$), 64.55 (ArO-C), 59.57 ($\text{CH}_2\text{-OSi}$), 32.48 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.96 (SiC CH_3), 18.35 (SiC), -5.34 (Si CH_3)

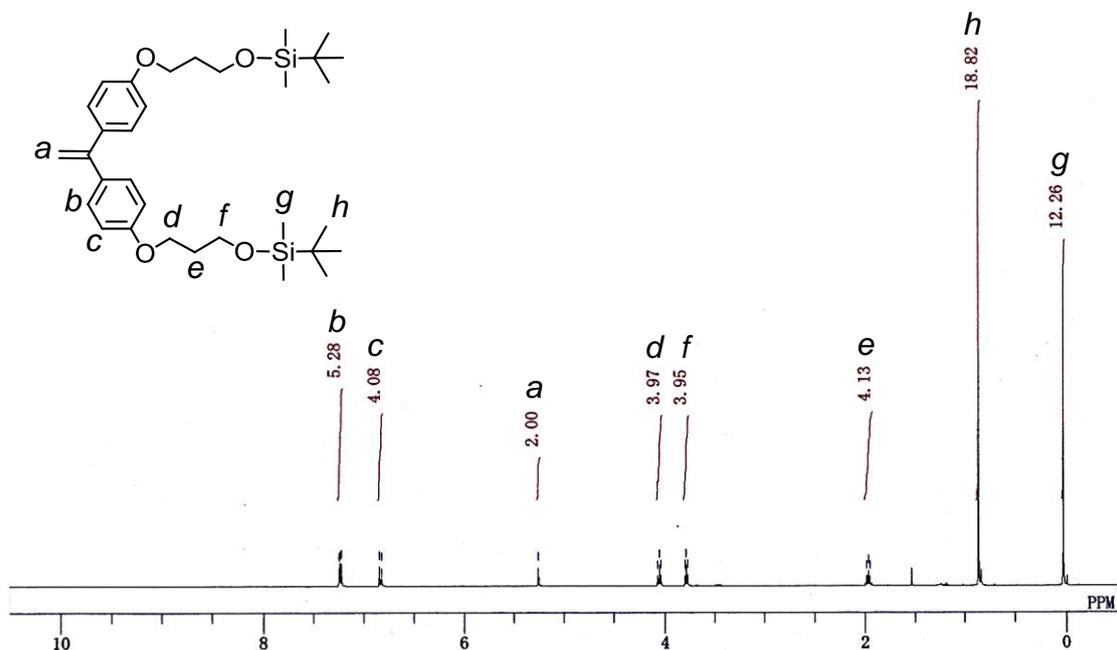


Figure 2-16 (a). $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DPE-p Si_2 .

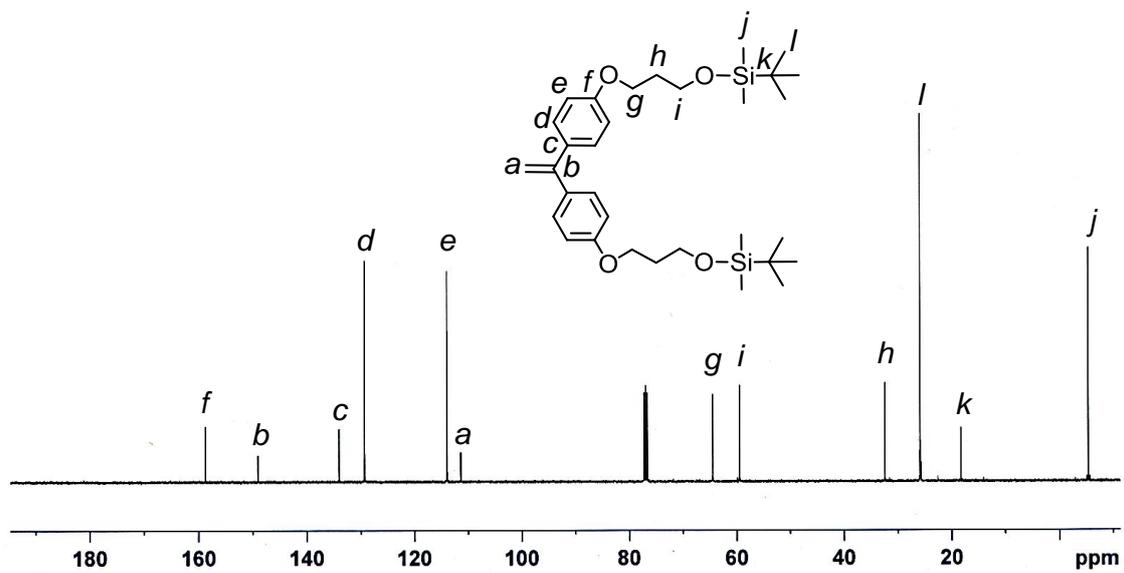
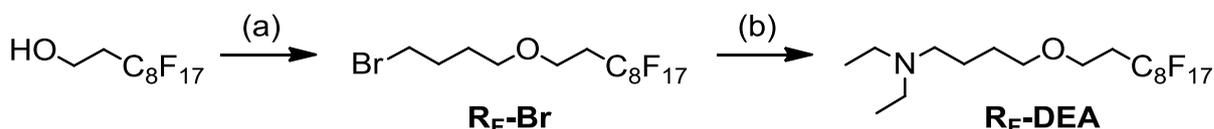


Figure 2-16 (b). ^{13}C -NMR spectrum of DPE-pSi₂.

2-4-5. 1-(*N,N*-diethylamino)-4-(1H,1H,2H,2H-heptafluoro-decanoxy)butane の合成

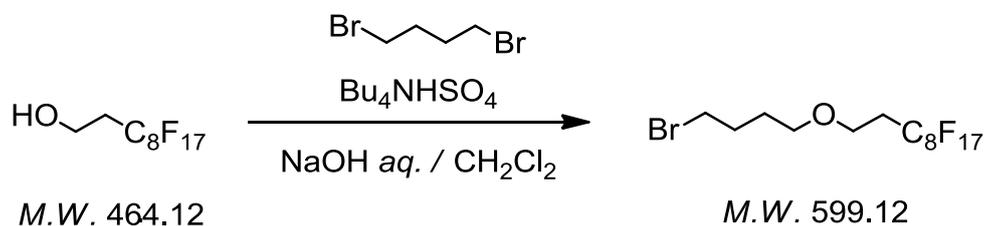


(a) dibromobutane, Bu_4NHSO_4 , NaOH aq. , CH_2Cl_2

(b) diethylamine, K_2CO_3 , CH_3CN .

scheme 2-6. Synthesis of $\text{R}_F\text{-DEA}$.

$\text{R}_F\text{-Br}$: 1-bromo-4-(1H,1H,2H,2H-heptafluoro-decanoxy)butane



100 mL ナス型フラスコに 1H,1H,2H,2H-heptafluoro-1-decanol 2.32 g (5.0 mmol) を加え、50 wt% NaOH aq. 20 mL を加え溶解させた。この溶液に 0°C で Bu_4NHSO_4 0.34 g (1.0 mmol), CH_2Cl_2 20 mL を加え 10 min 攪拌した後、1,4-dibromobutane 2.16 g (10.0 mmol) を加え室温で 2 h 攪拌し、 40°C で 48 h 攪拌した。反応溶液は白い懸濁液になった後泡立ち、反応完結後には透明な溶液となった。希塩酸で反応を止め、中性条件下で CH_2Cl_2 によって 3 回抽出、有機層を精製水で正常した後、有機層を無水 MgSO_4 で乾燥を行った。 MgSO_4 をろ別し、ろ液の減圧留去を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製を行った (eluent : Hex \rightarrow CH_2Cl_2 gradient)。無色液体を 2.64 g (88%) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : d = 3.71 (2H, t, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.49 (2H, t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, 3.44 (2H, t, CH_2Br), 2.11-2.60 (2H, m, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2$), 1.66-2.05 (4H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$).

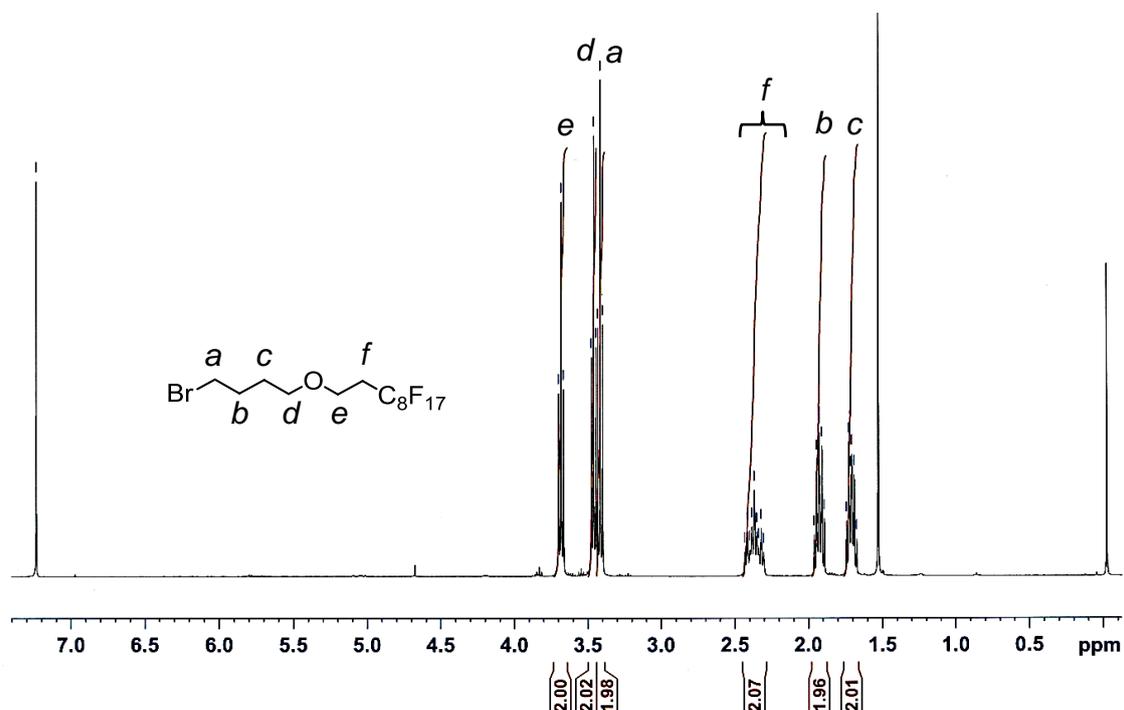
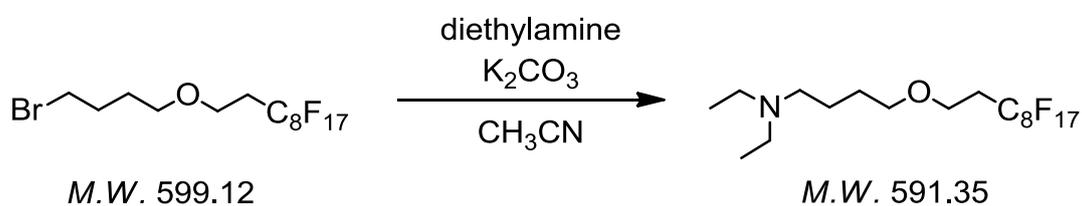


Figure 2-17. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{R}_\text{F}\text{-Br}$.

$\text{R}_\text{F}\text{-DEA}$: 1-(*N,N*-diethylamino)-4-(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluoro decanoxo)butane



N_2 雰囲気下 100 mL 二口ナス型フラスコに、 K_2CO_3 3.46 (25.0 mmol), diethylamine 1.46 g (20.0 mmol), CH_3CN を加え、室温で 30 min 攪拌した。 $\text{R}_\text{F}\text{-Br}$ 3.00 g (5.00 mmol) を加え、30 h 加熱還流攪拌を行った。反応溶液を放冷後、 K_2CO_3

をろ別し、ろ液を精製水で洗浄、AcOEt で 3 回抽出を行った。有機層を精製水で洗浄し、無水 Na_2SO_4 で乾燥、 Na_2SO_4 をろ別し、ろ液を減圧留去した。残渣の液体を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (AcOEt \rightarrow AcOEt / TEA = 20 / 1 gradient) によって精製し、ポンプアップを行った。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : d = 3.68 (2H, t, $J = 6.9\text{Hz}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.44 (2H, t, $J = 6.3\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.49 (4H, q, $J = 7.1\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.47 (4H, m, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2$), 1.53 (4H, m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 0.99 (6H, t, $J = 7.1\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$)

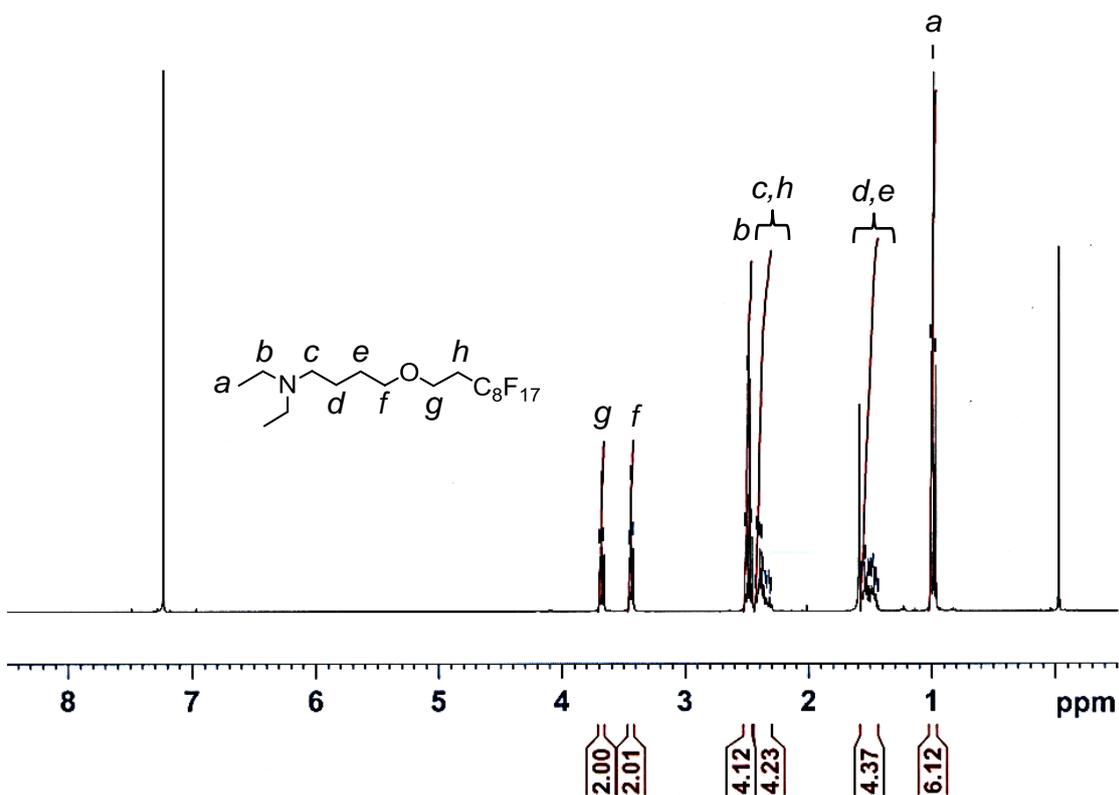
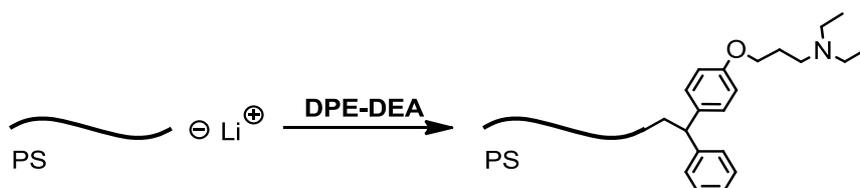


Figure 2-18. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{R}_F\text{-DEA}$.

2-5. 末端官能基化ポリマーの合成

本研究では、末端官能基化ポリマーを以下の方法によって合成した。

PS-DEA



DPE-DEA は 20 時間以上の凍結乾燥の後、 Bu_2Mg ($< 10 \text{ mol}\%$) による精製を行い、THF によって希釈した (THF $> t\text{-BuBz} + \text{St}$ (volume))。St / $t\text{-BuBz}$ は高真空下 CaH_2 上から trap-to-trap 法によって希釈した。

[TY_1011] $M_n \text{ calcd.} = 5.0\text{k}$

高真空下、100 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに $s\text{-BuLi}$ / heptane 1.10 mL (0.40 mmol) を加え heptane を減圧留去した。氷浴中、St 2.01 g (19.3 mmol) の $t\text{-BuBz}$ 溶液 (9 mL) を加え呈色が安定した後、水浴中で 30 min 攪拌した。反応溶液はポリスチリスリチウム由来の橙色に呈色した。発熱がないことを確認しながら、室温で 60 min 攪拌し反応を完結させた。反応溶液をドライアイスアセトンバスによって -30°C に冷却し、**DPE-DEA** 0.15 g (0.47 mmol, 1.13eq.) の THF 溶液 (9 mL) を加えた。反応溶液はジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色した。反応溶液を -78°C まで冷却し 30 min 反応を行った後、少量の MeOH を用いて反応を停止した。反応溶液を 300 mL の冷 MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (15 mL) 300 mL の冷 MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末 **PS-DEA** を 1.60 g (80%) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.55\text{-}0.78$ (br, *s*-Bu), 1.00-1.10 (br, NCH_2CH_3), 1.25-2.31 (br, CH-CH_2), 2.50-2.70 (br, $\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$), 3.34-3.46 (br, Ar- CH -Ar), 3.87-4.02 (br, ArO- CH_2), 6.31-7.28 (br, Ar-*H*)

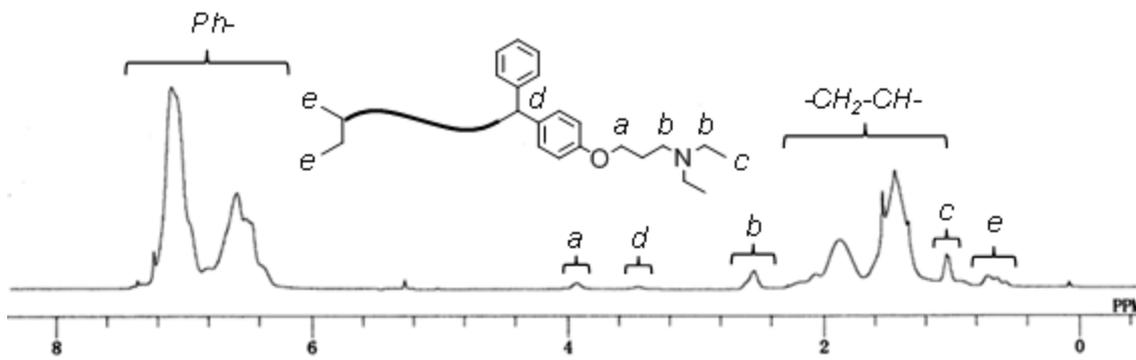
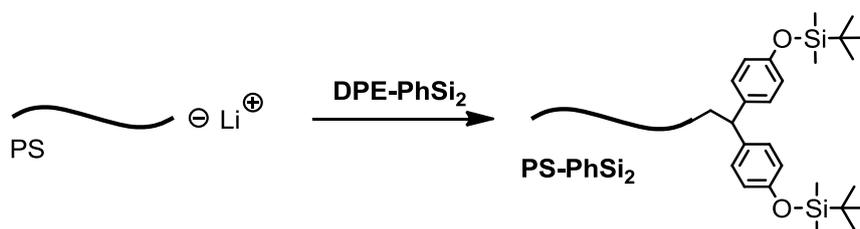


Figure 2-19. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS-DEA.

PS-PhSi₂



DPE-PhSi₂は20時間以上の凍結乾燥の後、 Bu_2Mg (< 10 mol%) による精製を行い、THFによって希釈した (THF > *t*-BuBz + St (volume))。St / *t*-BuBz は高真空下 CaH_2 上から trap-to-trap 法によって希釈した。

[TY_1210] M_{ncalcd} . 20.1k

高真空下、100 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane 0.82 mL (0.115 mmol) を加え heptane を減圧留去した。氷浴中、St 2.25 g (21.6 mmol) の *t*-BuBz 溶液 (11 mL) を加え呈色が安定した後、水浴中で 30 min 攪拌した。反応溶液はポリスチリスリチウム由来の橙色に呈色した。発熱がないことを確認しながら、室温で 60 min 攪拌し反応を完結させた。反応溶液をドライアイスアセ

トンバスによって-35°Cに冷却し、**DPE-PhSi₂** 0.10 g (0.23 mmol, 2.0 eq.) の THF 溶液 (13 mL) を加えた。反応溶液はジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色した。すばやく-78°Cまで冷却し 30 min 反応を行った後、少量の MeOH を用いて反応を停止した。反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (20 mL) 300 mL の MeOH への再沈殿操作を 3 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末を 2.10 g (93%) で得た ($M_n = 18.9k$, $M_w/M_n = 1.03$, functionality = *quant.*)。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : $\delta = 7.32-6.28$ (br, Ar), 3.46-3.28 (br, Ar-CH-Ar), 2.33-1.22 (br, CH₂-CH), 1.22-1.04 (br, Si-*t*Bu), 0.80-0.55 (br, *s*-Bu), 0.25-0.09 (br, Si-CH₃)

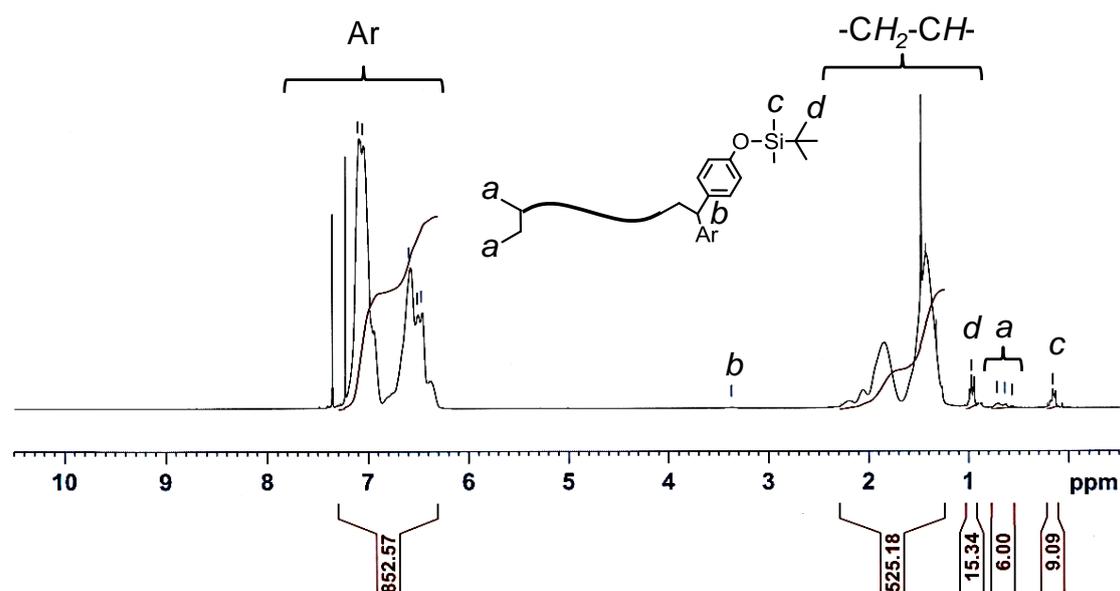
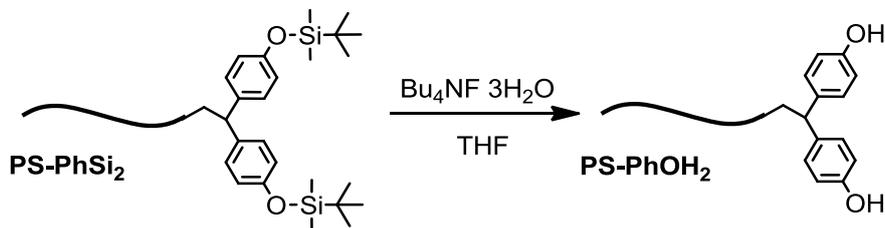


Figure 2-20. ¹H-NMR spectrum of PS-PhSi₂.

PS-PhOH₂ [TY_1212]



100 mL 広ロナス型フラスコに、よく乾燥した **PS-PhOH₂** 1.95 g (0.095 mmol), $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.30 g (0.95 mmol, 5.0 *eq.* / $-\text{OSiR}_3$), THF 15 mL を加え室温で 3 h 攪拌した。反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (15 mL) 300 mL の MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末 **PS-PhOH₂** を 1.71 g (88 %) で得た。シリル保護由来のシグナルは完全に消失し、定量的な反応の進行を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.34\text{-}6.29$ (br, Ar), $3.43\text{-}3.23$ (br, Ar-CH-Ar), $2.33\text{-}1.22$ (br, $\text{CH}_2\text{-CH}$), $0.81\text{-}0.55$ (br, *s*-Bu)

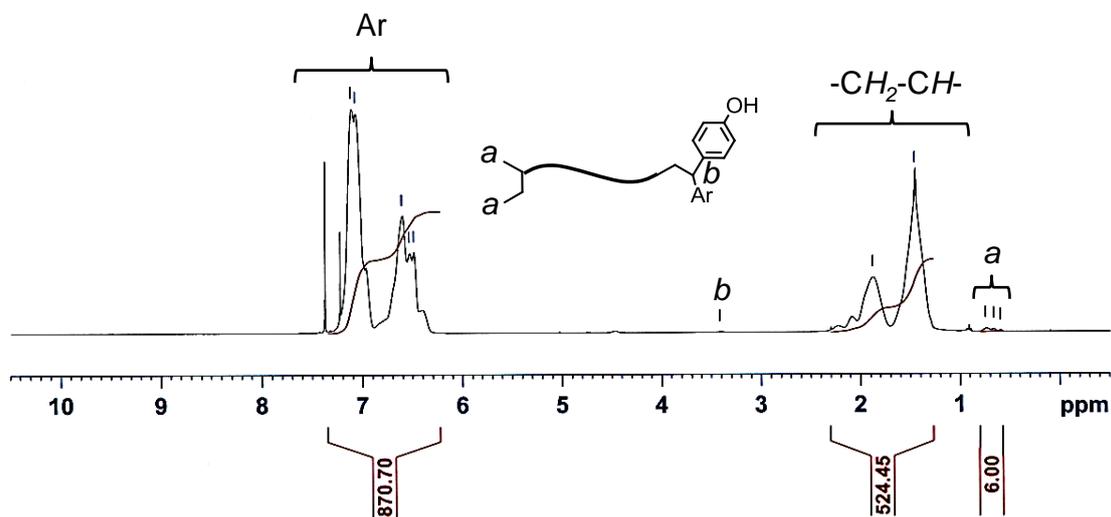
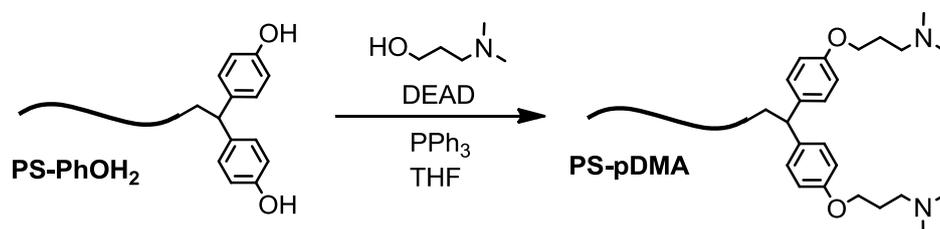


Figure 2-21. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PS-PhOH₂**.

PS-pDMA₂ [TY_1214]



N₂雰囲気下、100 mL 二口ナス型フラスコに、**PS-PhOH₂** 1.47 g (0.071 mmol), 3-diethylaminopropanol 0.74 g (7.14 mmol, 50eq. /-OH), PPh₃ 1.87 g (7.14 mmol, 50eq. /-OH) の THF (15 mL) を調製した。反応溶液を氷浴で冷却しながら DIAD 3.76 mL (7.14 mmol, 50eq. /-OH) を 5 min かけてゆっくり滴下し、室温で 48 h 反応させた。反応溶液を 300 mL の冷 MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (15 mL) 300 mL の冷 MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末 **PS-pDMA₂** を 0.75 g (51%) で得た。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.31-6.27 (br, Ar), 4.03-3.84 (br, ArO-CH₂) 3.46-3.29 (br, Ar-CH-Ar), 2.50-2.40 (br, CH₂-N), 2.33-1.22 (br, CH₂-CH), 0.80-0.55 (br, s-Bu),

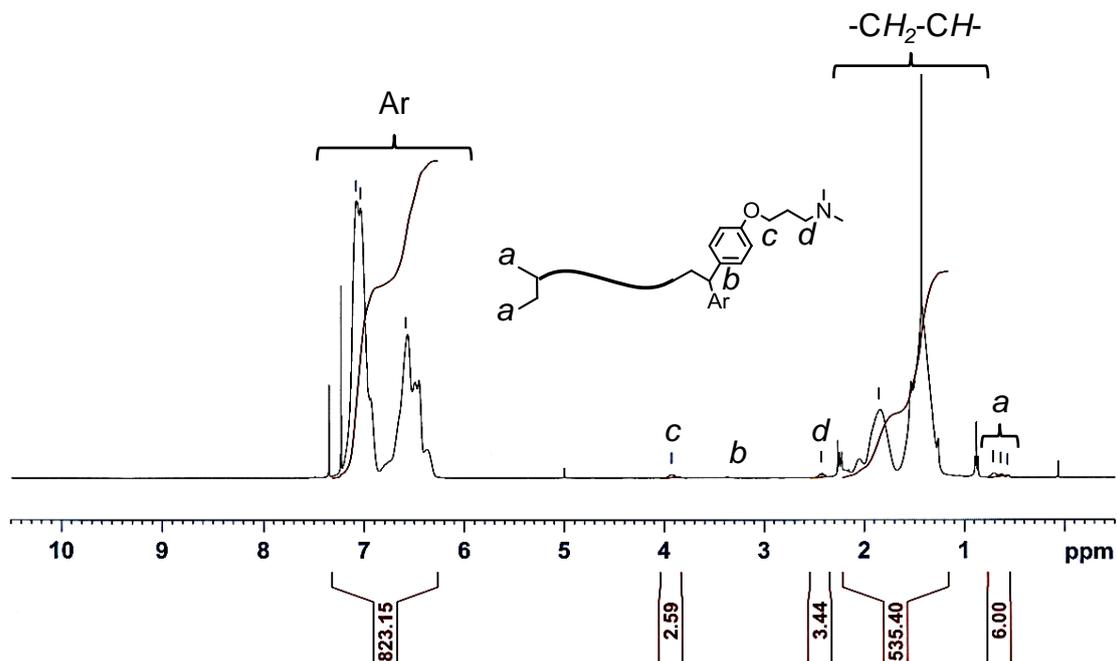
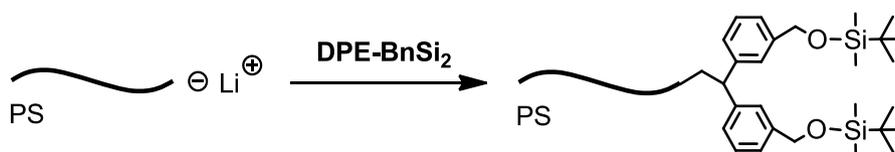


Figure 2-22. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS-pDMA.

PS-BnSi₂



DPE-BnSi₂は20時間以上の凍結乾燥の後、Bu₂Mg (< 10 mol%) による精製を行い、THFによって希釈した (THF > *t*-BuBz + St (volume))。St / *t*-BuBz は高真空下 CaH₂ 上から trap-to-trap 法によって希釈した。

[TY_1256] $M_{n \text{ calcd.}}$ 20.1k

高真空下、200 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane 2.61 mL (0.197 mmol) を加え heptane を減圧留去した。氷浴中、St 3.86 g (37.1 mmol) の *t*-BuBz 溶液 (15 mL) を加え呈色が安定した後、水浴中で 30 min 攪拌した。反応

溶液はポリスチリスリチウム由来の橙色に呈色した。発熱がないことを確認しながら、室温で 60 min 攪拌し反応を完結させた。反応溶液をドライアイスアセトンバスによって-35°Cに冷却し、**DPE-BnSi₂** 0.12 g (0.262 mmol, 1.3 eq.) の THF 溶液 (18 mL) を加えた。反応溶液はジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色した。すばやく-78°Cまで冷却し 30 min 反応を行った後、少量の MeOH を用いて反応を停止した。反応溶液を 350 mL の MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (30 mL) 400 mL の MeOH への再沈殿操作を 3 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末を 3.83 g (98%) で得た (M_n 20.7k, M_w/M_n 1.02, functionality 95%)。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.23-6.24 (br, Ar), 4.69-4.55 (br, Ar-CH₂-OSi), 3.59-3.38 (br, Ar-CH₂-Ar), 2.32-1.19 (br, CH₂-CH), 0.99-0.86 (br, Si-^tBu), 0.77-0.53 (br, *s*-Bu), 0.10-0.02 (br, Si-CH₃)

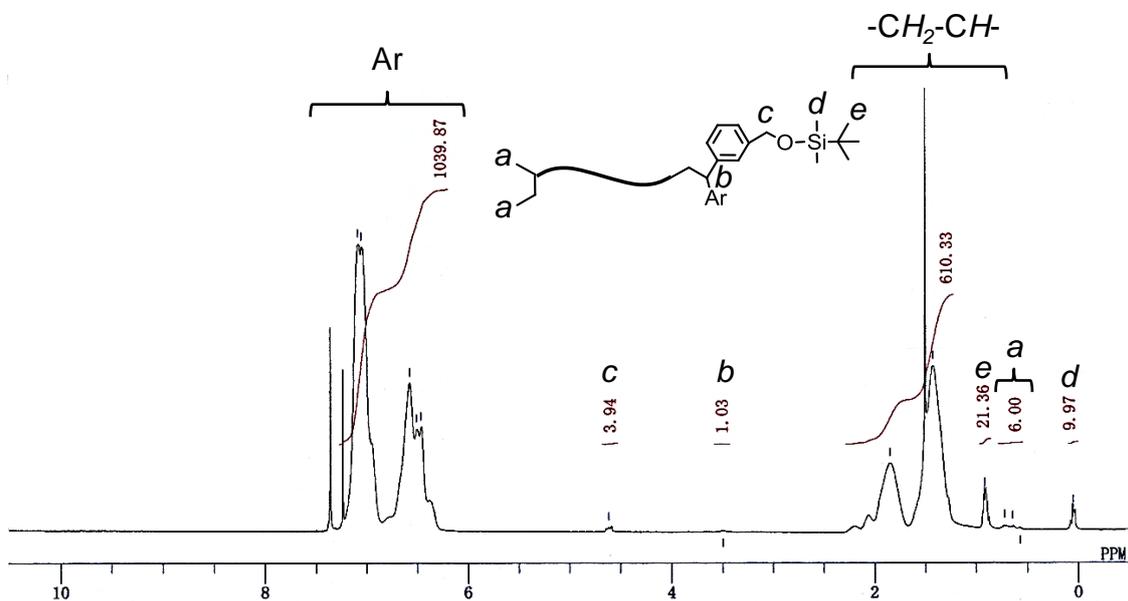
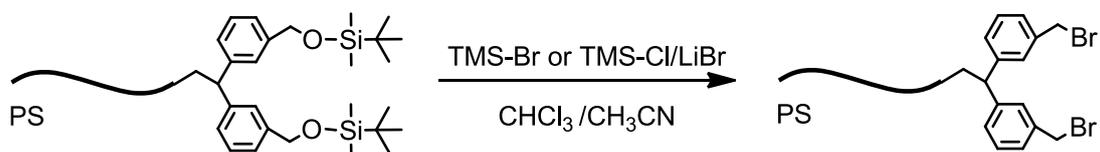


Figure 2-23. ¹H-NMR spectrum of **PS-BnSi₂**.

PS-BnBr₂ (TMS-Br) [TY_1127]



N₂ 雰囲気下、**PS-BnSi₂** 1.5 g (0.066 mmol) を CHCl₃ 40 mL に溶解させた。TMS-Br 0.51 g (3.3 mmol, -OSiR₃/25eq.) の CH₃CN 溶液 (20 mL) をゆっくり滴下し、室温で終夜攪拌した。精製水を加え反応を停止し、有機層を分取、水層を CHCl₃ によって抽出した。有機層を合わせ無水 MgSO₄ によって乾燥、MgSO₄ をろ別し、ろ液を減圧留去した。THF に溶解させ (15 mL) 300 mL の MeOH への再沈殿操作によって精製し、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末 1.37 g (92%) で得た。

PS-BnBr₂ (TMS-Cl) [TY_1256]

N₂ 雰囲気下、200 mL ニロナス型フラスコによく乾燥した **PS-Si₂** 1.30 g (0.0628 mmol)、LiBr 0.545 g (6.28 mmol (50eq. / -OSiMe₂^tBu) を加えた。CHCl₃ 25 mL, CH₃CN 20 mL を加え溶液にしたのち、ゆっくりと TMS-Cl 0.682 g (50eq. / -OSiMe₂^tBu) 加え 40°C で 28 h 攪拌した。反応溶液に精製水を加え反応を停止し、素早く有機層を分取、得られた有機層を MgSO₄ によって素早く乾燥、MgSO₄ をろ別し、ろ液を減圧留去した。残渣のポリマーを THF 溶液 (10 mL) とし、Hex:EtOH (10:1) 200 mL への再沈殿操作を 3 回行い、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末を 0.936 g (72%) で得た。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.25-6.28 (br, Ar), 4.42-4.28 (br, Ar-CH₂-Br), 3.59-3.39 (br, Ar-CH₂-Ar), 2.32-1.19 (br, CH₂-CH), 0.77-0.53 (br, s-Bu)

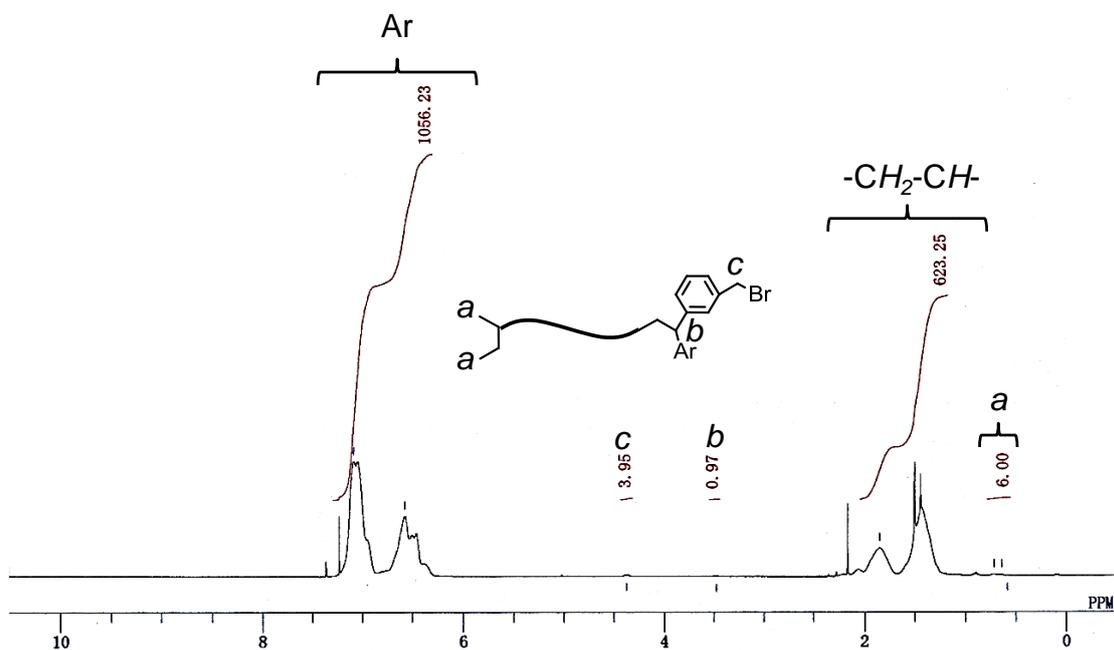
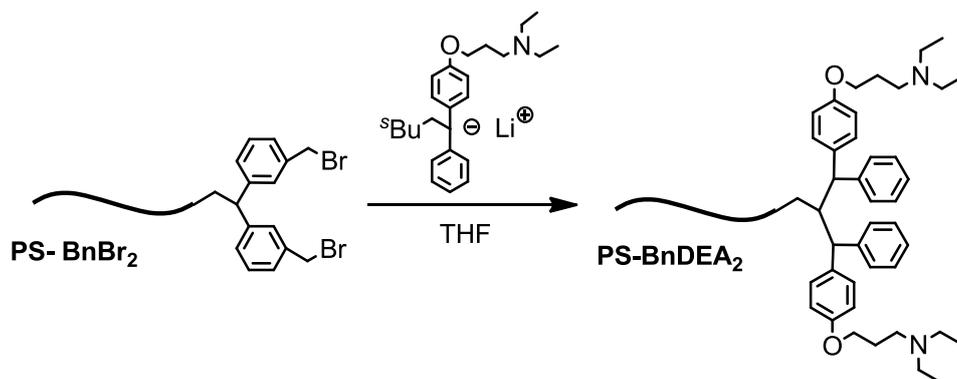


Figure 2-24. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS-BnBr_2 .

PS-BnDEA_2



PS-BnBr_2 は 100 mL 溶媒管で 30 h 凍結乾燥を行った。 DPE-DEA_2 は 10 h 凍結乾燥を行った。

[TY_1129]

高真空下、真空バルブ付き二口丸玉フラスコに $s\text{-BuLi}$ / heptane 3.0 mL (0.24 mmol, 1.8 eq. / $-\text{BnBr}$) を加え、heptane を減圧留去した。反応溶液をドライアイ

スアセトンバスによって-78°Cに冷却し、**DPE-DEA** 0.080 g (0.26 mmol, 2.0 *eq.* / -BnBr) の THF 溶液 (10 mL) を加え 15 min 攪拌した。THF 溶液 (15 mL) とした **PS-BnBr₂** をゆっくりと加え 30 min 攪拌した後、過剰のジフェニルアルキルリチウムを少量の MeOH によってクエンチした。反応溶液を 350 mL の冷 MeOH へ注ぎポリマーを沈殿させ、得られたポリマー-THF 溶液 (10 mL) を冷 MeOH 200 mL への再沈殿操作を行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末を 0.82 g (77%) で得た。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.25-6.28 (br, Ar), 4.07-3.87 (br, ArO-CH₂), 3.59-3.39 (br, Ar-CH-Ar, CH₂-CH-Ar₂), 2.74-2.49 (br, -CH₂N(CH₂CH₃)₂) 2.32-1.19 (br, CH₂-CH), 0.77-0.53 (br, *s*-Bu)

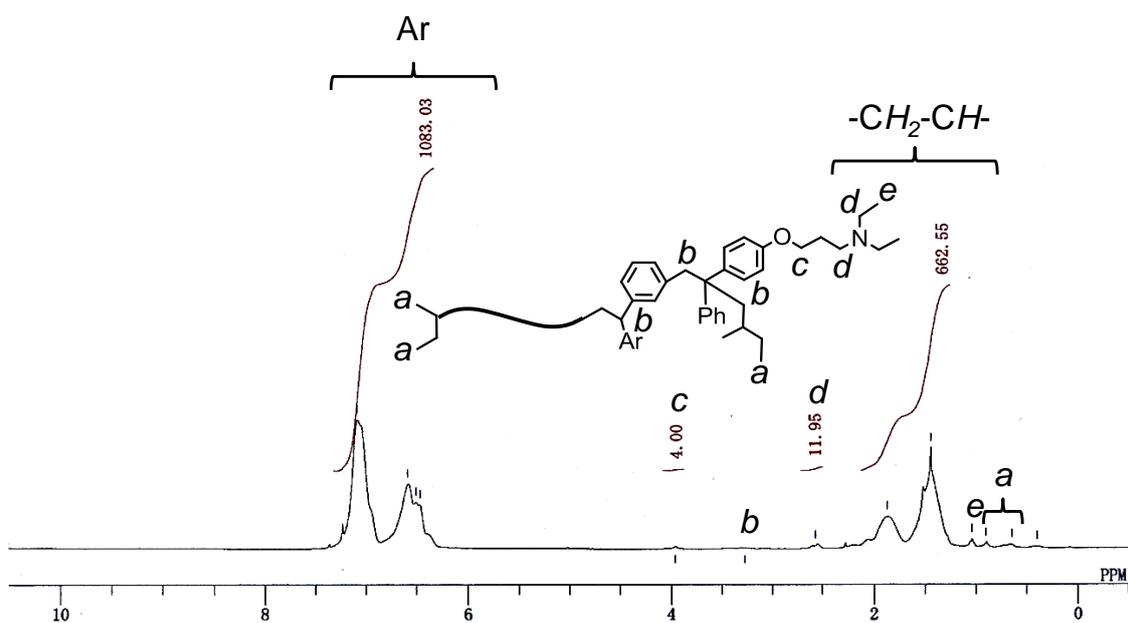
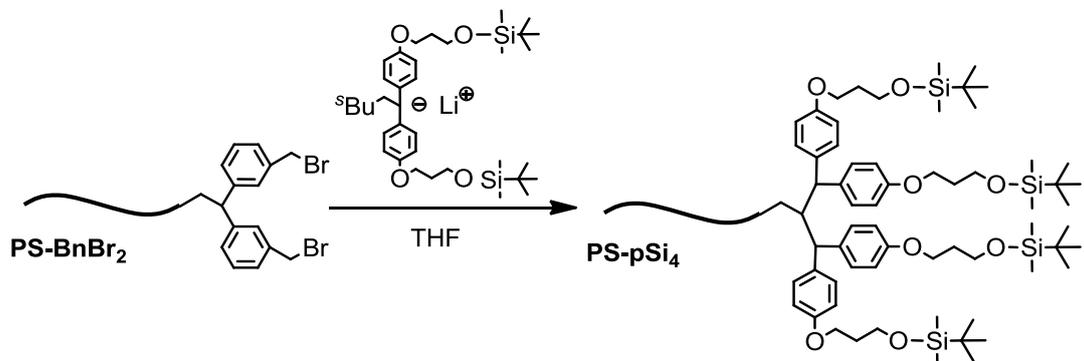


Figure 2-25. ¹H-NMR spectrum of **PS-BnDEA₂**.

