

遷移金属錯体触媒で制御された芳香族ポリマーの精密合成

住友化学(株) 筑波研究所
東村 秀之
窪田 雅明
大内 一栄
福島 大介
田中 健太

Precision Synthesis of Aromatic Polymers Controlled by Transition Metal Complex Catalyst

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Tsukuba Research Laboratory
Hideyuki HIGASHIMURA
Masaaki KUBOTA
Kazuei OOUCHI
Daisuke FUKUSHIMA
Kenta TANAKA

Oxidative polymerization of phenolic monomers and cross coupling polymerization of asymmetrically functionalized monomers are described as the precision synthesis for aromatic polymers controlled by transition metal catalysts. New methodologies, namely radical-controlled oxidative polymerization of phenols with high regioselectivity and asymmetric oxidative coupling polymerization of naphthol derivatives with high stereoselectivity have been developed. For Kumada-Tamao type and Suzuki-Miyaura type cross coupling polymerization, not only the head-to-tail selectivity has been regulated, but also catalyst transfer polycondensation has converted polymerization growth mechanism from stepwise growth type into chain growth type.

はじめに

高分子合成では、不純構造を高分子鎖から除去できないので、有機合成とは桁違いの精密さが求められる。数%の不純構造で耐熱性や強度などの性能は著しく低下し、ppmオーダーでも導電性や発光などの機能は大きな影響を受けうる。また高分子材料としての性能・機能を最大限に発現させるには、理想的な高次構造を形成させることが望まれる。そのためには、位置選択性、立体選択性、末端構造、分子量分布等の一次構造を精密制御する高分子合成技術が必要になる。

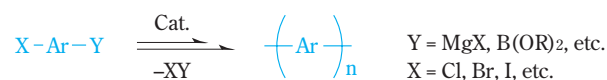
本稿では、高性能・高機能の観点から注目されている芳香族ポリマーについて、遷移金属錯体触媒で制御された精密合成を取り上げる。遷移金属錯体触媒を用いる芳香族モノマーの重合反応のタイプとしては、一電子酸化されたラジカルがカップリングする酸化カップリング反応と、酸化的付加及び遷移的脱離を経由するクロスカップリング反応が代表的である。前者として(i)フェノール性モノマーの酸化重

合、後者として(ii)非対称に官能化されたモノマーのクロスカップリング重合について、主として著者らの研究¹⁾を紹介する(Scheme 1)。

(i) Oxidative Polymerization of Phenolic Monomers



(ii) Cross-Coupling Polymerization of Asymmetric Monomers

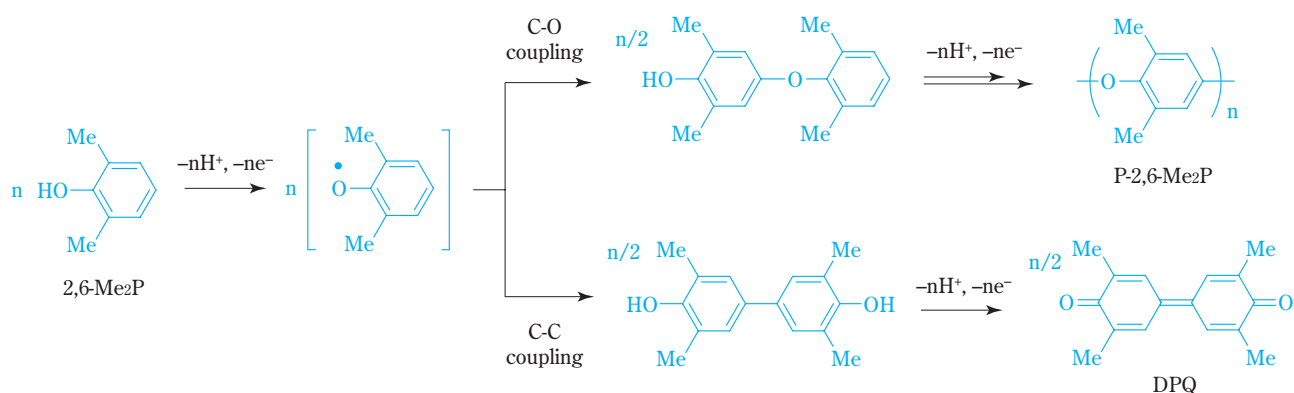


Scheme 1

フェノール性モノマーの酸化重合

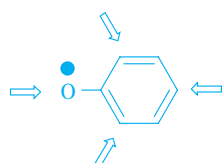
1. フェノール類の位置選択的酸化重合

フェノール類の酸化重合は、1950年代後半にGE社 Hayらが見出したものである^{2), 3)}。2,6-ジメチルフェ



ノール(2,6-Me₂P)を、銅/アミン触媒を用いて酸素雰囲気下・室温で反応させることにより、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)(P-2,6-Me₂P)が合成された²⁾(Scheme 2)。P-2,6-Me₂Pはポリスチレンと完全相溶することが判り、このポリマーアロイは汎用エンジニアリングプラスチックの一つとして広く用いられている³⁾。本重合の反応機構は、触媒により2,6-Me₂Pが一電子酸化され、生じるフェノキシラジカルがC-Oカップリングすることを繰り返してP-2,6-Me₂Pが生成する(C-Cカップリングするとジフェノキノン(DPQ)を生じる)。触媒はカップリング後に還元され、酸素により再酸化され、水を副生する。このように酸化重合は、(a)反応温度が常温付近、(b)脱離生成物は水のみ、(c)モノマーとしてハロゲン化合物が不要等の点で、環境に優しいだけでなく、経済的にも優れた方法である⁵⁾。

酸化重合触媒として、銅/ジアミン触媒に代表される数々の錯体触媒が開発され³⁾、西洋ワサビペルオキシダーゼ(HRP)等の酵素触媒も報告されてきた⁴⁾。しかし、従来の酸化重合触媒を用いて有用なポリマーが得られるのは、フェノール類の2,6位に置換基があるものに限られていた。なぜなら、フェノキシラジカルはオルト位も反応点となる(下図)ので、双方のオルト位がブロックされていないと分岐や架橋を生じてしまい、ポリマー物性を大きく低下させるからである。つまり、フェノール類の酸化重合法は低負荷・低コストな芳香族ポリエーテル類の合成法であるが、従来触媒では適用範囲が限定されていたのである。



著者らは、生体がフリーラジカルを生じない機能をもつことをヒントにして、酵素モデル触媒によるフェ

ノール類の位置選択的酸化重合を開発したので⁶⁾、以下に解説する。また2,6-Me₂Pの酸化重合においてC-O/C-Cカップリング選択性の発現機構も未解決の問題であり、合わせて議論する^{1)a, 6)l}。

(1) 酵素モデル触媒の設計コンセプト

これまでにも、オルト位に置換基のないフェノール類の酸化重合触媒に関する研究が多数報告されている。例えば、銅/ピリジン触媒⁷⁾⁻⁹⁾、銅/ジアミン触媒¹⁰⁾、鉄/シッフ塩基触媒¹¹⁾等の錯体触媒や、HRP等の酵素触媒¹²⁾などが試みられたが、オルト位のカップリングの抑制に成功した例は全くなかった。

なぜ従来触媒ではフェノキシラジカルのカップリング選択性を制御できないのか、この難題を解決するために酸化触媒の活性酸素種に着目した。その結果、従来触媒から生じる酸素錯体は求電子的またはラジカル的であり、フェノール類との反応で水素原子のみを引き抜き、フリーラジカルを発生しているのではないかという仮説に到達した^{6)a, b}(Fig. 1)。例えば、銅(I)/ジアミン錯体は酸素分子と反応してビス(μ-オキソ)複核銅(III)錯体を形成し¹³⁾、HRPは酸素活性種とし鉄(IV)オキソ錯体を生じる¹⁴⁾。これらの酸素活性種がフェノール類と反応すると、フリーなフェノキシラジカルを生成することが報告されていたのである^{13), 15)}。

ここで生体が組織を劣化させるフリーラジカルを発生させない機能をもつことを利用できないかと考え、酸化酵素の反応機構を学んだ。その中で、フェノール誘導体からメラニン色素を合成するチロシナーゼの酸素錯体、μ-η²:η²-パーオキソ複核銅錯体(1)¹⁶⁾が求核性(厳密には塩基性)であるとの報告があった^{17), 18)}。1はフェノール類からプロトンを引き抜き、酸-塩基反応によりフェノキソ銅(II)錯体(2)を生成する。2はフェノキシラジカル銅(I)錯体と等価であり、2及び/又は3は「フリーラジカル」でなく、「制御ラジカル」とみなすことができる。この制御ラジカルからカッ

