合成高分子の立体化学 1

重合反応におけるらせん形成

畑田 耕一

Koichi Hatada, 大阪大学基礎工学部

高分子のコンホメーションは、化学構造、立体規則性、モノマー連鎖分布などとともに、その物性・機能の発現と深いかかわりをもっている。蛋白質、核酸、多糖など天然高分子の生理活性がそのコンホメーションと緊密に関連していることは周知の事実である。最も単純でしかも重要な高分子のコンホメーションは“らせん”である。上記の天然高分子のみならず合成高分子、特に、イソタクチック (*it*-) ポリマーは、固体状態ではらせん構造をとることが多い¹⁾。合成高分子のらせんを溶液中で安定に保持することは通常困難であるが、最近、特定のモノマーについて、重合反応あるいは生成物の光学分割によってポリマーの一方向らせんを単離できるようになってきた^{2)~5)}。これらの研究の最近の展開について紹介する。

1. ポリイソシアニド

イソシアニド ($R-N\equiv C$) のポリマーは置換基 R がかさ高ければ溶液中でもらせん構造 (1) を安定に保持し得る。*t*-ブチルイソシアニドを $Ni(t-C_4H_9-N\equiv C)_4(ClO_4)_2$ と光学活性 1-フェニル

エチルアミンとの錯体を用いて重合させると、一方向らせん構造のポリマーになる。アキラルな開始剤による重合体を光学分割により左右のらせんに分けることも可能である⁶⁾。フェニルあるいは置換フェニルイソシアニドの重合を (*S*)- $(CH_3)_2CHCH(COOCH_3)-N\equiv C$ などのかさ高くて反応性の低いキ

ラルなイソシアニドの存在下で行うと、キラルなイソシアニドが左巻の成長鎖に優先的に付加してその成長を遅らせるために右巻らせんのポリマーが多量に生成する⁷⁾。

1,2-フェニレンイソシアニド誘導体、たとえば 3,6-ジ-*p*-トリル-1,2-フェニレンジイソシアニド (2) の光学活性ホスフィン配位子とする Pd 錯体 (3) による重合の初期生成物より、重合活性を保持したオリゴマーを単離し、これをらせんの向きの違いにより分割することが可能である。それぞれの活性オリゴマーに別のモノマーである 3,6-ジメチル-4,5-ビス(プロピルオキシメチル)-1,2-フェニレンジイソシアニド (4) を加えると重合は再開し、一方向らせん構造のみからなるポリマーが生成する。この 3₁ らせんをもつポリキノキサリンは大きな旋光度と液晶性を示し、光電子材料などへの応用が期待されている⁸⁾。

ポリイソシアニドではないが、 β -結合したポリピロロールも溶液中で図 1 に示したようならせん構造をとっていることが、5 量体についてのエネルギー計算、*N*-トシル置換 5 量体の結晶の X 線解析、末端に (R)- α -メチルベンジルアミノカルボニル基を有する 3 量体の ¹H NMR 解析などの結果から推定されている⁹⁾。

2. ポリメタクリル酸エステル

ビニルモノマーの重合反応におけるコンホメーション

畑田耕一 大阪大学基礎工学部合成化学科 (560 豊中市待兼山町 1-1) 教授、理博
1957 年阪大理学部化学科卒、大日本セルロイド中研勤務、阪大基礎工学部助手を経て、1983 年より教授。専門は高分子の立体化学、重合反応の機構、高分子の構造規制、趣味>写真、紅茶・コーヒーを入れる、味わう

Stereochemistry of Synthetic Polymers 1.
Helix Formation during Macromolecular Synthesis

図1 β -結合したピロール5量体の極小エネルギー構造

ンの規制の基礎は立体規則性の規制である。ビニルモノマーの *it*-重合では生長鎖がらせん状のコンホメーションをとりながら生長しているという考えが有力である。たとえば、(S)-エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデン) ジルコニウムジクロリドで重合させた *it*-ポリプロピレンを、重合系からとり出した直後にデカリンあるいは *o*-キシレンで膨潤させたものはかなり大きな負の旋光性を示すが、トルエンやジクロロ酢酸に完全に溶解させると旋光性は消滅する¹⁰⁾。重合中の生長鎖のらせんの形成を示すとともに、通常のビニルポリマーの場合には、この種のらせん構造をポリマーの溶解や融解後も保持することが困難であることを物語っている。