PS-pSi₄



PS-BnBr₂は500 mL フラスコで10 h 凍結乾燥させた後、100 mL 溶媒管で凍結乾燥を行った。DPE-pSi₂は10 h 凍結乾燥を行った。

[TY_1265]

高真空下、真空バルブ付き二口丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane 4.25 mL (0.40 mmol, 1.9 *eq.* / -BnBr) を加え、heptane を減圧留去した。反応溶液をドライアイスアセトンバスによって-78°Cに冷却し、DPE-pSi₂ 0.25 g (0.44 mmol, 2.0 *eq.* / -BnBr) の THF 溶液 (10 mL) を加え 15 min 攪拌した。THF 溶液 (20 mL) とした PS-BnBr₂ をゆっくりと加え 30 min 攪拌した後、過剰のジフェニルアルキルリチウムを少量の MeOH によってクエンチした。反応溶液を減圧留去し、残渣のポリマーを THF に溶解させ (20 mL) 350 mL の MeOH への再沈殿操作を 3 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末を 2.02 g (88%) で得た。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.25-6.28 (br, Ar), 4.09-3.94 (br, ArO-CH₂), 3.59-3.39 (br, Ar-CH-Ar, CH₂-CH-Ar₂), 2.32-1.19 (br, CH₂-CH), 0.86-0.96 (br, SiC-CH₃), 0.77-0.53 (br, *s*-Bu) 0.10-0.02 (br, Si-CH₃),

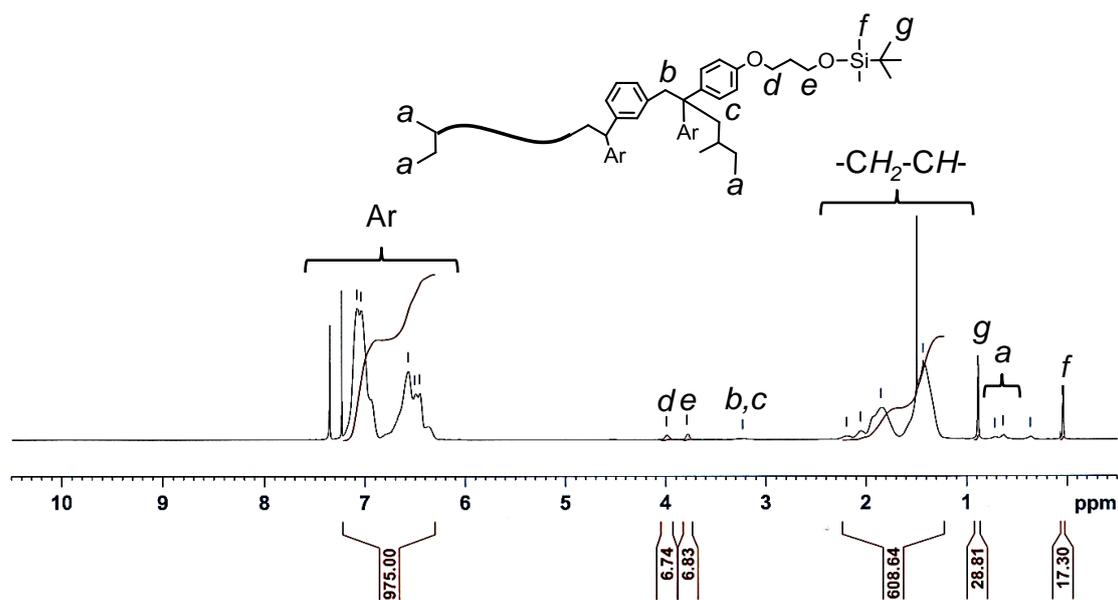
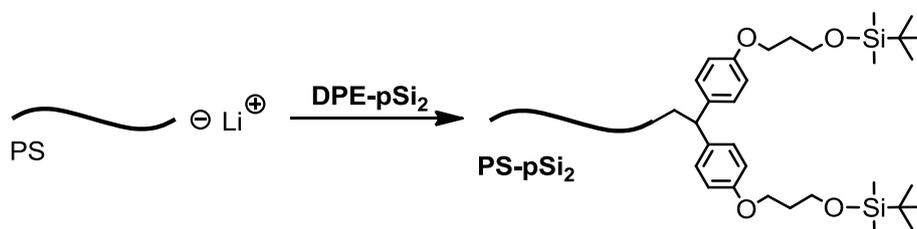


Figure 2-26. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS-pDEA₄.

PS-pSi₂



DPE-pSi₂ は 20 時間以上の凍結乾燥の後、Bu₂Mg (< 10 mol%) による精製を行い、THF によって希釈した (THF > *t*-BuBz + St (volume))。St / *t*-BuBz は高真空下 CaH₂ 上から trap-to-trap 法によって希釈した。

[TY_1222]

高真空下、100 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane 1.43 mL (0.126 mmol) を加え heptane を減圧留去した。氷浴中、St 2.45 g (23.6 mmol) の *t*-BuBz 溶液 (13 mL) を加え呈色が安定した後、水浴中で 30 min 攪拌した。反応溶液はポリスチリスリチウム由来の燈色に呈色した。発熱がないことを確認し

ながら、室温で 60 min 攪拌し反応を完結させた。反応溶液をドライアイスアセトンバスによって-30°Cに冷却し、**DPE-pSi₂** 0.31 g (0.646 mmol ,5.1 eq.) の THF 溶液 (15 mL) を加えた。反応溶液はジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色した。-40°Cまで冷却し 10 h 反応を行った後、少量の MeOH を用いて反応を停止した。反応溶液を 300 mL の MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (20 mL) 300 mL の MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末 **PS-pSi₂** を 2.40 g (98 %) で得た。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 7.28-6.31 (br, Ar-H), 4.09-3.93 (br, ArO-CH₂), 3.84-3.73 (br, SiO-CH₂), 3.46-3.34 (br, Ar-CH-Ar), 2.31-1.25 (br, CH-CH₂), 0.96-0.86 (br, SiC-CH₃), 0.78-0.55 (br, *s*-Bu), 0.10-0.02 (br, Si-CH₃)

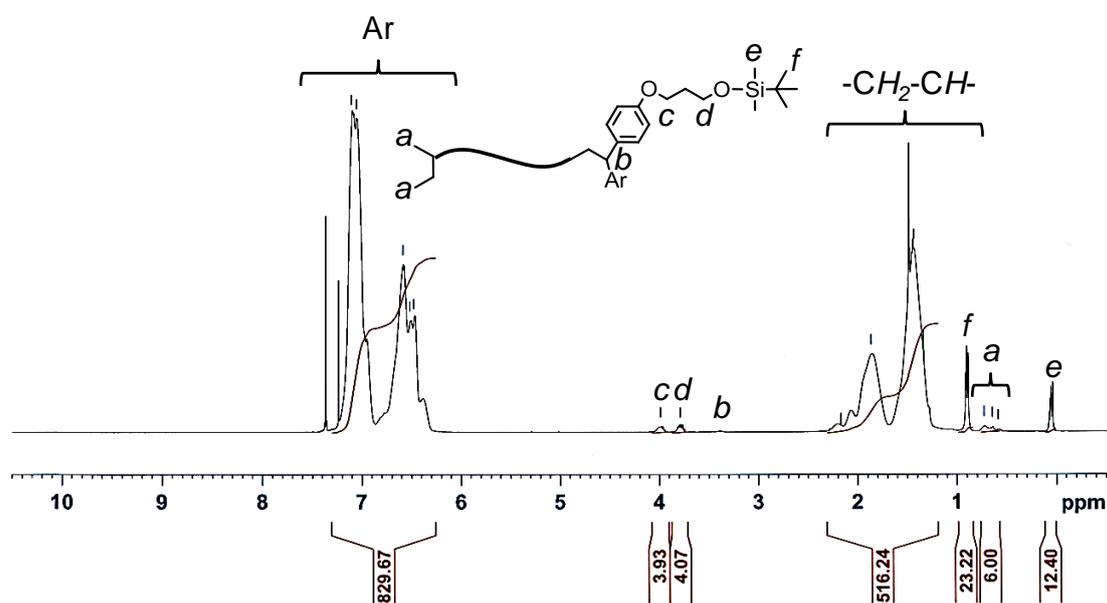
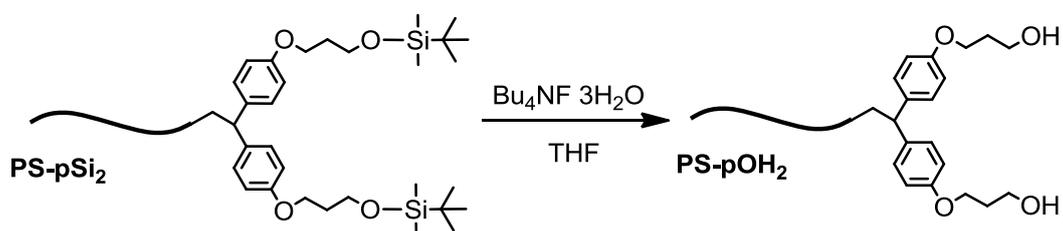


Figure 2-27. ¹H-NMR spectrum of **PS-pSi₂**.

PS-pOH₂ [TY_1223]



100 mL 広口ナス型フラスコに、よく乾燥した **PS-pSi₂** 2.20 g (0.123 mmol), $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.39 g (1.23 mmol, 5.0 *eq.* / -OSiR₃), THF 20 mL を加え室温で 3 h 攪拌した。反応溶液を 400 mL の MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (20 mL) 300 mL の MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末 **PS-pOH₂** を 2.08 g (94 %) で得た。シリル保護由来のシグナルは完全に消失し、定量的な反応の進行を確認した。

¹H-NMR (CDCl₃) : $\delta = 7.29\text{-}6.32$ (br, Ar-H), 4.17-3.99 (br, ArO-CH₂), 3.93-3.77 (br, HO-CH₂), 3.52-3.35 (br, Ar-CH-Ar), 2.35-1.17 (br, CH-CH₂), 0.81-0.58 (br, *s*-Bu)

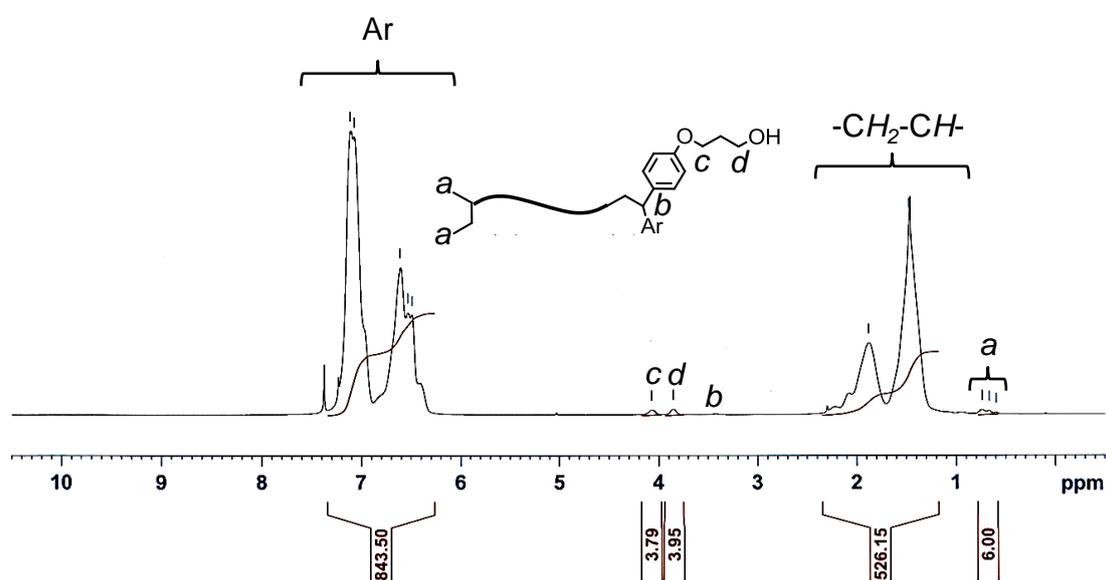
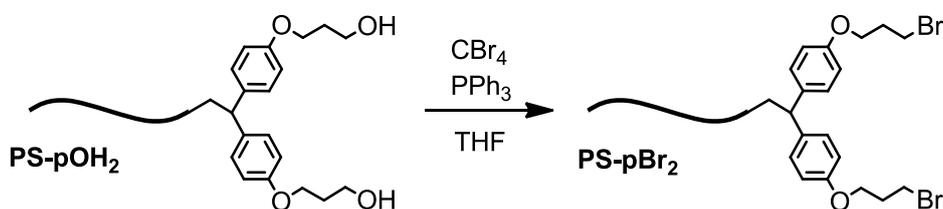


Figure 2-28. ¹H-NMR spectrum of **PS-pOH₂**.

PS-pBr₂ [TY_1224]



N₂ 雰囲気下 100 mL ニロナス型フラスコに、よく乾燥した **PS-pOH₂** 1.78 g (0.099 mmol), CBr₄ 1.31 g (3.96 mmol, 20 *eq.* /-OH)、PPh₃ 1.29 g (4.95 mmol, 25 *eq.* /-OH), THF 20 mL を加え室温で 12 h 攪拌した。THF 滴下後 3 min 攪拌すると白色の沈殿を生じ、5 min 程度で系内は黄色に、続いて 15 min 攪拌すると系内は緑色へと変化した。反応溶液を 300 mL の冷 MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (15 mL) 300 mL の冷 MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。白色粉末 **PS-pBr₂** を 1.10 g (62%) で得た。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.31-6.31 (br, Ar-H), 4.13-3.97 (br, ArO-CH₂), 3.69-3.53 (br, Br-CH₂), 3.50-3.39 (br, Ar-CH-Ar), 2.40-1.18 (br, CH-CH₂), 0.83-0.57 (br, *s*-Bu)

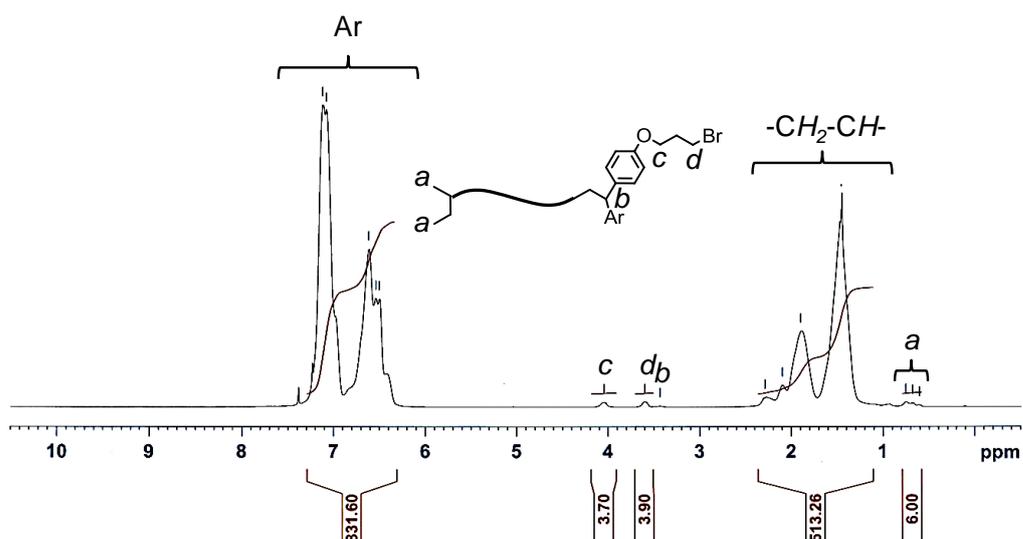
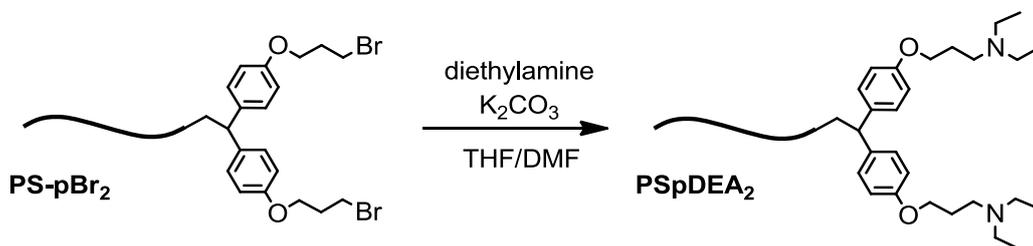


Figure 2-29. ¹H-NMR spectrum of PS-pBr₂.

PS-pDEA₂ [TY_1226]



N₂雰囲気下 100 mL 二口ナス型フラスコに、よく乾燥した **PS-pBr₂** 0.90 g (0.050 mmol), Et₂NH 0.37 g (5.0 mmol, 50 eq. / -Br)、K₂CO₃ 0.69 g (5.0 mmol, 50 eq. / -Br)、THF 10 mL, DMF 2.5 mL (4:1(volume)) を加え、30 h 加熱還流撹拌を行った。反応溶液を放冷し、精製水を加え反応を停止した。有機層を分取し、水層を CHCl₃ によって 3 回抽出、有機層を合わせ精製水で洗浄した後、無水 MgSO₄ によって乾燥させた。MgSO₄ をろ別し、ろ液を減圧留去、得られたポリマーを THF 溶液 (10 mL) とし、300 mL の冷 MeOH への再沈殿操作によって精製した後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥によって乾燥した。白色粉末 **PS-DEA₂** を 0.75 g (84%) で得た。アミノ基由来のシグナルの出現ならびに臭素隣接メチレン基由来のシグナルの定量的なシフトで反応の完結を確認した。

¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 7.29-6.27 (br, Ar-H), 4.02-3.87 (br, ArO-CH₂), 3.46-3.34 (br, Ar-CH-Ar), 2.70-2.50 (br, CH₂NCH₂CH₃), 2.31-1.22 (br, CH-CH₂), 1.10-1.00 (br, NCH₂CH₃), 0.79-0.54 (br, s-Bu)

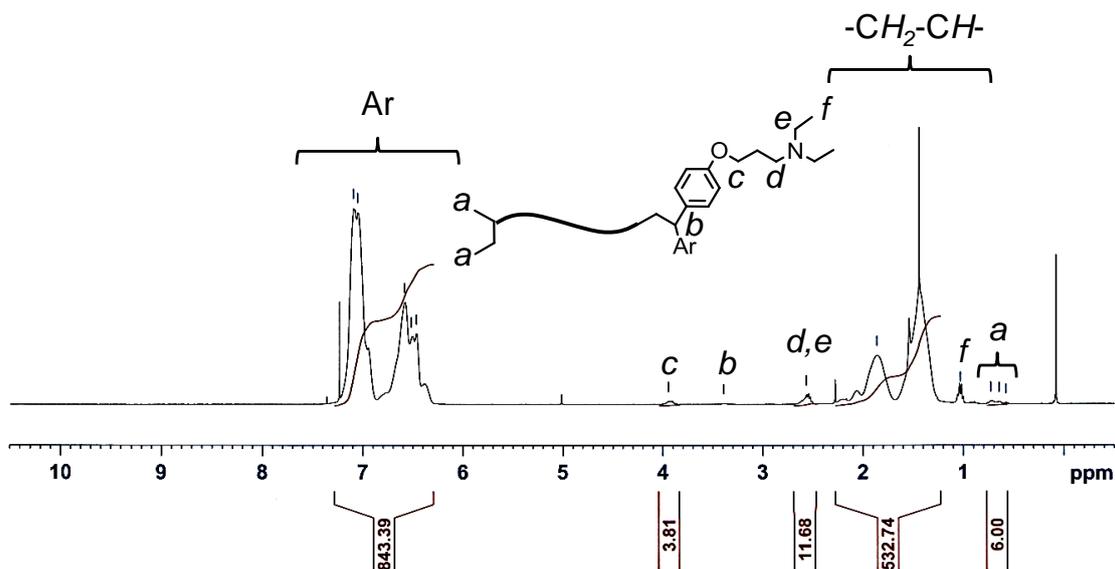
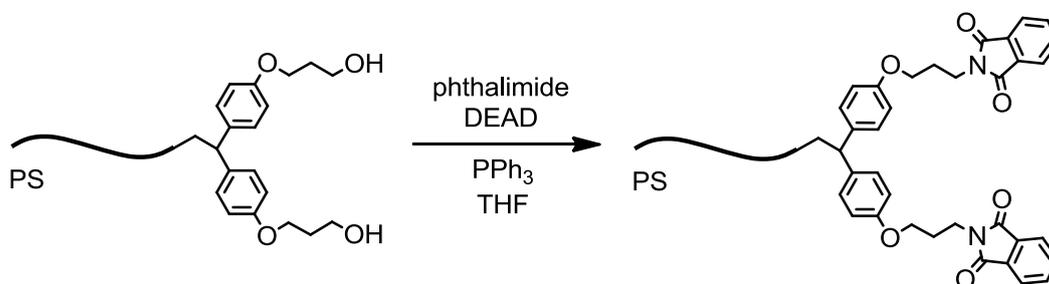


Figure 2-30. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PS-pDEA₂**.

PS-pPhth₂ [TY_1236]



N_2 雰囲気下 100 mL 二口ナス型フラスコに、よく乾燥した **PS-pOH₂** 1.95 g (0.10 mmol), PPh_3 1.06 g (4.0 mmol, 20 *eq.*/-OH), phthalimide 0.59 g (4.0 mmol, 20 *eq.*/-OH) を加え THF 25 mL に溶解させた。反応溶液を氷浴で冷却しながら、DEAD 1.84 mL (4.0 mmol, 20 *eq.*/-OH) を 5 min かけて滴下し、そのまま 30 min 攪拌した後、室温で 24 h 攪拌した。反応溶液を 400 mL の MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (15 mL) 300 mL の MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。淡黄色粉末 **PS-pPhth₂** を 1.86

g (95%)で得た。ヒドロキシ基隣接メチレン基由来のシグナルのシフト、並びにフタルイミド基由来のシグナルの出現によって定量的な反応の進行を確認した。
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 7.87\text{-}7.79$ (br, Ar(phth)-H), $7.71\text{-}7.65$ (br, Ar(phth)-H), $7.23\text{-}6.31$ (br, Ar-H), $4.09\text{-}3.80$ (br, ArO-CH₂, N-CH₂), $3.43\text{-}3.31$ (br, Ar-CH-Ar), $2.32\text{-}1.25$ (br, CH-CH₂), $0.79\text{-}0.56$ (br, *s*-Bu)

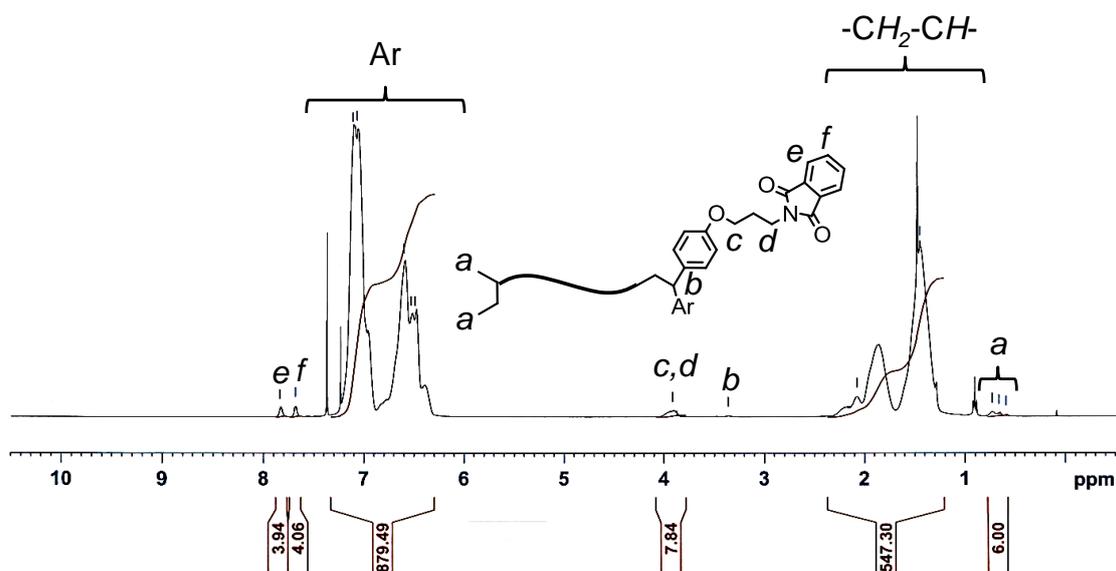
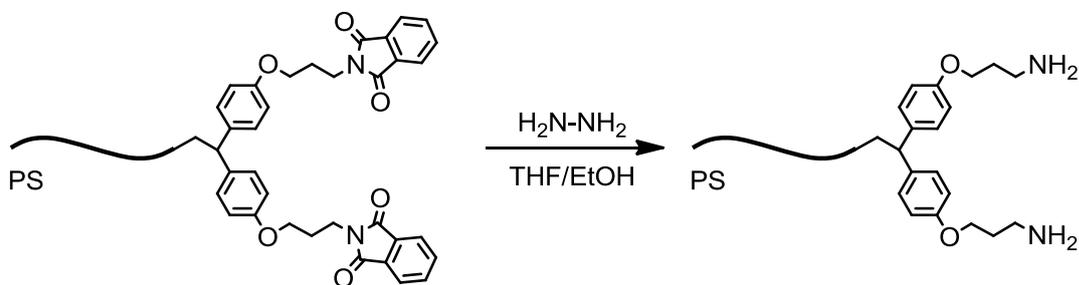


Figure 2-31. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS-pPhth₂.

PS-(pNH₂)₂ [TY_1239]



N_2 雰囲気下 100 mL ニロナス型フラスコに、よく乾燥した PS-pPhth₂ 1.65 g (0.087 mmol) を THF 30 mL に溶解させた。hydrazine monohydrate 0.43 g (8.68

mmol, 25 eq./-Phth) の EtOH (10 mL) 溶液を滴下し、55°C (還流以下) で 30 h 攪拌した。反応溶液を放冷後、精製水を加え有機層を洗浄し、CHCl₃ を用いて 3 回抽出を行った。有機層を合わせ無水 MgSO₄ によって乾燥した後、MgSO₄ をろ別、ろ液を減圧留去した。残渣を THF 溶液 (10 mL) とし 300 mL の冷 MeOH に注ぎ、沈殿によって得られたポリマーを THF に溶解させ (10 mL) 300 mL の冷 MeOH への再沈殿操作を 2 回行った後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。淡黄色粉末 PS-(pNH₂)₂ を 0.86 g (54%) で得た。フタルイミド由来のシグナルは完全に消失し、さらに窒素隣接メチレン基由来のシグナルのシフトが観察されたことから定量的な反応の進行を確認した。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃/DMSO-*d*₆ : 6/4 volume) : δ = 7.29-6.32 (br, Ar-*H*), 4.14-3.90 (br, ArO-*CH*₂), 2.94-2.80 (br, N-*CH*₂), 2.42-1.26 (br, *CH-CH*₂), 0.81-0.59 (br, *s*-Bu)

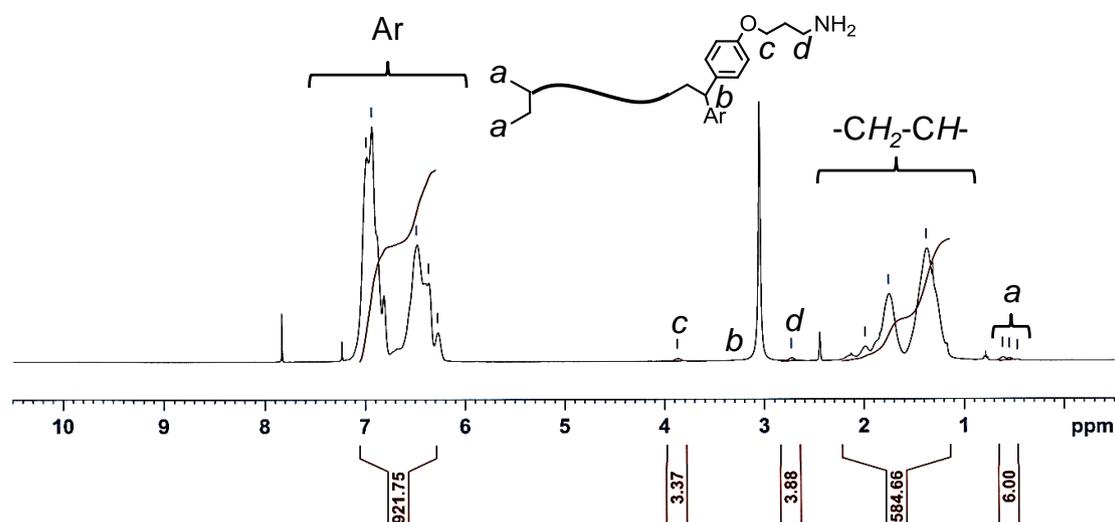
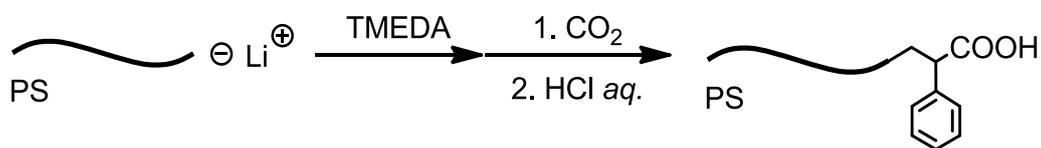


Figure 2-32. ¹H-NMR spectrum of PS-(pNH₂)₂.

PS-COOH [TY_1301]



高真空下、100 mL 真空バルブ付き丸玉フラスコに *s*-BuLi / heptane 2.12 mL (0.182 mmol) を加え heptane を減圧留去した。氷浴中、St 1.82 g (17.5 mmol) の *t*-BuBz 溶液 (8.0 mL) を加え呈色が安定した後、水浴中で 30 min 攪拌した。反応溶液はポリスチリスリチウム由来の燈色に呈色した。発熱がないことを確認しながら、室温で 30 min 攪拌し反応を完結させた。ポリスチリルリチウムに対して 10 等量の TMEDA を加えカルバニオンの活性化を行い、CO₂ で置換した別のナスフラスコに反応溶液を素早くそそぎ反応を停止した。鎖末端のエノラートを少量の 2N HCl で中和を行った後、再沈殿操作によって精製した (M_n calcd. = 10.0k, M_n obs. = 9.7k, M_w/M_n = 1.02, functionality = 83%)。

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃) : δ = 7.28-6.31 (br, Ar), 3.32-3.16 (br, CH-COOH),

1.25-2.31 (br, CH-CH₂), 0.55-0.78 (br, *s*-Bu)

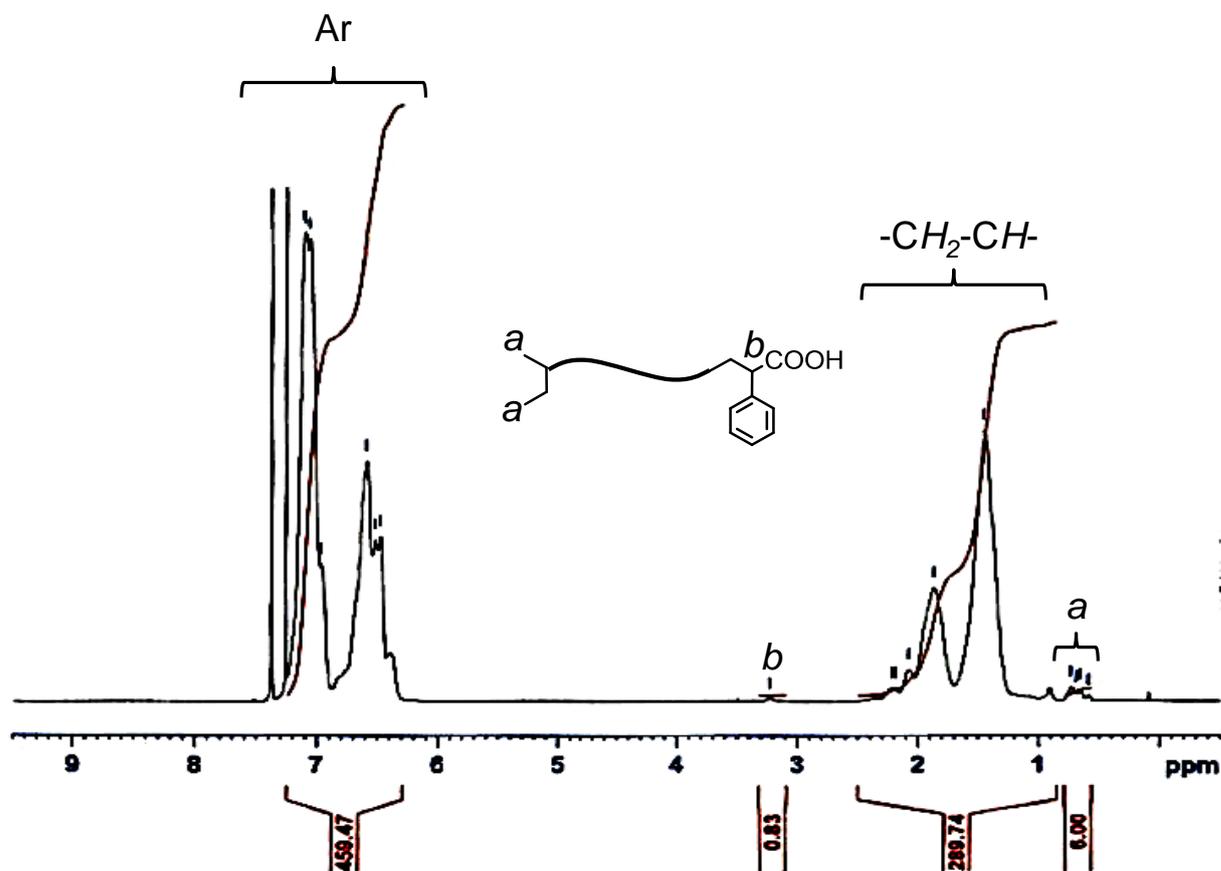


Figure 2-33. ¹H-NMR spectrum of PS-COOH.

PS-R_F [TY_1012]

N₂ 雰囲気下、50 mL 細口ナス型フラスコに **PS-DEA** 0.50 g (0.094 mmol), C₈F₁₇COOH 0.056 g (0.11 mmol, 1.2eq. /-DEA), THF 10 mL を加え、室温で 3 h 攪拌した。反応溶液を減圧留去して得られた残渣をシクロヘキサン溶液とした後、冷 Hex /EtOH = 20 /1 (150 mL) に注ぎポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをベンゼン溶液からの凍結乾燥によって乾燥させた。白色粉末を 0.44 g (88%) で得た。

*置換数や分子量に関係なく、ジエチルアミノ基に対して 1.2 当量を加えることで反応を行った。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 7.31\text{-}6.34$ (br, Ar-*H*), 4.02-3.88 (br, ArO- CH_2 -), 3.52-3.38 (br, Ar-*CH*-Ar), 3.29-3.11 (br, $-\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 2.36-1.16 (br, CH_2 -*CH*-), 0.82-0.57 (br, *s*-Bu)

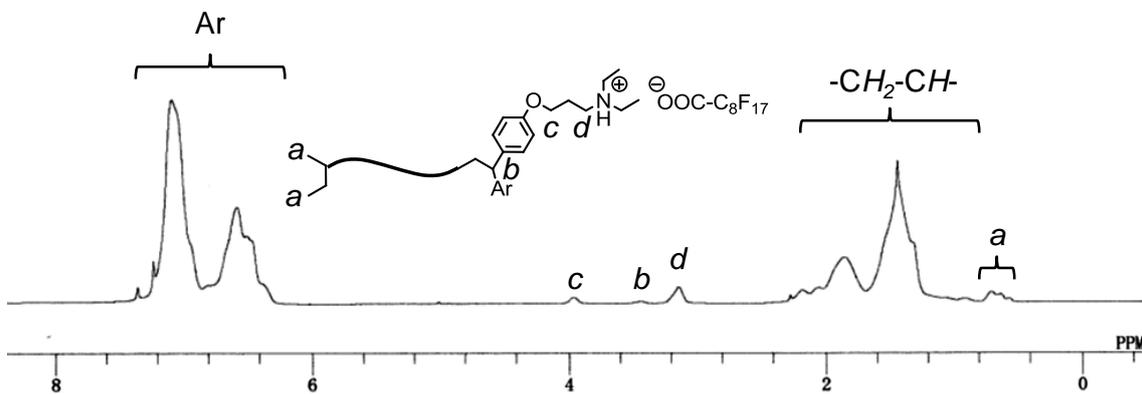


Figure 2-34. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **PS- R_F** .

PS-(pNH_3R_F) $_2$ [TY_1240]

N_2 雰囲気下、100 mL 細口ナス型フラスコに **PS-(pNH_2) $_2$** 0.64 g (0.034 mmol), $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ 0.036 g (0.081 mmol, 1.2 $eq.$ /- NH_2), THF 10 mL を加え、室温で 3 h 攪拌した。反応溶液を冷 Hex /EtOH = 50 /1 (150 mL) に注ぎポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをベンゼン溶液からの凍結乾燥によって乾燥させた。白色粉末を 0.63 g (97%) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}d_6 = 6/4$ volume) : $\delta = 7.33\text{-}6.30$ (br, Ar-*H*), 4.10-3.92 (br, ArO- CH_2 -), 3.10-2.95 (br, CH_2 - NH_3), 2.42-1.18 (br, $-\text{CH}_2$ -*CH*-), 0.81-0.56 (br, *s*-Bu)

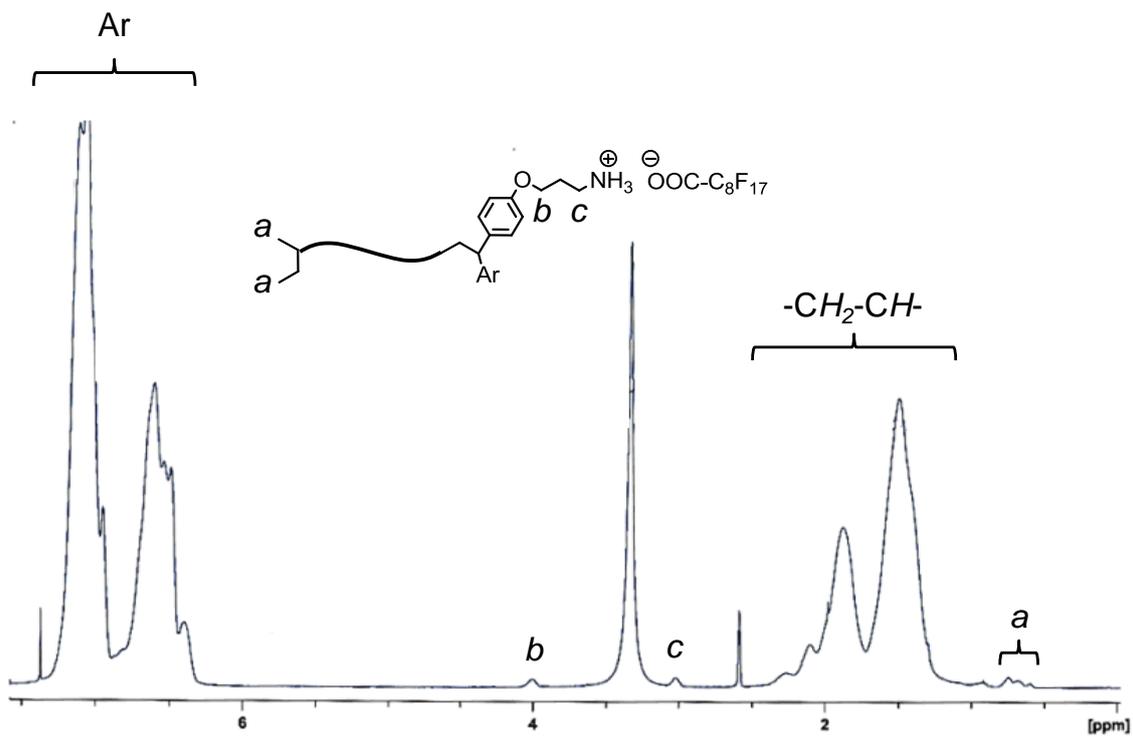


Figure 2-35. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PS}-(\text{pNH}_3\text{R}_\text{F})_2$.

Table 2-1. Living anionic polymerization of end-functionalized polymers

code. (TY_	DPE deriv.		s-BuLi (mmol)	styrene (g / mmol)	t-BuBz (mL)	THF (mL)	M/l	$M_n \times 10^{-3}$			M_w/M_n^a	functionality ^b (%)
	(type)	(mmol)						calc.	obs. ^a	obs. ^b		
1011	DPE-DEA	0.48	0.4	19.3	9.0	10.0	48	5.1	1.9	5.3	1.43	98
1010	DPE	0.5	0.3	15.0	7.0	8.0	50	5.3	4.7	4.8	1.07	quant.
1117	DPE-DEA	0.270	0.110	21.5	11.0	12.0	188	20.0	11.3	19.3	1.32	quant.
1101	DPE-DEA₂	0.570	0.470	12.0	7.0	8.0	50	5.4	- ^c	-	- ^c	-
1125	DPE-BnSi₂	0.244	0.122	23.4	12.0	14.0	192	20.4	22.6	21.6	1.03	98
1210	DPE-PhSi₂	0.230	0.115	21.6	11.0	13.0	188	20.0	17.4	18.9	1.03	quant.
1222	DPE-pSi₂	0.646	0.126	23.6	13.0	15.0	187	20.1	17.9	17.3	1.02	quant.
1230	DPE-pSi₂	0.575	0.127	23.8	12.0	15.0	186	20.0	19.4	18.8	1.02	98
1256	DPE-BnSi₂	0.320	0.197	37.1	15.0	17.0	188	20.1	20.7	20.6	1.02	95
1301	(TMEDA)	1.82	0.182	17.5	8.0	-	96	10.0	9.7	9.6	1.02	83

^a Number-averaged molecular weight and the polydispersity index of end-functionalized polymers determined by GPC using PS standards in THF.

^b Number-averaged molecular weight and end-functionality of polymers determined by ¹H-NMR spectroscopy in CDCl₃ at r.t.

^c Obtained GPC profile of end-functionalized polymer was bimodal. ^d Polymers were obtained in quantitative yields.

2-6. 製膜および表面処理

本節では、ポリマーフィルムの調製について述べる。

スピニング

スナップバイアルにポリマーの THF 溶液を調製し、30 min 以上溶液を攪拌した。濃度は、特に記載がない限りは 6 wt% とした。ガラス基板を十分に覆う程度のポリマー溶液を加えた後、2500 rpm, 20 second 減速時間を 10 s 設け製膜した。得られたポリマーフィルムは、一晩以上の風乾した後、真空オーブンをを用いて 5 h 以上真空乾燥することによって残留溶媒を取り除いた。

溶媒キャスト

スナップバイアルにポリマーの THF 溶液を調製し、30 min 以上溶液を攪拌した。濃度は、特に記載がない限りは 3 wt% とした。テフロンシャーレに PMMA 基盤を敷き詰めて、調製した溶液を注ぎ溶媒を揮発させた後、フィルムを回収した。得られたポリマーフィルムは、一晩以上の風乾した後、真空オーブンをを用いて 5 h 以上真空乾燥することによって残留溶媒を取り除いた。

表面処理

シャーレ上にポリマーフィルムを乗せ、精製メタノールに室温で 3 h 浸漬することで行った。得られたポリマーフィルムは、一晩以上の風乾した後、真空オーブンをを用いて 5 h 以上真空乾燥することによって残留溶媒を取り除いた。

熱アニール処理

真空オーブンをを用いて Ar 雰囲気下で行い、十分冷却した後フィルムを取り出し保存した。アニール温度はガラス転移温度 T_g を考慮して設定した。

溶媒アニール処理

ガラスシャーレに 5 mm 厚のテフロンシートを 2 枚重ねて敷き、テフロンシート外に溶媒 (trifluorotoluene, TFT) を加えた (10 mL 程度)。テフロンシート上にポリマーフィルムを並べ、ガラスシャーレにふたをし、室温で 24 h 溶媒を暴露させた。ポリマーフィルムを取り出し、一晚以上の風乾した後、真空オーブンをを用いて 5 h 以上真空乾燥することによって残留溶媒を取り除いた。

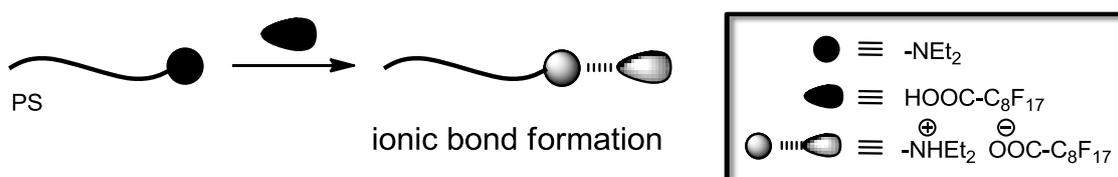
第3章

鎖末端にイオン結合性パーフルオロアルキル基を 有するポリスチレンの合成

3-1. はじめに

本研究では、リビングアニオン重合法を用いて鎖末端官能基化ポリマーの合成を行った。リビングアニオン重合法は、適応できるモノマーの種類が多く、広範囲の分子量領域で設計通りの分子量を有するポリマーを得ることが可能である。さらに、生長末端は非常に反応性の高いカルバアニオンであるにもかかわらず、停止反応や連鎖移動反応を伴わずに安定に存在できるため、調製したリビングポリマーと求電子試薬との定量的な反応でテレケリックポリマーの合成が可能である。実際に、リビングアニオン重合法を用いたさまざまな鎖末端官能基化ポリマーの合成が報告されている。その中でも、1,1-diphenylethylene (DPE) 誘導体を用いると、導入個数や、導入位置など分子設計の範囲が非常に広がる¹⁻⁴。それは、DPE 誘導体はアニオン種と容易に反応しアルキルジフェニルアニオンを生成するが、単独重合性を持たないためにリビングポリマーと 1:1 反応を起こすことに由来する。この手法を基にして、本研究では種々の DPE 誘導体を用いてポリスチレン鎖末端のアミノ化を行った。まずは、ポリスチリルリチウムに対してジエチルアミノプロポキシ基を有する DPE 誘導体との反応によって、鎖末端に 1 つのジエチルアミノ基の導入を行った。さらに、種々の DPE 誘導体を用いて 2,4 個のジエチルアミノ基の導入を検討した。

続いて、得られたポリスチレン鎖末端に導入されたジエチルアミノ基とパーフルオロアルキル基 (R_F) を有するカルボン酸 ($C_8F_{17}COOH$) との反応でイオン結合を形成し、ポリスチレン鎖末端へのパーフルオロアルキル基の導入を検討した。



scheme 3-1. Synthesis of end-functionalized polystyrene via ionic bond formation.