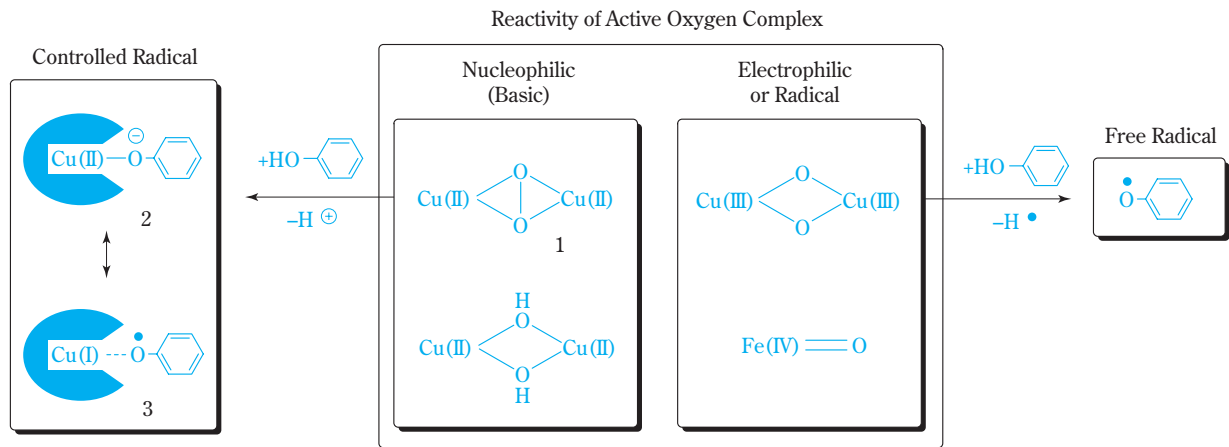


Fig. 1 Working hypothesis for regioselective oxidative polymerization catalyst

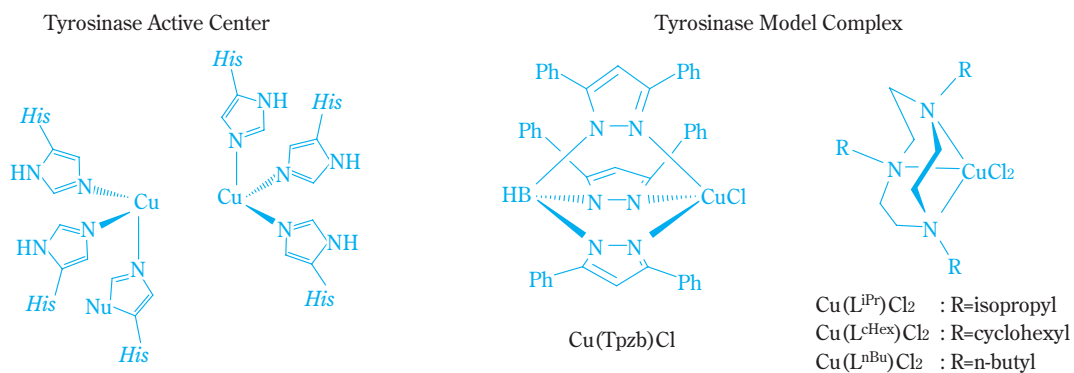
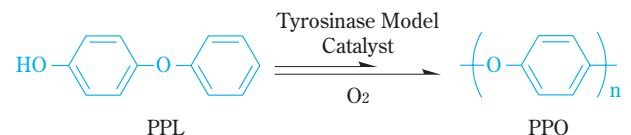


Fig. 2 Tyrosinase active site and its model complexes

ブリングが起これば、触媒錯体の立体障害によってオルト位のカップリングが抑制できるはずと考えた。

こうして、フェノール類の位置選択的酸化重合触媒として、酸素錯体1を形成するチロシナーゼモデル錯体を選択した。具体的には、ハイドロトリスピラゾリルポーレート・銅錯体(Cu(Tpzb)Cl)及びトリアザシクロノナン・銅錯体(Cu(L^R)Cl₂; R=イソプロピル(iPr)、シクロヘキシル(cHex)、n-ブチル(nBu))である(Fig. 2)。酸素/複核銅錯体は、生物無機化学の分野で数々の錯体が報告され¹⁹⁾、また生体関連の酸化触媒として最近の総説でも紹介されている²⁰⁾。



Scheme 3

PPLの酸化重合は、Cu(Tpzb)Cl又はCu(L^R)Cl₂を触媒として、トルエン又はTHF中、酸素常圧下、40 °Cで行った(Table 1, entries 1-6)。従来触媒の塩化銅(I)/N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン(CuCl/teed)¹⁰⁾(entry 7)及びチロシナーゼ酵素そのもの(entry 9)を触媒とする重合も行った。また、フリーラジカルカップリングのモデル系として、AIBNを等量酸化剤として用いて反応させた(entries 8)。カップリング選択性の評価は、初期段階におけるダイマーの生成比で評価した。PPLのカップリングダイマーは、LC-MS分析から4種類あることがわかり、これらダイマーの標品を別途合成し構造決定した(Fig. 3)。p-4とo-4はC-Oでカップリングしたダイマーで、oo-22とoo-13がC-Cでカップリングしたダイマーである。

(2) 4-フェノキシフェノールの位置選択的酸化重合

① 4-フェノキシフェノールの二量化と重合

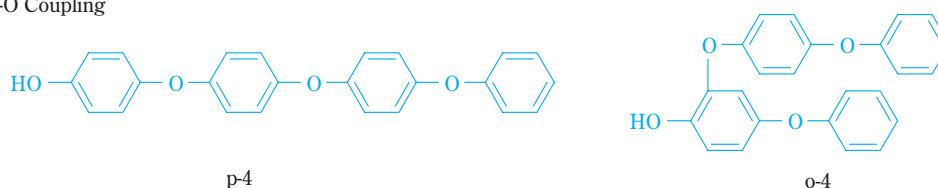
最初のターゲットとして、酸化重合による無置換ポリ(1,4-フェニレンオキサイド)(PPO)の合成にチャレンジした^{6)a-d)}。PPOは、4-ブromoフェノールのウルマン縮合²¹⁾、スピロ化合物の重合²²⁾、電解酸化重合²³⁾等の手の込んだ方法しか報告がなく、従来触媒を用いる酸化重合では合成できなかった。出発モノマーとして、まずフェノールダイマーである4-フェノキシフェノール(PPL)を用いることにした(Scheme 3)。

Table 1 Dimer formation of PPL

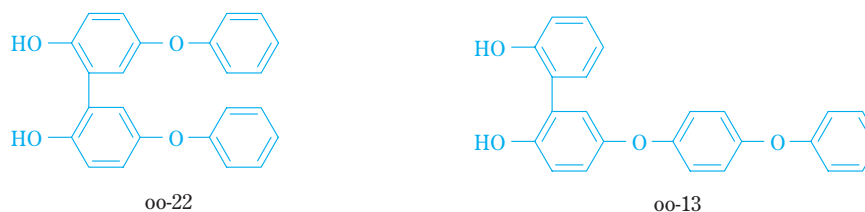
Entry	Catalyst	Oxidant	Solvent	Time (h)	Conv. (%)	Yield ^{a)} (%)	Dimer ratio (%)			
							p-4	o-4	oo-22	oo-13
1	Cu(Tpzb)Cl ^{b)}	O ₂ ^{e)}	Toluene	0.25	13	9	91	9	0	0
2	Cu(Tpzb)Cl ^{b)}	O ₂ ^{e)}	THF	1.7	11	7	91	9	0	0
3	Cu(L ^{iPr})Cl ₂ ^{b)}	O ₂ ^{e)}	Toluene	0.2	9	8	93	7	0	0
4	Cu(L ^{iPr})Cl ₂ ^{b)}	O ₂ ^{e)}	THF	7.5	12	9	89	7	1	3
5	Cu(L ^{cHex})Cl ₂ ^{b)}	O ₂ ^{e)}	Toluene	0.2	7	7	95	5	0	0
6	Cu(L ^{nBu})Cl ₂ ^{b)}	O ₂ ^{e)}	Toluene	0.2	12	12	90	9	0	1
7	CuCl / teed ^{c)}	O ₂ ^{e)}	Toluene	0.02	17	12	79	6	2	13
8	–	AIBN ^{f)}	Toluene	120	27	15	82	4	2	12
9	Tyrosinase ^{d)}	Air ^{g)}	Acetone/buffer(5/5)	1	14	<0.1	–	–	–	–

a) Total yield of dimmers. b) Cu complex (5mol%), 2,6-diphenylpyridine. c) CuCl (5mol%), teed. d) Enzyme (2wt%).
e) Under dioxygen at 40°C. f) Oxidized by AIBN under nitrogen at 40°C. g) Under air at 25°C.

C-O Coupling



C-C Coupling

**Fig. 3** Oxidative coupling dimers from PPL

PPL酸化重合における初期段階のダイマー生成比をTable 1に示す。entry 8のフリーラジカル系ではoo-22とoo-13のC-Cダイマーが相当量できることが特徴的であり、p-4選択性は低かった(82%)、entry 7のCuCl/teed触媒系のダイマー生成比はフリーラジカル系(entry 8)とほぼ同じであった。

これに対して、Cu(Tpzb)触媒及びCu(L^R)触媒を用いた系(entries 1-6)では、Cu(L^{iPr})触媒/THF溶媒系(entry 4)を除いて、C-Cダイマーはほとんど検出されず、高いp-4選択性を示すことを見出した(90-95%)。フリーラジカルを生じるとC-Cダイマーを生成することから、本触媒系ではフリーラジカルのカップリングをほぼ完全に排除できたと考えている。またCu(L^R)触媒の置換基RがnBu、iPr、cHexと高くなるにつれてダイマーo-4がそれぞれ9, 7, 5(%)と減少しており(entries 6, 3, 5)、触媒の置換基でオルト位のカップリングを立体的に抑制していることが示唆される。

反応終了後、大過剰のメタノールを加え、メタノ

ール不溶部としてポリマーを単離した。初期段階でC-Cダイマーを生じなかった場合(entries 1-3, 5, 6)には、M_wが700-4,700の白色ポリマーが得られ、NMR及びIR分析から主として1,4-フェニレンオキサイド構造を有することがわかった。さらにDSC分析から、171-194に融点(T_m)を有し、結晶性を示すことが判明した。触媒的酸化重合法により結晶性PPOを合成できたのはこれが初めてである。

一方、C-Cダイマーが生成した場合(entries 4, 7, 8)は、得られたポリマーは全く結晶融点が観測されなかった。C-C結合構造はポリマーの結晶性を著しく低下させるようである。なおチロシナーゼ触媒系(entry 9)では、酸化カップリング生成物はほとんど検出されず、黒褐色不溶物を与えた。

PPOは、十分に分子量が伸びればT_mが298となることが知られており²¹⁾、T_mが285のポリ(1,4-フェニレンサルファイド)(PPS)と競合するスーパーエンジニアリングプラスチックとして期待できる。なお本酸化重合で合成したPPOの分子量が低いのは、

PPOは結晶性が高く、重合中に反応溶媒から析出するためである。反応温度及び反応溶媒を検討した結果、 M_w を最高8,100まで向上させることができた^{6c}。しかし十分な機械的強度を発現するためには、さらなる高分子量化が必要である。