α -オレフィンのポリマーでも側鎖に光学活性基をもつ場合は、溶液中でも一方向巻のらせんが優勢に存

在する場合がある。*it*-ポリ[(S)-4-メチル-1-ヘキセン]ならびに *it*-ポリ[(S)-4-メチル-1-ヘキセン-3-オン]は、いずれも左巻らせん構造をとっていることがコンホメーション解析、Brewsterの方法¹¹⁾、あるいはオクタント則¹²⁾などにより確かめられている¹³⁾。後者のポリマーのモノマー単位当りのモル楕円率 $[\theta]_{\lambda\max}$ は *meso* 含量とともに増大し、*meso* 含量98%のポリマーの $[\theta]_{\lambda\max}$ はコンホメーションの固定した環状ケトンのそれに匹敵する大きな値($2 \times 10^4 \text{ deg} \cdot \text{cm}^2/\text{dmol}$)になる¹³⁾。

ポリマーの側鎖がかさ高い場合には、重合反応中に生成したらせん構造を溶液中でも保持し得ることがあり、キラルな開始剤を用いれば左右いずれか一方向巻の光学活性ポリマーの合成、すなわち、重合反応によるコンホメーションの規制が可能になる。たとえばメタクリル酸トリフェニルメチル(TrMA)あるいはその類似化合物は、そのエステル基のかさ高さのために生長鎖がらせん状のイソタクチックな構造しかとることができず、トルエン中のアニオン重合のみならず、ラジカル重合やテトラヒドロフラン(THF)中のアニオン重合でも *it*-ポリマーを与える^{14),15)}。このモノマーを $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ と (-)-スパルティン^{16),17)}、(-)-2,3-ジメトキシ-1,4-ビス(ジメチルアミノ)ブタン¹⁸⁾あるいは(S)-6-(2-ジメチルアミノ)エチル-1,11-ジメチル-6,7-ジヒドロ-5*H*-ジベンズ[c,e]アゼピン¹⁹⁾との錯体などキラルな開始剤を用いて重合させると、大きな旋光性を示すポリマーが得られる。この旋光性は、高度にイソタクチックなポリマー鎖の一方向巻のらせんによるものであり、トリフェニルメチル基を加水分解により除いてPMMAに誘導す

るとごく小さな値になってしまう*。また、THF 中 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ のみを用いて重合させたポリマーは (+) 体と (-) 体に光学分割することが可能で、アキラルな開始剤では左巻と右巻のらせんが等量生成していることがわかる²¹⁾。

メタクリル酸ジフェニル-2-ピリジルメチルを (+) - (S)-2-(1-ピロリジニルメチル) ピロリジンと N , N' -ジフェニルエチレンジアミンモノリチウム塩との錯体で重合させると $[\alpha]_D^{25}$ が 400° を越える一方向巻らせんのポリマーが得られる。エステル基が先に述べた TrMA に比して立体的に少し小さいためにらせんが安定でなく、重合度の低いポリマーは溶液中で徐々にその旋光性を失う。この旋光性の消失したポリマーは、HPLC により (+)-体と (-)-体に再び分割することができる。ポリ (α -アミノ酸) の場合に見られるヘリックス-ヘリックス転移がビニルポリマーでも起こったことになる²²⁾。

TrMA に 5~20% の (S)-メタクリル酸 α -メチルベンジルを THF 中 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ により -78°C で共重合させて得られる *it*-ポリマーも一方向巻らせんによる大きな旋光度を示す。キラルなモノマー単位により TrMA 連鎖の一方向巻らせんが誘起されるもので、TrMA 含量の多い共重合体でも 60°C 以上では徐々にラセミ化する^{23), 24)}。