イオン結合や、水素結合、配位結合など非共有結合性の結合を用いてポリマー側鎖などに官能基を導入した報告は多数存在するが、ポリマー鎖末端への導入は我々の知る限り存在しない。そこで、本章では鎖末端への定量的なイオン結合の形成によって R_F 基の導入を検討する。

3-2. 鎖末端にアミノ基を有するポリスチレンの合成

本研究では、リビングアニオン重合法を用いてポリスチレン鎖末端にアミノ基の導入を行った。調製したポリスチリルリチウムに対し、求電子試薬である DPE 誘導体と反応させることで定量的な官能基化を目指した。本研究で用いた DPE 誘導体を下記に示す。

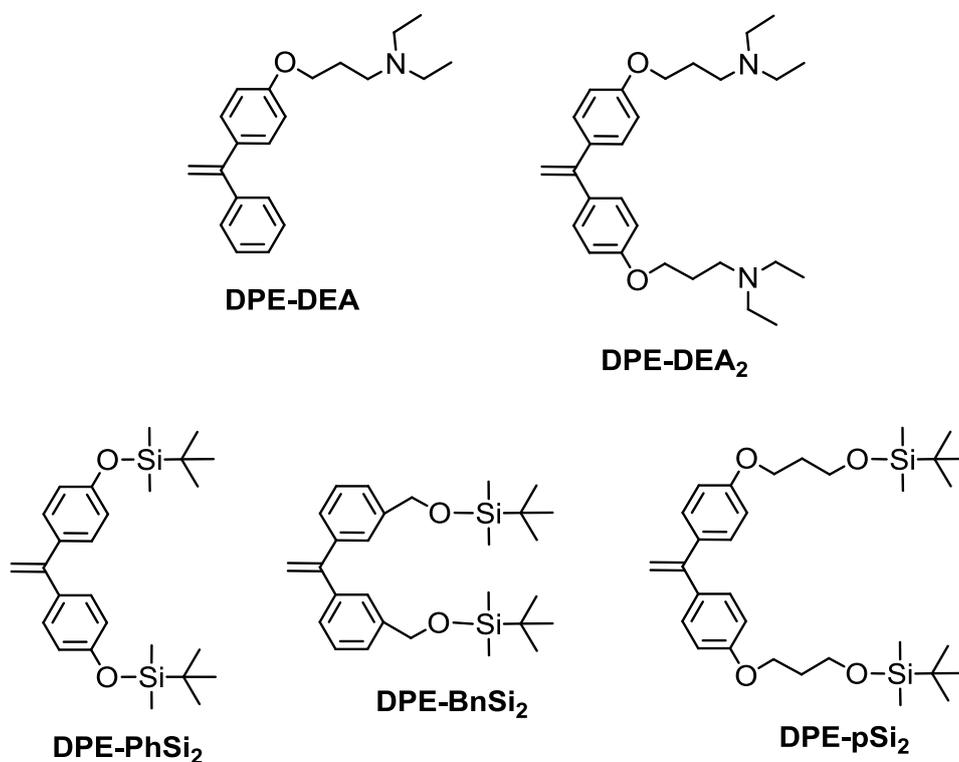


Figure 3-1. 1,1-Diphenylethyrene (DPE) derivatives substituted with diethylamino propyl groups or precursor of diethylamino groups.

ポリスチレンの鎖末端へ剛直なパーフルオロアルキル基を導入する場合、その導入方法には注意が必要である。杉山らはポリスチレンの鎖末端に、2, 4, 8, 16, 32 個のパーフルオロアルキル基を導入し、そのポリマーフィルムの表面構造解析を行っている⁵。その結果、導入個数のみならず、導入様式によって表面構造

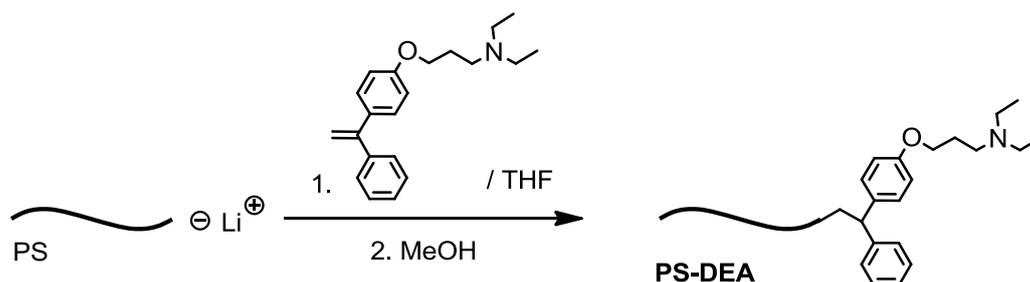
が変化することを見出している。鎖末端 DPE ユニットに対して、柔軟な仲氏プロピル基を介してパーフルオロアルキル基を導入したものと、パーフルオロアルキルエステルが直接導入されたものでは、アルキルスパーサーが導入された前者の方がポリマーフィルム表面でのパーフルオロアルキル基が高い配向性を有する事を示している。そこで本研究では、主鎖ポリスチレンとジエチルアミノ基の間アルキルスパーサーを導入することによってパーフルオロアルキル基に自由度を持たせた。さらに、電子供与性アミノ基が直接導入された DPE ビニル基β炭素の電子密度は高く、ポリスチリルリチウムとの反応が非常に遅くなることを考慮し、アルキルスパーサーを導入することで DPE 誘導体中の共鳴系からアミノ基を切り離し、反応性の低下を防ぐことを考えた。

本研究の目的である鎖末端に安定なイオン結合を形成するためには、塩基性度の高いアミノ基を選択する必要がある。共鳴系に組み込まれたアミノ基 (アニリン) は、窒素電子上の非共有電子対が非局在化することによって塩基性度の低下が生じるため、芳香族アミノ基ではなく脂肪族系アミノ基を選択した。加えて、三級ジエチルアミノ基を選択することで一級アミノ基に比べ塩基性度の向上を行い、カルボン酸との安定なイオン結合の形成を期待している。なお、本研究で用いるリビングアニオン重合条件下において、酸性プロトンを持つ一級アミノ基を導入するためには保護・脱保護のステップが必要となるが、ジエチルアミノ基は酸性プロトンを持たないために保護・脱保護が必要ないことも合成面で有利である。

そこでまず、ジエチルアミノプロピル基を有する DPE 誘導体 (**DPE-DEA**, **DPE-DEA₂**) とポリスチリルリチウムを反応させることでジエチルアミノ基の直接導入を検討した。続いて、鎖末端にアミノ基の前駆体を導入し、鎖末端変換反応によってアミノ基の導入を検討した。

3-2-1. 鎖末端にジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成

リビングアニオン重合法によって調製したポリスチリルリチウムと、ジエチルアミノプロポキシ基を有する DPE 誘導体 (**DPE-DEA**) とを反応させることで、ポリスチレン鎖末端へジエチルアミノ基を導入した (*scheme 3-2*)。



scheme 3-2. End-functionalized polystyrene prepared by living anionic polymerization of styrene followed by the reaction with a DPE derivative bearing with diethyl amino group.

開始剤に *s*-BuLi を用いて、*t*-BuBz 溶媒中でスチレンの重合を行った。高真空下、開始剤である *s*-BuLi に、氷浴で styrene の *t*-BuBz 溶液を素早く加えると、反応系内は数秒かけてゆっくりとポリスチリルリチウム由来の燈赤色を呈した。そのまま水浴で 30 min 攪拌した後、発熱がない事を確認し室温でさらに 60 min 反応させることで重合を完結させた。

hidroカーボン溶媒系において、ポリスチリルリチウムの DPE への求核付加反応は非常に遅いため、反応系に THF を加えることでポリスチリルリチウムの反応性を向上させた。重合が完結した反応溶液を -30°C に冷却し、**DPE-DEA** の THF 溶液をゆっくり滴下した。滴下温度は、*t*-BuBz の融点を考慮している (m.p. -58°C)。また、THF の体積は、 $\text{THF} \geq t\text{-BuBz} + \text{heptane (volume)}$ となるようにしている。**DPE-DEA** を滴下すると反応系は 1,1-ジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に呈色したことを確認し、すぐに反応溶液を -78°C まで冷却した。30

min 反応させた後、少量のメタノールを加えて反応を停止すると系の赤色は消失した。反応溶液を、大量の冷メタノールへの沈殿操作によってポリマーを得た。ポリマーの精製は、THF 溶液にしたポリマーを、大量の冷メタノールへの再沈殿操作と、続くベンゼン溶液からの凍結乾燥によって行った。

得られたポリマー (TY_1011) の GPC 測定と、 $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果を **Figure 3-2, 3-3** に示す。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果より、開始剤であるブチル基中のメチル基($-\text{CH}_3$)に由来するシグナルと、側鎖のフェニル基に由来するシグナルの積分強度比より求めた絶対分子量 ($M_{n \text{ obs.}} = 5.3\text{k}$) は、設計の分子量 ($M_{n \text{ calcd.}} = 5.0\text{k}$) とほぼ一致していた。同様に、開始剤由来のシグナルと、**DPE-DEA** 中の窒素原子に隣接するメチレン基に由来するシグナル ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) との積分強度比によって求めた末端導入率は 98% であり、定量的なジエチルアミノ基の導入に成功した。GPC 測定ではメインカーブは単峰性を示したが、大きくテーリングしたために広い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.43$) を示し、さらに GPC より求めた相対分子量は上で求めた絶対分子量は一致しなかった。これは、鎖末端ジエチルアミノ基の強い極性によって、ポリマー鎖が GPC カラムに吸着したためである。実際に、同様の重合方法で鎖末端に置換基を持たない DPE を導入したポリスチレン (TY_1010) は、GPC 測定によって設計通りの分子量 ($M_{n \text{ obs.}} = 4.8\text{k}$, $M_{n \text{ calcd.}} = 5.0\text{k}$) かつ非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.07$) を有した。よって、この GPC 測定における挙動は、鎖末端のジエチルアミノ基に由来することを示した。以上より、鎖末端に 1 つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの精密合成に成功した。

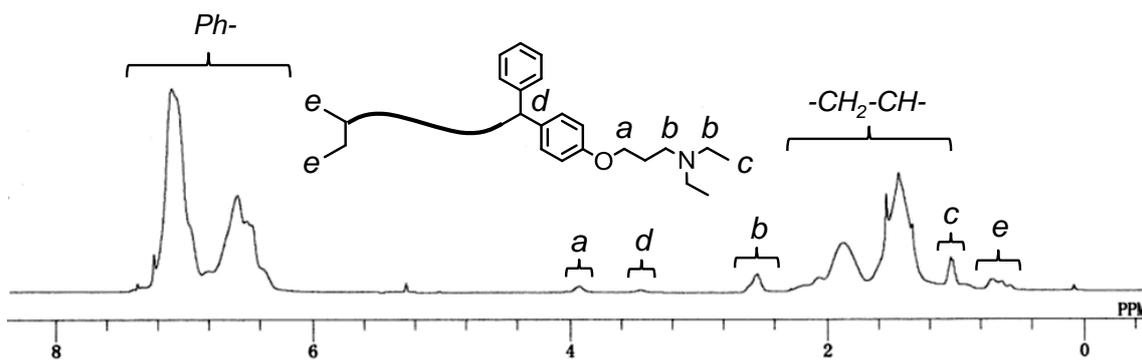


Figure 3-2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of end-functionalized polystyrene with diethylamino group (TY_1011).

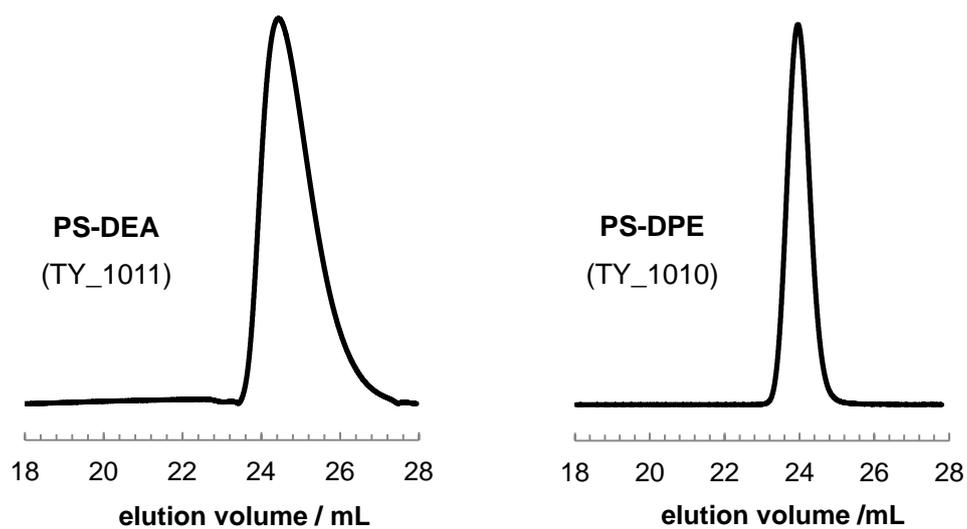


Figure 3-3. GPC curves of end-functionalized polystyrene with diethylamino group (TY_1011) and DPE capped polystyrene (TY_1010).

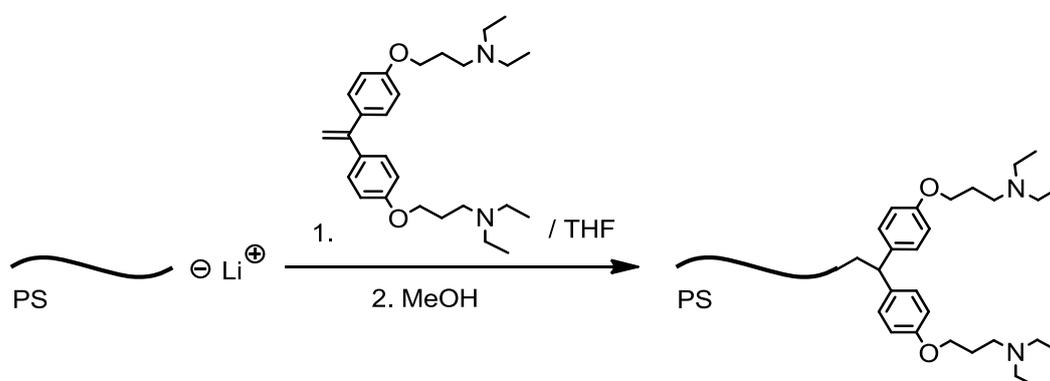
3-2-2. 鎖末端に2つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成

高濃度フッ素化表面を構築することでフィルム最表面におけるジエチルアミノ基を観察するために、鎖末端に2つのジエチルアミノ基の導入を検討した。リビングアニオン重合法を用いて鎖末端に複数の極性官能基を導入することは非常に困難で、種々の新規合成経路を検討する。

(1) 2つのジエチルアミノ基を有する DPE 誘導体 (DPE-DEA₂)

を用いた直接導入法

前節の **DPE-DEA** と同様に、ジエチルアミノプロポキシ基を2つ有する DPE 誘導体 (**DPE-DEA₂**) を用いて、ポリスチレン鎖末端への直接導入を試みた。リビングアニオン重合法によって調製されたポリスチリルリチウムに対し、1.2当量の **DPE-DEA₂** を反応させた (*scheme 3-3*)。



scheme 3-3. End-functionalized polystyrene having two diethylamino groups prepared by the reaction of poly(styryl)lithium with the DPE derivative (**DPE-DEA₂**).

t-BuBz 溶媒中でポリスチリルリチウムを調製し、**DPE-DEA₂** の THF 溶液を -35°C で滴下することによって反応を行った。ポリスチリルリチウムに **DPE-DEA₂** を加えると、すぐに反応溶液はジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に変化した。反応溶液を -78°C に冷却し、反応を完結させるために 30 min 攪拌した後、少量のメタノールを滴下し反応を停止した。反応溶液をメタノールに注ぎポリマー沈殿させ、得られたポリマーの THF 溶液をメタノールへ注ぎ再沈殿操作によって精製を行い、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

得られたポリマー (TY_1101) の GPC カーブは、高分子量体側に大きな肩ピーク (14%) が観察された。さらに ¹H-NMR より窒素隣接メチレン基 (-CH₂N(CH₂CH₃)₂) と開始剤残基のブチル基との積分強度比によって求めたジエチルアミノ基の導入率は 52% と低い値を示した。生成したカップリング物は、**DPE-DEA₂** に含まれる少量の不純物が原因となる主鎖同士のカップリング反応によるものと推定し、再度シリカゲルカラムクロマトグラフィーで注意深く精製した。これを用いて行った (TY_1102)、さらに **DPE-DEA₂** に対して 16mol% の Bu₂Mg を添加して反応を行った場合においても (TY_1103)、いずれも高分子量体側にカップリング物が副生していた。そこで **DPE-DEA₂** の滴下温度である -35°C においてカップリング反応が頻発していると考え、ポリスチリルリチウムを調製した反応溶液に *t*-BuBz と等量の THF を加え極性転換を行い、-78°C に十分冷却した後 **DPE-DEA₂**/THF を滴下することを試みたが、生成したポリマーは (TY_1205) カップリング物を含んでいた。

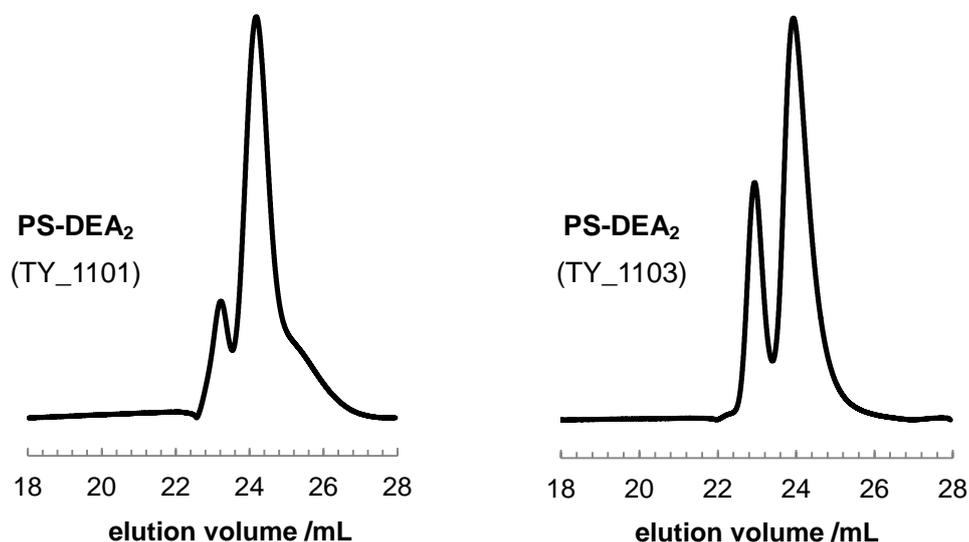


Figure 3-4. GPC curves of end-functionalized polystyrene with two diethylamino groups and by-product (TY_1101, TY_1103).

以上の結果より、**DPE-DEA₂** を今回の方法で導入することが困難であった。リビングアニオン重合法において、カルバニオンと対カチオンの距離はカルバニオンの反応性に大きく影響を与えることが知られており、対カチオンに影響する最も重要な成分は溶媒である。実際、THF のような配位能力の高い溶媒系では、 hidrocarbon のような非極性の溶媒系よりカルバニオンは高い反応性を有する事が知られている。他にも、添加剤によってもカルバニオンの反応性を変化させることがある。*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA) を代表とするジアミン誘導体は、対カチオンに配位することでカルバニオンの反応性を上げることが知られている。実際に、THF 溶液中で TMEDA を加えると、ブチルリチウムの反応性が増加し半減期が短くなることが報告されている⁶。さらに、通常アニオン重合することが出来ない無置換エチレンは、ブチルリチウムを TMEDA で活性化した開始剤を用いてアニオン重合を行うと、数千程度の分

子量を有するポリエチレンが得られる事が報告されている⁷。

本研究で用いた **DPE-DEA₂** もジアミン誘導体であるために、TMEDA と同様に対カチオンに配位することによってカルバニオンの反応性上昇させ副反応の原因となったと推定している (**Figure 3-5**)。

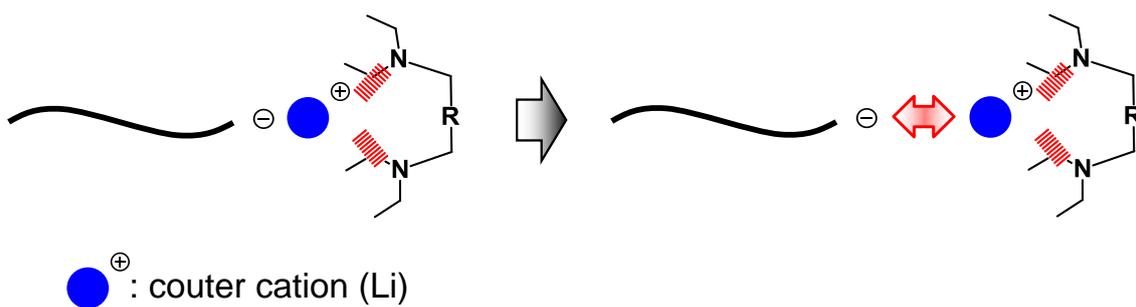
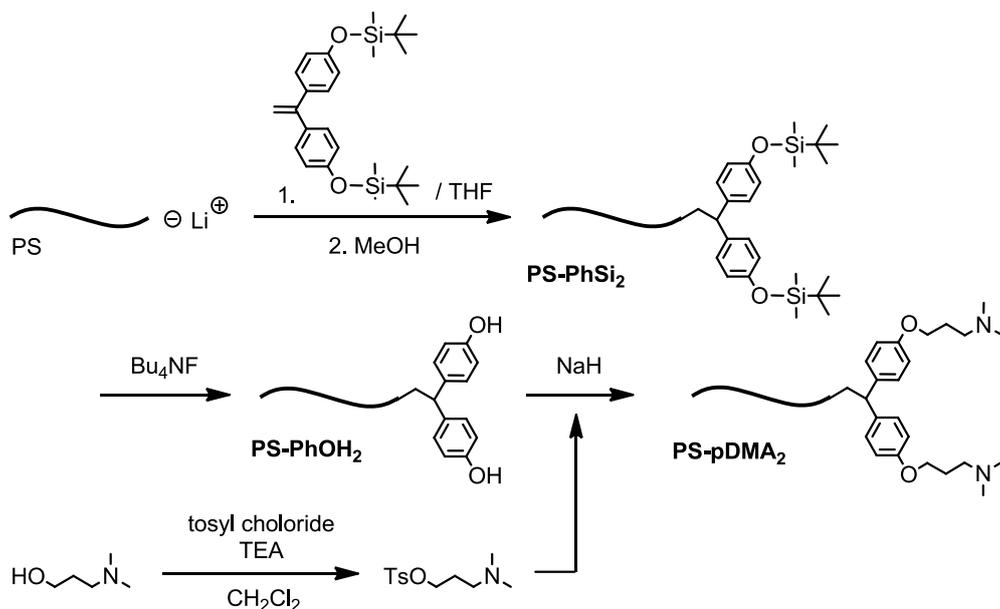


Figure 3-5. PS-PS coupling reaction occurred by due to high reactivity of PS-Li in the presence of two diethylamino groups.

(2) ポリスチレン鎖末端フェノキシドとアミノプロピル

トシラートとの Williamson エーテル化反応

リビングアニオン重合条件下に適応できない官能基の導入方法の1つとして、鎖末端にアルコール（フェノール）を導入しておき、これを目的の官能基を導入するための前駆体とする方法がある。具体的には、シリルエーテルの導入、シリル基の脱保護による水酸基を再生、そして目的の官能基を有する求電子試薬との Williamson エーテル化反応を経由することで、鎖末端への官能基を導入する。杉山らは、ポリスチレンの鎖末端に導入したフェノールと R_F 基を有するブロモプロパンとの定量的な反応によって、直接導入が困難な R_F 基化ポリマーの合成に成功している^{8,9}。そこで、アミノ基を有する求電子試薬（トシラート）を合成し、ポリスチレン鎖末端のフェノキシドとの反応による鎖末端の官能基化を検討した (*scheme 3-4*)。



scheme 3-4. End-functionalized polystyrene with dimethylaminopropyl groups was synthesized by the addition reaction of PS-Li to $DPE-ArSi_2$ and subsequent Williamson reaction with $Me_2N-(CH_2)_3-OTs$ via the phenol functions regenerated after deprotection.

まず過去の報告に従いポリスチリルリチウムを調整し、**DPE-PhSi₂**との反応を行い鎖末端に t -ブチルジメチルシリロキシフェニルを導入した。続いて鎖末端シリルエーテルを脱保護することでポリスチレン鎖末端にフェノール基を再生した。次に、tosyl chloride と 3-(*N,N*-dimethylamino)propan-1-ol との反応でジメチルアミノ基を有するトシラートを合成しておき、先に合成したポリスチレン鎖末端フェノキシドとの Williamson エーテル化反応によって鎖末端にジメチルアミノ基の導入を試みた。

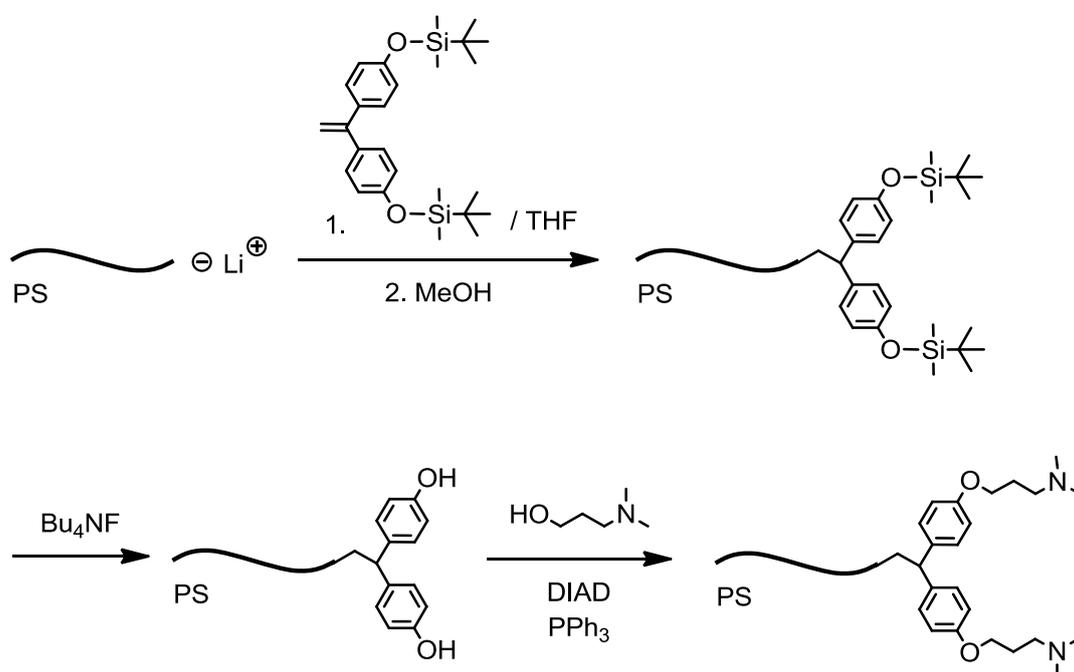
N₂雰囲気下、50 mL 二口ナス形フラスコに tosyl chloride, TEA の CH₂Cl₂ 溶液を秤とり、氷浴中ゆっくりと 3-(*N,N*-dimethylamino)propan-1-ol を滴下した後、室温で 1 h 攪拌した。5 wt% K₂CO₃ aq. で反応を止め、水層を CH₂Cl₂ で 10 mL で 3 回抽出した。有機層を合わせて精製水で洗浄した後、無水 MgSO₄ で乾燥、MgSO₄ をろ別し、ろ液を減圧留去した。

しかしながら、得られた固体は水には可溶であったが、一般的な有機溶媒に難溶であった。さらに、¹H-NMR 測定よりトシル基の芳香環に由来するシグナルの積分強度比が理論値より低いことから、非常に高い脱離能を有するトシル基とアミノ基上の非共有電子対との反応が進行し、四級アンモニウム塩を生成したことが推定される。以上より、得られたトシラートは非常に不安定であり Williamson エーテル化反応を用いたポリマーの官能基化反応への適用は困難であった。

(3) ポリスチレン鎖末端フェノールとアミノプロパノール

との光延反応

前節で述べたように、アミノ基含有トシラートは不安定であったため、本節では、3-(*N,N*-dimethylamino)propan-1-ol を用いた光延反応によって、鎖末端にジメチルアミノ基の導入を検討する (*scheme 3-5*)。



scheme 3-5. End-functionalized polystyrene with dimethylaminopropyl groups was synthesized by the addition reaction of PS-Li to **DPE-PhSi₂** and subsequent Mitsunobu reaction with $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ via the phenol functions regenerated after deprotection.

用いる光延反応は、中性条件下で進行するために非常に官能基耐性が高く、鎖末端官能基化反応にしばしば用いられる反応である。例えば、ポリスチレン鎖末端に導入されたベンジルアルコールと、フェニルアクリル酸との光延反応によって、鎖末端にフェニルアクリロイル基を有するポリスチレンの合成が報告されている¹⁰。さらに、ポリスチレン鎖末端へ Gabriel 反応を用いてアミノ基を

導入した例では、鎖末端のベンジルアルコールに対し光延反応を用いてフタルイミドを導入し、ヒドラジンをを用いた加水分解によって定量的なアミノ基の導入が報告されている¹¹。このように、しばしば光延反応を用いた鎖末端官能基化においては、酸性プロトンを有する低分子化合物がポリマー鎖末端へ求核的に反応していることが特徴である。私たちの知る限り、求核種にポリマー鎖末端のフェノキシドを用いた例はないため、本研究は光延反応を用いた鎖末端官能基化ポリマーの新規合成経路の開拓につながる。

まず、リビングアニオン重合法によって調製したポリスチリルリチウムと **DPE-PhSi₂** を反応させ、ポリスチレン鎖末端に *t*-ブチルジメチルシリル基で保護されたフェノールの導入を行った (TY_1210)。重合方法は **DPE-DEA** を用いた場合と同様に、*t*-BuBz 溶媒中ポリスチリルリチウムを調製し、**DPE-PhSi₂** の THF 溶液を滴下し反応を行った。**DPE-PhSi₂** を加えると、すぐに反応溶液は 1,1-ジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色に変化したことを確認し -78°C, 30 min 攪拌を続けて反応を完結させた。少量のメタノールを加え反応を停止し、反応溶液をメタノールに注ぎポリマー沈殿させ、得られたポリマーの THF 溶液をメタノールへ再沈殿操作によって精製を行い、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。

得られたポリマーは設計分子量 (M_n calcd. = 20.1k) と実測分子量 (M_n obs. = 20.6k) がほぼ一致しており、非常に狭い分子量分布を示した ($M_w/M_n = 1.03$)。鎖末端にフェニルシリルエーテルを有するポリマーの末端導入率は、シリル基中のメチル基由来のシグナル (-Si(CH₃)₂) の積分強度比を 1.5 倍し、開始剤残基のブチル基と比較することで算出できる。それによって、末端にほぼ定量的に目的官能基の導入に成功した。

続いて、鎖末端のシリル基の、Bu₄NF を用いた脱保護反応を行った (TY_1212)。

THF 溶媒中、室温で脱保護反応は定量的に進み、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によってシリルエーテル由来のシグナルは ($-\text{O-SiMe}_2^t\text{Bu}$) 完全に消失したことより、鎖末端に2つのフェノールを導入したポリスチレン (**PS-PhSi₂**) の合成に成功した。

得られたポリマーのフェノール基と、*N,N*-dimethylaminopropan-1-ol との光延反応を行い、鎖末端へのジメチルアミノ基の導入を検討した。PS-phOH₂, *N,N*-dimethylaminopropan-1-ol, PPh₃ を THF に溶解させ、ここに氷浴で冷却しながら DIAD をゆっくり滴下した後、室温で 48 h 攪拌した。反応溶液を大量の冷メタノールに注ぎポリマーを沈殿させ、得られたポリマーの THF 溶液を冷メタノールへ再沈殿操作を行った後、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。

得られたポリマーの GPC 測定 (**Figure 3-6**) 並びに $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果 (**Figure 3-7**) を示す。 $^1\text{H-NMR}$ 測定より、反応の進行によって 2.34 ppm に窒素の隣接メチレン基 ($\text{CH}_2\text{N-CH}_3$)、3.93 ppm に酸素の隣接メチレン基 (ArO-CH_2) が観察された。しかしながら、酸素の隣接メチレン基由来のシグナルと、開始剤断片のブチル基由来のシグナルの積分強度比より求めた末端導入率は、65%であった。GPC カーブからは主鎖同士のカップリング反応などの副反応は観察されなかったが、プレポリマーと比較して低分子量体側に二峰性を示した (M_n 17.8k, 9.8k)。これは、ポリマー鎖末端に導入された2つのアミノ基の極性によって GPC カラムに吸着することで目的ポリマーに由来するカーブは低分子量体側にシフトした。一方で、一置換体・無置換体は鎖末端の影響は小さく、二置換体と比較して低分子量体側へのシフトが小さいために二峰性を示したと考えられる。以上の結果より、定量的なアミノ基の導入には至らなかった。しかしながら、光延反応の求核種にポリマー鎖末端のフェノキシドを用いた場合においても官能基の導入が可能であることが示され、反応温度などの条件検討を行うことで定量的な導入が可能であることが示唆された。

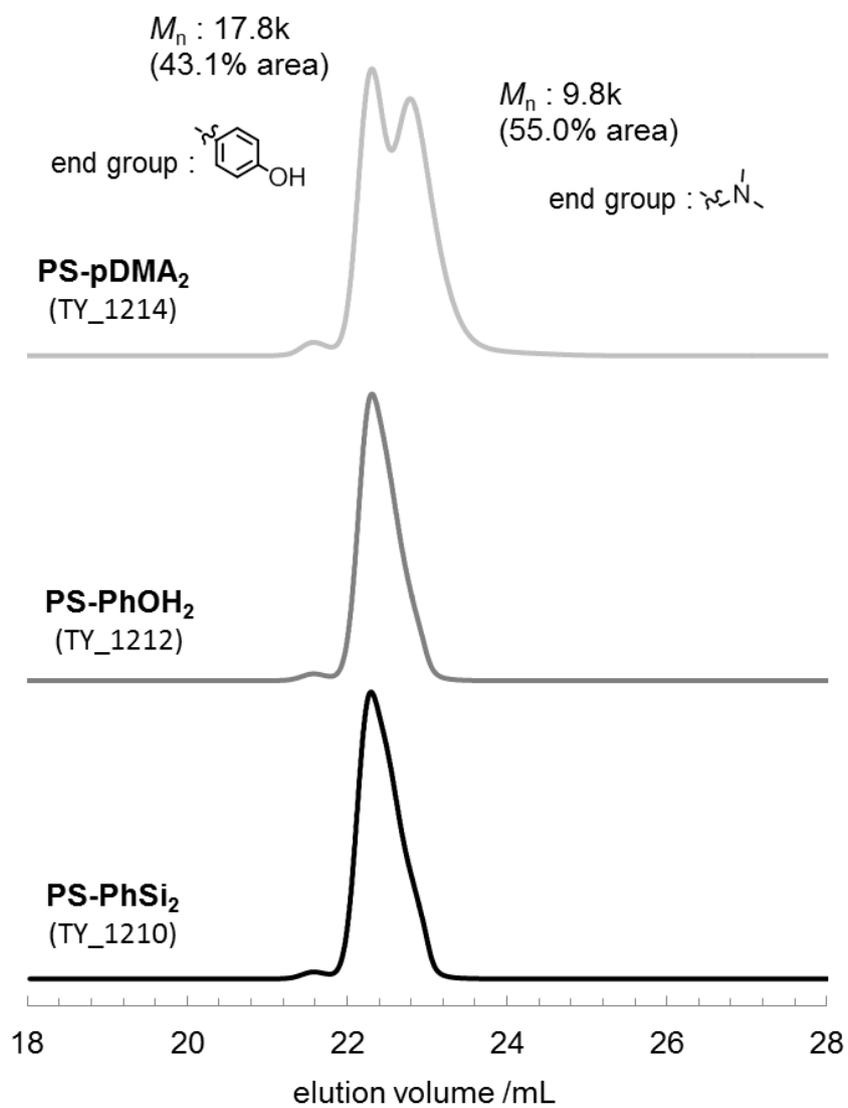


Figure 3-6. GPC curves of end-functionalized polystyrene with dimethylamino groups synthesized by Mitsunobu reaction with $\text{Me}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$ via the phenol functions regenerated after deprotection.

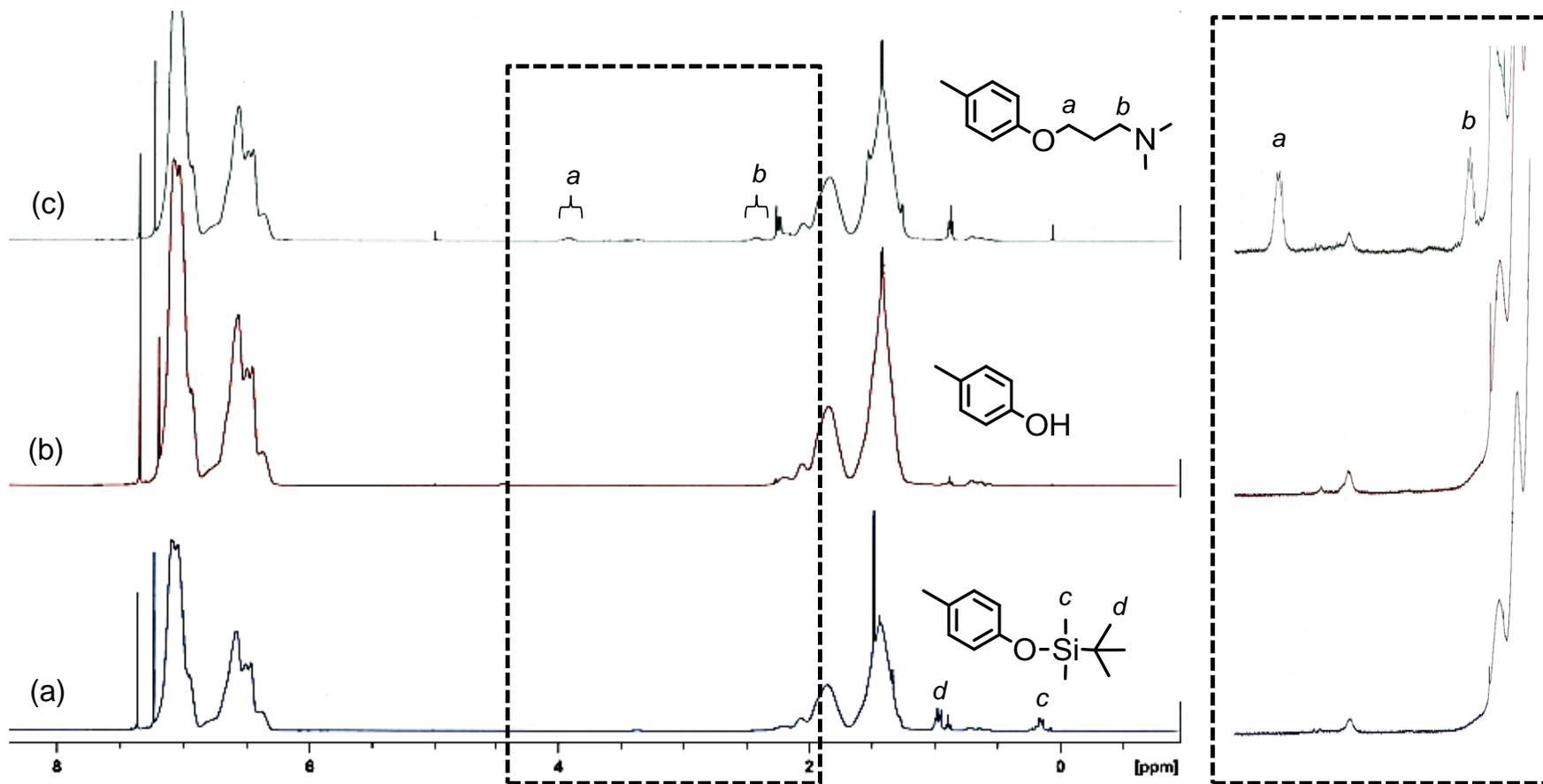
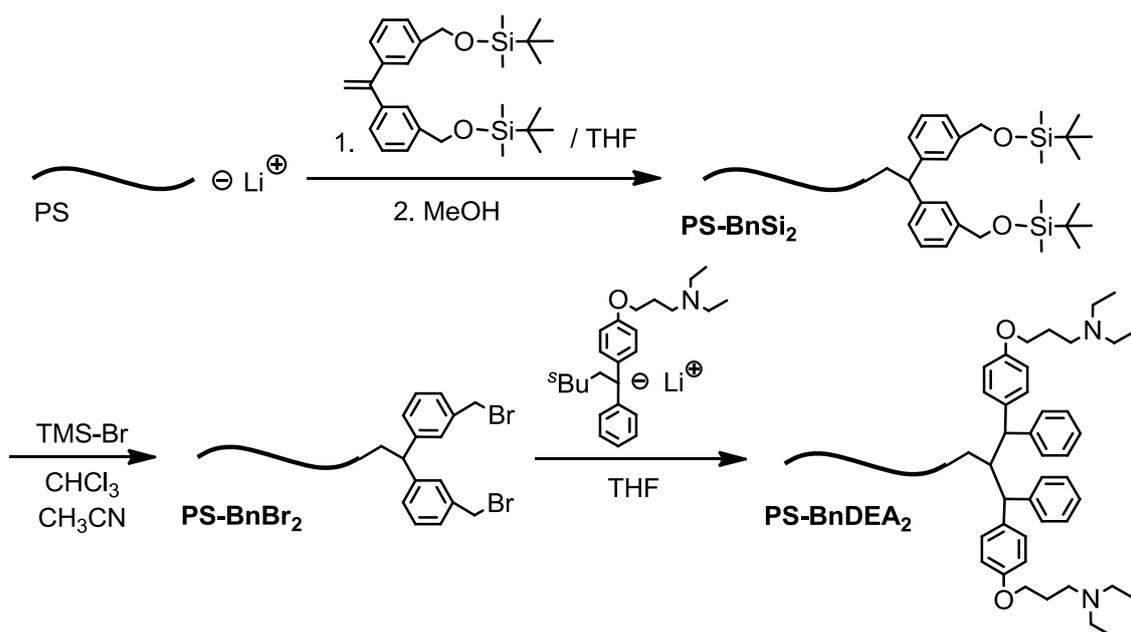


Figure 3-7. $^1\text{H-NMR}$ spectra of end-functionalized polystyrene with (a) *t*-butyldimethylsilyloxy groups (**PS-PhSi₂**, TY_1210), (b) phenol (**PS-PhOH₂**, TY_1212), and (c) dimethylaminopropyl groups (**PS-pDMA₂**, TY_1214).

(4) ベンジルブロミド基と官能基化 DPE アニオンの反応

によるアミノ基の導入

リビングアニオン重合法と定量的な末端変換反応によって、ポリスチレン鎖末端にベンジルブロミド基を導入した。続いてジエチルアミノプロピル基を有する DPE 誘導体 (**DPE-BnSi₂**) とブチリチウムとの反応で調製した 1,1-ジフェニルアルキルアニオン (**DPE アニオン**) と、鎖末端ベンジルブロミド基との定量的な反応によって鎖末端へのジエチルアミノ基の導入を検討した (*scheme 3-6*)。



scheme 3-6. Synthesis of end-functionalized polystyrene with diethylaminopropyl groups by reacting **PS-BnBr₂** with functionalized 1,1-diphenylalkyl lithium.