② 触媒サイクル及び重合成長の反応機構

本触媒 (Table 1, entries 1–3, 5, 6) の推定反応機構をScheme 4に示す。まずCu(II)Clから出発して、配位子交換によりフェノキソ-銅(II)錯体(2)を形成し、これはフェノキシラジカル-銅(I)錯体(3)と等価である(制御ラジカル)。この制御ラジカルは、静的には2の寄与が支配的であるが、二分子が接近してくると動的に3の寄与が現れ、ラジカルカップリングを生じると考えている(制御ラジカルのカップリング機構は後述する)。

カップリング後に銅(I)錯体(7)に還元されるが、本触媒の最大の特徴は7が酸素分子と反応すると塩基的な μ - η^2 : η^2 -パーオキシ複核銅(II)錯体(1)のみを形成する点である^{16), 24)}。1は4-フルオロフェノールと反応してフェノキソ-銅(II)錯体を生じ^{17), 18)}、酸と反応すると過酸化水素を生じる²⁴⁾ことが知られており、1とPPLの反応により過酸化水素とともに制御ラジカルが再生されると考えられる。なお、過酸化水素は7と反応して1を形成することを確認している^{6a,b)}。

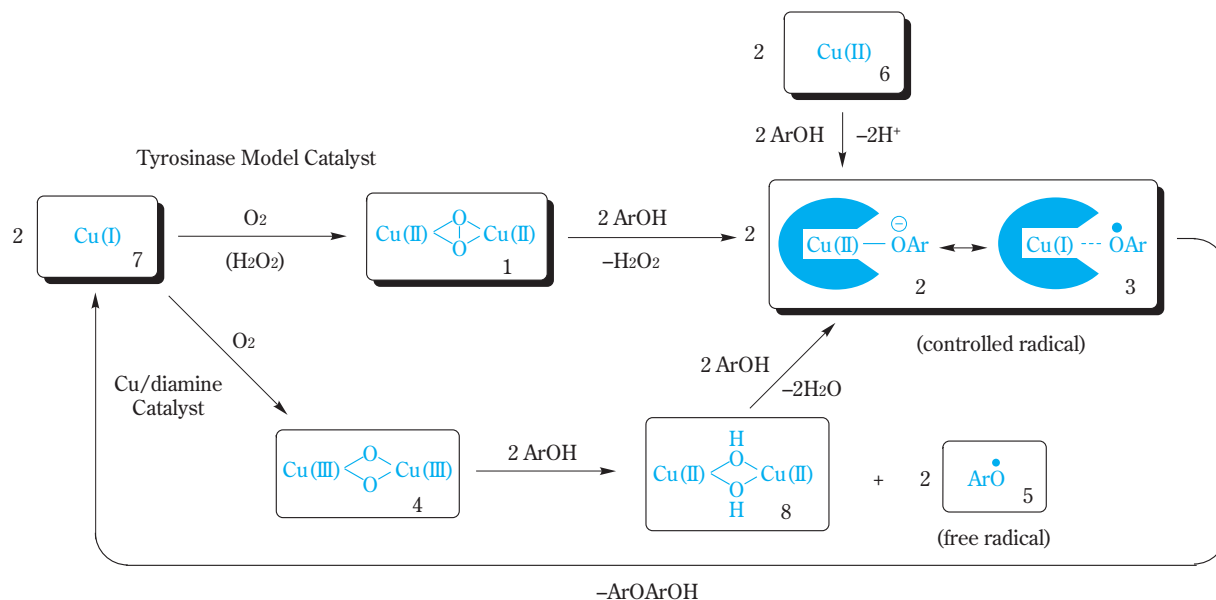
こうして、本触媒系ではすべてのカップリングを制御ラジカルから起こすことができるため、触媒による制御が可能になったと考えている。フェノキシラジカルを触媒で完全に制御できる酸化重合という意味で、「ラジカル制御酸化重合(Radical-Controlled Oxidative Polymerization)」と名付けた。

PPL酸化重合の定常状態につきESR分析したところ^{6g)}、出発のCu(II)Clとは異なる単核銅(II)錯体が検出され、4-フルオロフェノールと反応させて得られる錯体とほとんど一致した。定常状態で検出された錯体はフェノキソ-銅(II)錯体と推定され、本機構が支持されると共に、律速段階は制御ラジカルからのカップリングであると考えられる。

触媒サイクル機構の計算機化学的解析につき、他グループから別機構が提案されたが²⁵⁾、実験結果を十分説明できなかった。各反応中間体の最適化構造のエネルギーを計算し、反応ルートの妥当性を評価したところ、本機構を支持する結果を得た^{6e)}。

一方、Cu/teed触媒の場合(entry 7)、7と酸素分子が反応するとビス(μ -オキシ)複核銅(III)錯体(4)を形成すると報告されている¹³⁾。また、Cu(LⁱPr)触媒もTHF溶媒中(entry 4)では4を発生することが知られている²⁶⁾。4はフェノール類と反応すると水素原子を引き抜いてフリーラジカル(5)とビス(μ -ヒドロキシ)複核銅(II)錯体(8)を発生する²⁴⁾。8とフェノールの反応で制御ラジカルを再生するが、これらの触媒サイクルはフリーラジカルを生成するプロセスを必ず含むのである。

なお、チロシナーゼ酵素(entry 9)とそのモデル錯体の違いは以下のように説明できる(Scheme 5)。チロシナーゼ酵素は、反応ポケットの立体規制によりPPLが1分子しか接近できず、2とヒドロパーオキシ-銅(II)錯体(9)を生じ、酸素添加反応を生じると推定されている¹⁷⁾。しかし、モデル錯体にはそのような制約がないため、2分子のPPLが反応して2分子の2を生成し、酸化カップリング反応が起こると考えている。言い換えれば、高選択的酸化カップリン

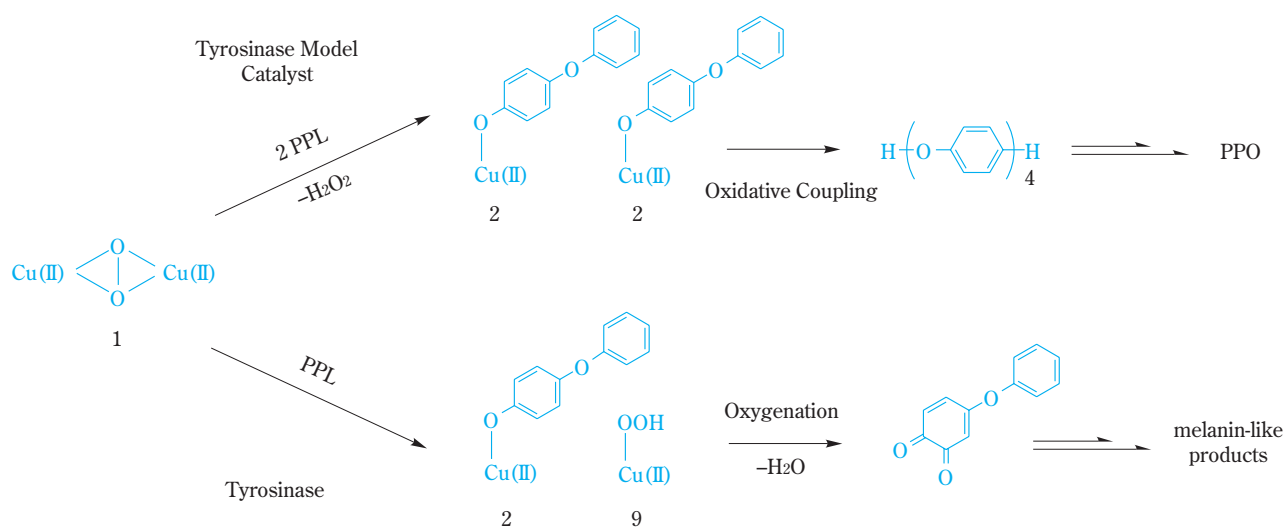


Scheme 4

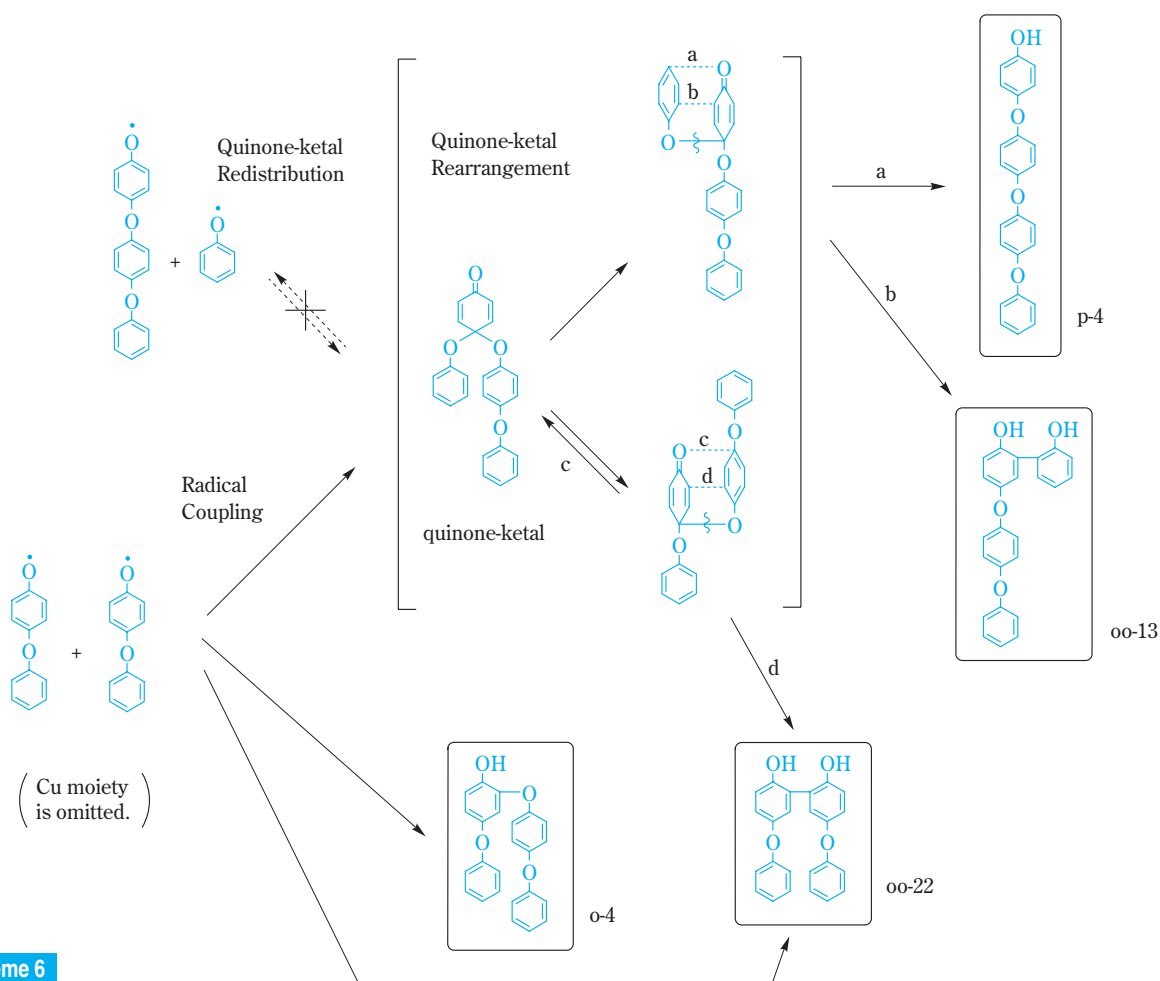
グには、チロシナーゼの μ - η^2 : η^2 -パーオキシ錯体1を形成する機能だけが必要であり、その機能のみを抽出したモデル錯体を触媒に使用することがポイントであったと言える。