(+)-メタクリル酸フェニル-2-ピリジル-*m*-トリルメチルをキラルまたはアキラルなアニオン開始剤により低温で重合させると、開始剤の種類により $[\alpha]_{365} = +1500^\circ \sim -900^\circ$ の旋光性を示す *it*-ポリマーが得られる。しかし、これらのポリマーの旋光度は溶液中で正の方向に徐々に変化し、最終的にはほとんどすべての場合 $+1500^\circ$ 程度の値に達する。この *it*-ポリマーの場合、側鎖の不斉のために左右どちらかのらせんがより安定であり、低温の重合で不安定ならせんが生成した場合は、より安定ならせんに転移するものと考えられる²⁵⁾。(+) -メタクリル酸フェニル-2-ピリジル-*o*-トリルメチルについても同様な研究が行われている²⁶⁾。

メタクリル酸 (S)-ジフェニル (1-メチルピロリジン-2-イル) メチルは、重合条件によらずほぼ同一の旋光性を示すらせんポリマーになるが、その旋光性は測定溶媒の酸強度により $[\alpha]_{365} = +700^\circ \sim -600^\circ$ の間で可逆的に変化する²⁷⁾。ポリマー鎖の可逆的なヘリ

ックス-ヘリックス転移の一例である。

TrMA よりも少しかさ高さの低いメタクリル酸ジフェニルシクロヘキシルメチルの *it*-ポリマーは室温で安定ならせんを形成する。メタクリル酸ジフェニルシクロブチルメチルの *it*-ポリマーは -78°C では安定ならせんを形成するものの室温ではランダムコイルになる。シクロブチル基をシクロプロピル基に変えると、*it*-ポリマーが得られなくなる^{28), 29)}。

α -(トリフェニルメチルオキシメチル) アクリロニトリル³⁰⁾ あるいは N , N -ジアリールアクリルアミド³¹⁾ をキラルな開始剤で重合させると、 $[\alpha]_D$ が 100° 前後の一方向巻らせん構造をもつと考えられるポリマーが生成する。

なお、光学活性 poly (TrMA) あるいはその誘導体を HPLC カラムの充てん剤として用いると広範囲なラセミ体の光学分割が可能になる³²⁾。一方向巻らせんポリマーの興味深い応用例の一つである。

3. ポリクロラル

アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、クロラルなど脂肪族アルデヒドのポリマーは結晶状態で 4_1 らせん構造をとっている¹⁾。通常高重合体は有機溶剤に不溶であるが、クロラルとキラルな開始剤、たとえば、(-)-*m*- $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{CH}_3)\text{CHOLi}$ を天井温度よりも若干高い温度で混合し、溶液を 2 枚のガラス板の間にはさんで冷却することによりポリクロラルの透明な膜をつくることことができる。この膜は開始剤とは逆符号の大きな旋光度 ($[\alpha]_D + 2000^\circ \sim 4000^\circ$) を示し、一方向巻らせんが生成しているものと考えられていた^{33), 34)}。最近、このようならせんの存在が、クロラルオリゴマーについて、結晶ならびに溶液中で確認された。すなわち、クロラルを $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OLi}$ を開始剤として天井温度付近で重合させた後、無水酢酸を加えて重合を停止した反応混合物から蒸留と GPC 分離により 2~6 量体が単離された (5)。2 量体は 3/1 のジアステレオマー混合物であったが、3 量体以上はほ

ぼ単一の異性体から成ることが ^1H NMR で確認された^{35)~38)}。それぞれのメタノール溶液から析出した単結晶の X 線解析から 2 量体の多い方と 3 量体以上のすべてが純粋な *it*-オリゴマーで、ポリマーと同様 4_1 らせん構造をとっていることがわかった (図 2)³⁷⁾。これら *it*-オリゴマーの ^{13}C NMR スペクトルを CDCl_3 中室温で測定し、Karplus 型の 2 面角依存性のあるこ

* この *it*-PMMA にベンゼン中で 4 倍量のシンジオタクチック PMMA を加えて (全ポリマー濃度 2%) ステレオコンプレックスをつくらせると、右または左巻の優先した *it*-PMMA のらせんが生成し、旋光度が大きくなることが報告されている²⁰⁾