鎖末端にベンジルブロミド基を有するポリマーは、鎖末端官能基化ポリマーの前駆体のみならずヘテロアームスターポリマーを代表とした複雑な分岐ポリマーのビルディングブロックとして利用されている⁴。今回は、ジエチルアミノ

プロポキシ基を有する DPE 誘導体から調製した DPE アニオンを反応させ、鎖末端に 2 つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成を行った。

リビングアニオン重合法によって調製したポリスチリルリチウムと **DPE-BnSi₂** との反応で、鎖末端に 2 つの *t*-ブチルジメチルシリロキシメチル基を導入した。得られたポリマーは (TY_1125)、設計分子量 ($M_{n, \text{calcd.}} = 20.4\text{k}$) と実測分子量 ($M_{n, \text{obs.}} = 22.6\text{k}$) がほぼ一致し、非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.03$) を示した。さらに、開始剤断片のブチル基に由来するシグナルと、鎖末端のベンジルプロトン ($\text{ArO-CH}_2\text{-OSi}$) に由来するシグナルとの積分強度比より導出した末端導入率は 98%であった。以上の結果より、鎖末端に *t*-ブチルジメチルシリロキシメチル基を有するポリスチレンの精密合成に成功した。

得られたポリマー鎖末端に導入されたベンジルシリルエーテル基の、**TMS-Br** を用いた末端変換反応を行った (TY_1127)。鎖末端の *t*-ブチルジメチルシリロキシメチル基に対し 25 等量の **TMS-Br** を反応させ、反応停止後は高反応性のベンジルブロミド基の加水分解やメタノリシスを防ぐために有機層分取や沈殿作業は素早く行った。¹H-NMR 測定より、鎖末端のベンジルプロトンに由来するシグナル ($\text{Ar-CH}_2\text{-OSiR}_3$) は反応前の 4.62 ppm から 4.35 ppm へ完全にシフトした。さらに、GPC 測定カーブは非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n = 1.04$) を保っているため、主鎖同士のカップリング反応などの副反応を伴わず変換反応は定量的に進行した。

続いて、ジエチルアミノプロポキシ基を有する DPE 誘導体 (**DPE-DEA**) と *s*-BuLi との反応で DPE アニオンを調製し、先に合成したポリマーの鎖末端ベンジルブロミド基との反応を行った。THF 溶液中、**DPE-DEA** と *s*-BuLi を -78°C で 30 min 反応させ、ジフェニルアルキルリチウムを調製し、よく乾燥した **PS-BnBr₂** の THF 溶液をゆっくり滴下した。ポリマー滴下後も、反応溶液は過剰に用いた

ジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色を保っていた。そのまま 30 min 反応させ、少量のメタノールを加え過剰のジフェニルアルキルリチウムを失活させ反応を停止した。再沈殿操作によって精製した後、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

得られたポリマー (TY_1129) の $^1\text{H-NMR}$ 測定より、4.35 ppm のベンジルプロトンに由来するシグナル ($\text{Ar-CH}_2\text{-Br}$) が完全に消失し、窒素隣接メチレン基に由来する 2.61 ppm のシグナル ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) が出現した。さらに、GPC カーブは単峰性を維持しながら低分子量側にシフトした。ただし、前述したように鎖末端ジエチルアミノ基の影響でややテーリングが見られた。以上より、副反応なく定量的な官能基変換反応によって鎖末端に 2 つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの精密合成に成功した。

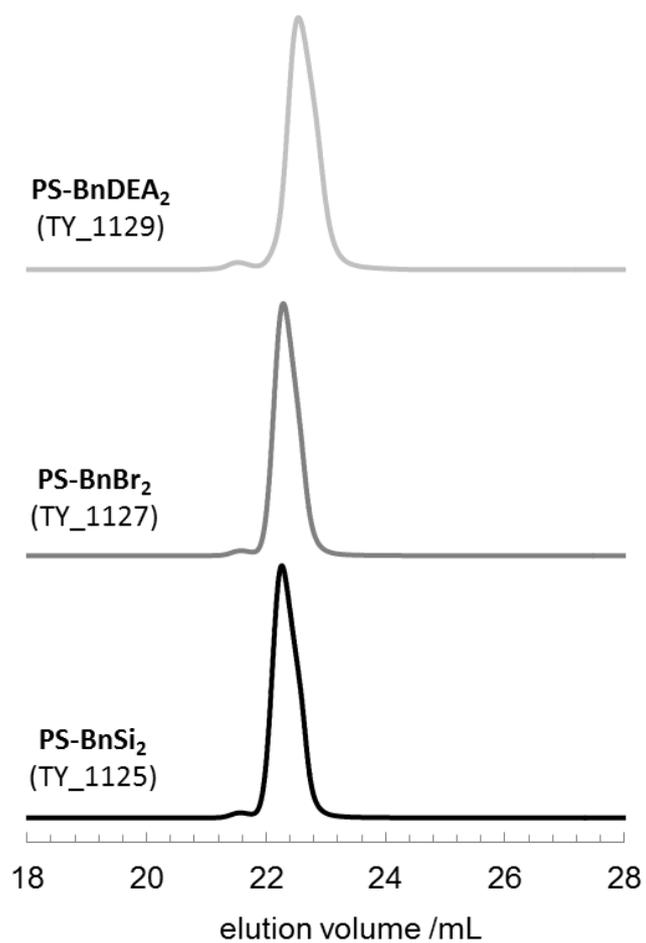


Figure 3-8. GPC curves of end-functionalized polystyrene with diethylamino groups synthesized by reacting **PS-BnBr₂** with functionalized 1,1-diphenylalkyl lithium.

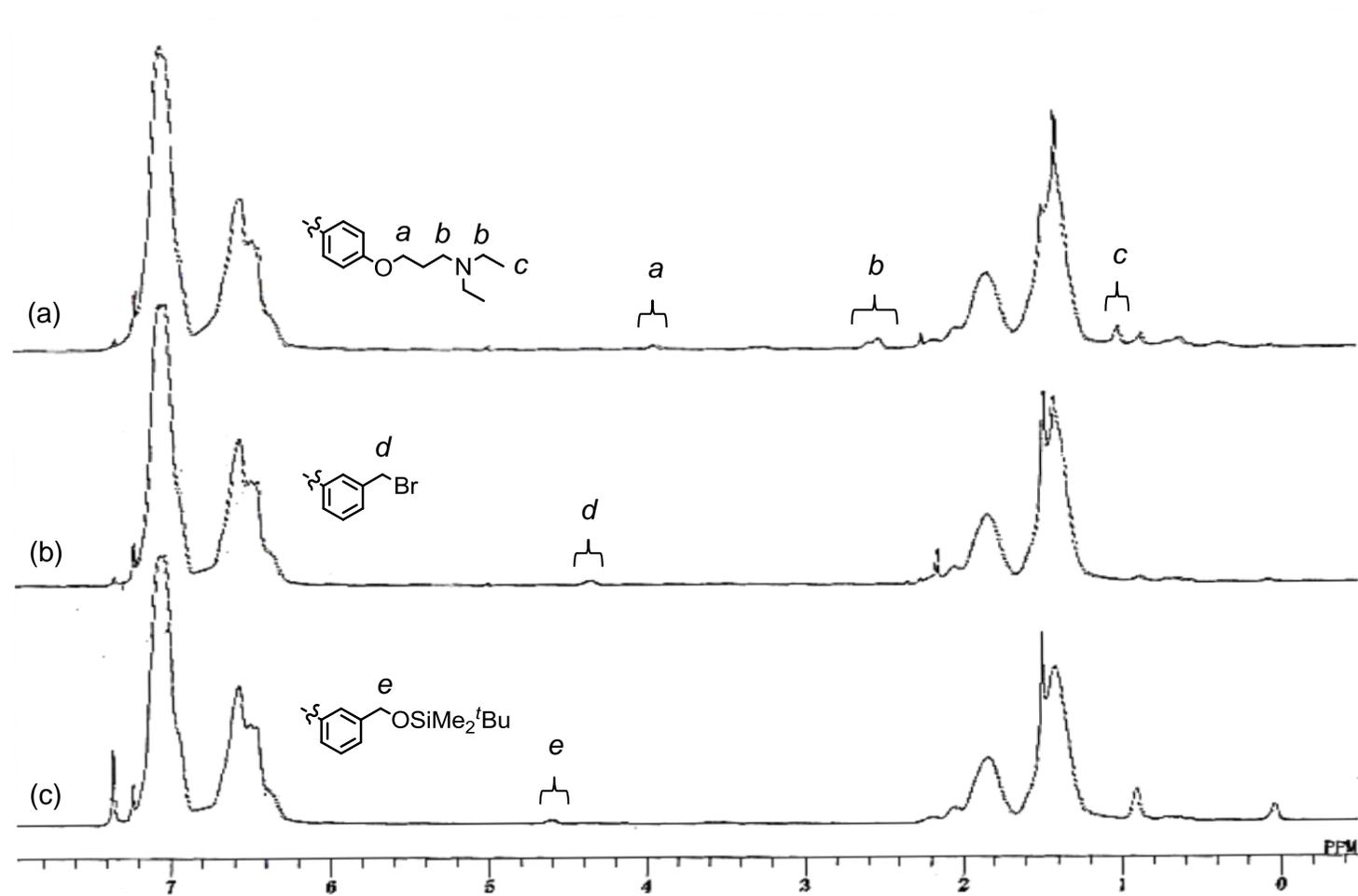
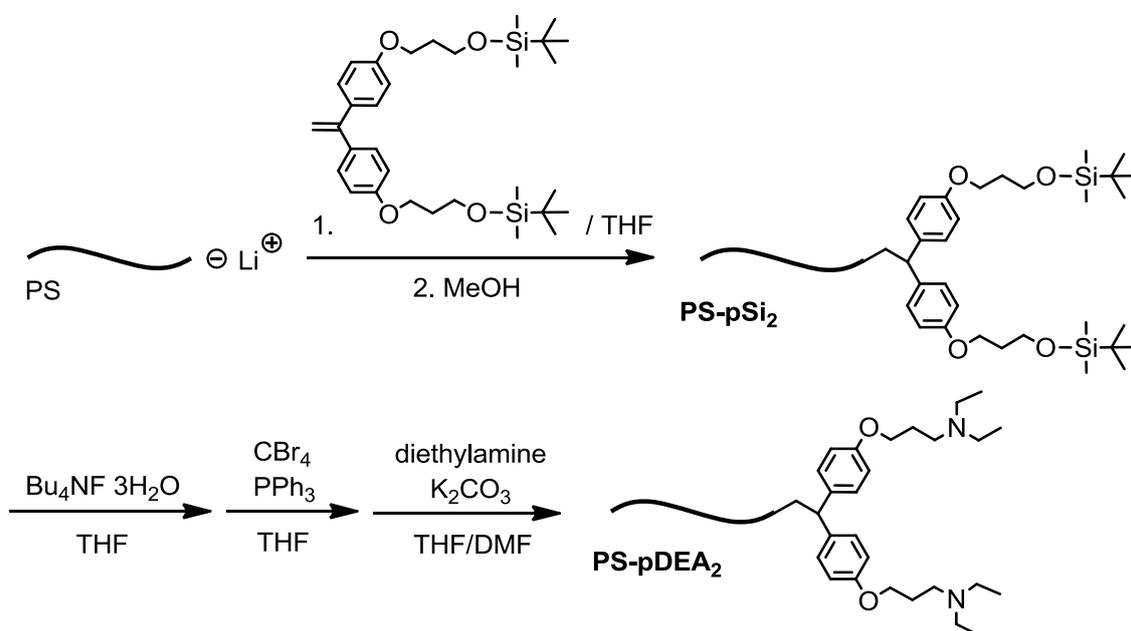


Figure 3-9. ¹H-NMR spectra of end-functionalized polystyrene with (a) *t*-butyldimethylsilyloxymethyl groups (**PS-BnSi₂**, TY_1125), (b) bromomethyl groups (**PS-BnBr₂**, TY_1127), and (c) diethylaminopropyl groups (**PS-BnDEA₂**, TY_1129).

(5) 鎖末端アルキルシリルエーテルを前駆体とした末端変換反応

リビングアニオン重合法によって、ポリスチレン鎖末端に *t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基を 2 つ導入し、続くシリル基の脱保護・臭素化・アミノ化の 3 段階の末端変換反応によって 2 つのジエチルアミノ基の導入を検討した (scheme 3-7)。



scheme 3-7. End-functionalized polystyrenes with two diethylamino groups were prepared by living anionic polymerization of styrene followed by transformation reactions.

平尾らは、開始剤に *t*-ブチルジメチルシリロキシプロピルリチウムを開始剤としてスチレンを重合した後、生成ポリマーの開始末端官能基である *t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基に対して Bu_4NF による脱保護反応、 CBr_4 と PPh_3 を用いた臭素化を行うことで、すべての反応が定量的に進行し、鎖末端にブロモプロピル基を導入することに成功している¹²。同様の手法を用いて、2 つの *t*-ブチ

ルジメチルシリロキシプロピル基を前駆体とし、ブロモプロピル基を経由したジエチルアミノ化反応によって、目的とする鎖末端にジエチルアミノ基を2つ有するポリスチレンの合成を行った。

まずは、ポリスチリルリチウムと **DPE-pSi₂** の反応性を検討した。開始剤に *s*-BuLi を用いて *t*-BuBz 中でスチレンの重合を行い、反応溶液を -35°C で **DPE-pSi₂** の THF 溶液を加えた。反応系はゆっくりと 1,1-ジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色へと変化した。そのまま -78°C で 30 min 反応させ得られたポリマーは (TY_1206)、計算分子量 ($M_{n \text{ calcd.}} = 20.1\text{k}$) と実測分子量 ($M_{n \text{ obs.}} = 18.3\text{k}$) が良く一致し GPC カーブは単峰性を示した ($M_w/M_n = 1.03$)。¹H-NMR 測定からシリルエーテル隣接メチレン基 (-CH₂-OSiR₃, 3.79 ppm) と開始剤残基のブチル基との積分強度比から求めた末端導入率は、56%であった。同条件下で再度重合を試みたが、ほぼ同様の結果が得られた (TY_1211)。GPC カーブが単峰性を示していたことからカップリング反応などの副反応は起こっていないにもかかわらず、導入率が低いことから、ポリスチリルリチウムと **DPE-pSi₂** との反応速度が非常に遅いと考察した (**Figure 3-10**)。電子供与性の官能基を *p* 位に2つ導入した **DPE-pSi₂** は、通常の DPE と比較してβ炭素上の電子密度が高いため反応速度が遅いと考えられる。

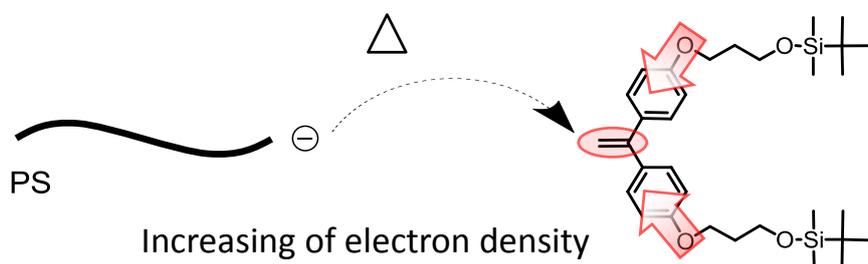


Figure 3-10. Reactivity of DPE derivative with PS-Li was reduced by increasing of electron density onto the β carbon.

そこで、ポリスチリルリチウムと **DPE-pSi₂** との反応温度を -40°C、反応時間を 5

h に設定したところ (TY_1216)、末端導入率は大きく上昇した (90%)。定量的な鎖末端の導入は達成できなかった。GPC 測定より、反応温度を上昇させたことによる主鎖同士のカップリング反応などの副反応は観察されなかったことから、-40°Cでの反応は有用であることが示唆された。そこで、**DPE-pSi₂** をポリスチリルリチウムに対し 5 当量、反応時間を 10 h, 反応温度を-40°Cとしたところ、期待通り定量的に **DPE-pSi₂** との反応が進行した。さらに、生成ポリマーの設計分子量 ($M_{n \text{ calcd.}} = 19.8\text{k}$) と実測分子量 ($M_{n \text{ obs.}} = 17.9\text{k}$) はほぼ一致し、分子量分布も非常に狭い ($M_w/M_n = 1.02$) 値を示した。以上より、一次構造の制御されたポリマーを得た (TY_1222)。

Table 3-1. Reaction of poly(stylyl)lithium with **DPE-pSi₂** in THF/*t*-BuBz = 1/1 (volume)

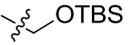
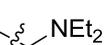
code. (TY_12)	reactive condition			M/I	$M_n \times 10^{-3}$		M_w/M_n^a	functionality ^b %
	[DPE]/[I]	temp./°C	time/h		calcd.	obsd. ^a		
06	1.9	-78	0.5	188	20.2	18.3	1.03	56
11	1.6	-78	0.5	188	20.2	21.3	1.02	65
16	1.6	-40	5.0	210	21.9	24.2	1.03	90
22	5.1	-40	10.0	188	20.2	17.9	1.02	quant.

^a Determined by GPC. ^b Determined by ¹H-NMR.

得られたポリマー鎖末端に導入されたシリルエーテルを Bu₄NF による脱保護反応を行った (TY_1223)。¹H-NMR 測定より、シリルエーテル由来のシグナル (-O-SiMe₂^tBu) は完全に消失し、GPC カーブは非常に狭い分布 ($M_w/M_n = 1.03$) を保っていたことから、副反応を伴うことなく定量的な脱保護反応に成功した。続いて、CBr₄ と PPh₃ を用いて水酸基の臭素化を行った。¹H-NMR 測定より、水酸基に隣接するメチレン基 (-CH₂-OH, 3.85 ppm) は反応に伴って定量的に 3.59 ppm へとシフトした。また、生成ポリマーの GPC カーブは非常に狭い分布 ($M_w/M_n = 1.02$) を保持していたことより、副反応を伴わずに定量的な臭素化に成功した (TY_1224)。

次に、ジエチルアミンとの反応を行った。溶解性と極性を考慮して $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN} : 1/1$ (volume) 混合溶媒中 30 h 加熱還流撹拌を行ったが、GPC 測定によって反応がほぼ進行していない未反応のポリマーが得られた。そこで、非プロトン性極性溶媒である $\text{THF}/\text{DMF} : 4/1$ (volume) を溶媒として、24 h 穏やかに加熱還流撹拌を行った。反応は精製水を加えることで停止し、通常の抽出作業に続く再沈殿操作によってポリマーを精製し、ベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。得られたポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定より、臭素の隣接メチレン基 ($-\text{CH}_2\text{-Br}$, 3.59 ppm) は完全に消失し、新たに窒素原子に隣接するメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, 2.60 ppm) が出現した。さらに、窒素の隣接メチレン基と開始剤残基より導出したジエチルアミノ基の導入率は 97% であった。GPC 測定では、メインカーブは大きくテーリングし低分子量体側にシフトした。これは前述した通り、鎖末端ジエチルアミノ基の強い極性によってカラム内への吸着を起こすことで低分子量体側へシフトしたものと考えられる。これによって、主鎖同士のカップリングなどの副反応は起こらずに定量的に反応が進行したことが示された。以上より、鎖末端に導入されたアルキルシリルエーテルから脱保護・臭素化・アミノ化のステップによって、鎖末端に 2 つのジエチルアミノ基を導入することに成功した。

Table 3-2. Synthesis of end-functionalized polystyrene with two diethylamino groups and their precursory polymers.

polymer		$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	functionality	
code(TY_12)	functional groups			calcd.	obs. ^a
22	 OTBS	17.9	1.02	2.00	2.04
23	 OH	17.1	1.03	2.00	1.98
24	 Br	17.6	1.02	2.00	1.95
26	 NEt ₂	17.9	–	2.00	1.95

^a Determined by $^1\text{H-NMR}$.

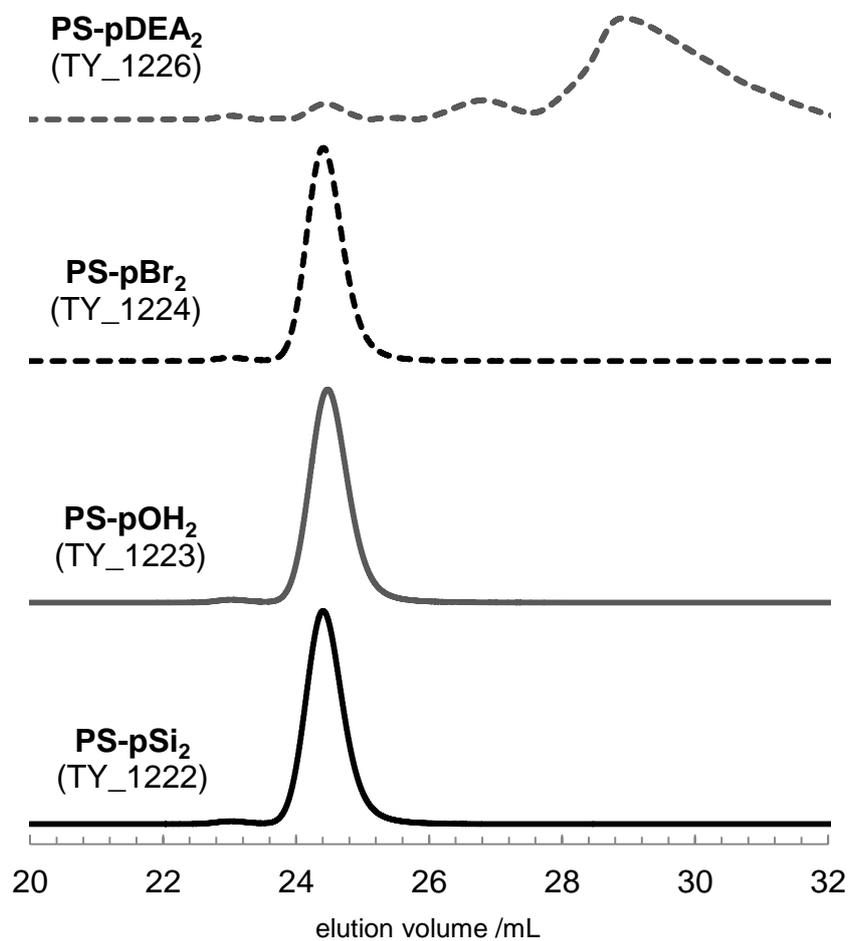


Figure 3-11. GPC curves of end-functionalized polystyrene with diethylamino groups synthesized by living anionic polymerization of styrene followed by transformation reactions.

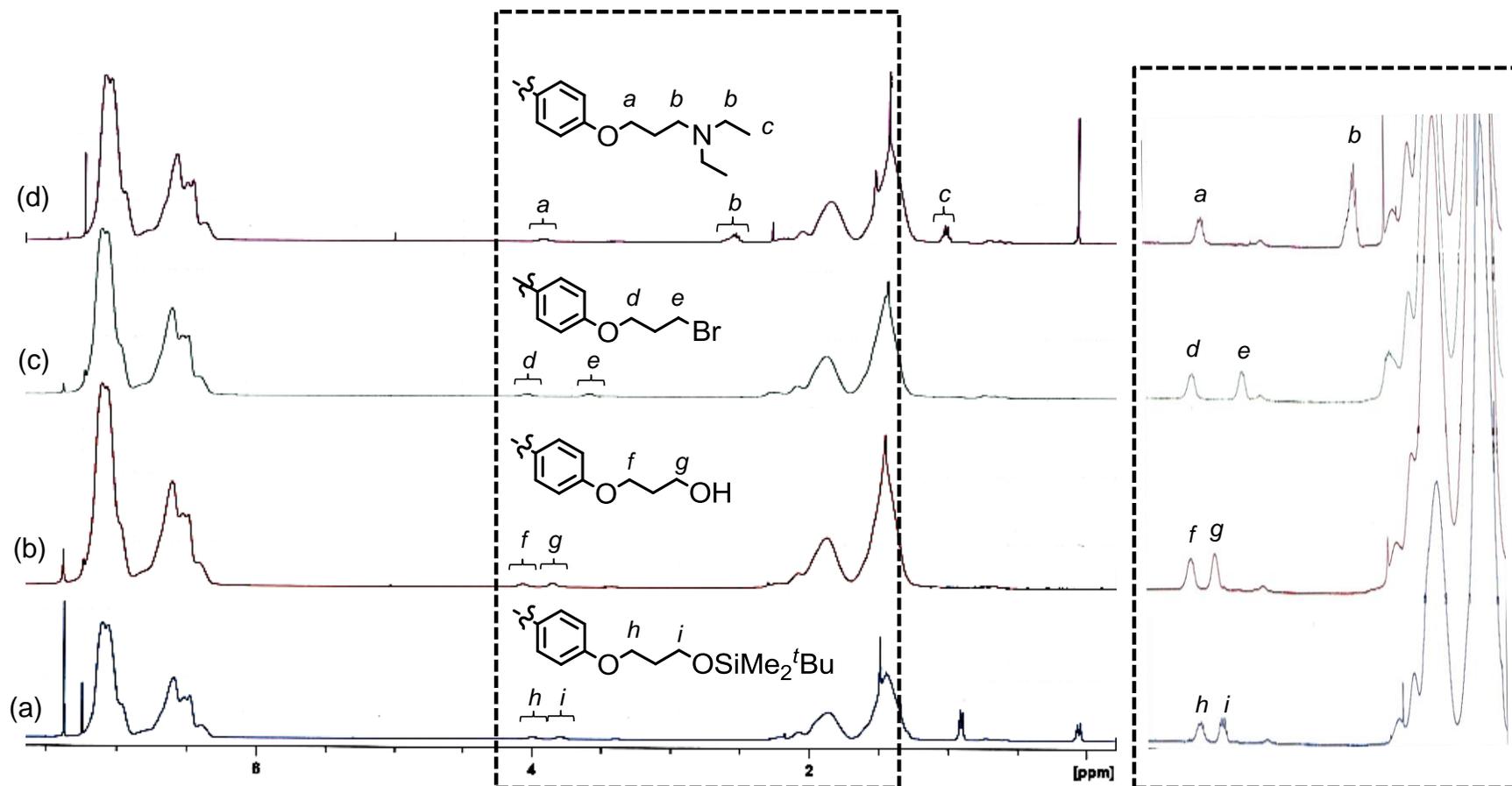


Figure 3-12. $^1\text{H-NMR}$ spectra of end-functionalized polystyrene with (a) *t*-butyldimethylsilyloxypropyl groups (**PS-pSi₂**, TY_1222), (b) hydroxypropyl groups (**PS-pOH₂**, TY_1223), (c) bromopropyl groups (**PS-pBr₂**, TY_1224), and (d) diethylaminopropyl groups (**PS-pDEA₂**, TY_1226).

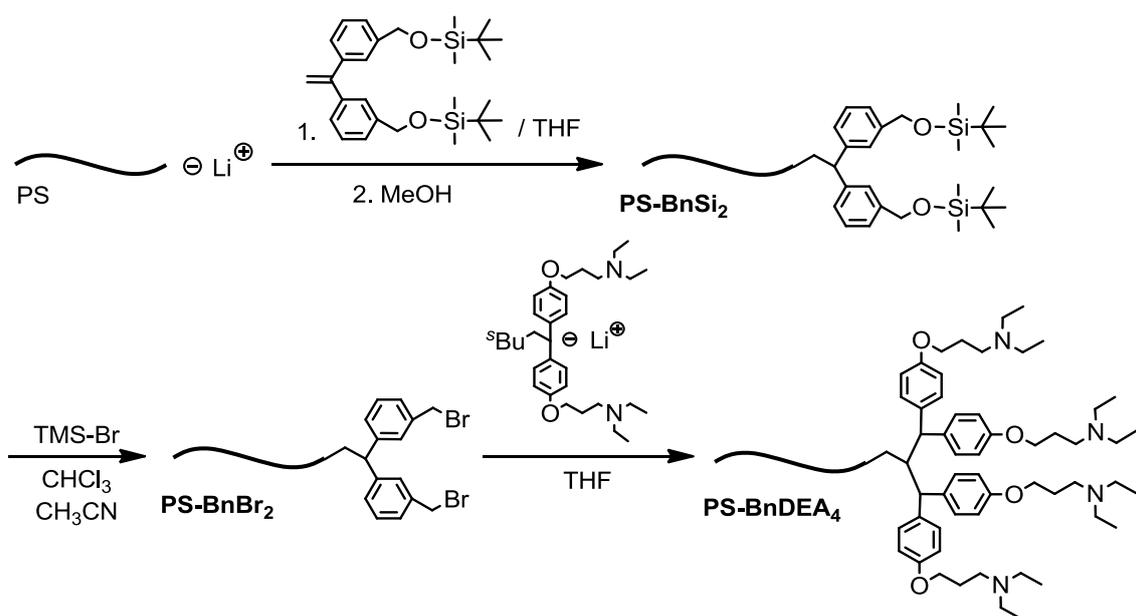
3-2-3. 鎖末端に4つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成

前節で、鎖末端に2つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成に成功した結果を踏まえ、本節では同様の方法を用いた鎖末端に4つのジエチルアミノ基が導入されたポリスチレンの合成について検討した。官能基を4つに増加させる方法として、鎖末端に導入された2つのベンジルブロミド基と2つの官能基を有するDPEアニオンとの反応によって、鎖末端に4つのジエチルアミノ基の導入を検討した。

(1) ベンジルブロミド基とジエチルアミノ基を有する

DPEアニオンとの反応

リビングアニオン重合法と定量的な末端変換反応によって、ポリスチレン鎖末端に2つのベンジルブロミド基を導入した。別途、ジエチルアミノプロピル基を2つ有するDPE誘導体とブチルリチウムとの反応でDPEアニオンを調製し、鎖末端ベンジルブロミド基との反応によって鎖末端へのジエチルアミノ基の導入を試みた (*scheme 3-8*)。



scheme 3-8. Synthesis of end-functionalized polystyrene with four diethylaminopropyl groups by reacting **PS-BnBr₂** with functionalized 1,1-diphenylalkyl lithium.

前節(4)と同様の方法により、一次構造の明確な鎖末端 *t*-ブチルジメチルシリロキシメチル基を有するポリスチレンを合成 (TY_1126, M_n calc. = 20.1k, M_n obs. = 21.6k, M_w/M_n = 1.03, functionality = 98%) した後、定量的な末端変換反応によって鎖末端にベンジルブロミド基を2つ有するポリスチレンを得た (TY_1128, M_n = 22.5k, M_w/M_n = 1.04, functionality = 97%)。

続いて、2つのジエチルアミノプロピル基を有する DPE 誘導体 (**DPE-DEA₂**) と *s*-BuLi との反応によって DPE アニオンを調製し、ポリスチレン鎖末端ベンジルブロミド基との反応を行った。高真空下、THF 中、-78°Cにおいて DPE アニオンを調製し、よく乾燥した **PS-BnBr₂** の THF 溶液をゆっくり滴下した。ポリマー溶液をすべて滴下した後も、反応溶液は過剰に用いたジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色を呈していた。そのまま-78°Cで 30 min 攪拌し、少量のメタノールを加えて反応を停止した。再沈殿操作とベンゼン溶液からの凍結乾燥を行いポリマーを得た (TY_1131)。

得られたポリマーの GPC カーブは非常に複雑な多峰性 (**Figure 3-13**) を示しており、 $^1\text{H-NMR}$ から求めた末端導入率は 81%であったことから、副反応を伴って反応が進行したと考えられる。前節(1)で示した通り、三級ジアミン誘導体が存在する場合、カルバニオンの反応性が高く不安定になることが考えられる。おそらく、調製したジフェニルアルキルリチウムが非常に高い反応性を有することで副反応を伴ってしまったと推定される。

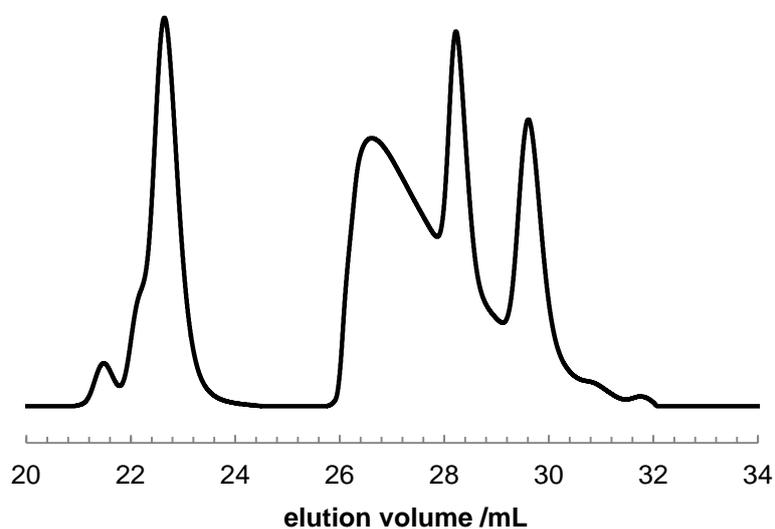
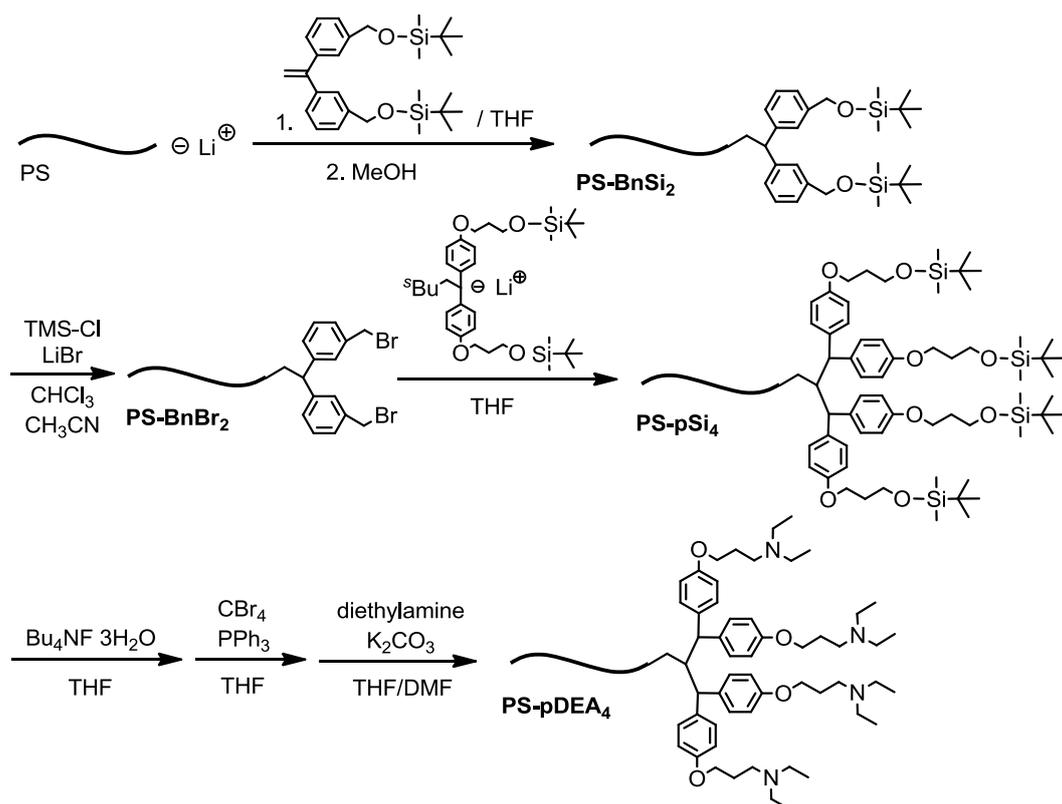


Figure 3-13. GPC curve of end-functionalized polystyrene with four diethylamino groups and by-products.

(2) 鎖末端アルキルシリルエーテルを前駆体とした末端変換反応

前節の結果を踏まえ、*t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基を 2 つ有する DPE 誘導体 (**DPE-pSi₂**) とブチルリチウムとの反応で DPE アニオンを調製し、ポリスチレン鎖末端に導入された 2 つのベンジルブロミド基との定量的な反応によって、鎖末端に 4 つの *t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基を導入する。これを前駆体とし、鎖末端シリル基の脱保護・臭素化・アミノ化の 3 段階の反応によって、鎖末端に 4 つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの合成を行った (*scheme 3-9*)。



scheme 3-9. Synthesis of end-functionalized polystyrene with four diethylaminopropyl groups by reacting **PS-BnBr₂** with functionalized 1,1-diphenylalkyl lithium followed by transformation reactions.

前節(4)と同様の方法で、鎖末端に *t*-ブチルジメチルシリロキシメチル基を有する一次構造の明確なポリマーを得た (TY_1256, M_n calc. = 20.1k, M_n obs. = 20.7k, M_w/M_n = 1.02, functionality = 95%)。次に TMS-Cl/LiBr を用いた定量的な末端変換反応によって、鎖末端にベンジルブロミド基を 2 つ有するポリマーを合成した (M_n = 20.8k, M_w/M_n = 1.02, functionality = 94%)。

得られたポリマーの鎖末端ベンジルブロミド基と、**DPE-pSi₂** と *s*-BuLi との反応によって調製した DPE アニオンの反応を行った (TY_1265)。高真空下、THF 溶液中 -78°C においてジフェニルアルキルリチウムを調製し、よく乾燥した **PS-BnBr₂** の THF 溶液をゆっくり滴下した。ポリマー滴下後も、反応溶液は過剰で用いたジフェニルアルキルリチウム由来の濃赤色を呈していた。少量のメタノールを加えて反応を停止し、再沈殿操作による精製に続くベンゼン溶液からの凍結乾燥を行った。

¹H-NMR より、ベンジルプロトンに由来するシグナル (Ar-CH₂-Br, 4.35 ppm) は完全に消失し、新たに *t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基に由来するシグナル (ArO-CH₂- 4.01 ppm, -CH₂-O-SiMe₂^{*t*}Bu 3.78 ppm, 0.91 ppm, 0.05 ppm) が観察された。GPC カーブは狭い分子量分布 (M_w/M_n = 1.02) を維持しながら、高分子量側にシフトした (M_n = 21.4k) ことから、副反応を伴うことなく定量的に反応の進行を確認した。

このポリマーを前駆体として用いて前節(5)と同様に末端変換反応を行った。脱保護反応 (TY_1266, M_n = 21.2k, M_w/M_n = 1.02, functionality = 88%)・臭素化反応 (TY_1267, M_n = 21.3k, M_w/M_n = 1.02, functionality = 89%)・アミノ化反応を行うと (TY_1272)、¹H-NMR より対応するシグナルの消失やシフトが観察され、GPC カーブは各段階において非常に狭い分子量分布を保っていた。アミノ化反応の後では、GPC のメインカーブは大きく低分子量側にシフトし、鎖末端アミノ基

に由来するテーリング挙動が観察された。¹H-NMR 測定により、窒素の隣接メチレン基と主鎖の芳香環由来のシグナルの積分強度比より導出した末端導入率は 89%であった。以上の結果より、鎖末端に 4 つのジエチルアミノ基を有するポリスチレンの精密合成に成功した。

Table 3-3. Synthesis of end-functionalized polystyrene with four diethylamino groups and their precursory polymers.

polymer		$M_n \times 10^{-3}$ ^b	M_w/M_n	functionality	
code (TY_12)	functional groups			calcd.	obs. ^a
56	γ -BnOTBS	20.7	1.02	2.00	1.90
59	γ -BnBr	20.8	1.02	2.00	1.87
65	γ -OTBS	21.4	1.02	4.00	3.45
66	γ -OH	21.2	1.02	4.00	3.38
67	γ -Br	21.3	1.02	4.00	3.48
72	γ -NEt ₂	-	-	4.00	3.54

^a Determined by ¹H-NMR. ^b Determined by GPC

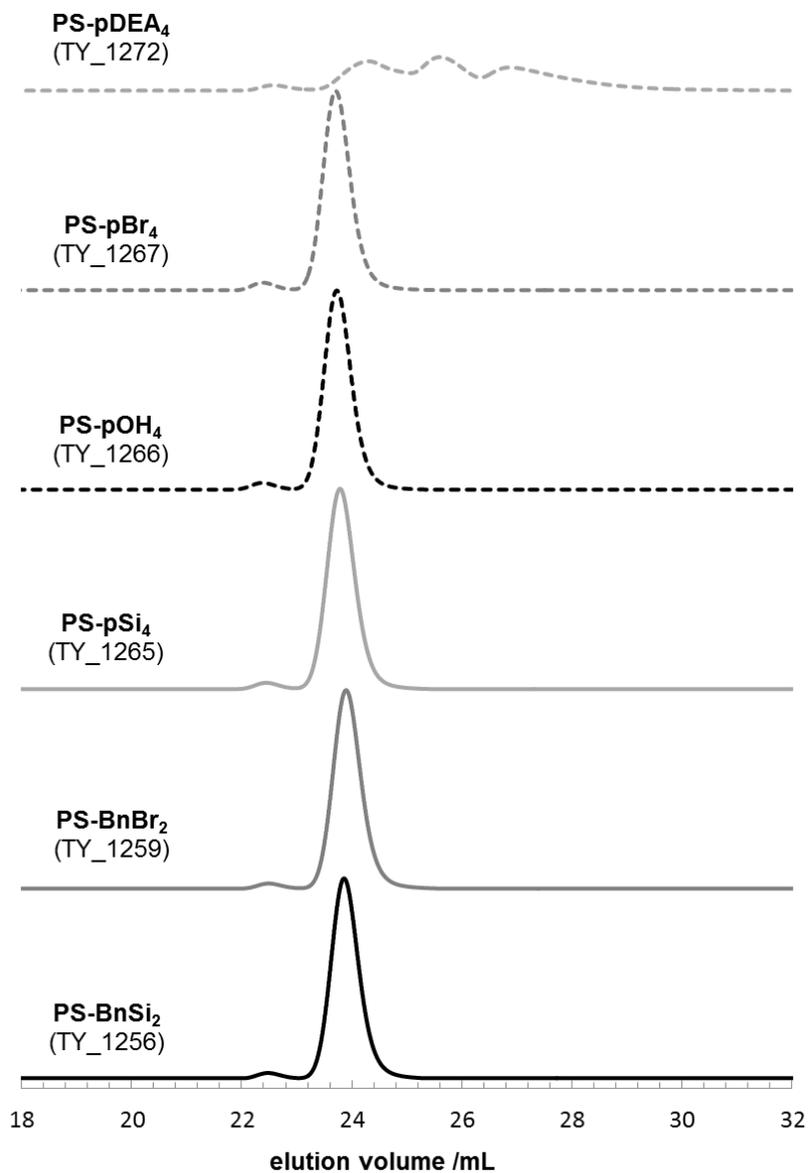


Figure 3-14. GPC curves of end-functionalized polystyrene with four diethylamino groups synthesized by reacting **PS-BnBr₂** with functionalized 1,1-diphenylalkyl lithium followed by transformation reactions.

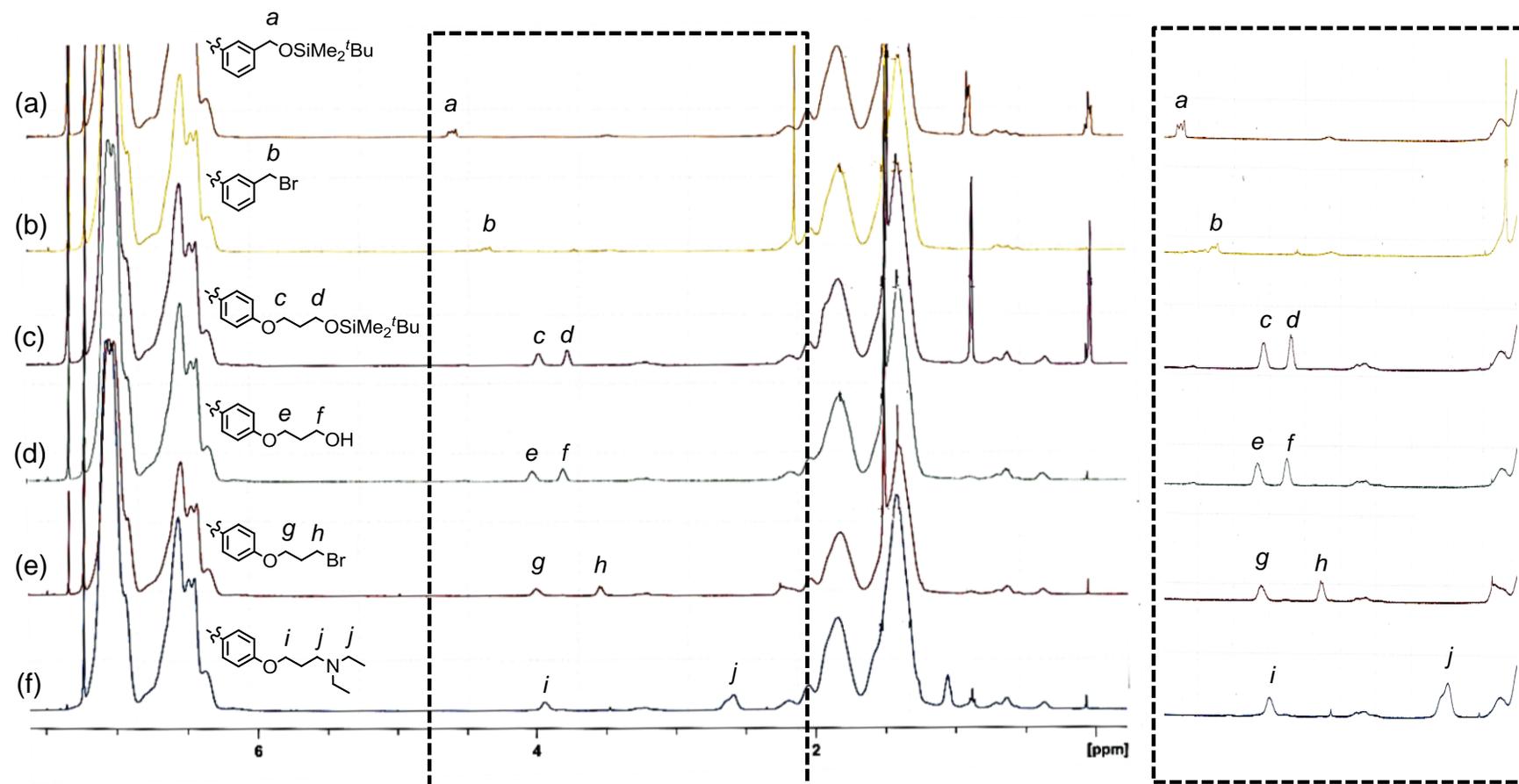
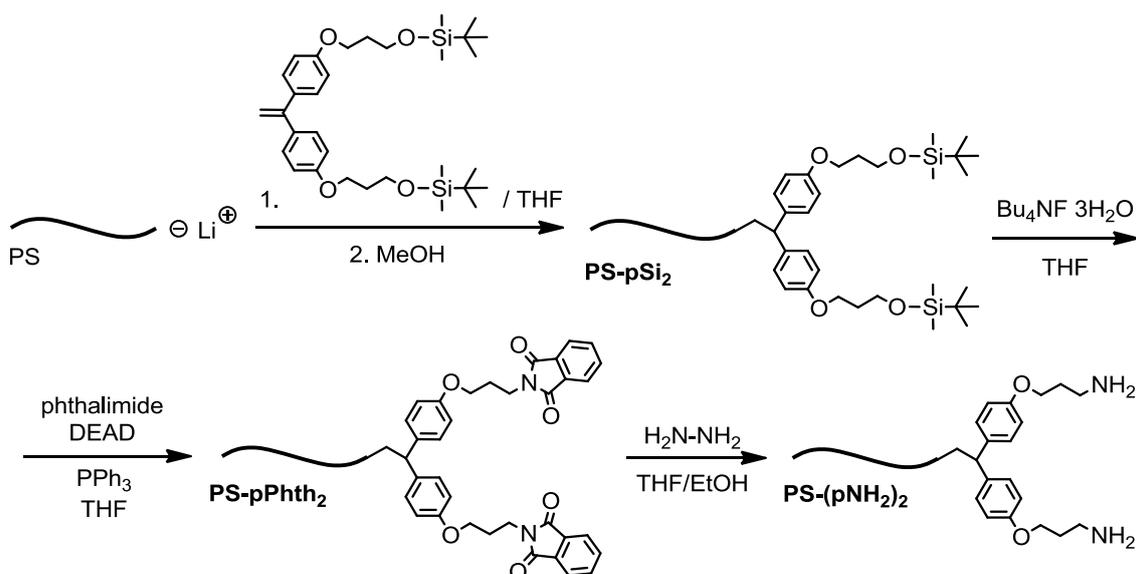


Figure 3-15. $^1\text{H-NMR}$ spectra of end-functionalized polystyrene with (a) *t*-butyldimethylsilyloxymethyl groups (**PS-BnSi₂**, TY_1256), (b) bromomethyl groups (**PS-BnBr₂**, TY_1259), (c) *t*-butyldimethylsilyloxypropyl groups (**PS-pSi₄**, TY_1265), (d) hydroxypropyl groups (**PS-pOH₄**, TY_1266), (e) bromopropyl groups (**PS-pBr₄**, TY_1267), and (f) diethylaminopropyl groups (**PS-pDEA₄**, TY_1272).