PPLの重合成長機構をScheme 6に示す。制御ラジカルは銅錯体が相互作用しているが、簡略化のために銅錯体部分は省略している。まず、2分子のフェノ

キシラジカルがカップリングする（反応機構は後述する）が、ラジカルは先頭のフェノールユニットにしかない（エーテル結合で共役が切れており、4-フェノキシ基にはラジカルは寄与しない）ため、キノンケタール、*o*-4、または*oo*-22が生じる。本触媒では、オルト位反応抑制効果により、キノンケタールを選択的に生成する。次に、キノンケタールからの



Scheme 5



Scheme 6

反応として、転移機構と再分配機構の2種類が提案されているが、PPLの場合トリマーが全く検出されないことから、前者に従う⁸⁾。キノケタールの転移反応により、p-4(a)、oo-13(c) またはoo-22(d)を生じる可能性があるが、本触媒は特異的にp-4のみを与えている。ラジカルカップリング過程だけでなく、キノケタール転移過程にも本触媒が働いていると考えられる^{6)c}。以上のように、本触媒はカップリング及び転移の反応部位に関与するだけで作用するので、高分子量体まで選択性を制御できると考えている。

(3) 他フェノール類の位置選択的酸化重合

① フェノール類の置換基効果

本重合では、オルト位に置換基を持たないフェノール類からも高選択的にポリフェニレンオキサイド類を合成できるはずであり、他フェノール類に適用することを検討した^{6)f-k}。モノマーとして、フェノール(PL)、3-メチルフェノール(3-MeP)、2-メチルフェノール(2-MeP)、2,5-ジメチルフェノール(2,5-Me₂P)、2,6-ジメチルフェノール(2,6-Me₂P)を用い、触媒としてCu(LⁱPr)₂を使用した^{6)f}。比較として、代表的な従来触媒である[Cu(N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン)

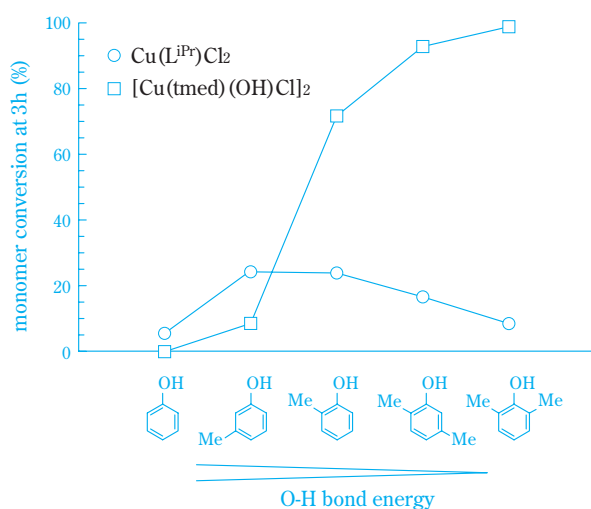


Fig. 4 Initial reaction rates in oxidative polymerization of phenols by the Cu(LⁱPr) or Cu(tmed) catalyst

Table 2 Dimer formation of PL

Entry	Oxidation system	Time (h)	Conv. (%)	Yield ^{a)} (%)	Dimer ratio				
					PPL	o-2	pp-2	po-2	oo-2
1	Cu(tacn)Cl / O ₂ ^{b)}	1	2.8	0.14	62	3	5	21	8
2	AIBN ^{c)}	71	3.8	0.35	15	14	2	48	21

a) Total yield of dimers: 4-phenoxyphenol (PPL), 2-phenoxyphenol (o-2), 4,4'-diphenol (pp-2), 4,2'-diphenol (po-2), 2,2'-diphenol (oo-2).

b) Oxidative coupling of phenol catalyzed by Cu(tacn)Cl₂ (0.5 mol%) and 2,6-diphenylpyridine in toluene under dioxygen at 40°C.

c) Oxidative coupling of phenol oxidized with AIBN in toluene under nitrogen at 40°C.

(OH)Cl]₂[Cu(tmed)(OH)Cl]₂)を用いた。初期反応速度を調べた結果をFig. 4に示す。

Cu(tmed)触媒については、フェノール類のO-H結合エネルギーが小さくなるほど、反応速度が大きくなった。この触媒は、酸素活性種としてビス(μ-オキソ)複核銅(III)錯体4を生じ、4がフェノール類から水素原子を引き抜く過程が律速段階であると考えられる。

一方、Cu(LⁱPr)触媒の場合には、フェノール類のO-H結合エネルギーが低くなっても、オルト位のメチル数が増えると、反応速度が低下することが判明した。これは、本触媒がμ-η²:η²-パーオキソ-複核銅(II)錯体1を形成し、1とフェノール類との反応で制御ラジカルを生成する際に、オルト位に置換基があると逆に立体障害となって制御ラジカル生成を妨げると考えられる。これらの結果も、前述の触媒サイクル機構を支持している。

② フェノールの位置選択的酸化重合

PPLは高価なモノマーであり、PPSとコスト競争力を発揮するためには、出発原料を安価なPLとすることが望ましい。本触媒によるPLの酸化重合を行ったところ^{6)g}(Table 2)、フリーラジカルカップリングに対して高いパラ位かつC-O選択性(PPL選択性)を示すことが確認できた。しかし、C-Cカップリングが相当量生じており(理由は後述する)、得られたポリマーは結晶性を示さなかった。PLの酸化カップリングによりPPLを合成・精製し^{6)m}、その後PPLを酸化重合してPPOを製造する二段プロセスを考えている。

③ モノメチルフェノールの位置選択的酸化重合

2-MePの酸化重合において、Cu(LⁱPr)触媒を用いると、M_n=3,800の白色ポリマーが得られ、主に2-メチル-1,4-フェニレンオキサイド構造を有していた^{6)h}。Cu(tmed)触媒の場合は、M_n=4,100の褐色ポリマーを与え、このポリマーはオルト分岐を含んでいた。

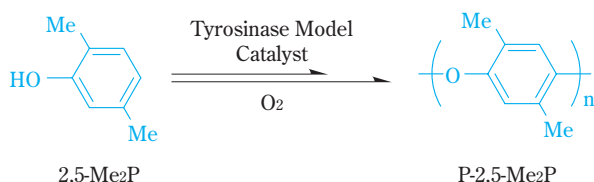
3-MePはPL同様に比較的酸化電位が高く、これまで酸素酸化重合ではポリマーはほとんど得られなかった。Cu(LⁱPr)触媒による3-MeP酸化重合から、淡黄色のポリフェニレンオキサイドが得られ、M_n=40,000

の高分子量を有していた⁶ⁱ。Cu(L^R)錯体は三角錐構造を持ち、ヤーンテラー効果により平面構造を好むCu(II)種を不安定化し、Cu(I)/Cu(II)の酸化還元電位が高くなっている。つまり、Cu(L^R)錯体のCu(II)種が高い酸化能力を持っているため、PLや3-MePなどの酸化電位の高いフェノール類も酸化重合できると考えられる。

なお、2-MeP及び3-MePから得られたポリマーは全く結晶性を示さなかった。

④ ジメチルフェノールの位置選択的酸化重合

これらの他フェノール類の中で特筆すべきは2,5-Me₂Pである。本触媒による2,5-Me₂Pの酸化重合において、新規な結晶性ポリ(2,5-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)(P-2,5-Me₂P)を見出した^{6j}(Scheme 7)。Cu(L^{Pr})Cl₂(5mol%対モノマー)存在下、酸素常圧下、トルエン中、40℃で、2,5-Me₂Pを重合すると、メタノール不溶部として白色のポリマーが得られた。このポリマーは、通常の有機溶媒にはほとんど溶けなかったが、150℃で*o*-ジクロロベンゼンに完全に溶解した。GPC分析からM_wは19,300であり、NMR分析から1,4-フェニレンオキサイド構造のみを有することがわかった。またDSC分析から1stスキャンでも2ndスキャンでも融点が300℃以上に観測されることが判明した(T_m ~ 305℃)。



Scheme 7

構造異性体であるP-2,6-Me₂Pは、重合・メタノール析出後は約240℃に融点が観測されるが、一旦メルトするとゆっくり冷却したりアニールしたりしても、再び結晶化しないことが報告されている²⁷⁾。熱可塑性ポリマーは溶融成形後に結晶性を示すか否かが実用上重要であり、P-2,6-Me₂Pは非晶性ポリマーに分類されている。P-2,5-Me₂Pは、この意味でも結晶性ポリマーであり、従来のP-2,6-Me₂Pとは全く性質の異なるポリマーである。