3-2-4. 鎖末端に一級アミノ基を有するポリスチレンの合成

ポリスチレン鎖末端に導入した *t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基を前駆体として、シリル基の脱保護・Gabriel反応を経由して、鎖末端に 2 つのアミノ基の導入を検討した (*scheme 3-10*)¹¹。



scheme 3-10. Synthesis of end-functionalized polystyrene with aminopropyl groups via Gabriel synthesis.

前節 3-2-2(4)と同様の方法によって、鎖末端に *t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基を有するポリスチレン (TY_1230, M_n calc. = 20.1k, M_n obs. = 19.4k, M_w/M_n = 1.02 functionality = 98%) を合成した後、Bu₄NF を用いた脱保護反応を行い、鎖末端にヒドロキシプロピル基を有するポリスチレンの合成を行った (TY_1233, M_n = 19.0k, M_w/M_n = 1.03, functionality = 102%)。

得られたポリマー鎖末端の水酸基を、光延反応によるフタルイミド基への変換反応を行った。よく乾燥した PS-pOH₂, phthalimide, PPh₃ を THF に溶解させ、ここに氷浴で冷却しながら DEAD をゆっくりと滴下した。室温で 24 h 反応させた

後、反応溶液をメタノールへ注ぎポリマーを沈殿させ、再沈殿操作に続くベンゼン溶液から凍結乾燥によってポリマーを得た。

得られたポリマー (TY_1236) の $^1\text{H-NMR}$ 測定より、アルコール隣接メチレン基 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$, 3.85 ppm) に由来するシグナルは、反応の進行に伴って 3.95 ppm へ完全にシフトし、フタルイミド基に由来するシグナル (Ar-H, 7.83 ppm, 7.68 ppm) が新たに出現した。さらに、GPC カーブは非常に狭い分子量分布を有していることから ($M_w/M_n = 1.03$)、副反応無く定量的な末端変換反応に成功した ($M_n = 19.0\text{k}$, functionality = 98%)。

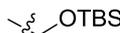
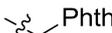
続いて、ヒドラジンをを用いてフタルイミド基の加水分解を行った。よく乾燥したポリスチレンの THF 溶液を調製し、ヒドラジンの EtOH 溶液をゆっくり滴下し、55°C で 30 h 攪拌を行った。反応溶液に精製水を加え反応を停止し、通常の抽出操作に続く再沈殿操作によって精製を行い、ベンゼン溶液からの凍結乾燥によってポリマーを得た。

得られたポリマー (TY_1239) の $^1\text{H-NMR}$ 測定より、フタルイミド基の芳香環に由来するシグナルは完全に消失しているにもかかわらず、窒素の隣接メチレン基に由来するシグナル ($-\text{CH}_2\text{-NH}_2$) の積分強度比は理論値に比べ小さく、ブロードなシグナルが観察された。これは、鎖末端アミノ基の極性が非常に高いために測定溶媒である CDCl_3 への溶解性が低いことで測定が出来ていないと考察した。実際に、鎖末端にアニリン基を有するポリメタクリル酸メチルが合成された例でも、 CDCl_3 溶媒中では窒素の隣接芳香環に起因するシグナルが観測できないことが報告されている¹³。そこで鎖末端の溶解性を考慮して、 $^1\text{H-NMR}$ の測定溶媒に $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$: 6/4 volume を用いて、測定温度を 45°C として測定を行った。期待通り、鎖末端の窒素原子隣接メチレン基由来のシグナルが 2.87 ppm 観察され、フタルイミド基由来のシグナルは完全に消失した。さらに、GPC 測

定によって、メインカーブは大きなテーリングを起こし測定が出来ないことから、鎖末端のアミノ基に由来する挙動が観察された。

以上より、*t*-ブチルジメチルシリロキシプロピル基からの末端変換反応によって、鎖末端に2つのアミノプロピル基を有するポリマーの合成に成功した。

Table 3-4. Synthesis of end-functionalized polystyrene with two amino groups and their precursory polymers.

code(TY_12)	polymer functional groups	$M_n \times 10^{-3}$		functionality	
		¹ H-NMR	GPC	calcd.	obs. ^a
30	 OTBS	18.8	19.4	2.00	1.96
33	 OH	18.7	19.0	2.00	2.03
36	 Phth	18.9	19.0	2.00	1.96
39	 NH ₂	19.2	-	2.00	1.94

^a Determined by ¹H-NMR.

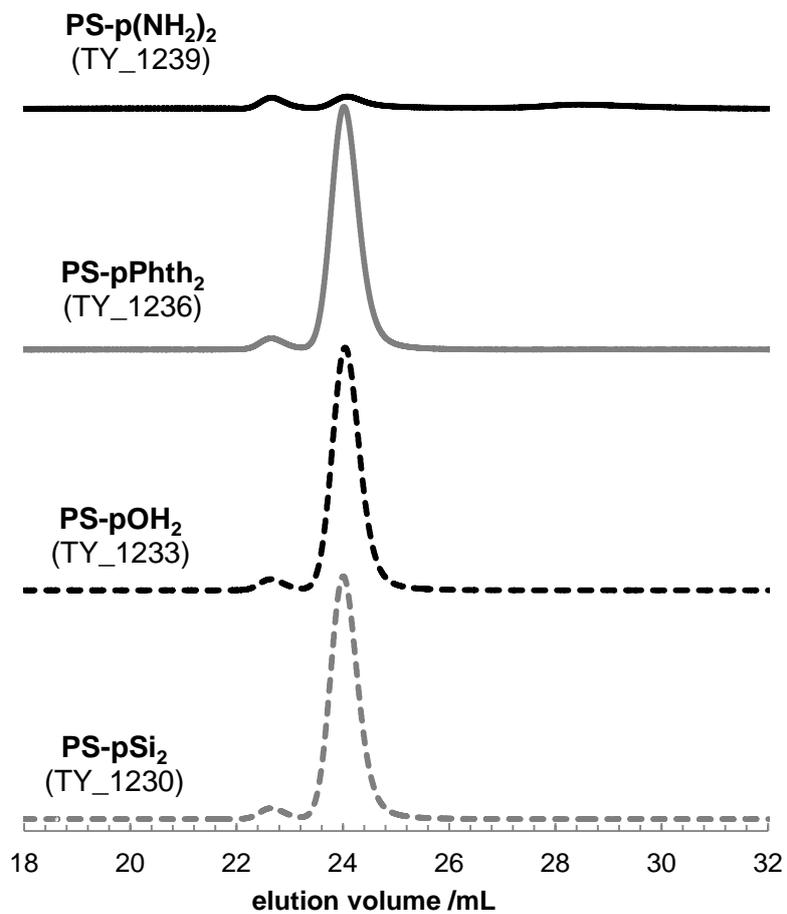


Figure 3-16. GPC curves of end-functionalized polystyrene with primary amino groups synthesized by living anionic polymerization of styrene followed by Gabriel synthesis.

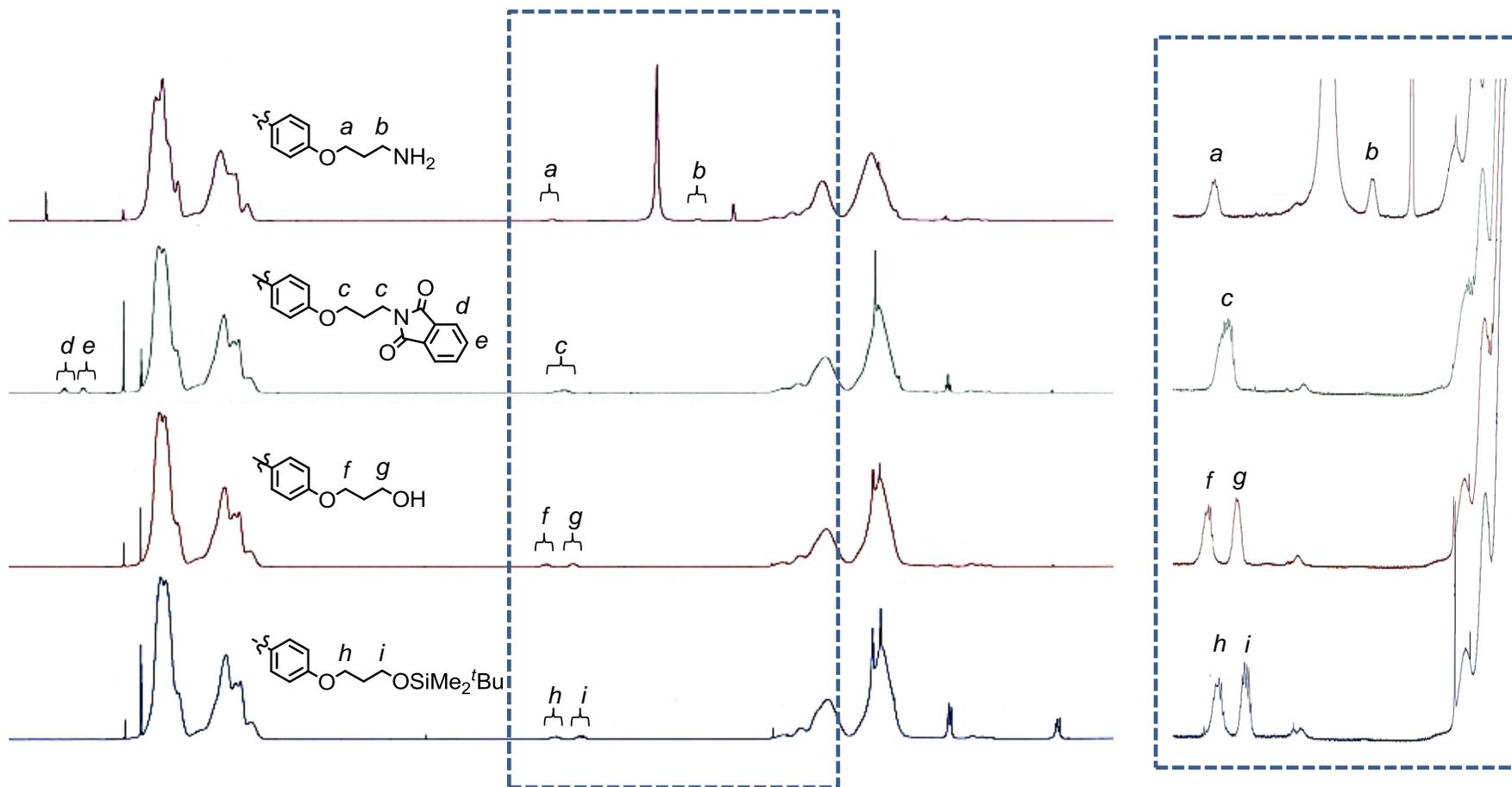
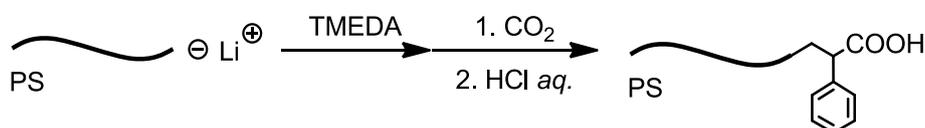


Figure 3-17. ¹H-NMR spectra of end-functionalized polystyrene with (a) *t*-butyldimethylsilyloxypropyl groups (**PS-pSi₂**, TY_1230), (b) hydroxypropyl groups (**PS-pOH₂**, TY_1233), (c) phthalimide groups (**PS-pPhth₂**, TY_1236), and (d) aminopropyl groups (**PS-pDEA₄**, TY_1239).

3-2-5. 鎖末端にカルボキシル基を有するポリスチレンの合成

リビングアニオン重合法によって調製したポリスチリルリチウムに CO_2 を反応させることによって、ポリスチレン鎖末端にカルボン酸を導入した (*scheme 3-11*)¹⁴。官能基のシーケンスが異なるポリマーを合成し、イオン結合の結合性について検討した。



scheme 3-11. End-functionalized polystyrene prepared by living anionic polymerization of styrene followed by the reaction with carbon dioxide.

t-BuBz 中で調製したポリスチリルリチウムに対して、10 当量の TMEDA を加えカルバニオンの活性化を行った。続いて、 CO_2 で置換した別のナスフラスコに反応溶液を素早くそそぎ、反応を停止した。鎖末端のエノラートを少量の 2N HCl で中和を行った後、メタノールへ再沈殿操作によって精製した。得られたポリマーの末端導入率は、カルボン酸隣接メチン基 ($\text{CH}(\text{Ph})\text{-COOH}$, 3.24 ppm) と開始剤断片のブチル基の積分強度比により導出された生成ポリマーの末端導入率は 83%であった。さらに、GPC 測定より計算分子量と実測分子量が一致し、GPC カーブは単峰性かつ非常に狭い分子量分布を示した。以上の結果より、一次構造の明確なポリマーの合成に成功した (TY_1301, $M_{\text{n calcd.}} = 10.1\text{k}$, $M_{\text{n obs.}} = 9.8\text{k}$, $M_{\text{w}}/M_{\text{n}} = 1.02$)。

また、反応容器に残った溶液は少量のメタノールを加え反応を停止し、減圧留去によって得られた残渣を THF 溶液として大量のメタノールに注ぎポリマー

を沈殿させた。沈殿によって得られたポリマーを THF 溶液とし、メタノールへの再沈殿操作によって精製を行い、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。末端カルボキシル化ポリスチレン (PS-COOH) のプレポリマーとして比較を行うために、 $^1\text{H-NMR}$ 測定並びに、GPC 測定を行った (PS-H)。 $^1\text{H-NMR}$ 測定では、カルボン酸隣接メチン基に由来するシグナルは観察されず、GPC カーブは単峰性を示し PS-COOH と等しい分子量が観測された ($M_{n, \text{obs.}}$ 9.7k, M_w/M_n 1.02)。

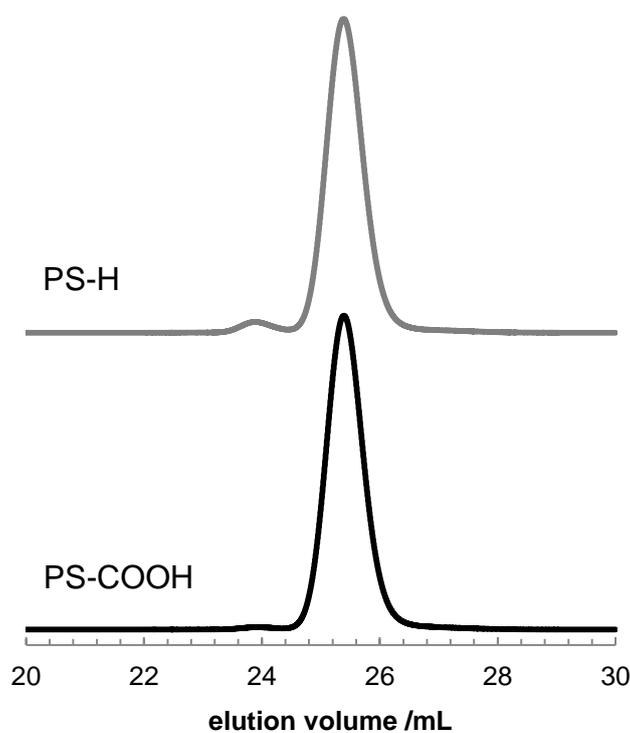


Figure 3-18. GPC curves of end-functionalized polystyrene with carboxyl group synthesized by living anionic polymerization of styrene followed by the reaction with carbon dioxide.

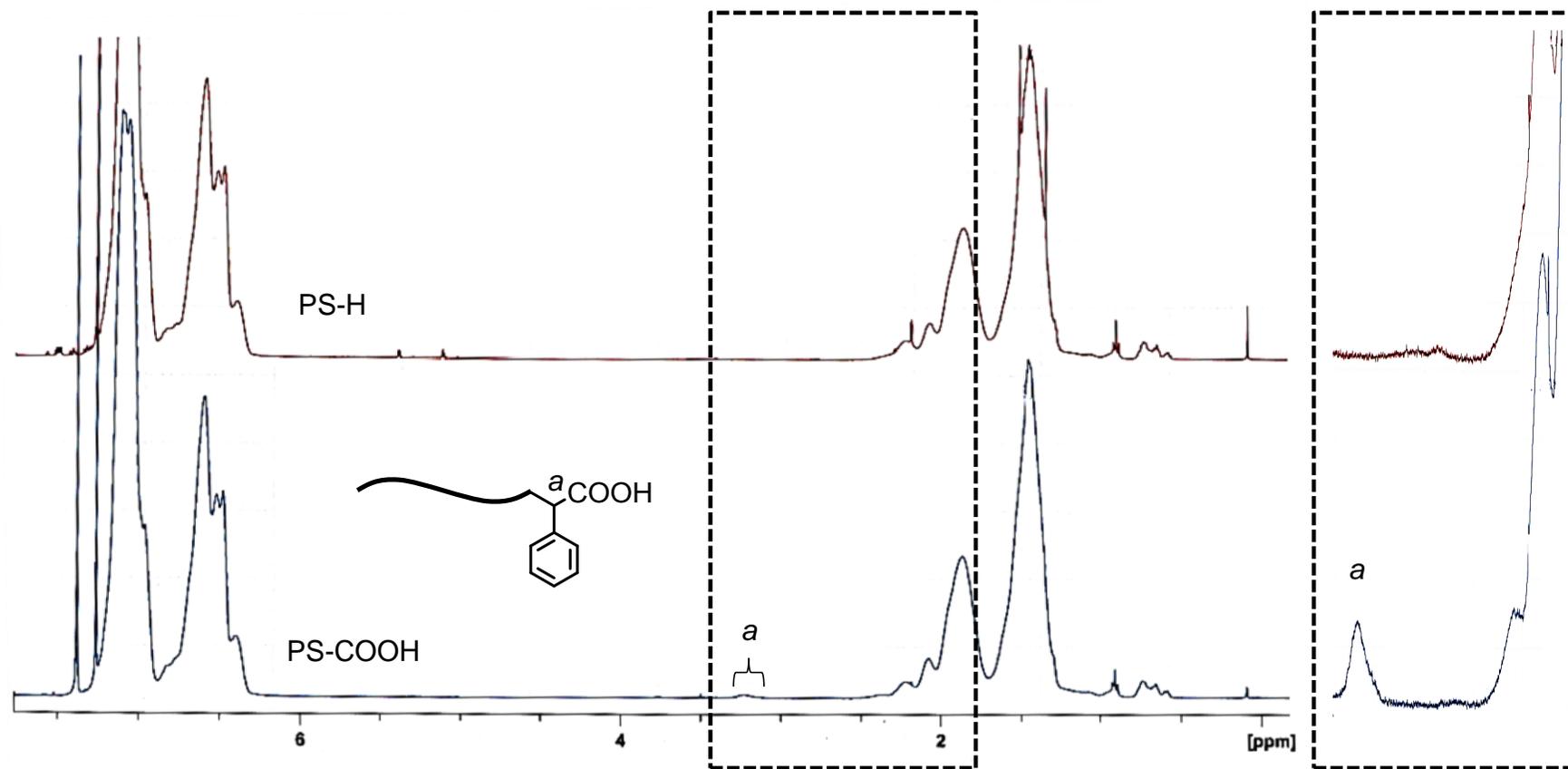
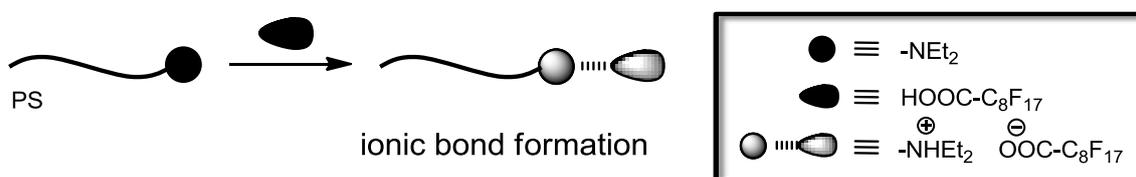


Figure 3-19. ¹H-NMR spectra of end-functionalized polystyrene with carboxyl group synthesized by living anionic polymerization of styrene followed by the reaction with carbon dioxide.

3-3. イオン結合を介したパーフルオロアルキル基の導入

本研究の主題である、ポリマー鎖末端に導入されたジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ とのイオン結合の形成によって、鎖末端にイオン結合性パーフルオロアルキル基を有するポリスチレンの合成を行った (*scheme 3-12*)。

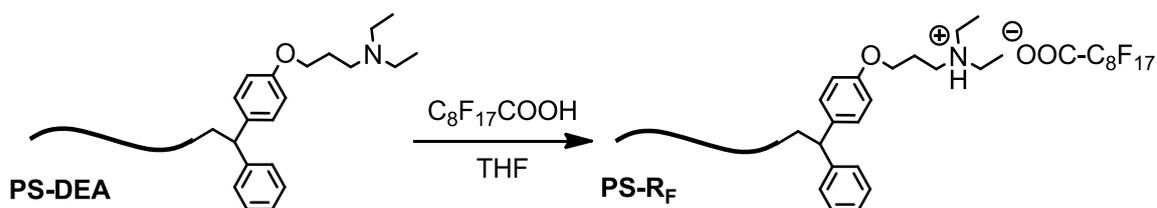


scheme 3-12. Synthesis of end-functionalized polystyrene with perfluoroalkyl group via ionic bond formation.

まず、鎖末端ジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ とのイオン結合の形成に関して、詳細な条件検討を行った。あわせて、イオン結合の解離を伴わないポリマーの精製方法について検討を行った。さらに、鎖末端ジエチルアミノ基に対して $C_8F_{17}COOH$ の等量を変化させた場合 (0, 0.5, 1.0, 2.0 *eq.*) の結合状態を ^1H-NMR 測定によって議論した。

3-3-1. イオン結合の形成・精製

前節で合成したポリスチレン鎖末端に導入されたジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ との反応によって、鎖末端へのイオン結合性 C_8F_{17} 基の導入を検討した (scheme 3-13)。



scheme 3-13. Ionic bond formation of the diethylamino end functional groups with a $C_8F_{17}COOH$ in order to prepare the C_8F_{17} functionalized polystyrene.

高分子末端の反応は、末端反応点に対し反応させる試薬を大過剰で用いるのが一般的であるため、まずは末端ジエチルアミノ基に対し 10 当量の $C_8F_{17}COOH$ を用いてイオン結合の形成を行った。

N_2 雰囲気下、**PS-DEA**, $C_8F_{17}COOH$ (10 eq.), THF を加え、室温で 1 h 攪拌した。反応溶液を減圧留去し、残渣のポリマーをベンゼン溶液から凍結乾燥を行って精製した。得られたポリマーの ^1H-NMR 測定によって、窒素隣接メチレン基に由来するシグナル ($-CH_2N(CH_2CH_3)_2$, 2.60 ppm) の低磁場側へのシフト (3.20 ppm) が観察された。カルボン酸とのイオン結合の形成によって窒素原子周辺の電子環境が変化し、窒素隣接メチレン基に由来するシグナルが低磁場側にシフトしたと考えられる。よって、鎖末端ジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ との反応は THF 溶液中、室温という温和な条件によって速やかに進行し、 ^1H-NMR 測定によってイオン結合を観察することに成功した。しかしながら、低磁場領域に

過剰に用いた未反応のカルボン酸由来のシグナル ($C_8F_{17}COOH$, 10.05ppm) が観察された。このポリマーの THF 溶液を大量のメタノールへの再沈殿操作によって過剰のカルボン酸の除去を試みたが、ポリマーの沈殿は生成しなかった。おそらく、過剰の $C_8F_{17}COOH$ が界面活性剤の役割を果たし沈殿の生成を妨げたためと考えられる。

再沈殿操作による精製は困難であったため、シクロヘキサン/メタノール系での分液操作によるカルボン酸の抽出や、トルエン/ $NaHCO_3$ aq.系での分液操作によるカルボキシラートの抽出での精製方法を試みたが、ポリマーの単離には至っていない。さらに、水溶液と分液操作を行った後の有機溶媒を減圧留去する際、混和している少量の水によって水和が生じ、 1H -NMR 測定よりイオン結合の解離が観察されてしまった。

以上より、精製操作における $C_8F_{17}COOH$ の影響を少なくするために、イオン結合に用いる $C_8F_{17}COOH$ のモル比を検討した。THF 溶液中で、鎖末端ジエチルアミノ基に対して 5.0 当量の $C_8F_{17}COOH$ を用いて室温で 1 h 反応を行い、溶媒を減圧留去した後ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。得られたポリマーの 1H -NMR 測定より、10 当量の $C_8F_{17}COOH$ を用いた場合と同様に、ケミカルシフト値 ($-CH_2N(CH_2CH_3)_2$) の低磁場側へのシフトが観察された。さらに、 $C_8F_{17}COOH$ を 2.0 当量、1.2 当量用いた場合においても同様の挙動が観察された。これによって、鎖末端ジエチルアミノ基に対して $C_8F_{17}COOH$ をほぼ当モル用いた場合においても、温和な条件で定量的にイオン結合が形成することが示された。

続いて、 $C_8F_{17}COOH$ を 1.2 当量用いて反応を行い、再沈殿操作による精製を検討した。 N_2 雰囲気下、**PS-DEA**, $C_8F_{17}COOH$ (1.2 eq.), THF を加え、室温で 3 h 反応させイオン結合を形成した。反応溶液を減圧留去し、シクロヘキサン飽和

溶液として、冷ヘキサン/エタノール : 20/1 混合溶媒中への再沈殿操作の後、沈殿したポリマーをベンゼン溶液からの凍結乾燥によって乾燥を行った。

得られたポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定を行うと、窒素隣接メチレン基由来のシグナル ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) のシフトが観察され、さらにイオン結合の前後で積分強度比は変化しなかった。さらに、精製前には低磁場側に観察されていた $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ 由来のシグナルは観察されなかった。

続いて、FT-IR 測定を行った。イオン結合を行う前のポリマー (**PS-DEA**)、イオン結合を行った後のポリマー (**PS-R_f**)、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ をそれぞれ KBr 法によって測定した。まず $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ のスペクトルより、 1768 cm^{-1} にカルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因する強い吸収が観測された。得られたイオン結合性 C_8F_{17} 基を有する **PS-R_f** のスペクトルでは、 1683 cm^{-1} にイオン結合後の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に相当する吸収が確認され、イオン結合の前後で吸収波数のシフトが確認できた。また、イオン結合を有していない **PS-DEA** のスペクトルからは、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動由来の吸収は観察されなかった。イオン結合の形成に伴ってカルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮に起因する吸収が出現しその吸収波数はシフトしていることから、定量的なイオン結合の形成を強く示した。なお、ジエチルアミノ基の C-N 伸縮振動に起因する吸収でも同様の方法によってイオン結合生成の確認を試みたが、 C-N 伸縮振動に起因する吸収は $1250\text{ cm}^{-1} - 1020\text{ cm}^{-1}$ に吸収が現れるが、 C_8F_{17} の C-F 結合に相当する吸収が $1241\text{ cm}^{-1} - 1147\text{ cm}^{-1}$ に観察され、その同定には至っていない。

最後に、GPC 測定によってイオン結合の形成を検討した。**PS-DEA** と **PS-R_f** を、それぞれ THF を溶離液とした GPC 測定を行った。イオン結合前後において、メインカーブのピークトップは高分子量体側にシフトした。しかしながら、もともと鎖末端に強い極性基を有するポリマーは、THF を溶離液とした GPC 測定

においてメインカーブは低分子量体側にシフトし大きなテーリングを起こす。さらに、後述するようにイオン結合は溶液中で非常に速い交換反応を起こすことが分かっている。そのため、正常に測定できている保証はないが、THF を溶離液とした GPC 測定においては確かに流体力学半径の変化が観察され、イオン結合の形成が示唆された。

以上の結果より、ポリスチレン鎖末端ジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ は、THF 溶液中においてほぼ当モルで定量的なイオン結合を形成し、再沈殿操作によって過剰で加えた $C_8F_{17}COOH$ も容易に除去する事が可能であることが示された。

さらに、同様の方法を用いて鎖末端に複数のジエチルアミノ基を有するポリスチレンと $C_8F_{17}COOH$ を反応させた場合においても、定量的なイオン結合の形成に成功している。これによって、鎖末端ジエチルアミノ基の導入数に関係なくジエチルアミノ基に対して 1.2 等量の $C_8F_{17}COOH$ を反応させ、続く再沈殿操作による精製によってイオン結合の形成が可能であることを示した。

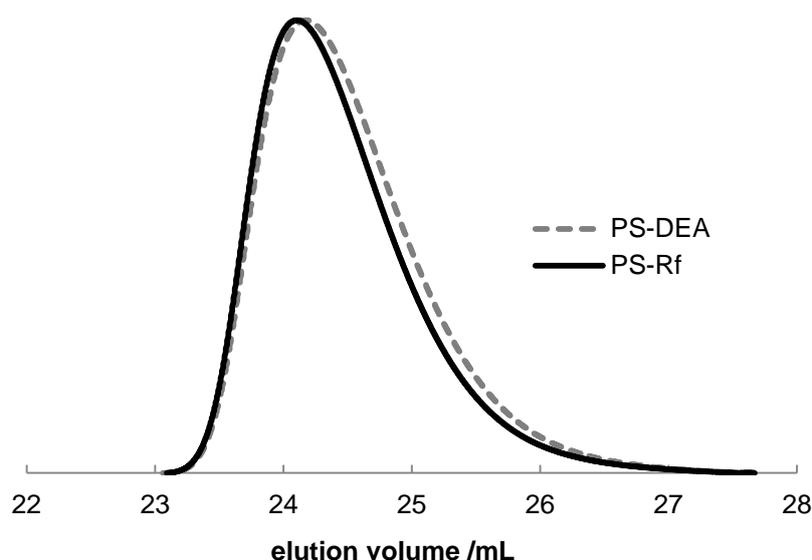


Figure 3-20. The GPC curves of **PS-R_F** was shifted toward higher molecular weight side than that of **PS-DEA**.

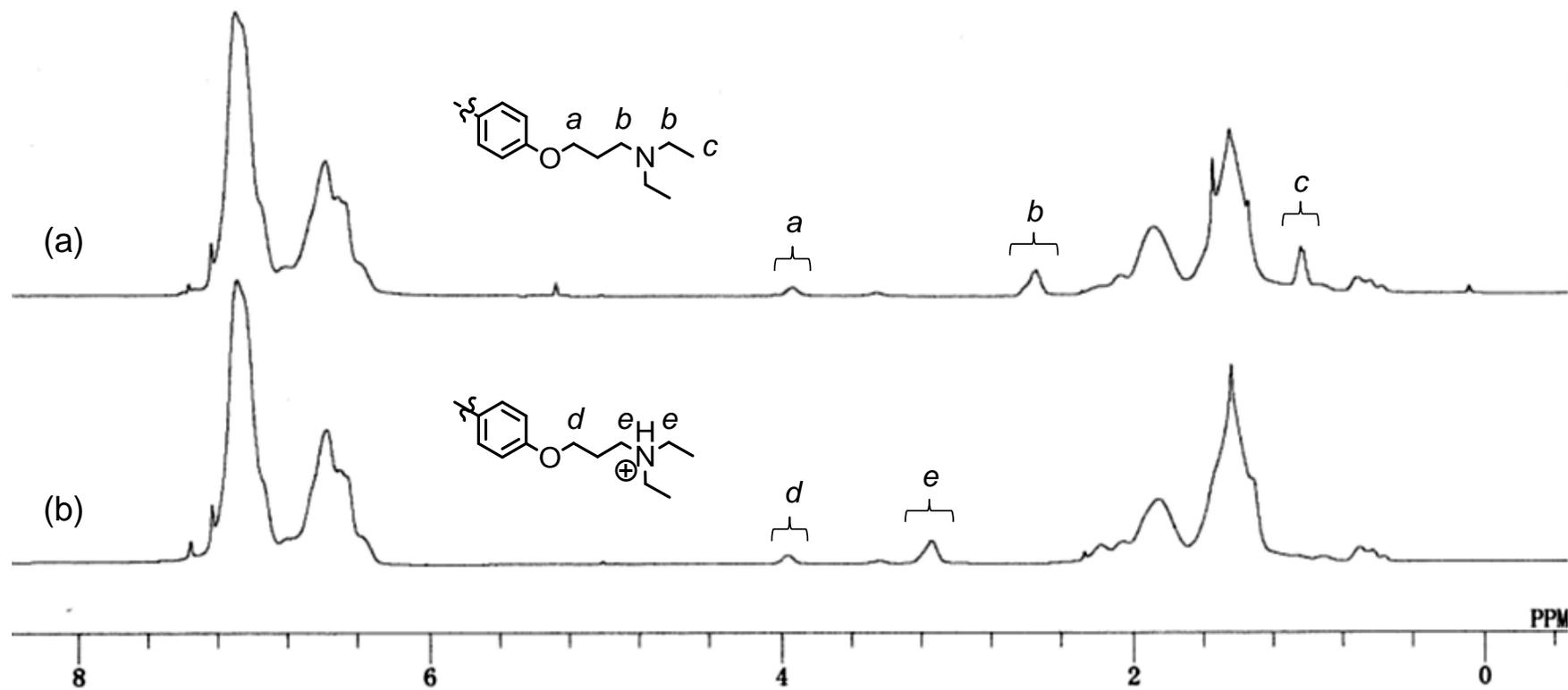


Figure 3-21. ¹H-NMR spectra of **PS-DEA** (a) and **PS-R_F** (b). The signal corresponding to diethylamino group shifts toward down field.

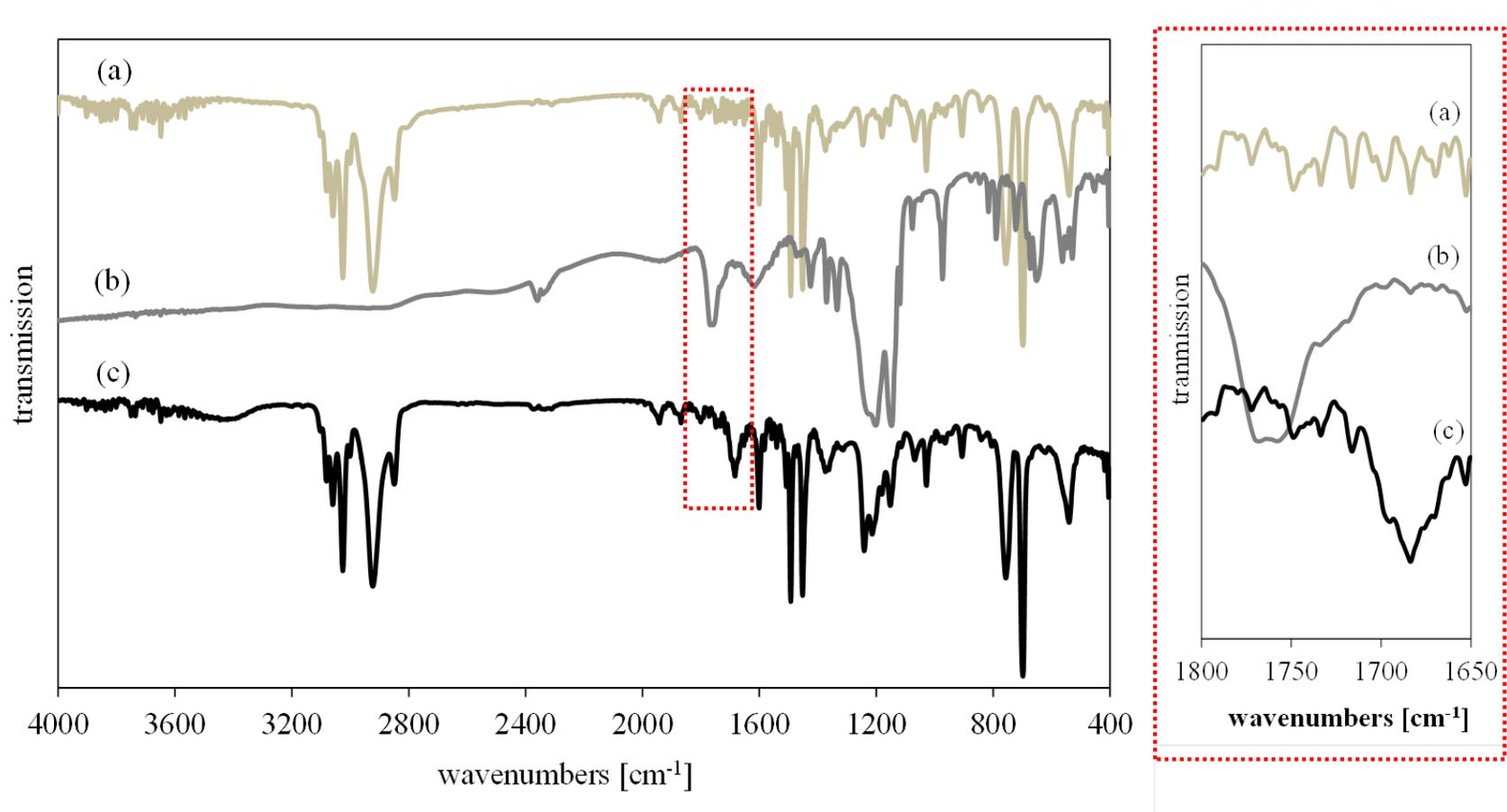
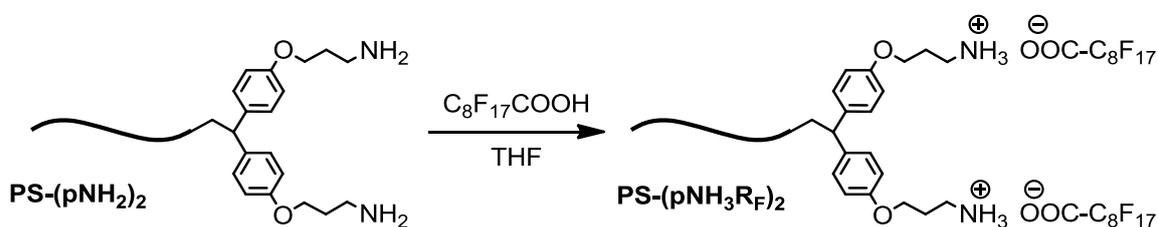


Figure 3-22. FT-IR spectra of end-functionalized polystyrene with diethylamino group (**PS-DEA**, curve a), perfluorononanoic acid (C_8F_{17} -COOH, curve b) and end-perfluoroalkylated polystyrene via ionic bond formation (**PS-R_F**, curve c).

3-3-2. 一級アミノ基のイオン結合形成

前節では三級アミノ基と $C_8F_{17}COOH$ を用いて定量的なイオン結合の形成を明らかにしたが、本節では鎖末端に導入された一級アミノ基と $C_8F_{17}COOH$ のイオン結合の形成について検討した (scheme 3-14)。



scheme 3-14. Ionic bond formation of the amino end functional groups with a $C_8F_{17}COOH$ in order to prepare the C_8F_{17} functionalized polystyrene.

合成方法ならびに、精製方法は三級アミンの時と同様に行った。 N_2 雰囲気下、PS-(pNH₂)₂ の鎖末端アミノ基に対し 1.2 当量の $C_8F_{17}COOH$ を加え、THF 溶液中で 3 h 反応させた。反応溶液を冷ヘキサン/エタノール = 20/1 混合溶媒中への再沈殿操作の後、沈殿したポリマーをベンゼン溶液からの凍結乾燥によって乾燥を行った。

イオン結合の形成による窒素の隣接メチレン基 (-CH₂-NH₃) に起因するシグナルのシフトを確認するために ¹H-NMR 測定を行ったが、鎖末端のプロピル基に由来するシグナルはブロードになり、積分強度比も大きく減少した。パーフルアルキル基の導入によって鎖末端の運動性が低下したため正しく観測できていないと判断し、測定溶媒に C₆F₆ を加え測定温度を 45°C とし再度測定を行ったが、鎖末端のシグナルに大きな変化はなかった。そこで、測定溶媒を PS-(pNH₂)₂

と同様に $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$ (6/4 volume) を用いて測定を行うと、窒素の隣接メチレン基に起因するシグナルが定量的に観察され (3.03ppm)、加えてシグナルのシフトが観察された ($-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, 2.86 ppm)。

次に IR 測定を行うと、期待通りパーフルオロアルキル基由来の C-F 結合並びに C=O 伸縮結合に起因する吸収が観察された (C=O : 1664 cm^{-1} , C-F : 1240 cm^{-1})。さらに、イオン結合の形成前後では、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ に起因する C=O 伸縮とポリマーより観察された C=O 伸縮結合に起因する吸収はシフトしていた。

以上より、鎖末端ジエチルアミノ基と同様に一級のアミノ基も $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ とイオン結合を形成し、鎖末端に C_8F_{17} 基の導入が可能であることを示した。

なお、鎖末端にアミノ基を有するポリマーは THF を溶離液とした GPC 測定においては、メインカーブは非常に大きなブロードとなり測定が困難であるため同定には至っていない。

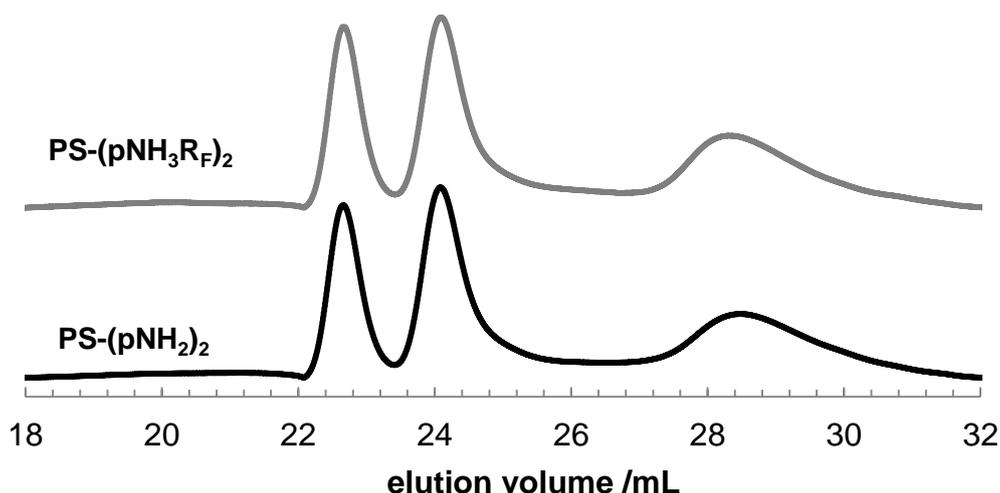


Figure 2-23. The GPC curves of $\text{PS}-(\text{pNH}_2)_2$ and $\text{PS}-(\text{pNH}_3\text{R}_F)_2$.

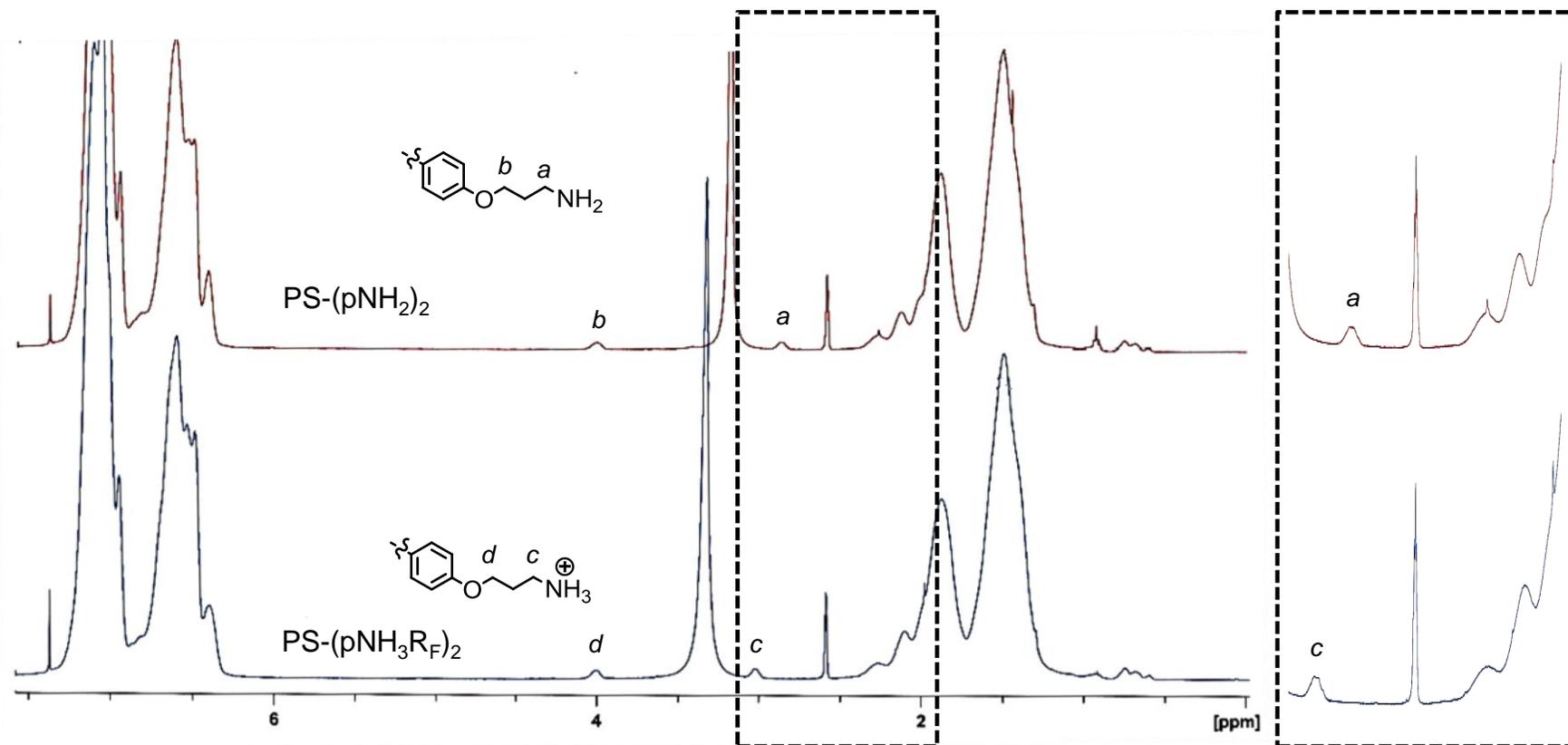


Figure 3-24. ¹H-NMR spectra of PS-(pNH₂)₂ and PS-(pNH₃R_F)₂. The signal corresponding to amino end groups shifts toward down field.

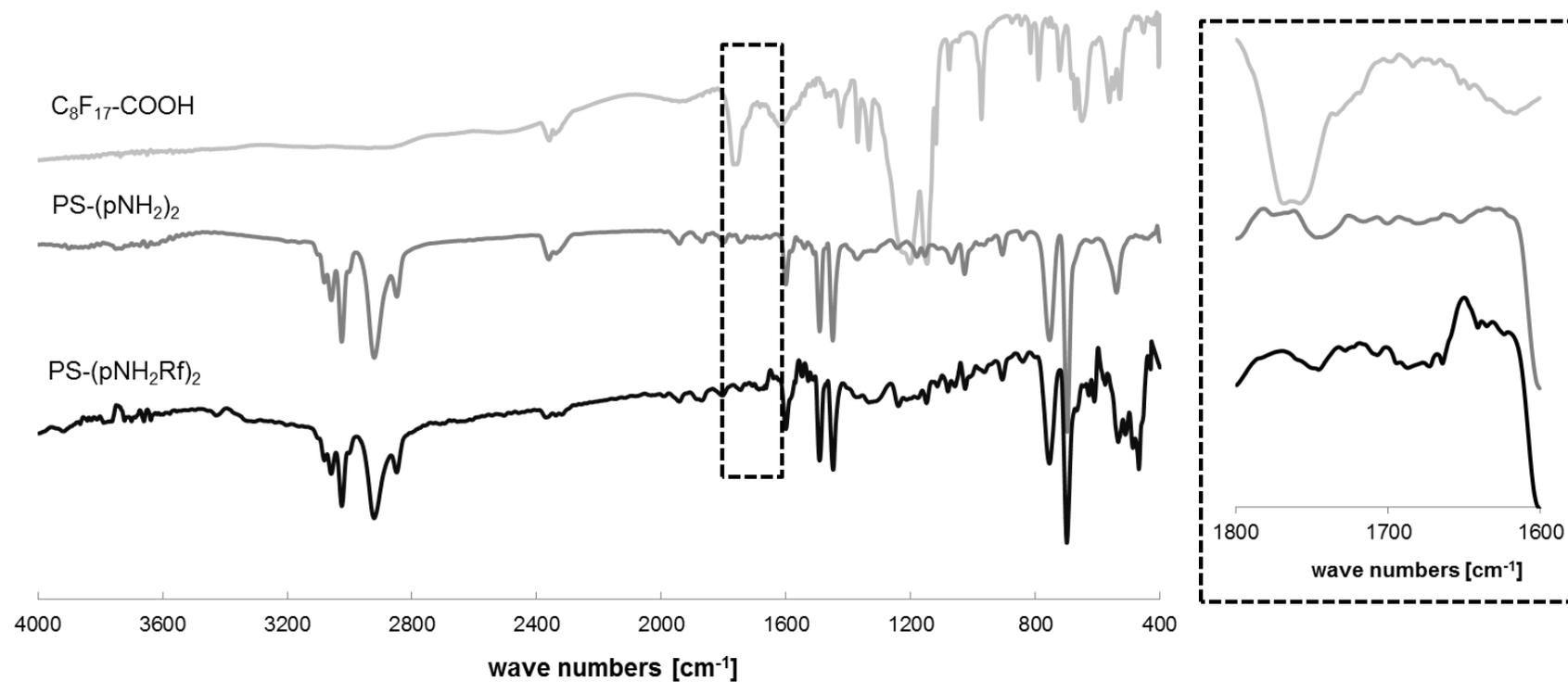
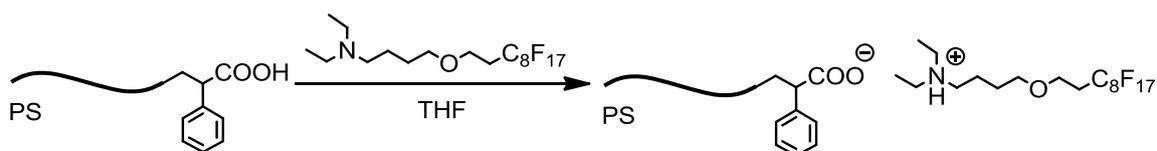


Figure 3-25. FT-IR spectra of end-functionalized polystyrene with amino end groups ($PS-(pNH_2)_2$), perfluorononanoic acid ($C_8F_{17}-COOH$) and end-perfluoroalkylated polystyrene via ionic bond formation ($PS-(pNH_3R_F)_2$).

3-3-3. 鎖末端カルボン酸とパーフルオロアルキル化アミンとのイオン結合形成

ここまで、パーフルオロアルキル基を有するカルボン酸と、ポリスチレン鎖末端のジエチルアミノ基を用いたイオン結合の形成に関して検討してきた。ここでは、イオン結合形成の一般化について知見を得るため、パーフルオロアルキル基を有するアミンと、ポリスチレン鎖末端のカルボキシル基とのイオン結合の形成について検討した (*scheme 3-15*)。



scheme 3-15. Ionic bond formation of the carboxyl end functional group with a $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in order to prepare the C_8F_{17} functionalized polystyrene.

反応条件は鎖末端ジエチルアミノ化ポリスチレンと同様に、ポリマー鎖末端に対し 1.2 当量のアミンを加え、THF 溶液中、室温で 3 h 攪拌した。反応溶液を、冷ヘキサン/エタノール : 50/1 に注ぎポリマーを沈殿させ、沈殿によって得られたポリマーをベンゼン溶液から凍結乾燥によって乾燥を行った。

得られたポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定より、カルボン酸隣接メチン基 ($-\text{CH}(\text{Ph})\text{COOH}$, 3.22 ppm) に由来するシグナルのシフトは観察されず、導入されたパーフルオロアルキル化アミンに起因する窒素隣接メチレン基 ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) に由来するシグナルも観察されなかった。鎖末端に導入され

たカルボキシル基は、アルキルカルボン酸であり酸性度は低いため、溶液中では十分に強固で安定なイオン結合を形成することが困難であると考えられる。以上より、鎖末端ジエチルアミノ化ポリスチレンと同様の方法では、イオン結合の形成は困難であることが示唆された。

ところがこのことは、ポリマー鎖末端においてイオン結合を形成する場合、反応活性点が低濃度であるために分子設計が非常に重要であることを示している。本研究で用いた $C_8F_{17}COOH$ のように非常に酸性度の高いカルボン酸と、比較的自由度が高く塩基性度が高い鎖末端ジエチルアミノ基のような、非常に限定された組み合わせを選ぶことが必要であり、本研究で用いた分子設計は非常に効果的である事を示している。

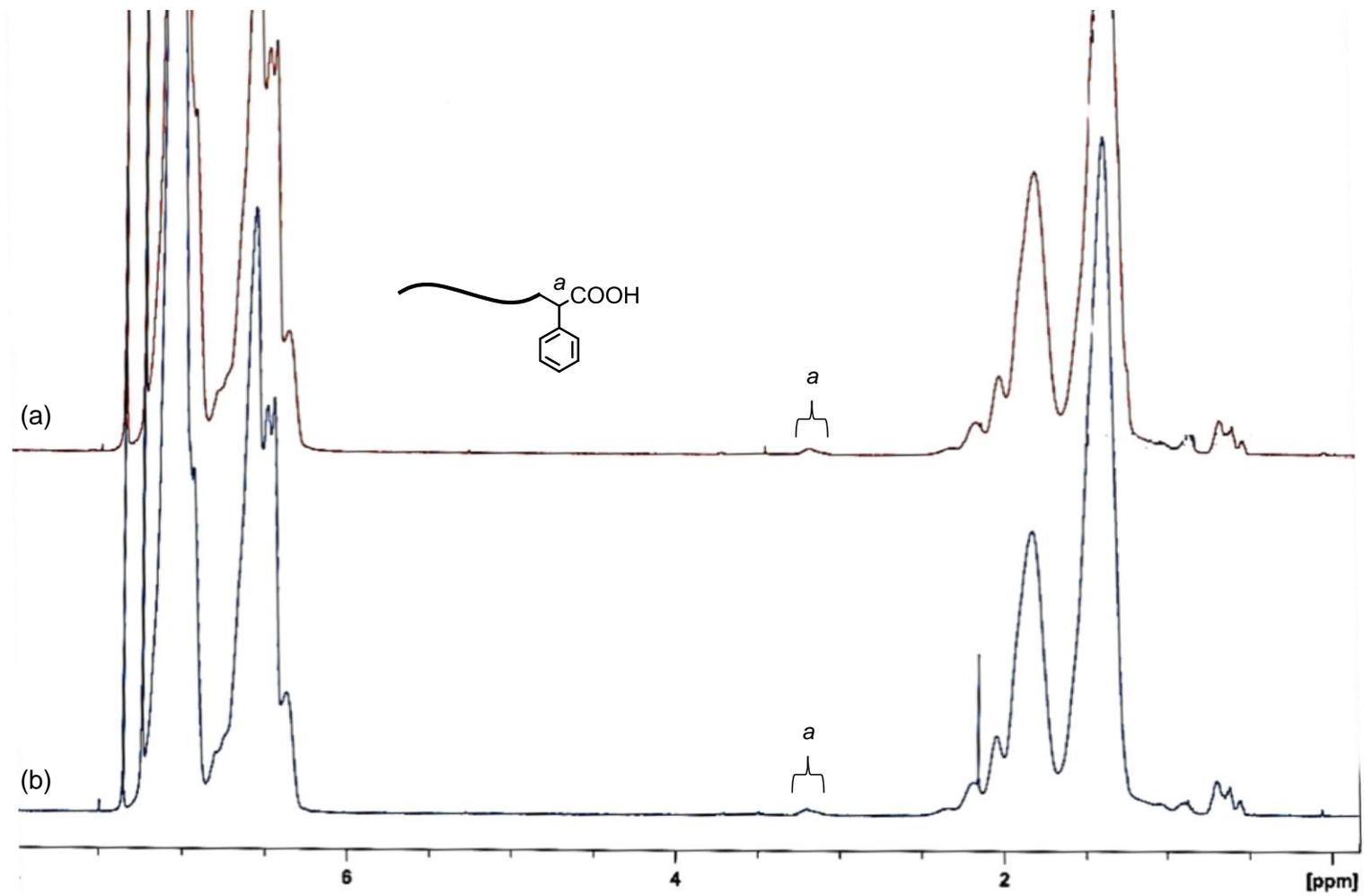


Figure 3-26. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) PS-COOH, and (b) PS-COOR_F.

3-3-4. 鎖末端ジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ による

イオン結合の溶液挙動

イオン結合の形成は、鎖末端ジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ との 1:1 反応であること、並びに定量的に反応している事の証明を行った。前節において、イオン結合が形成している場合、窒素隣接メチレン基が低磁場側にシフトすることを示した。したがって、カルボン酸の当量が不足している場合、イオン結合を形成しているシグナルとイオン結合を形成していないシグナルの分裂を生じることが予想される。そこで鎖末端ジエチルアミノ基に対し、 $C_8F_{17}COOH$ を 0, 0.5, 1.0, 2.0 当量とし、 ^1H-NMR 測定によってイオン結合の結合状態を検討した。

ポリマーと $C_8F_{17}COOH$ を $CDCl_3$ に溶解させ 1 h よく攪拌した後、 ^1H-NMR 測定を行った。なお、1.0 当量のサンプルは、THF 溶液中でイオン結合の形成を行った後、再沈殿操作によって精製したポリマーである。

$C_8F_{17}COOH$ を 1.0 当量加えたサンプルでは、前述の通りイオン結合の形成に伴って窒素隣接メチレン基に起因するシグナルの低磁場側へのシフトが観察された。 $C_8F_{17}COOH$ を 2.0 当量加えたカルボン酸過剰の系では、低磁場側にカルボン酸由来のシグナル ($C_8F_{17}COOH$) が観察され、プロトンを受容した水に由来するシグナルが観察された。ところが、窒素隣接メチレン基に由来するシグナルは大きく変化していないことから、1.0 当量でカルボン酸は確かに飽和状態となった。続いて、 $C_8F_{17}COOH$ を 0.5 当量加えた当量不足の系では、窒素の隣接メチレン基に起因するシグナルはブロードになり、化学シフト値はイオン結合前後の中間値を示した。これは、カルボン酸が不足している場合では、溶液中において非常に速い交換反応が起こっていることを示している。

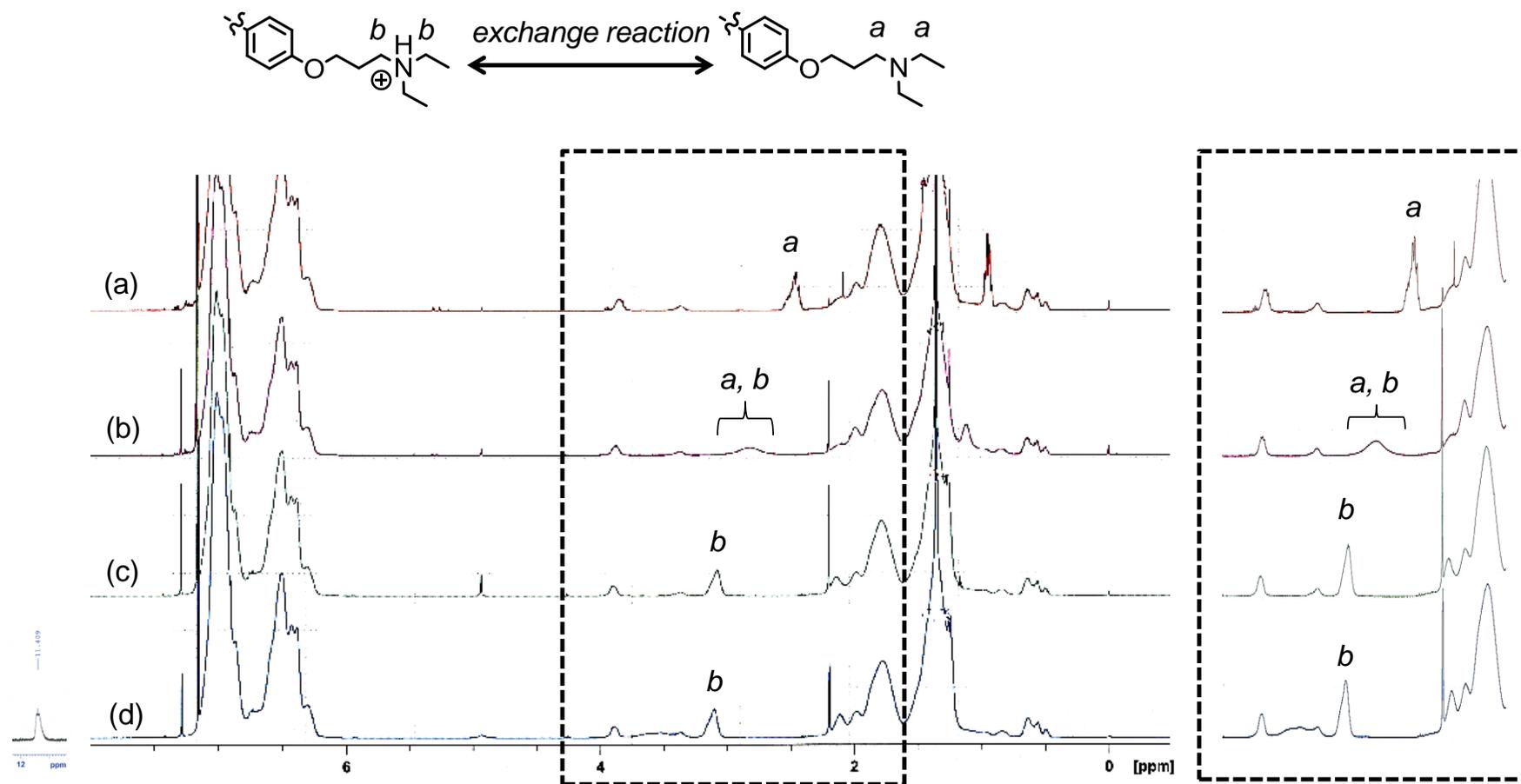


Figure 3-27. The signal corresponding of diethylamino group shifts toward down field depending on equivalent of C₈F₁₇COOH (0 - 2.0 eq.).

そこで、 CDCl_3 溶液中におけるイオン結合の結合状態を観察するために、 $^1\text{H-NMR}$ の低温測定を行った。カルボン酸の非常に速い交換反応を凍結することで、溶液中でのカルボン酸の状態を観測することが目的である。試料の調製は、イオン結合を形成していないポリマー (**PS-DEA**, M_n 5.2k) と、同様のポリマーに $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ を結合させたポリマー (**PS-R_F**) を等量でブレンドして行い、 CDCl_3 溶液中、 -45°C で測定を行った。

まず室温での $^1\text{H-NMR}$ 測定において、ブレンドしたサンプルの窒素隣接メチレン基のケミカルシフト値はイオン結合前後の中間値 (2.71-3.16 ppm) が観察され、シグナルはブロードな形を示した。これは、溶液中で当量不足であるカルボン酸の非常に速い交換反応が起こり、中間値の化学シフト値が観察されたと考えられる。言い換えると、シグナルの形がシャープで、かつフリーのカルボン酸に由来するシグナルが観察されない場合は、アミノ基とカルボキシル基が 1:1 で結合していると言い換えることができる。

次に、同様のブレンドしたサンプルの低温測定 (-45°C) を行い、交換反応を凍結することで結合状態の観察を試みた。しかしながら、予想以上に分子鎖全体の運動性が低下し、鎖末端の窒素隣接メチレン基に由来するシグナルはよりいっそうブロードになり観察することができなかった。

以上より、末端の交換反応は測定限界よりも非常に速く、観察することはできなかった。しかしながら、鎖末端アミノ基とカルボキシル基は 1:1 での結合を形成していることが示唆された。

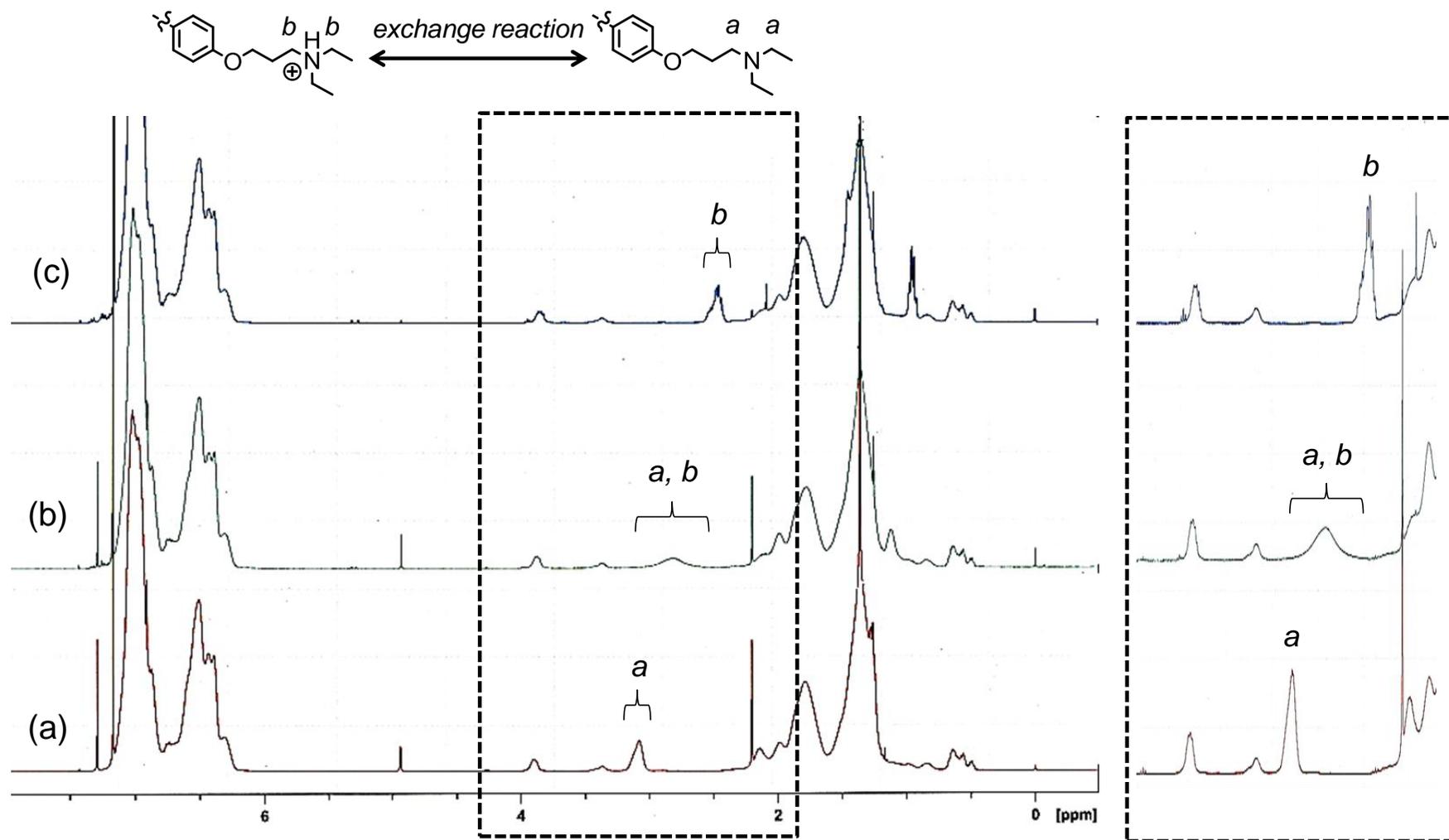


Figure 3-28. ^1H -NMR spectra of (a) PS-DEA, (b) the sample blending PS-DEA with PS- R_F , (c) PS- R_F .

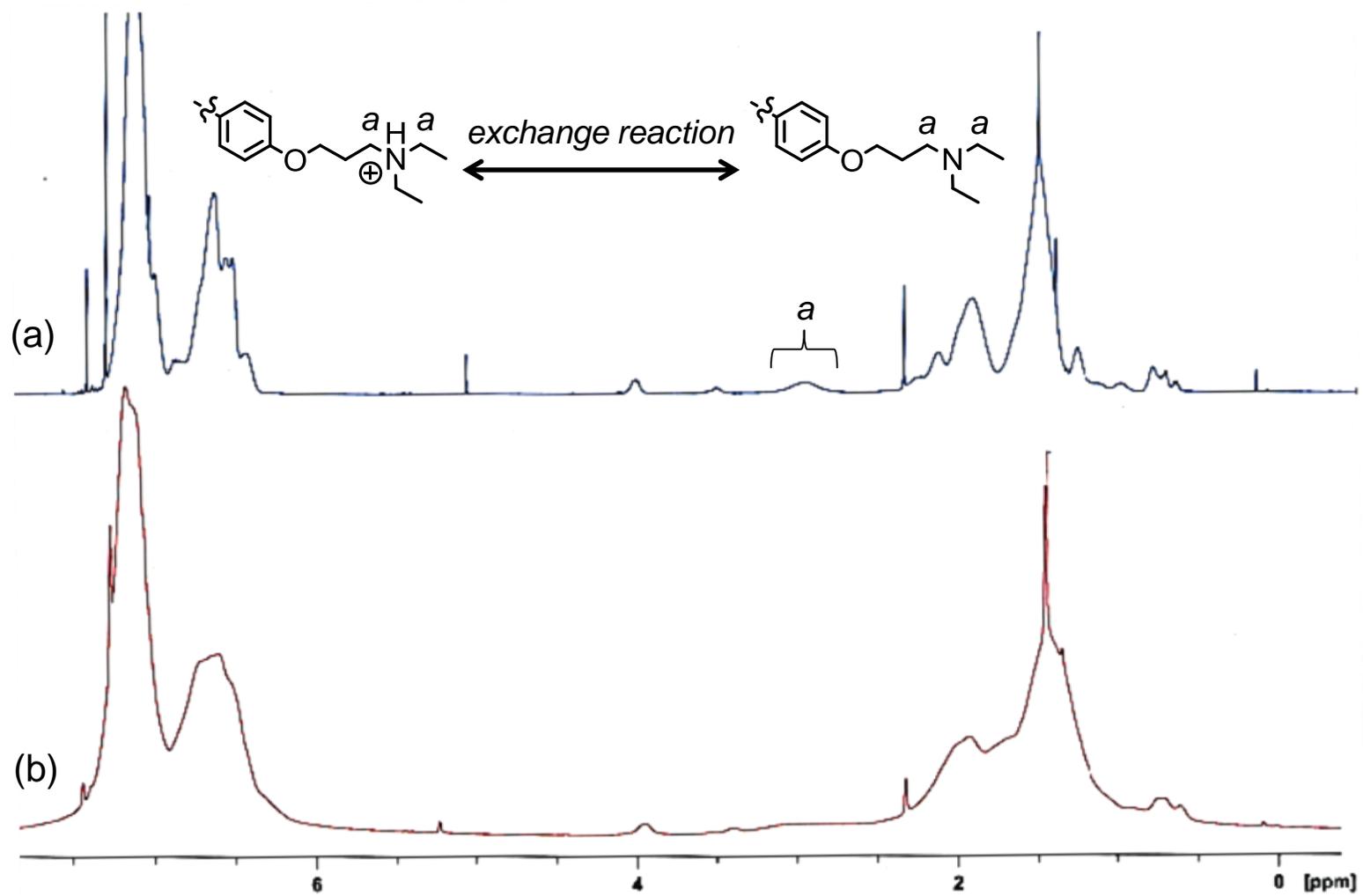


Figure 3-29. ¹H-NMR spectra of the sample blending **PS-DEA** with **PS-R_F** (a) at r.t. , (b) at -45 °C.

References

- (1) A. Hirao, M. Hayashi, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 219-231
- (2) N. HAdjichristidis, S. Pispas, M. Pitsikalis, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 875-915
- (3) R. P. Quirk, T. YOO, Y. Lee, J. Kim, B. Lee, *Adv. Polym Sci.* **2000**, *153*, 68-161
- (4) A. Hirao, M. Hayashi, S. Loykulant, K. Sugiyama, S. W. Ryu, N. Haraguchi, A. Matsuo, T. Higashihara, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 111-182
- (5) Ashraf A. El-Shehawy, H. Yokoyama, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8285-8299
- (6) P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514-1515
- (7) M. Aldissi, F. Schue, H. Kibich, K. Geckeler, *Polymer* **1985**, *26*, 1096-1098
- (8) K. Sugiyama, T. Nemoto, G. Koide, A. Hirao, *Macromol. Symp.* **2002**, *181*, 135-153
- (9) A. Hirao, G. Koide, K. Sugiyama, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7642-7651
- (10) K. Sugiyama, T. Oie, Ahmed A. El-Magd, A. Hirao, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403-1410
- (11) Ashraf A. El-Shehawy, K. Sugiyama, A. Hirao, *Reactive and Functional Polym.* **2008**, *68*, 1682-1695
- (12) A. Hirao, M. Uematsu, R. Kurokawa, T. Ishizone, K. Sugiyama, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5638-5649
- (13) J. A. Blazquez, J. Areizaga, J. J. Iruin, O. Miguel, D. Mecerreyes, J. Jouanneau, *Reactive and Functional Polym.* **2006**, *66*, 1073-1080
- (14) R. P. Quirk, Q. Zhuo, S. H. Jang, Y. Lee, G. Lizarrage, In Applications of Anionic Polymerization Reserch: ACS Symposium Series **1998**, 1-27

第 4 章

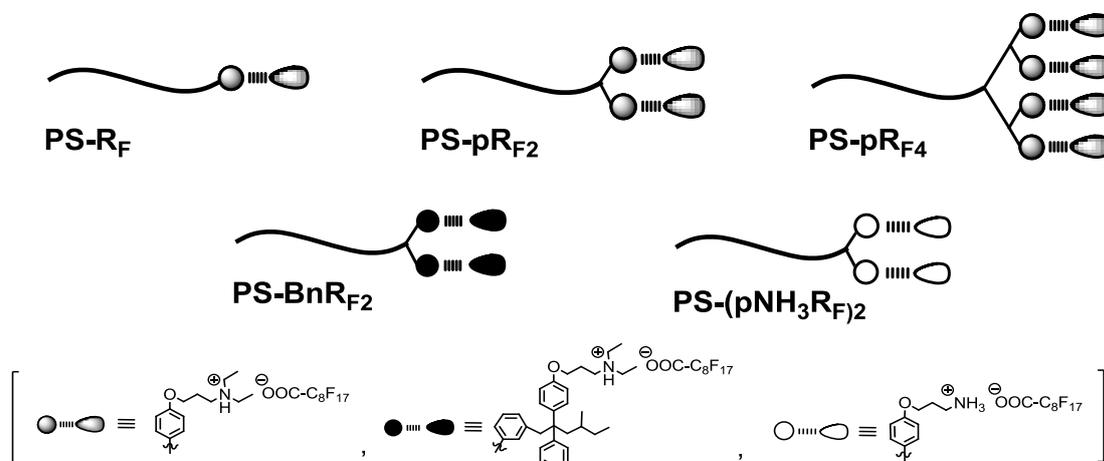
表面構造解析

4-1. はじめに

序論で述べたように、特異的な表面特質を示す含フッ素ポリマーの中でも、低表面自由エネルギー成分である R_F 基が導入されたポリマーは、合成方法や表面構造解析において多くの知見が得られている¹⁻⁵。特に近年注目を集めているのが、フッ素含有率が低いにもかかわらず、優れた表面特性を示す R_F が鎖末端に導入された末端官能基化ポリマーである。すでにいくつかの研究が行われている中で、本研究では一次構造の明確なポリマーが合成されているリビングアニオン重合法を用いた研究に注目した⁶⁻¹⁴。杉山らは、リビングアニオン重合を用いて R_F 基の導入様式・導入位置、さらには導入数までが緻密に設計されたポリマーの合成および表面構造解析を行っている¹⁵⁻¹⁷。これらの報告において、鎖末端 R_F 基化ポリマーの合成方法や表面構造解析に関する様々な知見が得られているが、いずれの場合もポリマーフィルム表面を R_F 基によって覆うことに焦点が当てられている。

これに対し本研究では、鎖末端 R_F 基化ポリマーの新展開として、非共有結合であるイオン結合を介して R_F をポリマー鎖末端に導入し、得られたポリマーフィルムの表面構造解析を行う。イオン結合は、中性条件下ではおおむね安定であるのに対して、極性溶媒や、pH 変化などの外部環境に応答して可逆的に結合・解離を起こすことが知られている。ポリマーフィルム表面に濃縮したイオン結合性 R_F 基を、表面処理によって定量的に取り除くことが可能であれば、鎖末端

R_F 基化ポリマーの新たな表面化学の進展につながることを期待している。



さてここで田中らによって提唱されている、極性基がポリマーフィルム表面のガラス転移点に与える末端基効果について紹介する。鎖末端に導入された極性基 (アミノ基・カルボキシル基) は、ポリスチレン主鎖と比較して高い表面自由エネルギーを有するため、ポリマーフィルム内部に潜り込んだ凝集状態を形成する。さらにカルボキシル基を有するポリスチレンは、鎖末端同士の水素結合によって自己凝集状態を促進する。それは、ガラス転移温度などの物性にさえ影響を及ぼし、その影響は低分子量 ($M_n < 10k$) のポリスチレンほど顕著に反映される¹⁸⁻²¹。本研究で用いるイオン結合性 R_F 基には、隣接してイオン性の極性基が存在する。そのため、イオン結合性 R_F 基は隣接する極性基によって表面濃縮作用にどのような影響が生じるかに興味を持たれる。

そこで本章では、はじめに鎖末端にイオン結合性 C_8F_{17} 基が導入されたポリスチレンフィルムの基礎的な知見について議論を行い、続いて表面処理による表面改質、導入数・導入方法に対する表面構造形成における影響を議論していく。最後に、熱アニール処理を用いて動的表面改質について検討を行う。

4-2. PS-R_F フィルムの表面構造解析

鎖末端にイオン結合を介して導入した C₈F₁₇ 基の基本的な表面挙動の検討を行った。まず、PS-R_F (TY_1012, M_n = 5.3k) をスピコーティング法によってガラス基板上に製膜し、as-cast フィルムの接触角測定並びに XPS 測定を行った (Table 4-1)。製膜溶媒には、クロロホルム、トルエン、THF を用いた。

得られたポリマーフィルム表面は、製膜溶媒に関わらず含フッ素ポリマー特有のはつ油性を示した。さらに、XPS 測定によってポリマーフィルム最表面 (15° TOA, 2.7 nm) は計算値 (bulk 3.8%) に比べ約 4-6 倍 (12.8-22.4%) のフッ素原子が観察された。特に、非プロトン性の極性溶媒である THF を用いて製膜を行ったフィルムが最も高いはつ油性を示し、それは XPS 測定によって求めた表面のフッ素原子濃度に対応している。これは、ポリマー鎖末端の C₈F₁₇ 基に極性の高いイオン結合が隣接しているために、鎖末端同士が会合しているためであると推定している。すなわち、非極性溶媒を用いると溶媒中に鎖末端の C₈F₁₇ 基を十分に分散できず、極性溶媒である THF を用いて十分に鎖末端を溶解させることで C₈F₁₇ 基がフィルム表面へ効率よく濃縮したのであろう。水の液滴を用いた接触角測定より、含フッ素ポリマー特有の強いはつ水性が観察されなかったのは、R_F 基に隣接する親水性イオン基の影響であると推測している。

以上より、鎖末端に導入されたイオン結合性 C₈F₁₇ 基も共有結合性 C₈F₁₇ 基と同様に表面濃縮作用を示し、はつ油性表面を有するポリマーフィルムが構築する事を示した。

Table 4-1. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface of end-functionalized polystyrene with C₈F₁₇ group via ionic bond formation.

polymer	solvent	contact angle, deg		XPS atomic percent		
		water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F
 <p>PS-R_F^a (TY_1012) M_n = 5.3k</p> <p>$\left[\text{---} \equiv \text{---NH}^{\oplus}\text{Et}_2 \text{---OOC}^{\ominus}\text{---C}_8\text{F}_{17} \right]$</p>	CHCl ₃	88.1	28.5	15°	85.5	12.8
				90°	85.6	12.8
	toluene	87.2	29.4	15°	78.9	18.5
				90°	80.7	16.9
	THF	83.9	36.5	15°	77.0	22.4
				90°	79.7	18.3

^a Calculated atomic compositions (F/C) of **PS-R_F** (TY_1012) was 3.8/95.3. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively.

ポリマー鎖末端の C_8F_{17} 基は、可逆的な結合であるイオン結合によって導入されている。そのため、製膜溶液の調製中や製膜時においてイオン結合の解離が生じ、イオン結合を形成していないフリーの $C_8F_{17}COOH$ がフィルム表面に偏析する可能性がある。そこで、イオン結合を形成したポリマー (**PS-R_F**) に過剰量の $C_8F_{17}COOH$ を添加し、疑似的にフリーのカルボン酸が表面に偏析しているフィルムを調製し、単離した **PS-R_F** フィルムとの比較を行った。

再沈殿操作によって精製した **PS-R_F** に対して 1.0 当量の $C_8F_{17}COOH$ を加え THF 溶液とし、スピコート法によって製膜した。これによって、ジエチルアミノ基に対して $C_8F_{17}COOH$ が 2.0 当量と、カルボン酸が過剰なポリマーフィルムを調製した。得られたポリマーフィルムに対して、水・*n*-ドデカンを液滴として用いた接触角測定を行った (**Table 4-2**)。

接触角測定の結果より、得られたポリマーフィルムの表面は含フッ素ポリマー特有のはつ水・はつ油性を示したが、カルボン酸を添加したフィルム (**excess $C_8F_{17}COOH$**) では、測定箇所によって偏差を与えた (**Figure 4-1**)。特に、水の液滴を用いて測定を行った場合には、 $C_8F_{17}COOH$ の影響が顕著に表れ、生成した液滴はすぐに崩れ大きな偏差を与えた。過剰に添加した $C_8F_{17}COOH$ の表面濃縮によって、同時に C_8F_{17} 基に隣接している親水性官能基であるカルボキシル基も表面偏析を起こすこととなる。そのため、 $C_8F_{17}COOH$ の影響でポリマーフィルムは均一な表面を構築できず、接触角に偏差を有するフィルム表面が構築されたと考察している。言い換えると、再沈殿操作によって精製を行った **PS-R_F** から得られるポリマーフィルムは、測定箇所による偏差がほとんどなく均一な表面が構築していることから、イオン結合を形成していないカルボン酸が表面に存在していないことを示している。以上より、前述の表面構造はイオン結合性 C_8F_{17} 基に起因する性質ということが示された。

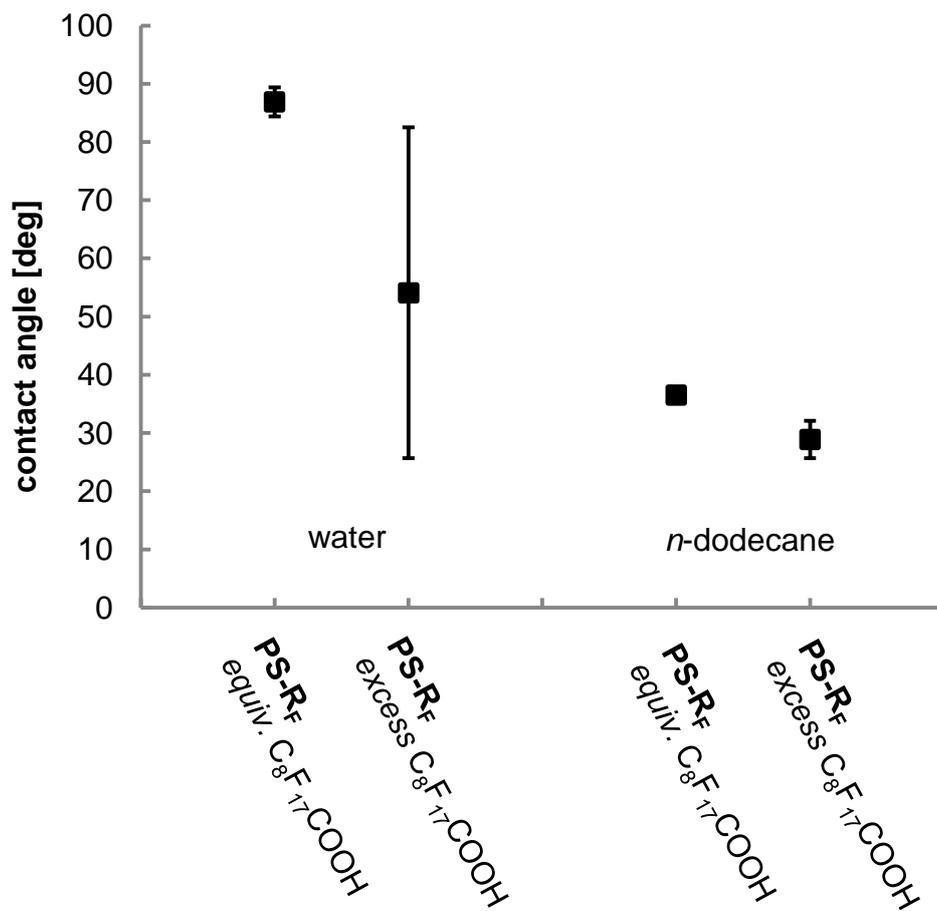
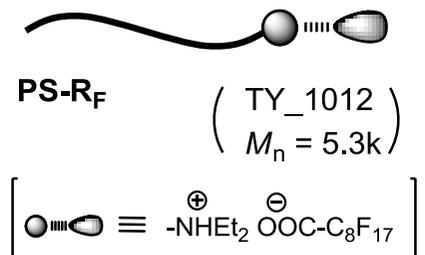


Figure 4-1. Contact angle deviation of added C₈F₁₇COOH films (Excess of C₈F₁₇COOH prevents alignment of C₈F₁₇ groups on the top of film surface).

Table 4-2. Contact angle measurements using water and *n*-dodecane droplets on film surface of **PS-R_F** (TY_1012) films added excess C₈F₁₇COOH

polymer	condition	droplet	contact angle, deg	
			average	error ^a
 <p>PS-R_F (TY_1012) M_n = 5.3k</p> <p>[ ≡ -NH⁺Et₂ ⁻OOC-C₈F₁₇]</p>	equiv. C ₈ F ₁₇ COOH	water	83.9	±2.6
	excess C ₈ F ₁₇ COOH		54.1 ^b	±28.4
	equiv. C ₈ F ₁₇ COOH	<i>n</i> -dodecane	36.5	±1.1
	excess C ₈ F ₁₇ COOH		28.9 ^b	±3.2

^a Standard deviation. ^b Droplet is irregular shape.

次に、表面処理 (ケミカルエッチング) による、イオン結合の解離に伴った C_8F_{17} 基の除去を検討した。ポリマーフィルム表面の初期状態は C_8F_{17} 基の濃縮によっては油性表面を構築しているが、表面処理に伴うイオン結合の解離によってフィルム表面から C_8F_{17} 基の除去に成功すると、はっ水・はっ油性は失われ表面性質が変化することが期待される。

まず、スピコート法によって製膜された C_8F_{17} 基の表面濃縮が観察されたポリマーフィルム (as-cast) を、精製メタノールに室温で 3 h 浸漬しよく乾燥を行った。得られたフィルムの表面構造解析を、接触角測定並びに XPS 測定によって行った。精製 MeOH への浸漬処理によって表面処理を行ったフィルムは、*n*-ドデカンを用いた接触角測定においてフィルム表面が完全に覆われてしまったことから、はっ油性は完全に失われた。XPS 測定より求めたフィルム最表面のフッ素原子濃度 (1.9%) が、計算値以下 (bulk 3.8%) まで大きく減少しことにも対応している。また、水の接触角測定 (83.1°) は、ポリスチレンフィルムとほぼ同程度の値を示し、測定箇所による偏差も少ないことから、処理を行ったフィルム表面は平滑性を保持していることも同時に示された。一方、非極性溶媒であるヘプタンを用いて表面処理を行った場合、炭化水素系溶媒に触れることでのフッ素化表面の荒れは観察されたが C_8F_{17} 基の完全な除去には至っていないこと (F: 13.3%) から、極性溶媒である MeOH を用いた表面処理の有用性が示された。

対照実験として、共有結合を用いて鎖末端に C_8F_{17} 基が導入されたポリスチレンを用いて同様の実験を行った (Table 4-4)。共有結合性 C_8F_{17} 基と表面性質を比較することで、MeOH を用いた表面処理に伴う表面改質はイオン結合性 C_8F_{17} 特有の性質であることを示す。

まず、スピコート法によって得られた as-cast フィルムにおいては、鎖末端

C₈F₁₇ 基の表面濃縮作用によって XPS 測定より高いフッ素含有率 (17.1%) が観察され、含フッ素ポリマー特有の表面性質であるはっ水・はっ油性表面を構築した。続いて、精製 MeOH を用いて as-cast フィルムの表面処理を行った。得られたポリマーフィルム表面は、有機溶媒への浸漬に伴いはっ油性の減少は観察されたが、表面処理後においても XPS 測定によって求めた表面フッ素原子濃度はほぼ等しい値 (16.8%) を示した。そのため、ポリマーフィルム表面から共有結合性の C₈F₁₇ 基は除去されず、前述の挙動はイオン結合性 C₈F₁₇ 基特有の性質であることが示された。

以上より、精製 MeOH を用いて温和な条件で表面処理を行うと、イオン結合の解離によって C₈F₁₇ 基が除去可能であることが示された (**Figure 4-2**)。これによって、外部環境変化によって動的にポリマーフィルムの表面構造が変化することを明らかにした。

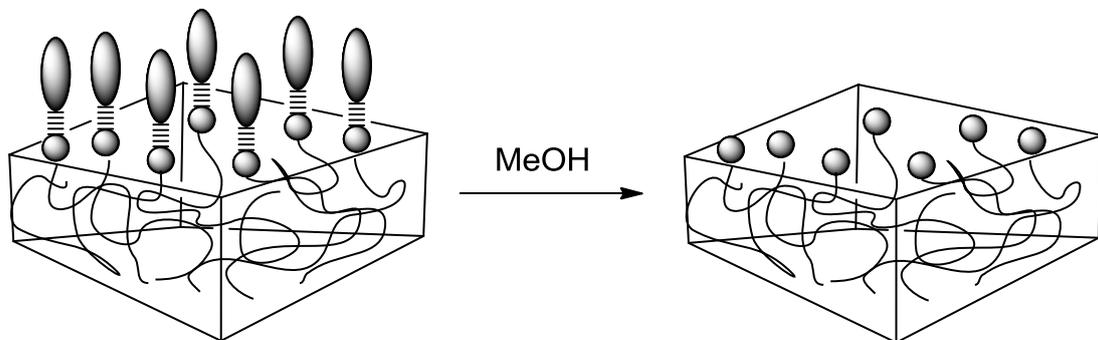
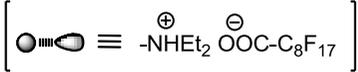


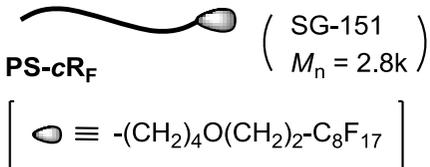
Figure 4-2. Schematic illustration for surface modification by treatment of the film surface with methanol.