T_mが300℃を超える熱可塑性ポリマーとしては、ポリ(1,4-フェニレンオキシシ-1,4-フェニレンオキシシ-1,4-フェニレンカルボニル)(PEEK)がT_m=334℃を持ち、非常に高価であるにもかかわらず、このクラスの市場をほぼ独占している。P-2,5-Me₂Pは、PEEK

と比較して、T_mが若干劣るもののほぼ同等レベルを示しており、製造コストが大幅に安くなることを考えると、高いコストパフォーマンスが期待できる。ただし、P-2,5-Me₂PもPPOと同様に結晶性が高く、ポリマーが重合中に反応溶媒から析出するため分子量増大が妨げられており、さらなる高分子量化が必要である。

最近では、メソポーラス孔内に導入された銅/アミン触媒²⁸⁾や銅/2-アリアルピリジン触媒²⁹⁾を用いても、結晶性を示すP-2,5-Me₂Pが得られることが見出されている。

なお、本触媒により2,6-Me₂Pを反応させると、主としてC-CカップリングしたDPQを与えた(理由は次に述べる)^{1)a}。

⑤ 制御ラジカルのカップリング機構

各種フェノールモノマーの選択性の違いにつき、制御ラジカルのカップリング反応の推定機構から以下のように説明できる^{1)a}(Fig. 5)。制御ラジカル二分子が反応する際には、嵩高い銅錯体部分ができるだけ離れるようにして接近する。まずロケーションAから反応するとパラ位のC-Cカップリングを生じ、次にロケーションBまで近づくとパラ位のC-Oカップリングが起こる。さらに接近したロケーションCではオルト位のC-O及びC-Cカップリングを生じるが、嵩高い銅錯体部分の立体障害によりロケーションCは抑制される。

フェノールの場合、ロケーションA及びBが可能であり、パラ位C-Oカップリング以外に、パラ位C-Cカップリングも起こる。4-フェノキシフェノール及び2,5-ジメチルフェノールの場合には、それぞれ4-位フェ

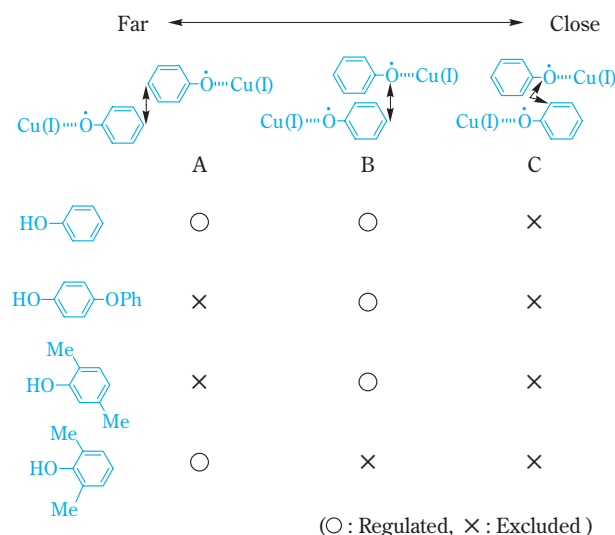


Fig. 5 Reaction mechanism of coupling from controlled radicals of PL, PPL, 2,5-Me₂P, and 2,6-Me₂P

ノキシ基及び5-位メチル基の立体反発によりロケーションAが排除され、ロケーションBからのみカップリングを生じてパラ位C-O選択的となる。2,6-ジメチルフェノールの場合には、2,6-ジメチル基の立体障害によりロケーションBが不安定となり、ロケーションAからパラ位C-Cカップリングが主反応となる。

以上のように、本触媒はオルト位のカップリングを抑制する機能を有するが、パラ位に対してC-OかC-Cかを見分ける機能はない。パラ/オルト選択性だけでなくC-O/C-C選択性も発現できる機能を付与する触媒を設計中である。

(4) 2,6-ジメチルフェノールのカップリング選択性の発現機構

さて、これまで述べてきたように、従来の酸化重合触媒はフリーラジカルを発生させているはずであるが、2,6-Me₂Pの酸化重合においてP-2,6-Me₂Pが選択的に得られている (Scheme 2)。C-O (P-2,6-Me₂P) / C-C (DPQ) の選択性の発現機構は、Hayの発明から約半世紀を経ても未だ明らかにされていない課題であり、この解明にも取り組んだ^{1)a, 6)1}。

① 制御ラジカルカップリング機構

フェリシアン塩³⁰⁾及び過酸化ベンゾイル³¹⁾による2,6-Me₂Pの酸化反応ではそれぞれ主にDPQが得られるという実験結果から、「これらフリーラジカルカップリングはC-C選択的であり、C-O選択的になるのは

制御ラジカルからのカップリング (Scheme 8 (b)) に違いない」との推定機構が多く提唱されてきた⁶⁾¹。しかし、フェリシアン塩系ではP-2,6-Me₂Pと思われる生成物も得られており³⁰⁾、過酸化ベンゾイル系ではベンゾイルパーエステルが中間体になった別機構が提案されている³²⁾。つまり、上記実験結果に対して誤解があったように思われる。前述したように、制御ラジカルからのカップリングはむしろC-C選択的である。

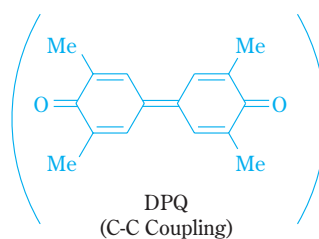
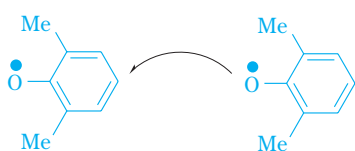
② イオンカップリング機構

2,6-Me₂PのC-O選択性発現機構として、Reedijkは「二電子酸化されたフェノキシニウムカチオンにフェノールが求核的にカップリングする」というイオンカップリング機構 (Scheme 8 (c)) を提唱している³³⁾。しかし、2,6-Me₂Pより求核性の高い一級アミンが大過剰存在しても、P-2,6-Me₂Pの生成は阻害されなかったことから、イオンカップリング機構は排除できると考えられる⁶⁾¹。

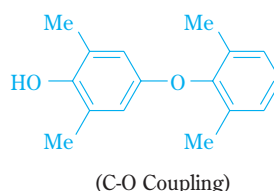
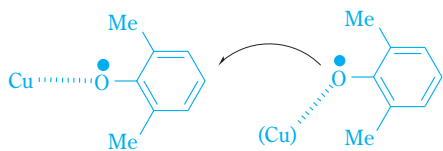
③ フリーラジカルカップリング機構

ここで「2,6-Me₂Pのフリーラジカルカップリング (Scheme 8 (a)) において、酸が存在するか、塩基が存在するだけで、C-O/C-C選択性が制御されているのではないか」との仮説を立てた。フリーラジカルカップリングモデル系で検証実験を行ったところ、無添加系ではDPQとP-2,6-Me₂Pが1:1で生成し、酢酸を添加するとDPQのみが得られ、アミン添加で

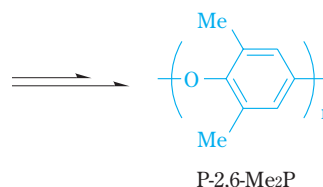
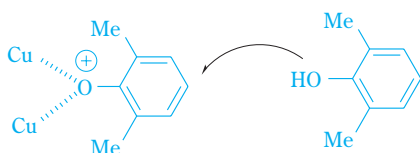
(a) Coupling of free phenoxy radicals



(b) Coupling of phenoxy radicals interacted with catalyst



(c) Coupling of phenoxonium cation with phenol



Scheme 8

は逆にP-2,6-Me₂Pのみが得られることが判明した⁶¹。本結果から、2,6-Me₂Pのフリーラジカルカップリングにおいて、塩基が存在すればC-O生成物が、酸が存在すればC-C生成物が生じると考えられる。

2,6-Me₂Pのラジカルカップリング機構について、計算機化学的手法を用いて解析し、以下のように推定している^{1)a} (Fig. 6)。まず塩基性下では、“完全なフリー”ラジカル状態でカップリングが起こると考えられる (Fig. 6 (a))。C-Oカップリングのロケーションでは、炭素原子のπ軌道に相互作用する酸素原子のσ軌道がペントしているため、ベンゼン環同士が離れて立体反発はほとんどない。しかし、C-Cカップリングのロケーションでは、2つの炭素原子のπ軌道が相互作用すると、ベンゼン環とパラ位水素原子の立体反発を生じる。このため塩基性下ではC-Oカップリングが支配的になる。一方、酸性下では、“酸又はフェノールが相互作用した”ラジカルからカップリングすると考えられる (Fig. 6 (b))。C-O結合ロケーションは、ラジカルに相互作用したフェノールが大きな立体障害となるが、C-C結合ロケーションではこの影響をほとんど受けない。こうして酸性下では逆にC-Cカップリングが有利になる。

約半世紀に渡って議論されてきた2,6-Me₂PのC-O選択性は、塩基性下での完全なフリーラジカルのカップリングに基づく、単純な機構で決定されていると考えられる。

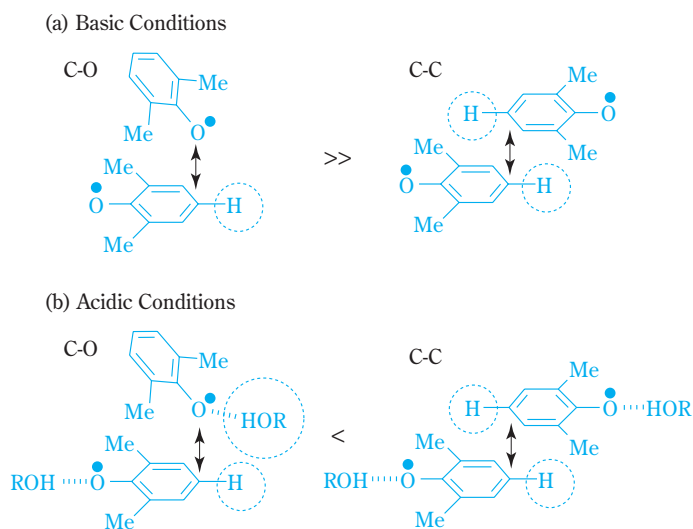


Fig. 6 Reaction mechanism of coupling from free radicals of 2,6-Me₂P in (a) basic and (b) acidic conditions

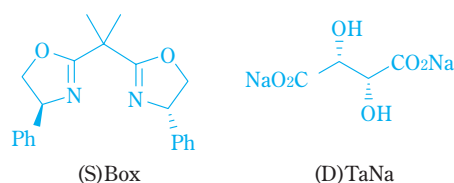
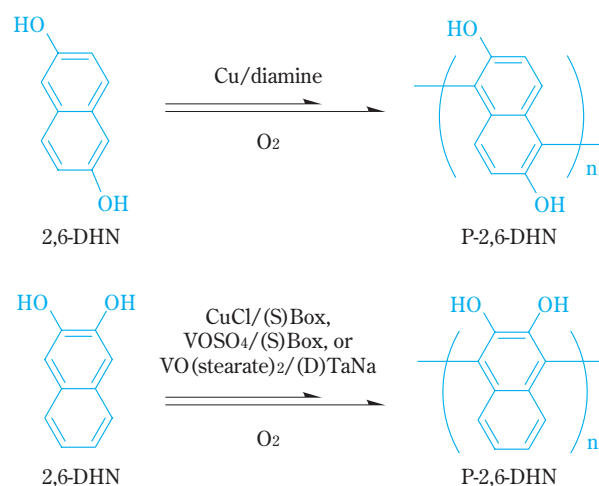
2. ナフトール類の酸化重合

β-ナフトール型モノマーの酸化重合 (Scheme 9) では、モノマーに起因してα-位C-Cカップリングが選

択的に生じる。上田らや鈴木らは銅/ジアミン型触媒を用いた位置選択的重合を報告しており³⁴⁾⁻³⁶⁾、2,6-ジヒドロキシナフタレン (2,6-DHN) からポリ (2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレン) (P-2,6-DHN) が合成されている。

またα-位どうしがC-Cカップリングしたナフタレンポリマーは主鎖の回転障壁による軸不斉が生じうる。幅上らは光学活性な触媒によるナフトール類の「不斉酸化カップリング重合 (Asymmetric Oxidative Coupling Polymerization)」を見出している^{37), 38)}。CuCl/(S)Box触媒を用いて2,3-ジヒドロキシナフタレン (2,3-DHN) の酸化重合を行うと、M_wが27,000で比旋光度が-40のポリ (2,3-ジヒドロキシ-1,4-ナフタレン) (P-2,3-DHN) が得られる。二量体モデル反応の結果から、光学選択性は約40% eeと見積もられているが、前述の銅/ジアミン触媒の反応機構から約半分がフリーラジカルを生じていると考えると理解できる。

幅上らと共同で2,6-DHNの不斉酸化重合触媒について検討した結果³⁹⁾、VOSO₄/(S)Box触媒による2,6-DHN比旋光度が+140のP-2,3-DHNが得られ、重合初期のダイマー分析から光学選択性は80% eeになることを見出した^{39)a}。同じ(S)Boxリガンドであるが、銅触媒とバナジウム触媒で得られたP-2,3-DHNの旋光度符号が逆になっており、反応機構が異なっていることが示唆される。さらにVO(stearate)₂/(D)TaNa触媒を用いると、初期光学選択性は88% eeに達することも見出した^{39)b}。VOSO₄/(S)Box触媒はアルコール含



Scheme 9

有溶媒が好ましいが、VO(stearate)₂/(D)TaNa触媒は溶媒にアルコールを含むと光学選択性を消失するという違いがあり、後者は水素結合が関与しているのかもしれない。酸化カップリングの選択性発現機構について、銅触媒ではほぼ理解できるようになってきたが、バナジウム触媒では、未だこれからである。

クロスカップリング重合

1. 非対称モノマーのクロスカップリング重合

遷移金属錯体触媒を用いるクロスカップリング反応、特にC-C結合形成反応は、日本のお家芸ともいえる技術である。1970年代後半に山本らがMg化モノマーから熊田・玉尾カップリングで最初にポリマーを合成し⁴⁰⁾、また1980年代後半にハウ酸体の鈴木・宮浦カップリング重合が報告された⁴¹⁾。クロスカップリング重合としては、対称的に官能化された少なくとも二種のモノマーを用いる方法(M-Ar¹-M+X-Ar²-X-(Ar¹-Ar²)_n)が、モノマー合成が容易である点で一般的に広く用いられている。一方、非対称に官能化されたモノマーを用いる方法(M-Ar-X-(Ar)_n)は、モノマー合成がやや難しくなるものの重合方向を規制でき、より精密な一次構造制御を可能にする。

非対称モノマーのクロスカップリング重合が目目されるようになった最初の研究は、head-to-tail (HT)に制御されたポリ(3-ヘキシル-2,5-チオフェン)(P-3-HTp, Fig. 7)がランダム体比べて移動度が2桁以上も向上したことであり⁴²⁾。HT制御されたP-3-HTpは1992年に、3-アルキルチオフェンの2-及び5-位がそれぞれハロゲン化及びメタリ化されたモノマーから、Mgを用いる熊田・玉尾型⁴³⁾及びZnを用いる根岸型⁴⁴⁾のクロスカップリング重合により得られたものである。この研究がきっかけとなって、フラン(P-3-HFr)⁴⁵⁾、ピリジン(P-2-HPy)⁴⁶⁾の基本構造を持ったHT制御ポリマーが合成された。

近年、クロスカップリング重合で得られる共役系

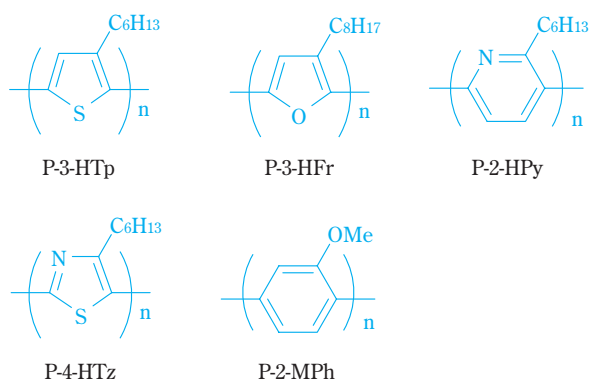


Fig. 7 Head-to-tail regulated polymers

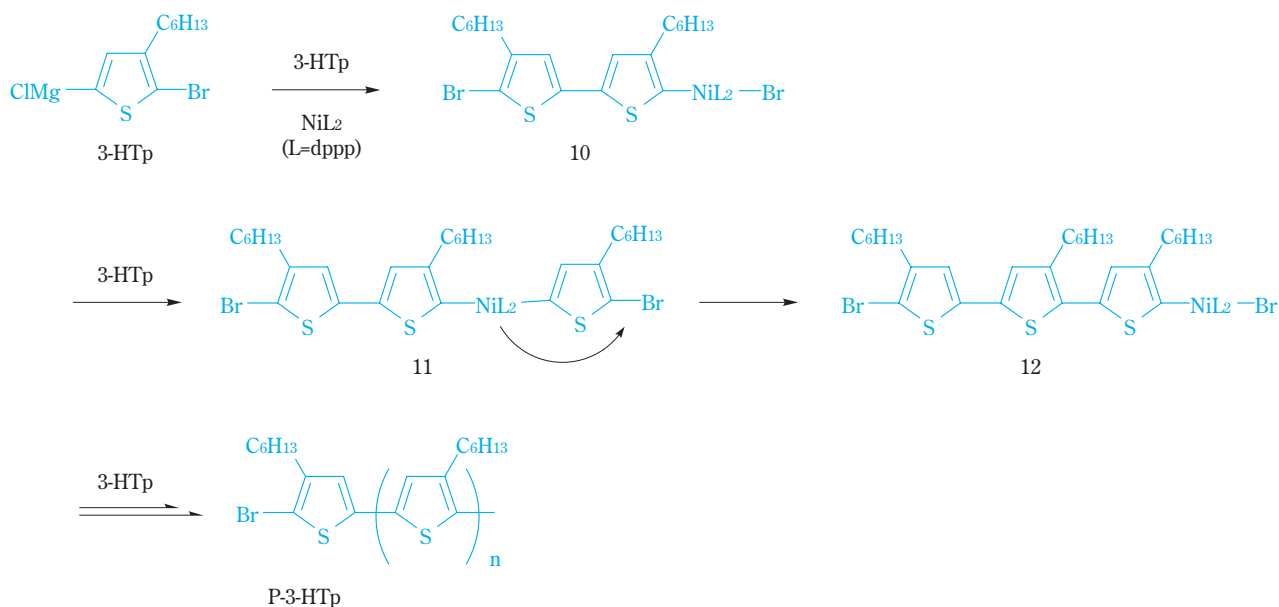
芳香族ポリマーは、光電機能材料への用途展開が活発に行われるようになった。具体的には、有機エレクトロルミネッセンス材料、有機トランジスタ材料、有機太陽電池材料などの用途に対して、(a)塗布可能、(b)フレキシブル、(c)分子内電荷移動、(d)高次構造の自己組織化などのポリマー材料としての特徴を活かした開発が進められている。

筆者らも、光電材料用途へ一次構造の精密制御の観点から、非対称モノマーのクロスカップリング重合に着目した⁴⁷⁾。熊田・玉尾型カップリング重合において、モノマーの官能基をうまく選択し、2-クロロ-4-ヘキシル-5-ヨードチアゾールからHT制御されたポリ(4-ヘキシル-2,5-チアゾール)(P-4-HTz)を得た^{47)a)}。鈴木・宮浦カップリング重合にも非対称モノマーを適用して、HT制御ポリ(2-メトキシ-1,4-フェニレン)(P-2-MPh)^{47)b)}を合成した。また、非対称モノマーの重合では片末端のみ官能基を残すことができ、続けて別の非対称モノマーを重合することで、芳香族ジブロックポリマーを得ることができた^{47)c)}。さらに、芳香族ポリマーの主鎖を部分ハロゲン化した後に、非対称モノマーを重合することにより、架橋させることなく芳香族グラフトポリマーを合成できた^{47)d)}。