Table 4-3. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface of surface treated films with MeOH and heptane

polymer	condition	contact angle, deg		XPS atomic percent		
		water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F
 PS-R_F ^a (TY_1012) (M _n = 5.3k)	as-cast	83.9	36.5	15°	77.0	22.4
				90°	79.7	18.3
 [ ≡ -NH ₃ ⁺ OOC-C ₈ F ₁₇]	The as-cast sample was soaked in MeOH (25°C, 3 h)	83.1	N/D ^c	15°	95.5	1.9
				90°	95.8	2.2
	The as-cast sample was soaked in heptane (25°C, 3 h)	84.4	26.2 ^d	15°	84.0	13.3
				90°	87.4	11.1

^a Calculated atomic compositions (F/C) of **PS-R_F** (TY_1012) was 3.8/95.3. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable (contact angle could not be measured by getting wet the surface with *n*-dodecane). ^d Droplet was irregular shape.

Table 4-4. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface of end-functionalized polystyrene with C₈F₁₇ group via covalent bond

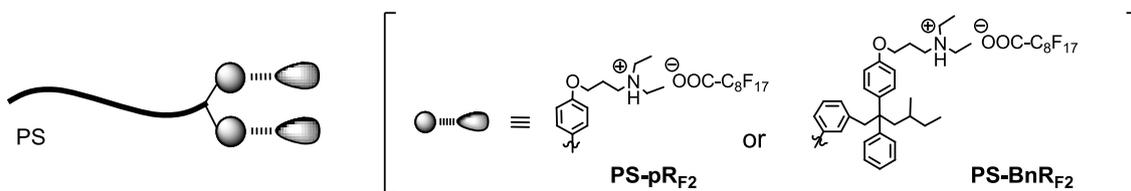
polymer ^a	condition	contact angle, deg		XPS atomic percent		
		water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F
 <p>PS-cR_F (SG-151) M_n = 2.8k</p> <p>[ ≡ -(CH₂)₄O(CH₂)₂-C₈F₁₇]</p>	as-cast	97.7	19.7	15°	81.7	17.1
				90°	83.5	15.9
	The as-cast sample was soaked in MeOH (25°C, 3 h)	94.5	9.1 ^c	15°	81.7	16.8
				90°	85.9	13.6

^a Calculated atomic compositions (F/C) of PS-cR_F (SG-151) was 8.0/91.5. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Droplet was irregular shape.

4-3. C₈F₁₇基の導入方法および導入数の影響

前節で、鎖末端イオン結合性 C₈F₁₇ 基に起因する表面構造の基礎的知見について議論してきた。そこで本節では、鎖末端に複数の C₈F₁₇ 基を導入しその表面構造について議論していく。ポリマーのフッ素含有率の増加に伴って、隣接するアミノ基に由来する窒素原子の観察によって、更なる表面構造の解明を期待している。

まずは、鎖末端の導入様式について検討を行った。鎖末端にイオン結合性 C₈F₁₇ 基を近傍の立体障害が異なる 2 つの様式で導入し、得られたポリマーフィルムの表面構造解析を行った (下図)。THF 溶液からスピコート法でカバーガラス上に製膜をした。よく乾燥した as-cast フィルム、並びに精製 MeOH による表面処理を行ったフィルム表面それぞれについて、接触角測定・XPS 測定によって解析を行った。



得られたポリマーフィルムの表面構造解析の結果を、**Table 4-5** に示す。鎖末端 C₈F₁₇ 基の導入様式に関わらず、XPS 測定より最表面は高いフッ素含有率を示し、含フッ素ポリマー特有のはっ水・はっ油性表面が構築されていた。前節と同様の手法を用いてフィルムの表面処理を精製 MeOH によって行くと、そのはっ油性は完全に失われた。

次に、導入方法の違いによる表面構造の比較を行った。XPS 測定によって求めたポリマーフィルム表面のフッ素原子濃度は **PS-pRF₂** (10.2%), **PS-BnRF₂**

(9.1%) であり両者に大きな差はなかった。ところが、接触角測定では水・*n*-ドデカンのどちらの液滴を用いた場合においても、**PS-pR_{F2}** (水 : 95.3° , *n*-ドデカン : 33.3°) の方が **PS-BnR_{F2}** (水 : 84.7° , *n*-ドデカン : 27.4°) より高い接触角を示した。これは、**PS-pR_{F2}** では C₈F₁₇ 基が濃縮したポリマーフィルム表面において、C₈F₁₇ 基同士が効率よく配向を起こしているためである。一方、**PS-BnR_{F2}** では、C₈F₁₇ 基の近傍に剛直なベンゼン環が 3 つ導入されているため、それらの立体反発によって C₈F₁₇ 基が表面で配向することを妨げていると考えられる (**Figure 4-3**)。よって、表面濃度は一定にもかかわらず、接触角が変化したと考察している。

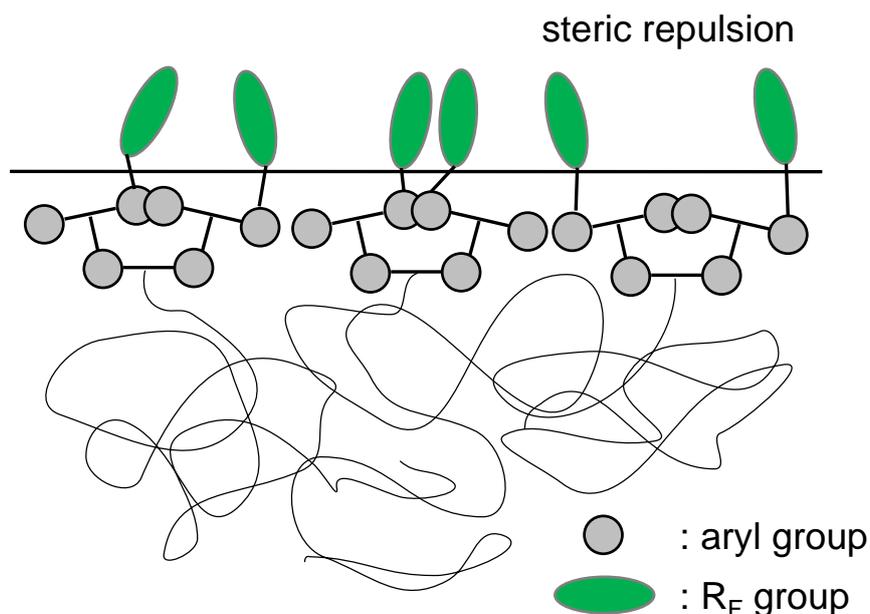


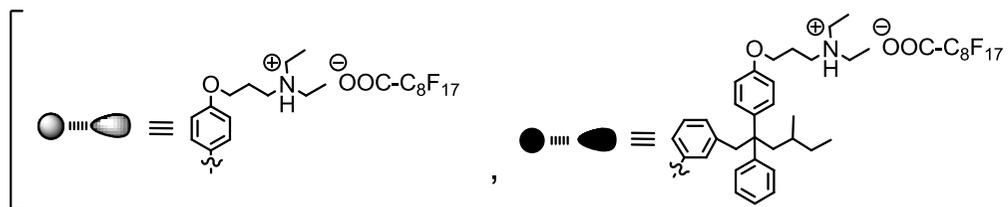
Figure 4-3. Adjacent-linked of aryl groups prevent alignment of C₈F₁₇ groups on the top of film surface

Table 4-5. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface of **PS-pR_{F2}** and **PS-BnR_{F2}**

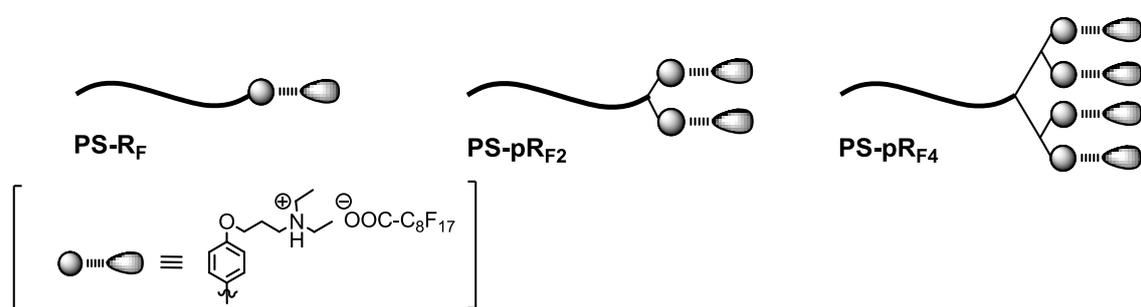
sample		contact angle		XPS atomic percent		
polymer ^a	condition	water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F
 PS-pR_{F2} (TY_1227) $M_n = 18.8k$	as-cast	94.3	33.3	15°	88.2	10.2
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	88.7	N/D ^c	90°	91.7	7.6
				15°	94.0	2.8
 PS-BnR_{F2} (TY_1130) $M_n = 23.5k$	as-cast	84.7	27.4	15°	89.6	9.1
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	82.7	N/D ^c	90°	91.0	7.7
				15°	99.0	1.0
				90°	98.6	0.7

^a Calculated atomic compositions (F/C) of **PS-pR_{F2}** (TY_1012) and **PS-BnR_{F2}** (TY_1130) were 2.4/97.1 and 1.9/97.7, respectively.

^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable (contact angle could not be measured by getting wet the surface with *n*-dodecane).



次に、鎖末端のイオン結合性 C_8F_{17} 基の導入数の影響を検討した。ポリスチレン鎖末端に 1, 2, 4 個のイオン結合性 C_8F_{17} 基を導入し、得られたポリマーフィルムの表面構造解析を行った。THF 溶液からスピコート法でカバーガラス上に製膜をした。よく乾燥した as-cast フィルム、および精製 MeOH による表面処理を行ったフィルム表面を用いて、接触角測定・XPS 測定による表面構造解析を行った。

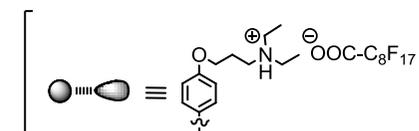


得られたポリマーフィルム表面は、導入数に関わらず *n*-ドデカンの接触角は 23.6-34.4°であり、含フッ素ポリマー特有のはつ油性を示した。これは、XPS 測定によって計算値 (bulk 1.1-4.0%) よりも高い 9.0-10.5%のフッ素原子がフィルム表面で観察されたことに対応している。さらに、精製 MeOH を用いて表面処理を行うと、はつ油性は完全に失われ、表面フッ素原子濃度は 6.4-0.6%へ大きく減少した。このように、導入数に関わらずにいずれのポリマーにおいても R_F 基に起因する表面改質挙動は観察されたが、予想外に鎖末端 C_8F_{17} 基の導入数の増加に対応した表面フッ素原子濃度の増加は観察されなかった。これは、鎖末端 C_8F_{17} 基の増加に伴って隣接するイオン結合性基が増加し、同時にポリマー鎖末端は高い極性を有する事になる。そのため、製膜溶媒の THF にポリマー鎖末端は十分溶解せず、鎖末端が凝集することで表面に効率的に濃縮し配向することを妨げたためと推定している。

Table 4-6. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface of end-functionalized polystyrene with one, two and four C₈F₁₇ groups

sample		contact angle, deg		XPS atomic percent		
polymer ^a	condition	water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F
 PS-R_F (TY_1118 <i>M_n</i> = 19.7k)	as-cast	88.0	23.6	15°	88.2	10.5
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	84.3	N/D ^c	90°	90.5	8.4
				15°	98.2	0.6
				90°	98.9	0.8
 PS-pR_{F2} (TY_1227 <i>M_n</i> = 18.8k)	as-cast	94.3	33.3	15°	88.2	10.2
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	88.7	N/D ^c	90°	91.7	7.6
				15°	94.0	2.8
				90°	96.8	2.4
 PS-pR_{F4} (TY_1273 <i>M_n</i> = 22.9k)	as-cast	93.7	34.4	15°	88.0	9.0
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	86.5	N/D ^c	90°	89.7	7.7
				15°	90.2	6.4
				90°	91.3	4.8

^a Calculated atomic compositions (F/C) of **PS-R_F**, **PS-pR_{F2}**, and **PS-pR_{F4}** were 1.1/98.6, 2.4/97.1 and 4.0/95.0, respectively. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable.



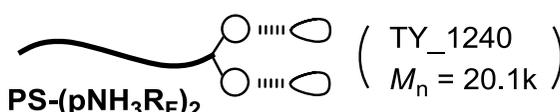
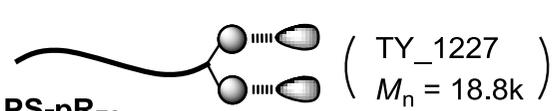
4-4. イオン性基に一級アミノ基を用いたポリマーフィルムの表面構造解析

前節までは、三級アミノ基と $C_8F_{17}COOH$ との反応で導入された C_8F_{17} 基に焦点を当てたが、本節では三級アミノ基より塩基性度の低い一級アミノ基を用いたイオン結合により C_8F_{17} 基を導入し、構築される表面構造解析を行った。THF 溶液からスピコート法で製膜を行い、よく乾燥した as-cast フィルム、並びに精製 MeOH による表面処理を行ったフィルムを用いて、接触角測定・XPS 測定による表面構造解析を行った。

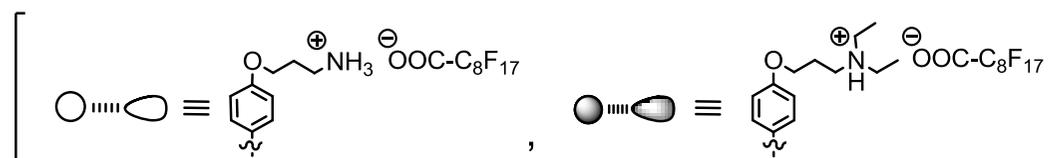
得られたポリマーフィルム表面は、XPS 測定によって計算値 (bulk 2.2%) と比較し高いフッ素原子濃度 (5.9%) が観察され、*n*-ドデカンを用いた接触角測定によってはつ油性 (16.0%) が観察された。さらに、精製 MeOH を用いて表面処理を行うと、はつ油性は完全に失われ、表面フッ素原子濃度は大きく減少した (N/D)。このように、アミノ基の構造に関わらず、ポリマーフィルム表面改質挙動は観察された。ところが、一級アミノ基によって C_8F_{17} 基が導入されたポリマーフィルム表面は、三級アミノ基によって導入されたポリマーフィルム (F : 10.2%, *n*-ドデカン : 33.3°) と比較して、XPS 測定によって求めたフッ素原子濃度は低く、対応してはつ油性も低かった。本節で用いた一級アミノ基は三級アミノ基と比較して溶解性が低いために、製膜溶媒の THF にポリマー鎖末端は十分溶解せず、鎖末端が凝集することで表面に効率的に濃縮し配向することを妨げたためと推定している。

以上より、イオン結合を形成している官能基によっても、表面構造が変化することが明らかとなった。

Table 4-7. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface of end-functionalized polystyrene with two primary amino groups

sample		contact angle, deg		XPS atomic percent		
polymer ^a	condition	water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F
 PS-(pNH₃R_F)₂ (TY_1240 <i>M_n</i> = 20.1k)	as-cast	91.1	16.0	15°	90.7	5.9
	soaked in MeOH	86.4	N/D ^c	90°	94.4	3.6
				15°	94.4	N/D ^d
	 PS-pR_F2 (TY_1227 <i>M_n</i> = 18.8k)	as-cast	94.3	33.3	15°	88.2
soaked in MeOH		88.7	N/D ^c	90°	91.7	7.6
				15°	94.0	2.8
					90°	96.8

^a Calculated atomic compositions (F/C) of **PS-(pNH₃R_F)₂** (TY_1240) and **PS-pR_F2** (TY_1012) were 2.2/97.3 and 2.4/97.1, respectively. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable (contact angle could not be measured by getting wet the surface with *n*-dodecane). ^d Not detectable.



4-5. 動的表面改質の検討

4-1 節において、イオン結合性 C_8F_{17} 基の基本的表面特性についての議論を行った。イオン結合性 C_8F_{17} 基によって覆われたポリマーフィルム表面を、精製 MeOH を用いて表面処理を行うと、イオン結合の解離に伴って C_8F_{17} 基が定量的に除去されることを示した。そこで本節では、表面から C_8F_{17} 基が除去されたフィルムに対し、ガラス転移温度 (T_g) 以上の熱アニール処理を行い、熱力学的平衡状態とすることで R_F 基が失われたフィルム表面がどのような状態となるか検討を行った。熱アニール処理は、真空オーブンをを用いて Ar 雰囲気下、 80°C で 1 h 行った。表面構造解析の結果を、まとめて **Table 4-8** に示す。

まず、as-cast フィルム表面は、XPS 測定より高いフッ素原子濃度 (22.4%) が観察され、はつ油性表面 (n -ドデカン : 36.5°) を構築した。続く、精製 MeOH を用いた表面処理によって表面フッ素原子濃度は計算値 (bulk 3.8%) 以下まで減少 (1.9%) し、はつ油性は完全に失われた。このフィルムの熱アニール処理を行うと、興味深いことに、 n -ドデカンの接触角は 28.5° を示し、はつ油性の再生が観察された。XPS 測定より求めたフッ素原子濃度は 13.0% であり、計算値のおよそ 3 倍程度のフッ素原子が観察され、はつ油性表面の再生が説明できる。熱アニール処理によるフィルム表面の再構築に伴って、はつ油性表面が再生することは予想外であった。ところが、はつ油性表面の再生は完全ではなく、as-cast フィルムと比較して低い値である。そこで、更なる表面の再構築挙動の検討を行うために、はつ油性表面が再生したポリマーフィルムを 2 回目の MeOH による表面処理を行い、さらに続けて熱アニール処理を行った。予想通り、精製 MeOH を用いた表面処理によってポリマーフィルム表面のはつ油性は完全に失われ、XPS 測定より表面フッ素原子濃度は計算値以下 (0.8%) まで減少した。続いて、

熱アニール処理を行うと、はつ油性表面の再生は観察されたが、*n*-ドデカンの液滴は崩れ十分なはつ油性の再生には至らなかった。XPS 測定においても、最表面フッ素原子濃度は計算値の 2 倍程度までしか再生しておらず (5.8%)、接触角測定の結果と対応している。

以上の結果をもとに、ポリマーフィルムの再構築挙動について考察する。田中らは、単分散ポリスチレンから得られるポリマーフィルム最表面においては、バルクに比べガラス転移温度が著しく低下することを報告している^{22,23}。さらに、 $M_n < 40k$ のポリスチレンフィルム表面では、室温においてさえガラス-ゴム転移状態またはゴム状態であることが分かっている。精製 MeOH を用いた表面処理は室温 ($< T_g$) で行っているが、表面数 nm レベルにおいて分子鎖は高い運動性を有しているために、表面から C_8F_{17} 基が連続的に除去される。ところが T_g 以下では、フィルム内部 (バルク) における分子鎖の運動はほぼ凍結されているため、フィルム内部に凝集している C_8F_{17} 基は表面処理によって除去されずにフィルム内部に残存していることになる。一方で、 T_g 以上での熱アニール処理によってポリマーフィルム内部に残存していた低表面自由エネルギー成分である C_8F_{17} 基が表面濃縮作用を示した。この表面再構築挙動によって、はつ油性表面の再生が起こったと推定している。さらに、導入されている C_8F_{17} 基は鎖末端に 1 つと非常に低濃度であるため、フッ素化表面を完全に再生することはできず、はつ油性は徐々に減少したと考えられる。

精製 MeOH を用いた表面処理に続く熱アニール処理を行うと、表面の再構築に伴ってはつ油性表面の再生挙動が観察された。これによって、環境に応答した動的なフィルムの構築に成功した。

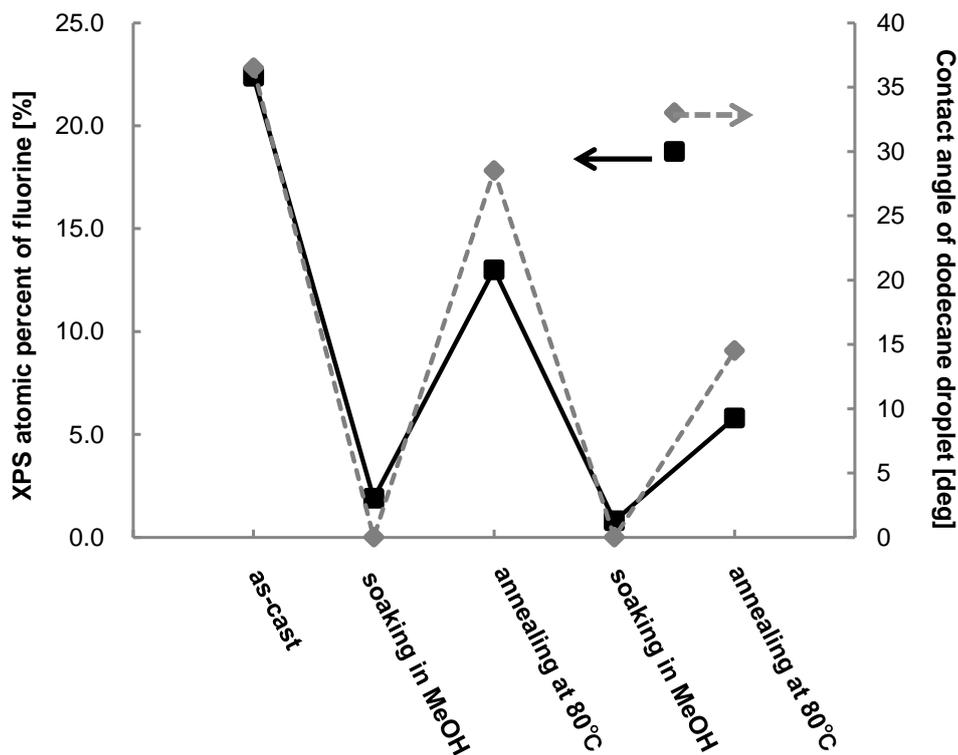


Figure 4-5 (a). Dynamic Surface reconstruction via environmental changes.

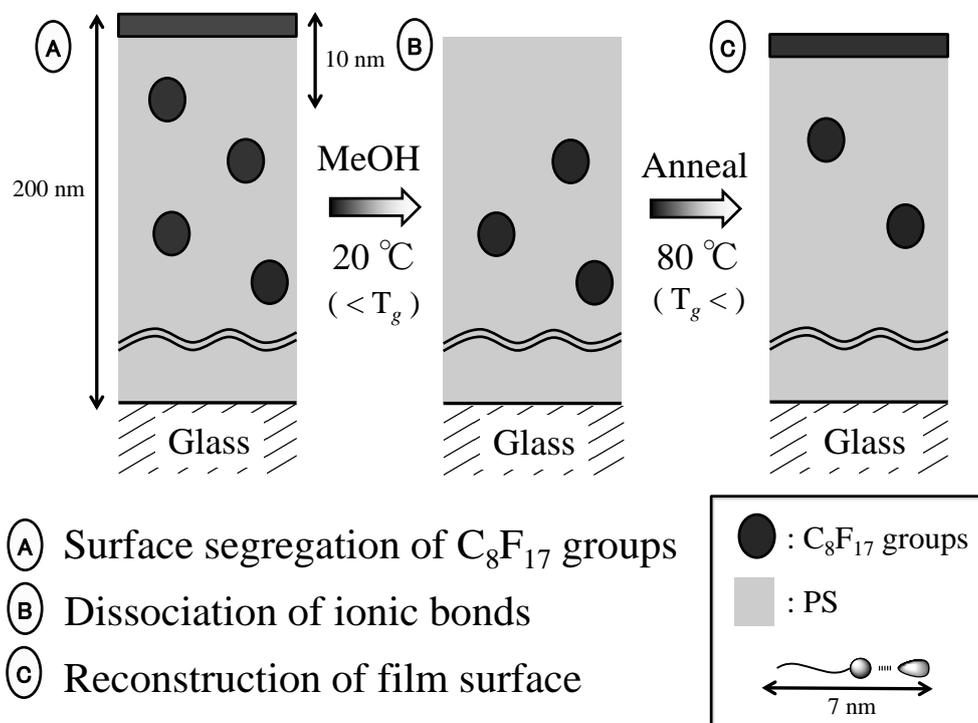
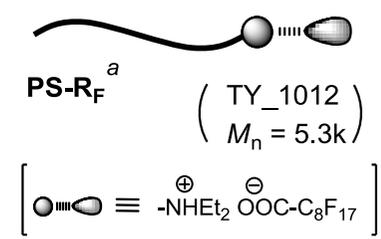
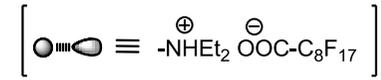


Figure 4-5 (b). Dynamic Surface reconstruction via environmental changes.

Table 4-8. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface for dynamic surface reconstruction via environmental changes

polymer	condition	contact angle, deg		XPS atomic percent			
		water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F	
 <p>PS-R_F^a (TY_1012) M_n = 5.3k []</p>	as-cast	83.9	36.5	15°	77.0	22.4	
					90°	79.7	18.3
	The as-cast sample was soaked in MeOH (25°C, 3 h)	83.1	N/D ^c	15°	95.5	1.9	
				90°	95.8	2.2	
	The soaked sample was annealed (80°C, 1 h)	84.5	28.5	15°	84.9	13.0	
				90°	86.4	10.9	
	The anneal sample was soaked in MeOH (25°C, 3 h)	85.9	N/D ^c	15°	97.1	0.8	
				90°	97.1	1.3	
	The soaked sample was annealed (80°C, 1 h)	86.4	14.5 ^d	15°	91.9	5.8	
				90°	93.6	4.6	

^a Calculated atomic compositions (F/C) of PS-R_F (TY_1012) was 3.8/95.3. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable (contact angle could not be measured by getting wet the surface with *n*-dodecane). ^d Droplet was irregular shape.

References

- (1) Enzo Giannetti, *Polym. Int.* **2001**, *50*, 10-21
- (2) Jeremy J. Reisinger, Marc A. Hillmyer, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 971-1005
- (3) S.Krishnan, Y.-J. Kwark, C.K. Ober, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 315-330
- (4) Natanya M.L. Hansen, K. Jankova, S. Hvilsted, *Euro. Polym. J.* **2007**, *43*, 255-293
- (5) A. Hirao, K. Sugiyama, H. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1393-1438
- (6) K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3149-3165
- (7) M. O. Hunt, Jr., A. M. Belu, R. W. Linton, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4854-4859
- (8) T. F. Schaub, G. J. Kellogg, A. M. Mayes, *Macromolecules* **1996**, *26*, 3982-3990,
- (9) S. Affrossman, M. Hartshorne, T. Kiff, R. A. Pethrick, R. W. Richards, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1588-1591
- (10) J. F. Elman, B.D. Johs, T. E. Lomg, T. Koberstein, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5341-5349
- (11) S. Affrossman, P. Bertrand, M. Hartshorne, K. Kiff, D. Leonard, R. A. Pethrick, W. W. Richards, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5432-5437
- (12) I. Hopkinson, F. T. Kiff, R. W. Richards, D. G. Bucknall, A. S. Clough, *Polymer* **1997**, *38*, 1, 87-98
- (13) C. Yuan, M. Ouyang, J. T. Koberstein, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2329-2333
- (14) X. Jiang, C. Z. Yang, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Phys. Let. A* **2001**, *281*, 363-367
- (15) A. Hirao, G. Koide, K. Sugiyama, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7642-7651
- (16) K. Sugiyama, T. Nemoto, G. Koide, A. Hirao, *Macromol. Symp.* **2002**, *181*, 135-153
- (17) Ashraf A. El-Shehawy, H. Yokoyama, K. Sugiyama, A. Hirao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8285-8299
- (18) T. Kajiyama, N. Satomi, Y. Yokoe, D. Kawaguchi, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 35-42
- (19) N. Satomi, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, T. Ishizone, S. Nakahama, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8761-8767
- (20) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromol. Symp.* **2003**, *192*, 265-270
- (21) D. Kawaguchi, K. Tanaka, N. Torikai, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir* **2007**, *23*, 7269-7275
- (22) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara, *Macromolecules* **1997**, *30*, 280-285

(23) D. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1235-1240

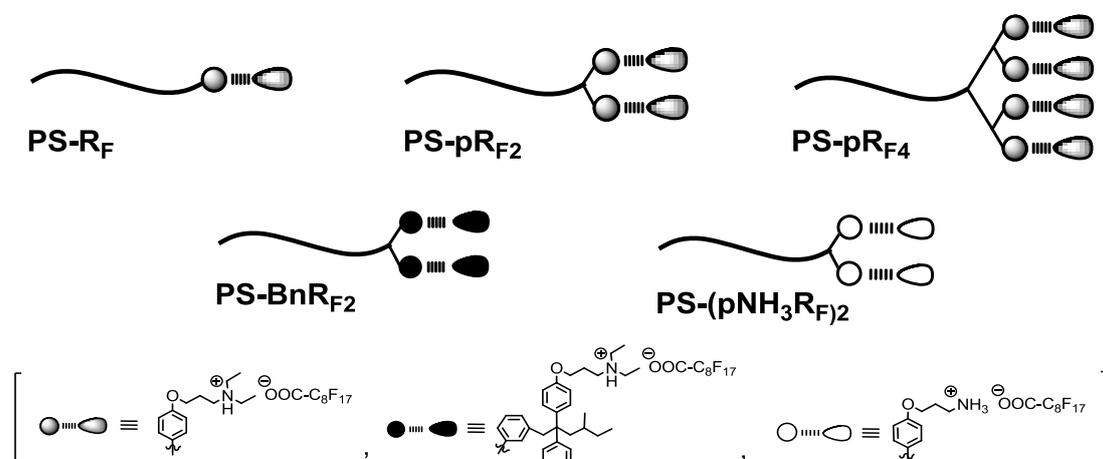
第5章

総括

本研究では、鎖末端 R_F 基化ポリマーの新展開として、イオン結合を介してポリスチレン鎖末端に R_F の導入を行った。得られたポリマーをガラス基板上へ製膜し、ポリマーフィルムの接触角測定および XPS 測定によって、それらの表面構造の詳細な議論を行った。

まずは、イオン結合性 R_F 化ポリスチレン前駆体の合成を目的とし、種々の 1,1-diphenylethylene (DPE) 誘導体の合成を行った。リビングアニオン重合法を用いて調製したポリスチリルリチウムと DPE を反応させ官能基化を行い、定量的な鎖末端変換反応によって、鎖末端に 1,2,4 個のジエチルアミノ基を有するポリスチレンや、2 個の一級アミノ基を有するポリスチレンの精密合成に成功した。

前述で得られたポリマー鎖末端に導入されたアミノ基と、 $C_8F_{17}COOH$ との反応によって鎖末端にイオン結合性 C_8F_{17} 基化ポリスチレンの合成を行った。イオン結合の形成は、THF 中、室温という温和な条件で定量的に進行し、 1H -NMR 測定、FT-IR 測定や、GPC 測定によってイオン結合形成を明らかにした。



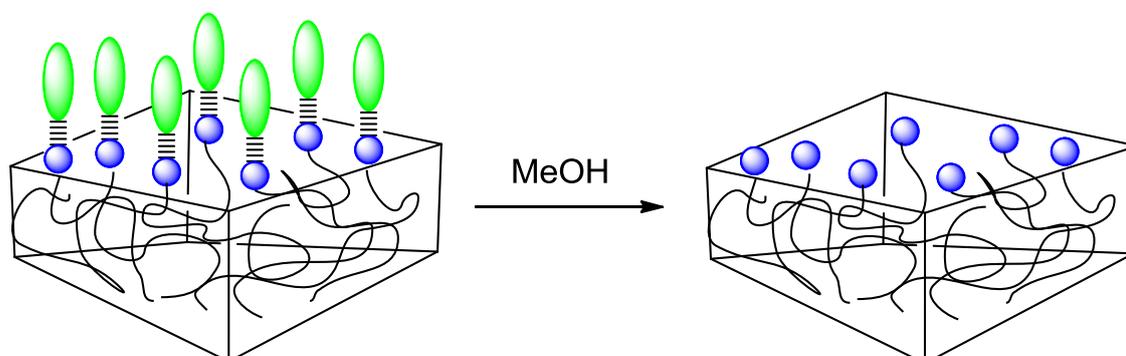
得られたポリマーはガラス基板上に製膜し、水・*n*-ドデカンを用いた接触角測定および XPS 測定による表面構造解析に用いた。

得られたポリマーフィルム表面は、XPS 測定によって高いフッ素原子濃度を示し、接触角測定によって含フッ素ポリマー特有のはつ水・はつ油性を示した。イオン結合性 C_8F_{17} 基は共有結合性 C_8F_{17} 基と同様にフィルム表面へ濃縮し、はつ油性表面を構築することを明らかにした。

同様のサンプルの表面処理を精製 MeOH に浸漬することで行うと、表面フッ素原子濃度は大きく減少し、前述で示したようなはつ油性は完全に失われた。精製 MeOH を用いた表面処理によってイオン結合の解離が起こり、フィルム表面から C_8F_{17} 基を定量的に除去できることが明らかとなった。

さらに、はつ油性が完全に失われたポリマーフィルムの熱アニール処理を行うと、フィルム表面の再構築に伴ってはつ油性表面が再生した。これは、 T_g 以上の熱アニール処理によって分子鎖全体の運動性が増加し、内部に残存していた C_8F_{17} 基がフィルム表面へ再濃縮することに由来している。さらに、同様のフィルムの表面処理・熱アニール処理を繰り返すことで、周期的な表面改質に成功している。

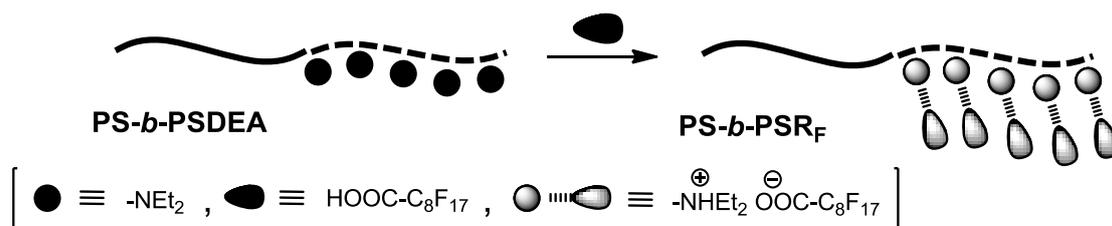
以上の結果より、イオン結合性 R_F 基の特異的な結合状態に起因する、環境変化に応答するポリマーフィルムの構築に成功した。



第 6 章

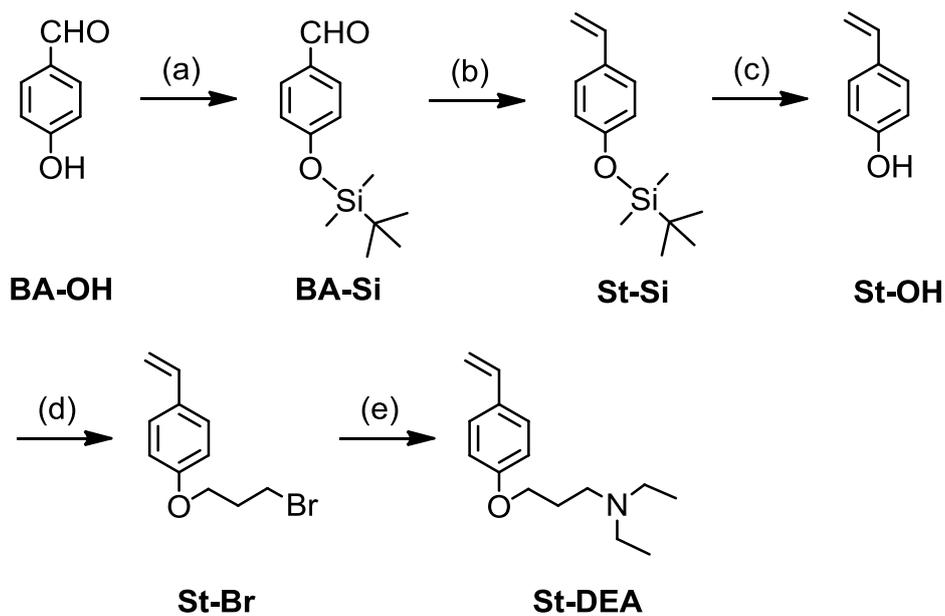
追記

本論文において、イオン結合を用いて鎖末端に C_8F_{17} 基を導入し、得られたポリマーフィルムの表面構造について議論を行った。その結果、イオン結合によって導入された C_8F_{17} 基は表面濃縮挙動を示し、メタノールを用いた表面処理によってフィルム表面から定量的に除去可能であることを明らかとした。さらに、一度 C_8F_{17} 基が完全に除去されたポリマーフィルムは、熱アニール処理によってはつ油性表面が再生した。これは、 T_g 以上の熱アニール処理によって分子鎖全体が流動的になり、フィルム内部に凝集し残存していた C_8F_{17} 基がフィルム表面に再濃縮することに由来している。ところが、熱アニール処理によるフッ素表面の再生は完全ではなく、同様のフィルムを 2 回目の MeOH による表面処理を行い、さらに続けて熱アニール処理を行うと、そのはつ油性は徐々に減少した。これは、導入されている C_8F_{17} 基は鎖末端に 1 つと非常に低濃度であるため、フッ素化表面を完全に再生することはできず、はつ油性は徐々に減少したと考えられる。そこで、本節ではイオン結合性 C_8F_{17} 基を側鎖に有するブロック共重合体を合成し、ポリマー内に高濃度で C_8F_{17} 基を導入する。得られたポリマーフィルムの表面構造解析を行い、鎖末端 C_8F_{17} 基化ポリスチレンとの比較を行い、表面再構築挙動に起因する完全なフッ素化表面の再生を目指した。



6.1. 4-(3-*N,N*-diethylaminopropoxy)styrene の合成

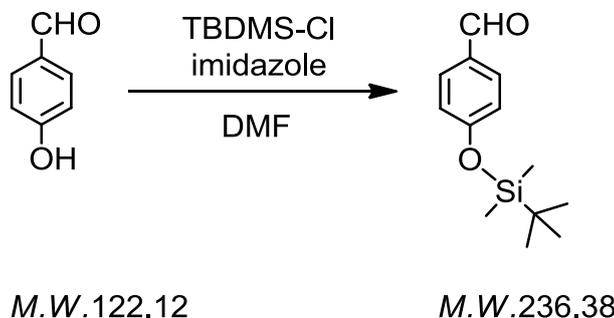
まずは、モノマーである **St-DEA** の合成を *scheme 6-1* にしたがって行った。



- (a) TBDMS-Cl, imidazole, DMF,
- (b) MePPh₃Br, *t*-BuOK, THF,
- (c) Bu₄NF, THF,
- (d) dibromopropane, K₂CO₃ aq., acetone
- (e) diethylamine, K₂CO₃, CH₃CN.

scheme 6-1. Synthesis of **St-DEA**.

BA-Si : 4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)benzaldehyde



N_2 雰囲気下、100 mL 二口ナス型フラスコに、4-hydroxybenzaldehyde (**BA-OH**) 3.66 g (30.0 mmol) , imidazole 3.06 g (45.0 mmol) , DMF 10 mL を入れよく攪拌した。 N_2 置換した別のフラスコに TBDMS-Cl 5.43 g (36.0 mmol) の DMF 溶液 (20 mL) を調製し、二口フラスコにゆっくりと滴下した。室温で 18 h 攪拌した後、TLC によって反応完結の確認を行い $NaHCO_3$ aq. を加え反応を停止した。 $NaCl$ aq. を加え有機層を分取した後に、水層を Hex で 3 回抽出を行い、有機層合わせ $NaCl$ aq. で洗浄した。得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥した後、 $MgSO_4$ をろ別、減圧留去を行った。黄色油状物質 **BA-Si** を 8.00 g (*quant.*) 得た。

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 9.87 (s, 1H, -CHO), 7.76 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar), 6.92 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar), 0.97 (s, 9H, Si-*t*Bu), 0.23 (s, 6H, Si- CH_3)

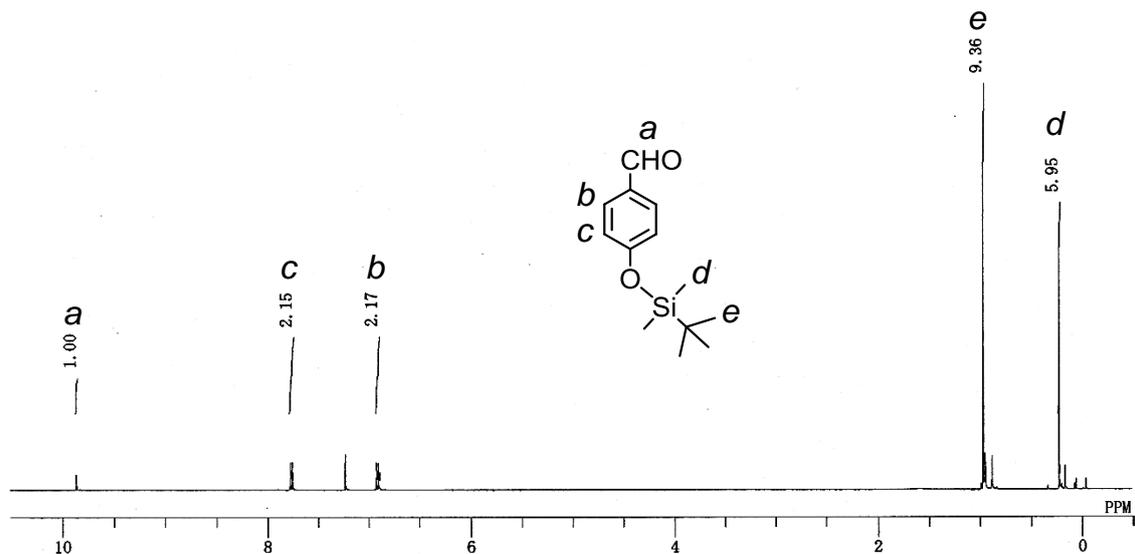
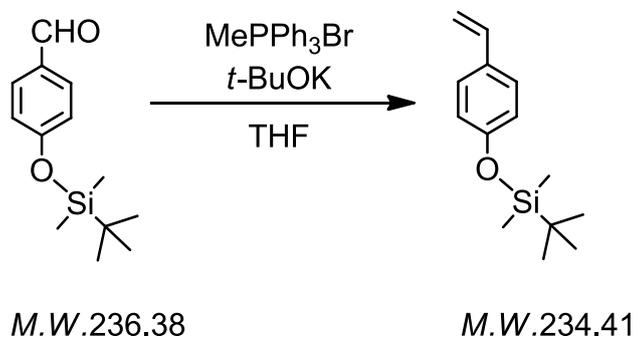


Figure 6-1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **BA-Si**.

St-Si : 4-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)styrene



200 mL 二口ナス型フラスコに MePPh_3Br 11.8 g (30.0 mmol), *t*-BuOK 5.04 g (33.0 mmol) を入れポンプアップした。フラスコを N_2 置換し、THF 20 mL を加えると系内が黄色に変化したことでイリドの調製を確認した後、室温で 15 min 攪拌した。あらかじめポンプアップし、THF (20 mL) 溶液とした **BA-Si** を氷浴中で 20 min かけ滴下した。室温で 18 h 攪拌した後、TLC によって反応完結の確

認を行い、精製水を加え反応を停止した。NaCl aq.を加え有機層を分取した後に、水層を Et₂O で 3 回抽出を行い、有機層合わせ NaCl aq.で洗浄した。得られた有機層を無水 MgSO₄により乾燥した後、MgSO₄をろ別、減圧留去を行った。得られた固体から、大量のヘキサンを用いて PPh₃O を沈殿させ、ろ過にて生成物を回収した。同様の操作を数回繰り返した後に、ろ液を集めシリカゲルクロマトグラフィー (eluent : Hex) によって精製した。無色液体 **St-Si** を 4.36 g (収率 62%) で得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.26 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz, Ar), 6.77 (d, 2H, *J* = 8.4Hz, Ar), 6.33 (dd, 1H, *J*_{trans} = 17.6 Hz, *J*_{cis} = 10.9 Hz, CH₂=CHAr), 5.55 (d, 1H, *J* = 17.6 Hz, *trans*-CH₂-CHAr), 5.08 (d, 1H, *J* = 10.9 Hz, *cis*-CH₂=CHAr), 0.96 (s, 9H, Si-^{*t*}Bu), 0.18 (s, 6H, Si-CH₃)

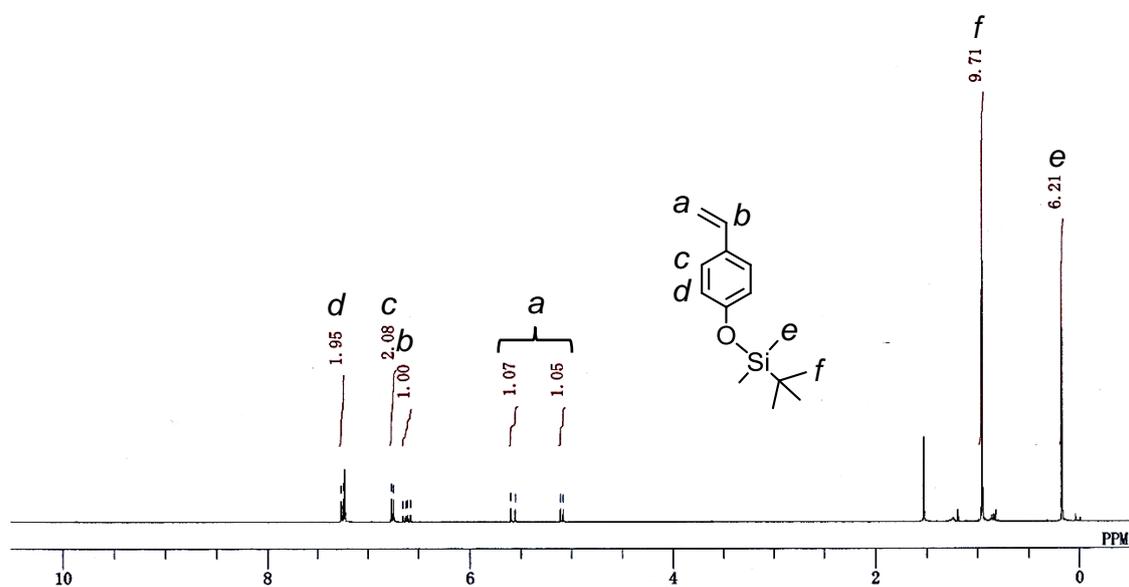
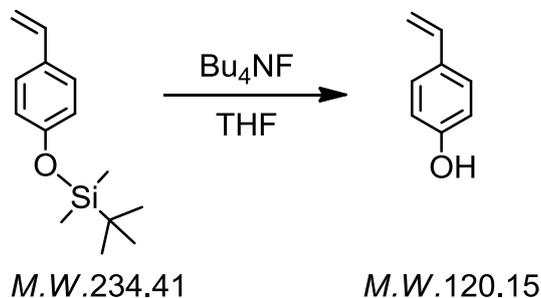


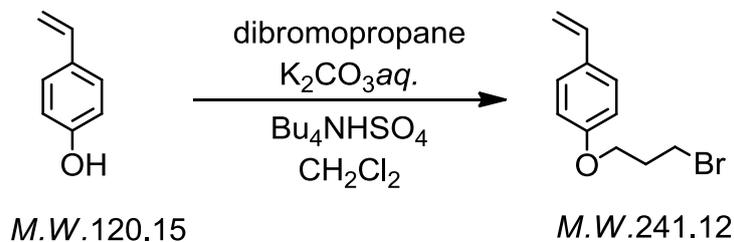
Figure 6-2. ¹H-NMR spectrum of **St-Si**.