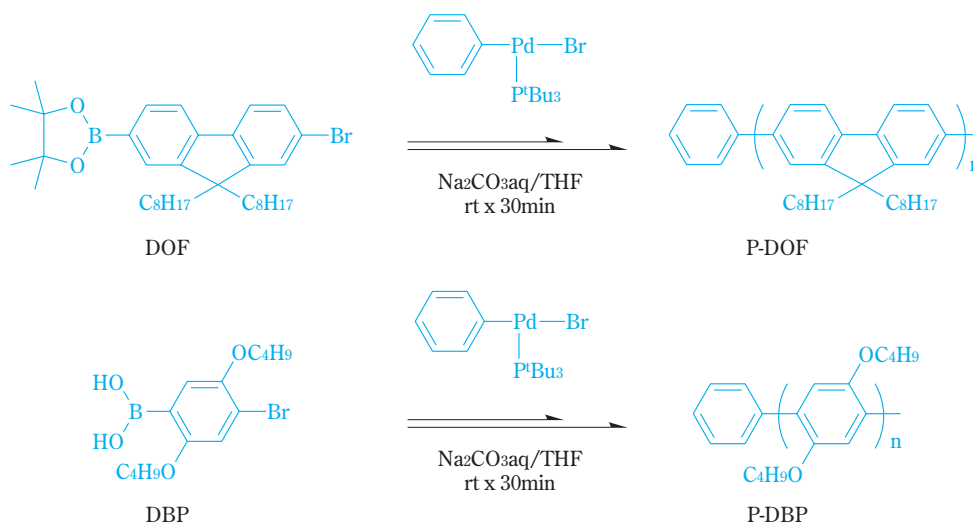
2. 連鎖重縮合型クロスカップリング重合

最近、横澤ら⁴⁸⁾が非対称モノマーの熊田・玉尾カップリング重合を逐次型からリビング的な連鎖型に変換できることを見出した。この反応機構⁴⁹⁾(Scheme 10)は、まず二分子のチオフェンモノマー(3-HTp)とNiL₂(L=1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(dppp))触媒から10が形成され、これが開始剤となる。Ni-アリール錯体は一般に不安定で、外部から開始剤を導入できず、反応系内で形成されている。開始剤10にモノマーが反応して11が生じると、Ni触媒が分子内移動して12が生じ、引き続いて連鎖成長していく。本重合法は「触媒移動重縮合(Catalyst Transfer Polycondensation)」と名付けられ、リビング連鎖重縮合的な挙動を示す。エーテル含有置換基⁵⁰⁾やフェニレンユニット⁵¹⁾でも同様なポリマーが得られ、また片末端規制ポリマー⁵²⁾及びジブロックポリマー⁵³⁾も合成されている。

筆者らは横澤らと共同で、鈴木・宮浦型クロスカップリングへの適用を検討し、Pd触媒を開始剤としたリビング的な連鎖重縮合に成功した⁵⁴⁾。非対称のフルオレンモノマー(DOF)を、Ph-Pd(Br)-P^tBu₃触媒⁵⁵⁾(5 mol%)⁵⁵⁾の存在下に、THF/Na₂CO₃水溶液中、アルゴン雰囲気下、室温で重合したところ、M_n=17,700、M_w/M_n=1.33の単分散ポリフルオレン(P-DOF)を合成することができた^{54)a,b)}(Scheme 11)。またフェニレンモノマー(DBP)を同様に重合すると、



Scheme 10



Scheme 11

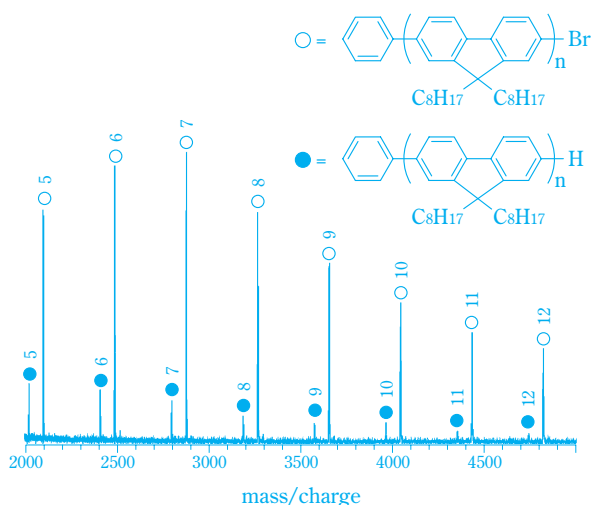
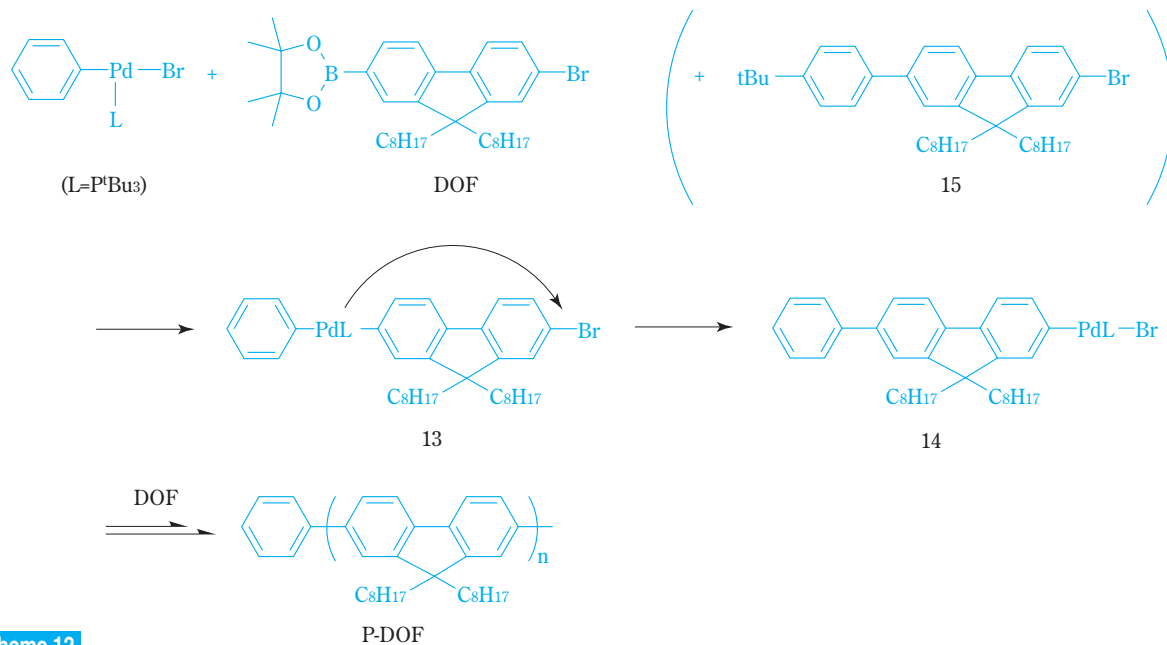


Fig. 8 MALLDI-TOF-MS spectrum of P-DOF^{54)a}

$M_n=11,000$ 、 $M_w/M_n=1.53$ でポリフェニレン(P-DBP)が得られた。本重合のポイントはPd錯体のリガンドに P^tBu_3 を用いることであり、またPd-アリール錯体が安定なため外部からPd錯体開始剤を導入できる。片末端に開始剤由来のPh基が結合していることは、P-DOFのMALLDI-TOF-MSで確認している (Fig. 8)。

本重合の反応機構 (Scheme 12) は、Pd錯体開始剤とフルオレンモノマーDOFがトランスメタル化して13が生じ、13から14へPd錯体が還元的脱離と酸化的付加を含む分子内移動する。さらにモノマーがトランスメタル化し、分子内移動を繰り返して連鎖成長する。このときPd錯体はフルオレンー単位の長さを相互作用したまま分子内移動すると考えているが、この重合系に15を共存させても15は全く反応しなかったことから本反応機構を証明している。



Scheme 12

本重合挙動として、モノマー転化率と M_n の相関 (Fig. 9 (a)) 及びモノマー/開始剤のモル比と M_n の相関 (Fig. 9 (b)) を調べたところ、両者とも比例関係となり、本重合はリビング的連鎖重合であることが明らかとなった。

またDOFを重合した直後に、続けて別の非対称モノマーを共重合することで、単分散のジブロックポリマーを得ることに成功している^{54)c}。この際、モノマーユニットの電子密度の低い順に重合することが重要であり、逆にするとPd錯体の分子内移動が乱れて分子量分布が広がる。また金属表面に固定し

たPd錯体開始剤からDOFを重合できることも見出した^{54)d}。外部開始剤が使用可能となったため、基材界面からの芳香族モノマーの重合を達成できたのである。

おわりに

以上のように、遷移金属錯体触媒により、これまで不可能だった酸化重合の位置選択性や立体選択性を制御でき、またクロスカップリング重合を逐次型からリビング的連鎖型に変換できるようになった。これらの精密重合技術を用いて、芳香族ポリマーの一次構造を精密に合成し、パッキングや相分離などの高次構造を精密に形成させ、材料としての性能・機能を理想的に発現させたい。なお芳香族ポリマーは一般に溶解性が低く、性能・機能を決定するパッキングとトレードオフにあり、この難題に対するブレークスルーが望まれる。

独創技術は一朝一夕に見出されるわけではなく、探索研究を連綿と継続することで生まれると信じている。スピードが求められる企業研究の中では、外部機関との共同研究やナショプロの活用⁵⁶⁾が一つの切り口になると思われる。「独創技術で人類社会に貢献する」のが夢であり、これを早期に実現できるよう粘り強く取り組んでいきたい。

謝辞

本稿で挙げた著者らの研究は、小林 四郎教授 (京都大学名誉教授 (現、京都工芸繊維大学))、諸岡 良彦教授 (東京工業大学名誉教授)、藤澤 清史准教授 (筑

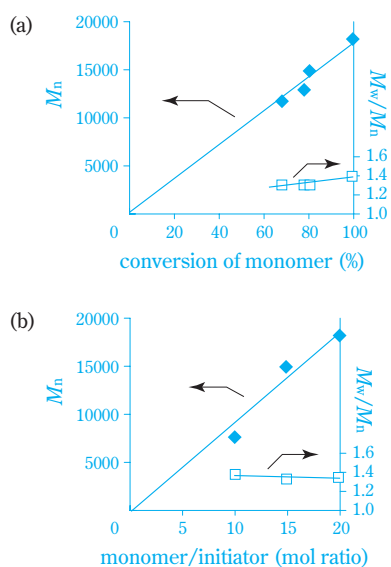


Fig. 9 Relationship of M_n with (a) monomer conversion and (b) mol ratio of monomer/initiator^{54)a}

波大学)、宇山 浩教授(大阪大学)、幅上 茂樹教授(山形大学(現、修文大学))、横澤 勉教授(神奈川大学)らとの研究である。また一部の研究は、旧工業技術院「独創的高機能材料創製技術」プロジェクトおよび産業技術総合研究所「精密高分子技術」プロジェクト(以上、NEDO)にて実施したものである。この場を借りて深く感謝申し上げたい。

引用文献

- 1) (a) 東村 秀之, *高分子*, **57**, 138 (2008). (b) 東村 秀之, *有機合成化学協会誌*, **63**, 970 (2005). (c) 東村 秀之, 小林 四郎, *化学と工業*, **53**, 501 (2000).
- 2) A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres and W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959).
- 3) A. S. Hay, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 505 (1998).
- 4) S. Kobayashi, H. Uyama and S. Kimura, *Chem. Rev.*, **101**, 3793 (2001).
- 5) H. Higashimura and S. Kobayashi, "Oxidative Polymerization in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd Ed.", John Wiley & Sons, New York, **10**, (2004) p.740.
- 6) (a) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, M. Kubota, A. Shiga, A. Terahara, H. Uyama and S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8529 (1998). (b) H. Higashimura, M. Kubota, A. Shiga, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, H. Uyama and S. Kobayashi, *Macromolecules*, **33**, 1986 (2000). (c) H. Higashimura, K. Fujisawa, S. Namekawa, M. Kubota, A. Shiga, Y. Moro-oka, H. Uyama and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4792 (2000). (d) H. Higashimura, M. Koderu, M. Kubota, A. Shiga, H. Uyama and S. Kobayashi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **161**, 233 (2000). (e) M. Kubota, A. Shiga, H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, H. Uyama and S. Kobayashi, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **77**, 813 (2004). (f) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, S. Namekawa, M. Kubota, A. Shiga, H. Uyama and S. Kobayashi, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 733 (2000). (g) H. Higashimura, K. Fujisawa, M. Kubota and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1955 (2005). (h) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, M. Kubota, A. Shiga, H. Uyama and S. Kobayashi, *Appl. Catal. A: Chem.*, **194-195**, 429 (2000). (i) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, M. Kubota, A. Shiga, H. Uyama and S. Kobayashi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **155**, 201 (2000). (j) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, S. Namekawa, M. Kubota, A. Shiga, H. Uyama and S. Kobayashi, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **21**, 1121 (2000). (k) 東村 秀之, 小林 四郎, *高分子論文集*, **59**, 319 (2002). (l) S. Kobayashi and H. Higashimura, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1015 (2003). (m) Y. Okubo, H. Higashimura and K. Mae, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7154 (2008).
- 7) A. S. Hay, *J. Polym. Sci.*, **58**, 581 (1962).
- 8) A. S. Hay, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 1 (1976).
- 9) E. Tsuchida, H. Nishide and T. Nishiyama, *Makromol. Chem.*, **176**, 1349 (1975).
- 10) W. J. Mijs, O. E. van Lohuizen, J. Bussink and L. Vollbracht, *Tetrahedron*, **23**, 2253 (1967).
- 11) 住友化学(株), 特開平8-53545 (1996).
- 12) H. Uyama, H. Kurioka, I. Kaneko and S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1994**, 423.
- 13) V. Mahadevan, Z. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon and T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11996 (1997).
- 14) J. E. Penner-Hahn, K. S. Eble, T. J. McMurphy, M. Renner, A. L. Balch, J. T. Groves, J. H. Dawson and K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7819 (1986).
- 15) M. Valoti, H. J. Sipe, Jr., G. Sgaragli and R. P. Mason, *Arch. Biochem. Biophys.*, **269**, 423 (1989).
- 16) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi and A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1277 (1992).
- 17) N. Kitajima and Y. Moro-oka, *Chem. Rev.*, **94**, 737 (1994).
- 18) K. Fujisawa, Y. Iwata, N. Kitajima, H. Higashimura, M. Kubota, Y. Miyashita, Y. Yamada, K. Okamoto and Y. Moro-oka, *Chem. Lett.*, **1999**, 739.
- 19) L. M. Mirica, X. Ottenwaelder and T. D. P. Stack, *Chem. Rev.*, **104**, 1013 (2004).
- 20) L. Que Jr. and W. B. Tolman, *Nature*, **455**, 333 (2008). : 本稿の6)a, b, g, hも紹介されている
- 21) H. M. van Dort, C. A. M. Hoefs, E. P. Magré, A. J. Schöpf and K. Yntema, *Eur. Polym. J.*, **4**, 275 (1968).
- 22) M. Kubo, Y. Itoh, M. Tsuji, N. Oda, H. Takeuchi and T. Itoh, *Macromolecules*, **31**, 3469 (1998).
- 23) E. Tsuchida, H. Nishide and T. Maekawa, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A21**, 1081 (1984).
- 24) S. Mahapatra, A. Halfen, E. C. Wilkinson, L. Que Jr. and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9785 (1994).
- 25) E. Tkatchouk, L. Fomina, L. Rumsh and S. Fomina,

- Macromolecules*, **36**, 5607 (2003).
- 26) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbüler and W. B. Tolman, *Science*, **271**, 1397 (1996).
- 27) S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich, *Macromolecules*, **20**, 1630 (1987).
- 28) Y. Shibasaki, M. Nakamura, R. Ishimaru, J. N. Kondo, K. Domen and M. Ueda, *Macromolecules*, **37**, 9657 (2004).
- 29) Y. Shibasaki, Y. Suzuki and M. Ueda, *Macromolecules*, **40**, 5322 (2007).
- 30) C. G. Haynes, A. H. Turner and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 2823 (1956).
- 31) S. L. Cosgrove and W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 388 (1951).
- 32) C. Walling and R. B. Hodgdon, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 228 (1958).
- 33) P. J. Baesjou, W. L. Driessen, G. Challa and J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12590 (1997).
- 34) K. Matsumoto, Y. Shibasaki, S. Ando and M. Ueda, *Polymer*, **47**, 3043 (2006).
- 35) Y. Sasada, Y. Shibasaki, M. Suzuki and M. Ueda, *Polymer*, **44**, 355 (2003).
- 36) Y. Tsutsui, N. Numao and M. Suzuki, *Polym. J.*, **38**, 234 (2006).
- 37) S. Habaue, T. Seko and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 2437 (2002).
- 38) S. Habaue, T. Seko and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **36**, 2604 (2003).
- 39) (a) S. Habaue, S. Murakami and H. Higashimura, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5872 (2005). (b) S. Murakami, S. Habaue and H. Higashimura, *Polymer*, **48**, 6565 (2007). (c) S. Habaue, R. Muraoka, A. Aikawa, S. Murakami and H. Higashimura, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **43**, 1635 (2005). (d) 幅上 茂樹, 天馬 知久, 村上 総一郎, 東村 秀之, 波多野 豊平, 平佐 哲也, *高分子論文集*, **63**, 297 (2006).
- 40) T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 583 (2002).
- 41) A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1533 (2001).
- 42) R. D. McCullough, *Adv. Mater.*, **10**, 93 (1998).
- 43) R. D. McCullough and R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 70 (1992).
- 44) T.-A. Chen and R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10087 (1992).
- 45) J. K. Politis, J. C. Nemes and M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2537 (2001).
- 46) T. Yamamoto, T. Nakamura, H. Fukumoto and K. Kubota, *Chem. Lett.*, 502 (2001).
- 47) (a) 住友化学(株), 特開2008-150355 (2008). (b) 住友化学(株), 特開2007-16230 (2007). (c) 住友化学(株), 特開2007-211237 (2007). (d) 住友化学(株), 特開2007-16227 (2007).
- 48) A. Yokoyama, R. Miyakoshi and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **37**, 1169 (2004).
- 49) R. Miyakoshi, A. Yokoyama and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16012 (2005).
- 50) I. Adachi, R. Miyakoshi, A. Yokoyama and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **39**, 7793 (2006).
- 51) R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16012 (2006).
- 52) M. J.-E., G. Sauve and R. D. McCullough, *Macromolecules*, **38**, 10346 (2005).
- 53) M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil and McCullough, *Macromolecules*, **38**, 8649 (2005).
- 54) (a) A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura and T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7236 (2007). (b) 住友化学(株), 特開2007-119709 (2007). (c) 住友化学(株), 特開2008-223015 (2008). (d) 住友化学(株), WO2008-93820 A1 (2008).
- 55) J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1184 (2004).
- 56) 志賀 昭信, *高分子*, **40**, 236 (2000).



東村 秀之
Hideyuki HIGASHIMURA
住友化学株式会社
筑波研究所
上席研究員 博士(工学)



福島 大介
Daisuke FUKUSHIMA
住友化学株式会社
筑波研究所
主任研究員



窪田 雅明
Masaaki KUBOTA
住友化学株式会社
筑波研究所
主任研究員



田中 健太
Kenta TANAKA
住友化学株式会社
筑波研究所
主任研究員 博士(工学)



大内 一栄
Kazuei OOUCHI
住友化学株式会社
筑波研究所
主任研究員