Si-OH : 4-vinylphenol



N_2 雰囲気下、100 mL 細口ナス型フラスコに **St-Si** 4.36 g (18.6 mmol), THF 15mL, Bu_4NF / THF 23 mL (23.0 mmol) を加え室温で 1 h 攪拌した。反応溶液を減圧留去し、 CH_2Cl_2 溶液とし精製水で洗浄後、有機層を分取し水層を CH_2Cl_2 で 3 回抽出した。得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥した後、 $MgSO_4$ をろ別、減圧留去を行った。黄色油状物質 **St-OH** を 15.1 g (quant., crude) で得た。ビニルフェノールは非常に不安定なため、 ^1H-NMR 並びに TLC によって定量的な脱保護を確認した後、ポンプアップによって精製しすぐに次の反応に用いた。

St-Br : 4-(3-bromopropoxy)styrene



還流冷却器を付けた 200 mL ニロナス型フラスコに、**St-OH 2.23** g (18.6 mmol), K_2CO_3 aq.(20 wt.-%) 40 mL を入れ、30 min 攪拌した。dibromopropane 11.3 g (55.8 mmol), Bu_4NHSO_4 1.26 g (3.72 mmol), CH_2Cl_2 40 mL を加え、24 h 加熱還流攪拌した。 1H -NMR, TLC によって反応完結の確認を行い、反応溶液を放冷後、水層を CH_2Cl_2 で 3 回抽出した。精製水で得られた有機層を洗浄し、無水 $MgSO_4$ により乾燥した後、 $MgSO_4$ をろ別、減圧留去を行った。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : Hex \rightarrow Hex/ CH_2Cl_2 = 2/1 ,gradient) によって精製した。白濁液体 **St-Br** を 3.81 g (85%) で得た。

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.32 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar), 6.84 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar), 6.61 (dd, 1H, J_{trans} = 17.6 Hz, J_{cis} = 10.9 Hz, $CH_2=CHAr$), 5.59 (d, 1H, J = 17.6 Hz, *trans*- $CH_2=CHAr$), 5.10 (d, 1H, J = 10.9 Hz, *cis*- $CH_2=CHAr$), 4.11 (t, 2H, J = 6.5 Hz, $ArO-CH_2$), 3.58 (t, 2H, J = 5.8 Hz, CH_2-Br), 2.30 (quint., 2H, J = 5.8 Hz, 6.5 Hz, $-CH_2-$)

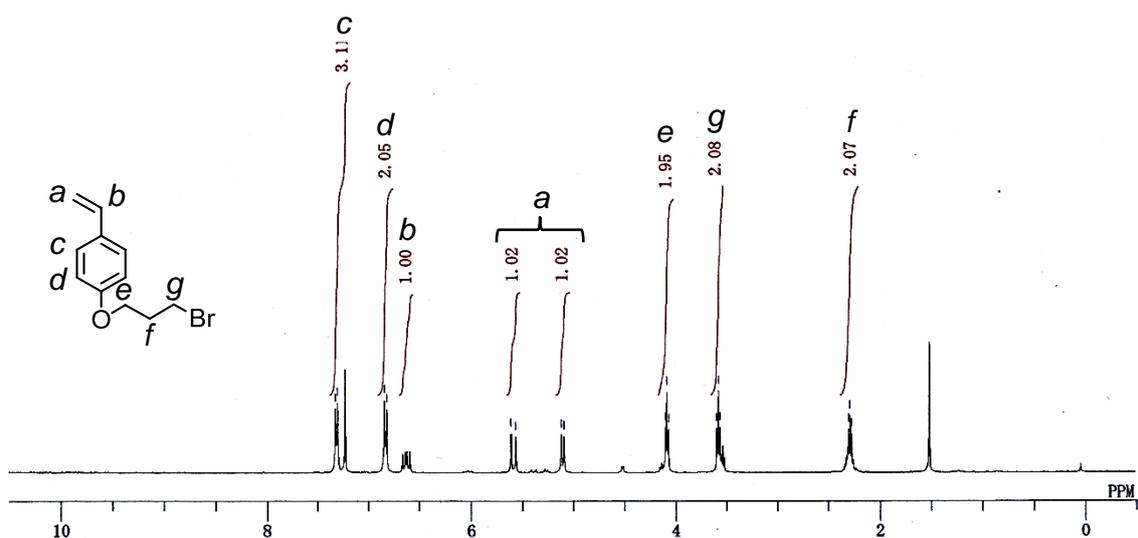
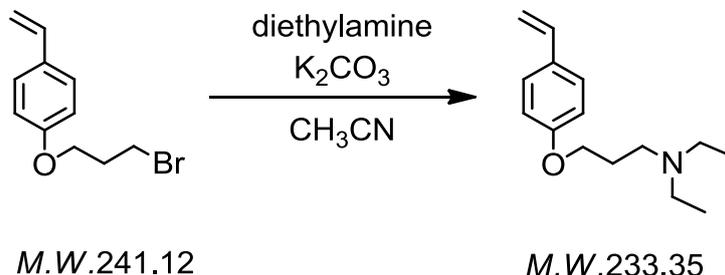


Figure 6-3. 1H -NMR spectrum of **St-Br**.

St-DEA : 4-(3-*N,N*-diethylaminopropoxy)styrene



N_2 雰囲気下、還流冷却器を取り付けた 200 mL 二口ナス型フラスコに、 K_2CO_3 6.56 g (47.4 mmol), Et_2NH 3.47 g (47.4 mmol), CH_3CN 20 mL を加えた。 CH_3CN 溶液(30 mL)とした **St-Br** 3.81 g(15.8 mmol) を加え、24 h 加熱還流撹拌した。反応溶液を放冷後 K_2CO_3 をろ別し、ろ液を減圧留去した。残渣を $AcOEt$ 溶液とした後、精製水で洗浄、有機層を分取し、水層をで $AcOEt$ で 3 回抽出した。得られた有機層を無水 $MgSO_4$ により乾燥した後、 $MgSO_4$ をろ別、減圧留去を行った。得られた生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (eluent : $AcOEt$) によって精製した。淡黄色液体 **St-DEA** を 1.71 g (43%) で得た。得られた液体は benzene に希釈して (0.3M) 冷凍庫で凍結させ保存した。

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 7.31 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar), 6.83 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar), 6.63 (dd, 1H, J_{trans} = 17.6 Hz, J_{cis} = 10.9 Hz, $CH_2=CHAr$), 5.58 (d, 1H, J = 17.6 Hz, *trans*- CH_2-CHAr), 5.09 (d, 1H, J = 10.9 Hz, *cis*- $CH_2=CHAr$), 3.99 (t, 2H, J = 6.4 Hz, $ArO-CH_2$), 2.57 (q, 4H, J = 7.1 Hz, $CH_2N(CH_2CH_3)_2$), 2.51 (t, 2H, J = 7.2 Hz, $CH_2N(CH_2CH_3)_2$), 1.90 (quint., 2H, J = 6.4 Hz, 7.2 Hz, $-CH_2-$), 1.01 (t, 6H, J = 7.1 Hz, NCH_2CH_3)

^{13}C -NMR (90 MHz, $CDCl_3$) : δ = 158.87 (ArO), 136.25 ($CH_2=CHAr$), 130.24, 127.31, 114.48 (Ar), 111.38 ($CH_2=CHAr$), 66.39 ($ArO-CH_2$), 49.37 (CH_2N), 47.00 (NCH_2CH_3), 27.01 ($-CH_2-$), 11.79 (NCH_2CH_3)

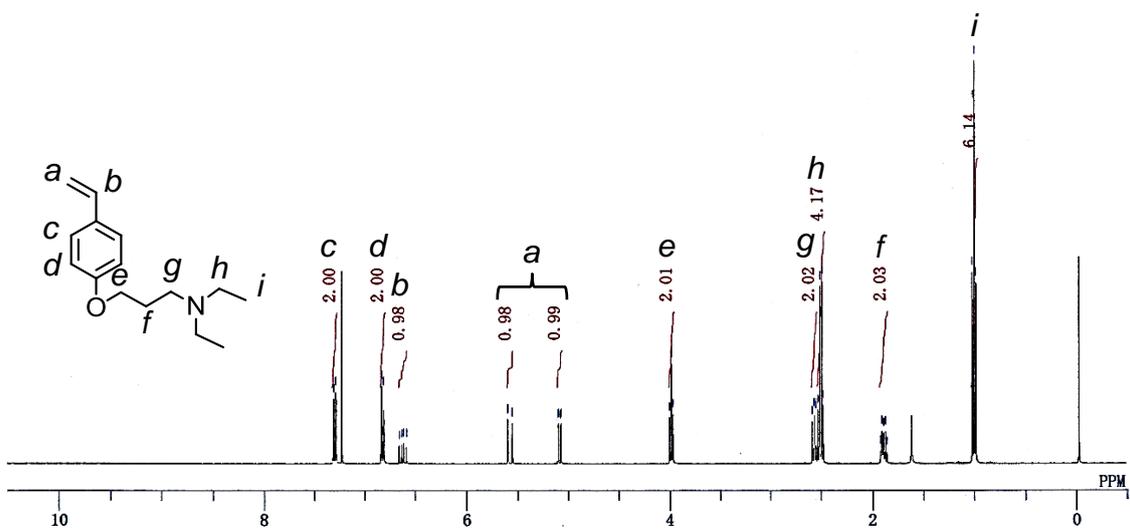


Figure 6-4 (a). $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **St-DEA**.

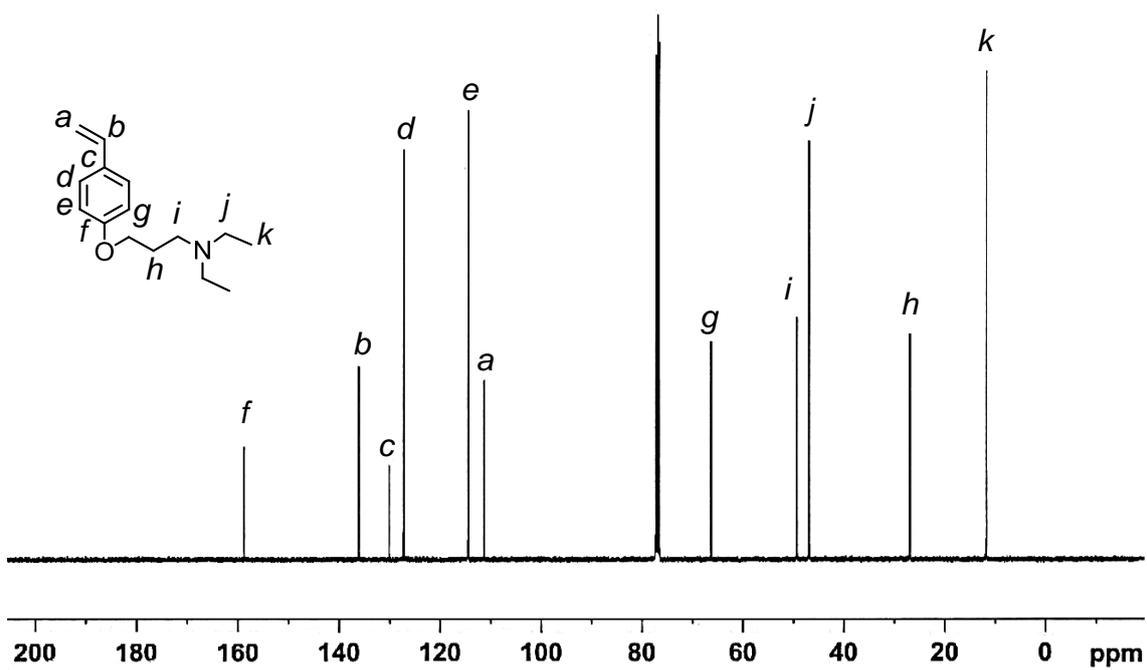
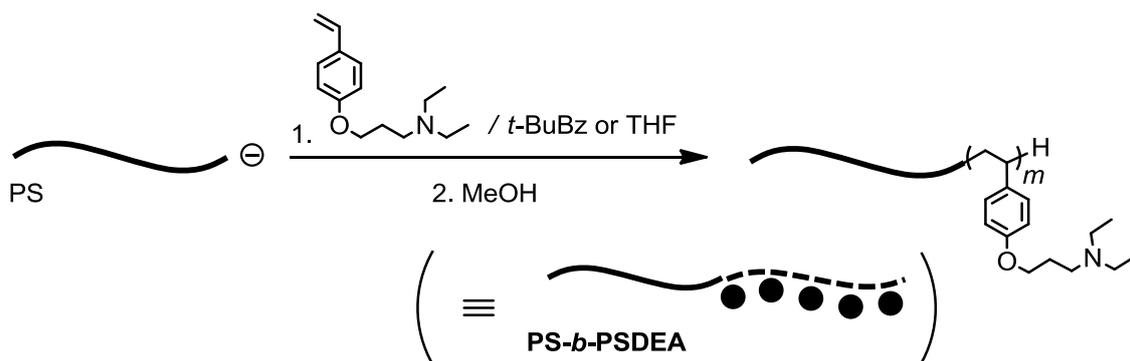


Figure 6-4 (b). $^1\text{H-NMR}$ spectrum of **St-DEA**.

6.2. PS-*b*-PSDEA の合成

リビングアニオン重合法によって、スチレンと **St-DEA** のブロック共重合体の合成を行った (*scheme 6-2*)。

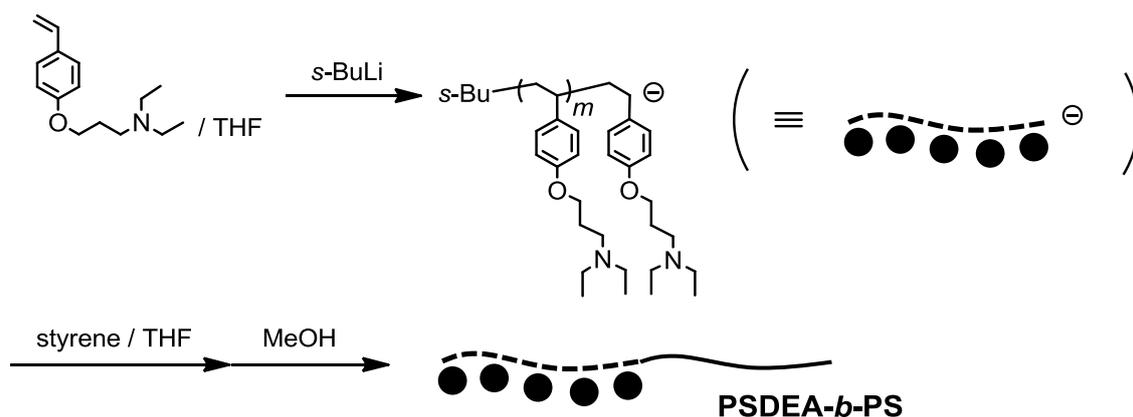


scheme 6-2. Synthesis of side-chain functionalized AB diblock copolymer with diethylaminopropyl groups.

高真空下、*t*-BuBz 中ポリスチリルリチウムを調製した後、**St-DEA** の *t*-BuBz 溶液を滴下し室温で 30 min 反応を行った。少量の MeOH を加え反応を停止し、沈殿操作によってポリマーを取り出し凍結乾燥を行った。生成ポリマー (TY_1132) の GPC カーブは二峰性を示し、¹H-NMR 測定では沈殿後のろ液から **St-DEA** に起因するシグナルが観察された。**St-DEA** 中に含まれる極少量の不純物によって反応初期段階で PS-PS カップリングが生じ、さらに *t*-BuBz 中での **St-DEA** の反応性は低いと推定した。そこで、次は **St-DEA** に対し 10 mol% の Bu₂Mg によって精製を行い、反応温度を 30°C, 反応時間を 5 h に設定した。しかしながら、GPC 測定によって PS-PS カップリング生成物が観察され (14%, GPC area)、¹H-NMR より、**St-DEA** の反応は完結していなかった。以上より、*t*-BuBz

中での **St-DEA** の反応は困難であった。そこで、 -35°C において **St-DEA** の THF 溶液を加え、 -78°C において 30 min 反応を行った。しかしながら、得られたポリマーも *t*-BuBz 中で反応を行った場合と同様の結果が得られた。モノマー中にアミノ基の存在によってポリスチリルリチウムが活性化され、反応初期段階で PS-PS カップリングが生じ、*t*-BuBz を含む溶媒系では電子供与性官能基が置換されたモノマーの重合は困難であった。

そこで、逆シーケンスによる重合を行った。シーケンスを変えることで、PS-PS カップリングの生成を防ぎ、モノマー中に含まれる極少量の不純物を重合初期段階において失活させることを期待した。さらに、反応性を考慮して、用いる溶媒を THF のみとした (*scheme 6-3*)。



Scheme 6-3. Synthesis of side-chain functionalized BA diblock copolymer with diethylaminopropyl groups.

高真空下、開始剤の *s*-BuLi を加えヘプタンを減圧留去した。よく冷却した **St-DEA** の THF 溶液をすばやく加え、 -78°C , 2 h 反応を行った。続いて、セカンドモノマーである St の THF 溶液をすばやく加えそのまま 30 min 攪拌し、少量の MeOH によって反応を停止した。反応溶液を、大量の冷 MeOH に注ぎポリマーを沈殿させ、得られたポリマーを再沈殿操作によって精製後、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。得られたポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定より導出した絶対分

子量と (29.8k)、設計分子量 (22.4k) はほぼ一致し、**St-DEA** のセグメントは、設計通り ($n=6$) の 6.3 量体の導入に成功した。さらに、GPC カーブ全体はポリマー側鎖に導入されたアミノ基に起因する大きなテーリングが観察された。これによって、側鎖にジエチルアミノ基を有するブロック共重合体の合成に成功した。

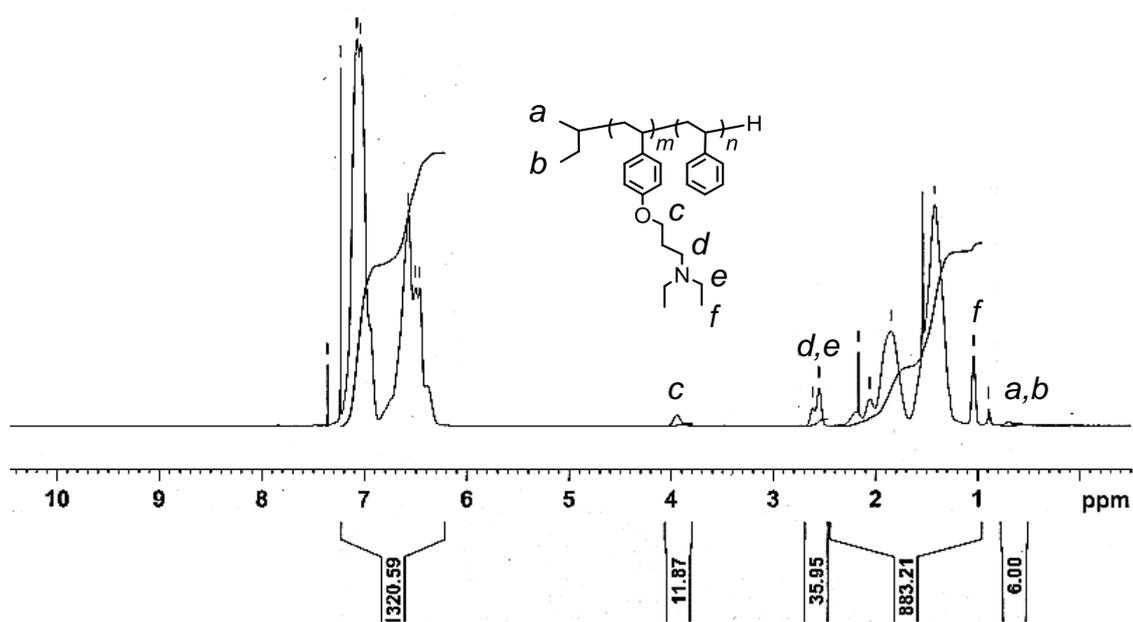


Figure 6-5. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{PSR}_F\text{-}b\text{-PS}$ (SM_1202).

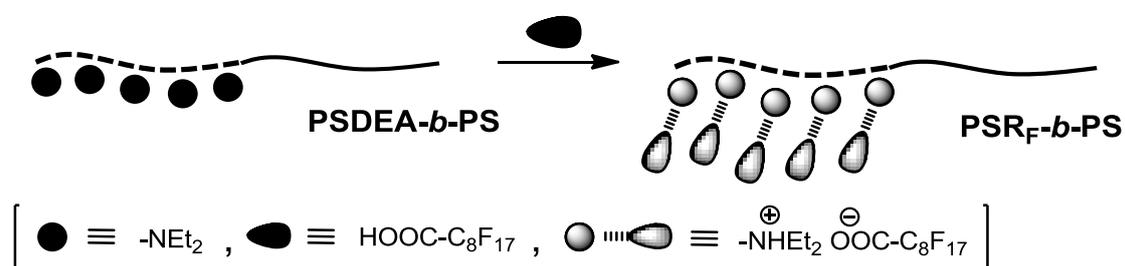
Table 6-1. Synthesis of diethylamino side-chain functionalized AB diblock-copolymer by living anionic polymerization

polymer	solvent	temp. / °C	time / min	monomer		$M_n \times 10^{-3}$ (unit) ^a			M_w/M_n	
				1st	2nd	St	St-DEA	total		
TY_1132	<i>t</i> -BuBz	r.t.	30	St	St-DEA	calc.	19.0 (183)	1.2 (4.7)	20.2	1.69 ^b
						obs.	21.0 (202)	0.8 (3.0)	21.8	
TY_1134	<i>t</i> -BuBz	40	300	St	St-DEA	calc.	19.0 (183)	1.8 (7.5)	20.8	2.52 ^b
						obs.	21.8 (210)	1.0 (3.7)	22.8	
TY_1135	<i>t</i> -BuBz / THF 1/1 (volume)	-78°C	60	St	St-DEA	calc.	17.8 (170)	1.8 (7.4)	19.6	1.18 ^b
						obs.	18.8 (181)	0.4 (1.8)	19.2	
SM_1202	THF	-78°C	120	St-DEA	St	calc.	21.0 (202)	1.4 (6.0)	22.4	N/D ^c
						obs.	28.4 (273)	1.4 (6.3)	29.8	

^a Determined by ¹H-NMR. ^b Obtained GPC profile was bimodal. ^c Not detectable.

6.3. イオン結合の形成による $\text{PSR}_F\text{-}b\text{-PS}$ の合成

前節で得られた $\text{PSDEA-}b\text{-PS}$ 中の側鎖ジエチルアミノ基と $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ とのイオン結合によって、側鎖に C_8F_{17} 基を有するブロック共重合体の合成を行った (*scheme 6-4*)。



Scheme 6-4. Ionic bond formations of the diethylamino side-chain functional groups with $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ in order to prepare the C_8F_{17} functionalized polystyrene.

N_2 雰囲気下、 $\text{PSDEA-}b\text{-PS}$ 0.50 g (0.017 mmol, -DEA 0.107 mmol), $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ 0.058 g (0.126 mmol, 1.2 eq. / -DEA), THF 6 mL 加え、室温で 3 h 攪拌した。反応溶液を減圧留去し、残渣に THF 3 mL を加え、冷 Hex/EtOH = 20/1 に溶液を注ぎポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ過し、ベンゼン溶液から凍結乾燥を行った。

得られたポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定によって、窒素原子に隣接するメチレン基に起因するシグナルが、イオン結合形成前の 2.56 ppm からイオン結合の形成に伴って 3.25 ppm へと定量的にシフトした。

続いて、FT-IR 測定によってイオン結合の形成を調査した。イオン結合を形成したポリマー ($\text{PSR}_F\text{-}b\text{-PS}$) は 1684 cm^{-1} に C=O 伸縮振動に起因する吸収が観察

され、イオン結合を形成によってその吸収波数がシフトした (1768 cm^{-1})。さらに、 1241 cm^{-1} 付近に C-F 振動に起因する強い吸収が観察されることより、イオン結合の形成を示した。

以上より、側鎖にジエチルアミノプロピル基を有するポリマーにおいてもイオン結合を定量的に形成し、側鎖にイオン結合性 C_8F_{17} 基を有するポリマーの合成に成功した。

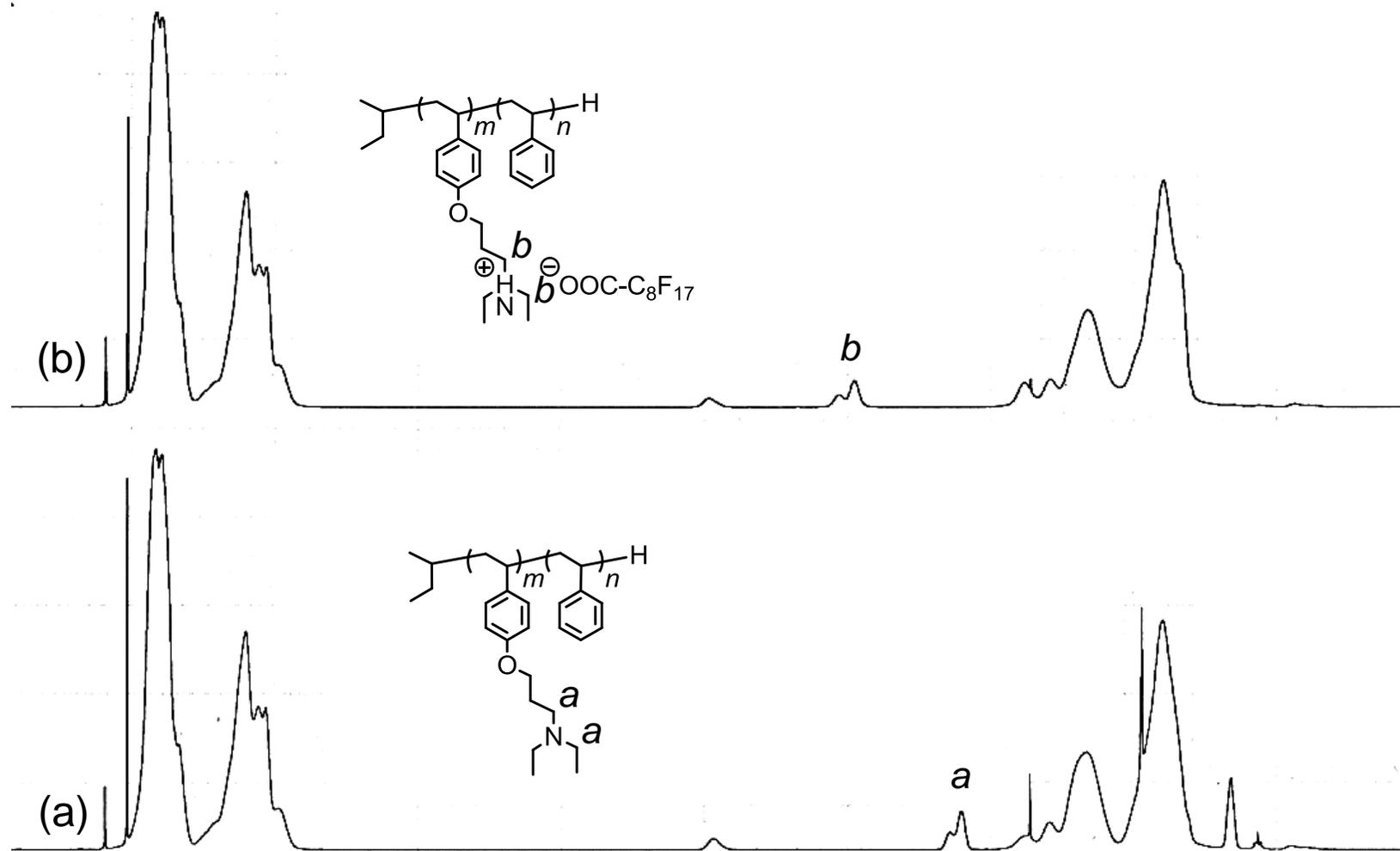


Figure 6-6. ¹H-NMR spectra of PSDEA-*b*-PS (a) and PSR_F-*b*-PS (b). The signal corresponding to diethylamino groups shift toward down field.

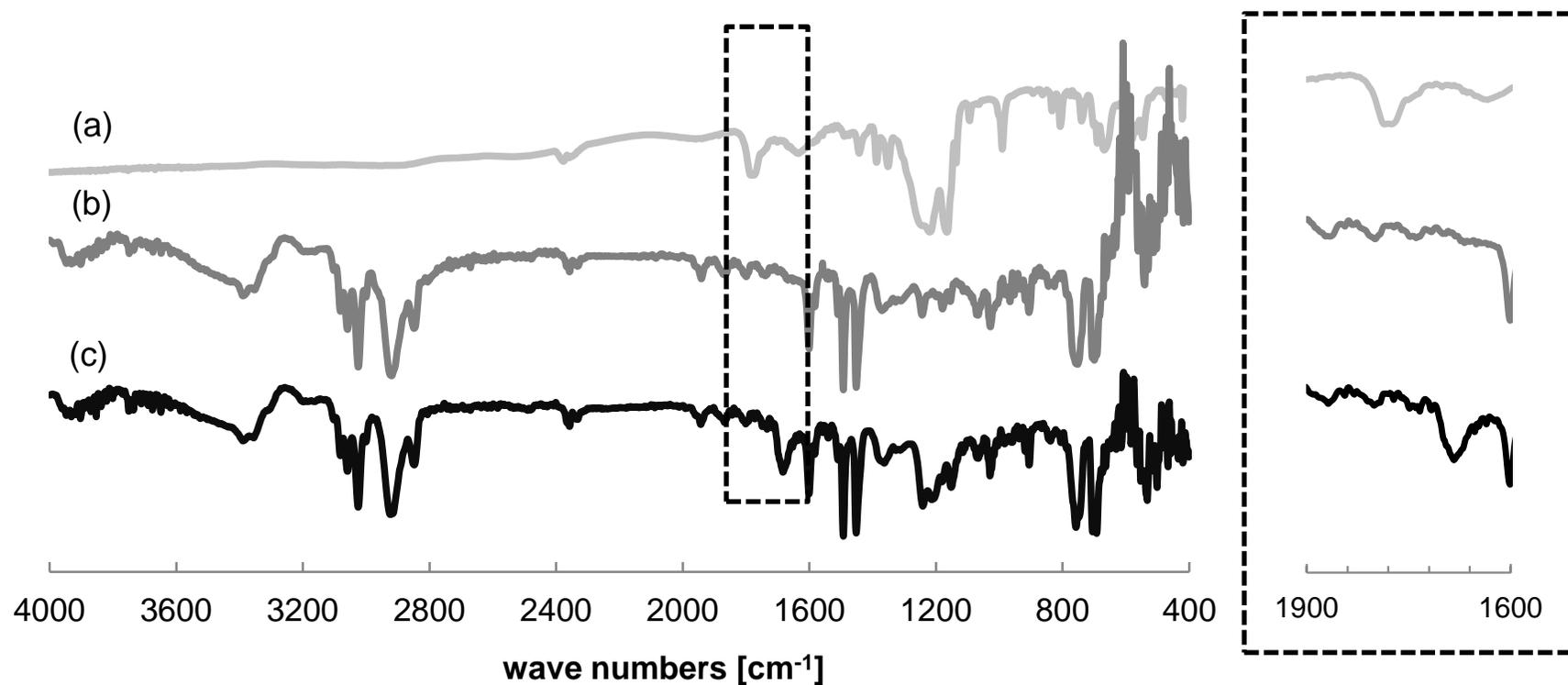


Figure 6-7. FT-IR spectra of perfluorononanoic acid ($C_8F_{17}COOH$, curve a), chain-side functionalized polystyrene with diethylamino groups (**PSDEA-*b*-PS**, curve b), and side-chain functionalized polystyrene with C_8F_{17} groups via ionic bond formations (**PSR_F-*b*-PS**, curve c).

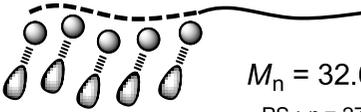
6.4. 表面構造解析

前節で得られた、側鎖にイオン結合性 C_8F_{17} 基を有するブロック共重合体の表面構造解析を行った。ブロック共重合体の側鎖に導入された C_8F_{17} 基の表面再構築挙動への影響を議論し、鎖末端 C_8F_{17} 基では達成できていない完全なフッ素化表面の再生を目指した。

まずは、ブロック共重合体の表面構造の基礎的知見を得るために、スピニング法と、溶媒キャスト法によって製膜したポリマーフィルムの表面構造解析を行った。

製膜方法に関わらず、ポリマーフィルム表面は計算値 (bulk F 4.3%) と比較して高濃度のフッ素原子濃度 (spin 18.7%, cast 41.1%) が観察され、含フッ素ポリマー特有の強いはっ水 ($91.6-98.2^\circ$) はっ油性 ($49.0-56.8^\circ$) を示した。さらに、精製 MeOH によって表面処理を行うと、ポリマーフィルム表面のはっ油性は完全に失われた。これによって、鎖末端 C_8F_{17} 基と同様の表面挙動が観察された。さらに注目すべきことは、計算値 (bulk N 0.3%) と比較してポリマー最表面には高濃度の窒素原子 (spin 0.7%, cast 2.1%) が観察された。これは、イオン結合性 C_8F_{17} 基に隣接するジエチルアミノ基に起因する窒素原子であり、イオン結合の解離を伴わずに C_8F_{17} 基の表面濃縮を強く示した。さらに、精製 MeOH による表面処理後においても表面近傍の窒素原子濃度は大きく減少していない (N 0.8% : spin)。これは、開始剤のブチル基はポリマー主鎖に比べ比較的低表面自由エネルギー成分であるため、精製 MeOH によって最表面から C_8F_{17} 基が除去された後においても、ブチル基の影響でポリマーフィルム表面近傍に窒素原子が偏析したと推定している (*Figure 6-8*)。

Table 6-2. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface of end-functionalized polystyrene with C₈F₁₇ group via ionic bond formation.

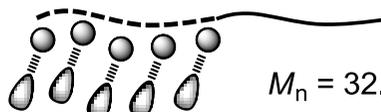
polymer	sample		contact angle, deg		XPS atomic percent				
	method	condition	water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F	N	
 <p>PSR_F-<i>b</i>-PS $M_n = 32.6k$ PS : $n = 273$ (28.4k) PSR_F : $n = 6.3$ (4.3k)</p>	spin-coat	as-cast	96.1	49.0	15°	78.7	18.7	0.7	
						90°	76.7	20.5	0.9
		soaked in MeOH (25°C, 3 h)	82.2	N/D ^c	15°	98.1	0.1	0.8	
					90°	95.2	0.4	1.6	
	solvent-cast	as-cast	98.2	56.8	15°	52.6	41.1	2.1	
					90°	57.7	36.8	1.3	
		soaked in MeOH (25°C, 3 h)	92.3	N/D ^c	15°	86.6	9.0	2.0	
					90°	87.2	7.6	1.8	

^a Calculated atomic compositions (F/C/N) of **PSR_F-*b*-PS** (SM_1202) was 4.3/94.6/0.3, respectively. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable (contact angle could not be measured by getting wet the surface with *n*-dodecane).

ポリマーフィルムの表面再構築挙動に伴う、フッ素化表面の再生を検討した。精製 MeOH を用いた表面処理によってはつ油性が失われたポリマーフィルムは、 T_g 以上の熱アニール処理に伴う表面再構築挙動によってはつ油性が再生することを報告した。そこで、イオン結合性 C_8F_{17} 基を側鎖に有するブロック共重合体を用いて同様の表面改質挙動を検討した。

スピニング法によって製膜した as-cast フィルムは、含フッ素ポリマー特有のはつ油性を示し、精製 MeOH を用いた表面処理によってはつ油性は完全に失われた。この表面挙動は、前述した通りである。はつ油性が完全に失われたフィルムに対して、熱アニール処理によるフィルム表面の再構築挙動を検討した。ポリマー主鎖の T_g を考慮して加熱温度を 110°C 、Ar 雰囲気下 1 h で熱アニール処理を行った。得られたポリマーフィルムは *n*-ドデカンを用いた接触角測定によってはつ油性表面の再生が観察された (24.9°)。さらに、XPS 測定によって最表面におけるフッ素原子濃度が増加した (14.2%)。期待通りフィルム表面はフッ素化表面の再生が観察されたが、はつ油性の完全な再生には至っておらず、加えて *n*-ドデカンは不規則な液滴を形成した。用いたポリマーは分子量が大きいため十分なレプテーション運動を発現することは難しく、フィルム内部に凝集した C_8F_{17} 基を十分に表面に配向させることが困難であると推定している。

Table 6-3. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface for dynamic surface reconstruction via environmental changes (annealed at 110°C)

polymer	condition	contact angle, deg		XPS atomic percent			
		water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F	N
 <p>PSR_F-<i>b</i>-PS $M_n = 32.6k$ PS : $n = 273$ (28.4k) PSR_F : $n = 6.3$ (4.3k)</p>	as-cast	96.1	49.0	15°	78.7	18.7	0.7
				90°	76.7	20.5	0.9
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	82.2	N/D ^c	15°	98.1	<0.1	0.8
				90°	95.2	0.4	1.6
	anneal (110°C, 1 h)	87.3	24.9	15°	81.0	14.2	1.9
				90°	85.5	10.4	1.4

^a Calculated atomic compositions (F/C/N) of **PSR_F-*b*-PS** (SM_1202) was 4.3/94.6/0.3, respectively. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable (contact angle could not be measured by getting wet the surface with *n*-dodecane).

熱アニール処理によって、フッ素化表面の完全な再生には至らなかったため、続いて溶媒アニール処理によって表面の再構築を行った。表面のはつ油性が完全に失われたフィルムを、室温条件下において trifluorotoluene (TFT) を十分に満たした系内で 24 h 溶媒の蒸気に暴露することで行った。

得られたポリマーフィルム表面は、*n*-ドデカンを液滴として用いた接触角測定によって as-cast フィルム (49.0°) とほぼ同等のはつ油性を示した (47.4°)。これは、XPS 測定によって求めたフィルム最表面のフッ素原子濃度に対応している (F 21.4%)。溶媒アニール処理は、分子鎖間に溶媒が入り込みフィルム全体が膨潤することで、十分なレプテーション運動を発現し効率よくフィルム再表面に C₈F₁₇ 基が配向した。

同様の実験を行うことで、サイクリック挙動について検討した。2 回目の精製 MeOH による表面処理において、フィルム表面のはつ油性は完全に失われ、表面フッ素原子濃度は計算値 (bulk 4.3%) 以下まで減少した (0.3%)。続いて溶媒アニール処理を行うと、*n*-ドデカンは as-cast ならびに 1 回目と同様の接触角を示したことから、はつ油性の完全な再生が観察され (42.1°)、最表面におけるフッ素原子濃度もほぼ完全に再生した (18.7%)。精製 MeOH を用いた 3 回目の処理においても前述と同様に、はつ油性は完全に失われた (F 0.1%)。続く溶媒アニール処理によって、*n*-ドデカンの接触角よりはつ油性はほぼ完全に再生した。ところが、XPS 測定によってフィルム最表面におけるフッ素原子濃度は減少した (13.4%)。

以上の結果より、溶媒アニール処理による表面の再構築挙動に伴う完全なはつ油性表面の再生に成功した。さらに、その挙動は 3 周期目においても観察された。

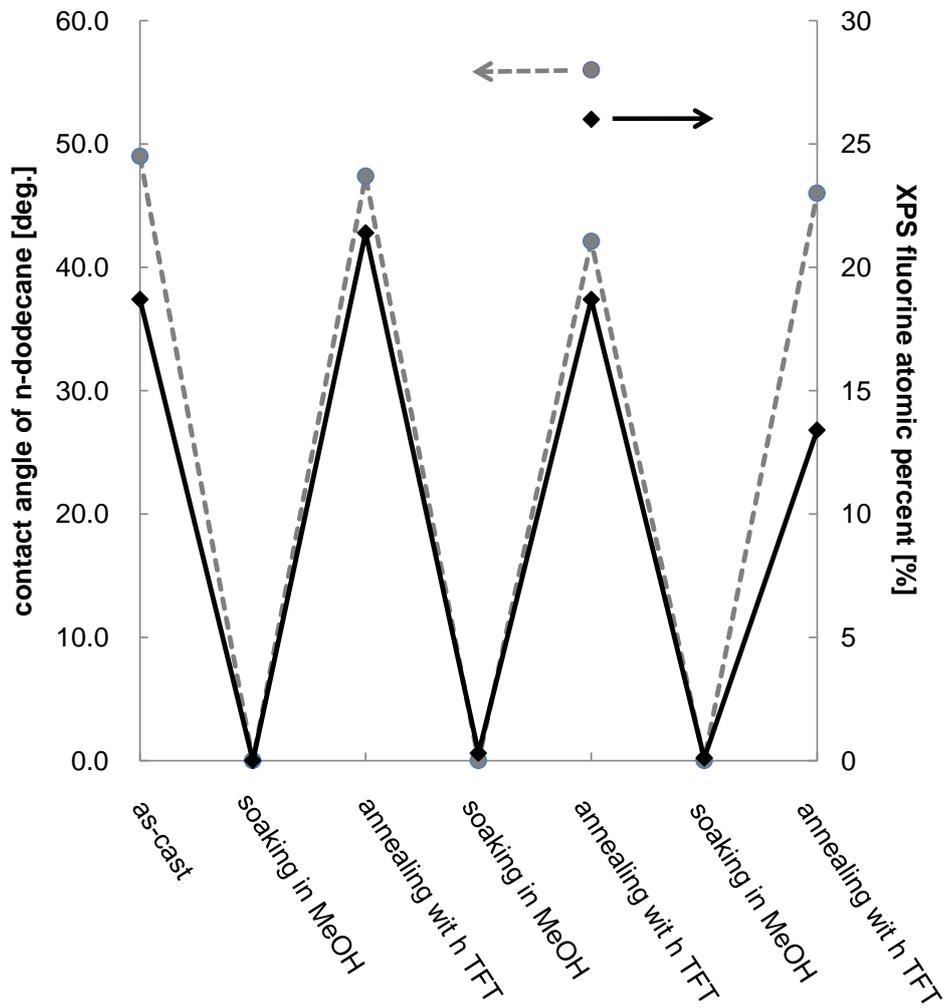
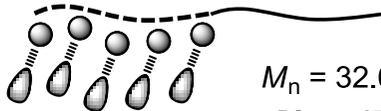


Figure 6-10. Dynamic Surface reconstruction via environmental changes.

Table 6-4. Contact angle measurement and angle-dependent XPS atomic percent on film surface for dynamic surface reconstruction via environmental changes (solvent annealed with TFT at r.t.)

polymer	condition	contact angle, deg		XPS atomic percent			
		water	<i>n</i> -dodecane	TOA ^b	C	F	N
 <p>PSR_F-b-PS $M_n = 32.6k$ PS : $n = 273$ (28.4k) PSR_F : $n = 6.3$ (4.3k)</p>	as-cast	96.1	49.0	15°	78.7	18.7	0.7
				90°	76.7	20.5	0.9
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	82.2	N/D ^c	15°	98.1	<0.1	0.8
				90°	95.2	0.4	1.6
	solvent anneal (TFT, 24 h)	92.4	47.4	15°	77.3	21.4	1.1
				90°	78.3	19.2	1.0
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	83.1	N/D ^c	15°	96.9	0.3	1.2
				90°	95.2	0.5	1.7
	solvent anneal (TFT, 24 h)	95.3	42.1	15°	76.0	18.7	2.2
				90°	80.5	15.4	0.7
	soaked in MeOH (25°C, 3 h)	83.5	N/D ^c	15°	95.3	0.1	1.1
				90°	96.4	0.1	0.1
solvent anneal (TFT, 24 h)	88.1	46.0	15°	84.7	13.4	0.1	
			90°	82.8	13.2	0.7	

^a Calculated atomic compositions (F/C/N) of **PSR_F-b-PS** (SM_1202) was 4.3/94.6/0.3, respectively. ^b 15° and 90° TOA (take-off angle) correspond to 2.7 and 10 nm depth, respectively. ^c Not detectable (contact angle could not be measured by getting wet the surface with *n*-dodecane).

6.5. まとめ

リビングアニオン重合法によって、スチレンとジエチルアミノプロピル基を有するスチレン誘導体とのブロック共重合体の合成に成功した。得られたポリマー側鎖のジエチルアミノ基と $C_8F_{17}COOH$ との定量的な反応によって、ポリスチレン側鎖にイオン結合性 C_8F_{17} 基の導入に成功した。

得られたポリマーフィルムは含フッ素ポリマーの表面特性を示し、精製 MeOH を用いた表面処理によってそのはつ油性は完全に失われた。はつ油性が失われたフィルムは、trifluorotluene による溶媒アニール処理に伴うフィルム表面の再構築によって、期待通りはつ油性は完全に再生した。さらに、3 周期を通じて強いはつ油性表面は再生し、最表面のサイクリック挙動に関して明らかとなった。