図2 クロラルの *it*-オリゴマー (2~6量体) の X 線分子構造

との知られている $^3J_{\text{COCH}}$ カップリング定数^{39),40)}を求めることにより上記の結晶中でのらせん構造が溶液中でも保持されていることが明らかにされた³⁶⁾。これらの結果は、クロラルの重合では、3量体以降の生長反応はすべて *meso* 付加で生長鎖は剛直ならせん構造を形成しながら進行することを示している。

先に述べた *it*-オリゴマー (5) はアセタール炭素の絶対配置がすべて (S) とすべて (R) の両異性体の等量混合物であり、HPLC により光学分割が可能で、いずれの場合も (–)-体が先に溶出する⁴¹⁾。(–)-5量体の X 線構造解析の結果より、このオリゴマーはアセタール骨格が *gauche* (–)-skew (+) (*gs*) 配座の繰返しからなる 4_1 らせん、すなわち右巻らせんの R 体であることが明らかになった⁴²⁾。また、 $^3J_{\text{COCH}}$ カップリング定数の測定結果は、溶液中でも R 体は右巻 (*gs*)_n、S 体は左巻 (*sg*)_n のらせん構造が保持されていることを示した。それぞれの場合に、逆巻らせんによると考えられるシグナルは検知されなかった。*it*-4 量体についての分子力学計算は、R 体の右巻らせんが左巻ら

せんより約 2.7 kcal/mol 安定であることを示しており、R 体らせんは溶液中でもほとんど右巻であると考えられる^{38),39)}。

両末端基のかさ高さの類似した *it*-オリゴマーたとえば (6) の

$\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$ の場合、分子力学計算では右巻と左巻のエネルギー差が 1 kcal/mol 以下となる。実際に 5 量体を合成単離してその ^1H NMR を測定すると、再結晶により繰返し精製した単一物質であるにもかかわらず、各プロトンのシグナルが強度の異なる (約 2:1) 2 本のピークに分かれ、強度比の大きい方が R 体の右巻らせんに、小さい方が R 体の左巻らせんに相当することが明

図3 $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}(\text{CCl}_3)-\text{O}]_3\text{CH}_3$ の重トルエン中、種々の温度での 500MHz ^1H NMR スペクトル

らかにされた。2本のピークは約70°Cで coalesce し105°Cでほぼ平均化された鋭いピークに変わる。この¹H NMR シグナルの温度変化から求めた右と左のエネルギー差は約0.4 kcal/mol であった⁴³⁾。

両末端にメチル基を有する *it*-オリゴマー [(**6**)のR₁=R₂=CH₃] は左右対称ないわゆるメゾ(±)体であるが、その5量体の重トルエン中30°Cでの¹H NMR シグナルは、図3に示したように、中央のメチンプロトンH³シグナルを除いて等強度の2本に分かれる。³J_{COCH}カップリング定数の測定を含むNMRスペクトルの詳細な解析などから、このピークの分裂は右巻と左巻の4₁らせんの共存によることが明らかにされた。すなわち、測定温度の上昇とともにシグナルの線幅は増大し、72°Cで coalesce する(図3bおよび3c)。105°Cでは線幅の温度変化のないH³シグナルも含めて強度比6:2:2:1の4本のピークになる(図3d)。これらの変化は温度上昇にともなって左右のらせんの反転速度が早くなり、500 MHz NMRのタイムスケールでは(**gs**)₅配座と(**sg**)₅配座の区別ができなくなることに対応している。3, 4, 5および6量体についてらせん反転の活性化エネルギーを求めるとそれぞれ8.2, 12.7, 16.4および19.6 kcal/mol であり、一方向巻らせんの寿命は20°Cで2.0×10⁻⁷, 4.9×10⁻⁴, 0.26および65 sec であった^{43),44)}。6~8量体は(+)-poly(TrMA)を固定相とする1°CのHPLCで左右のらせんに分割することが可能であり⁴⁵⁾、純粋にコンホメーションのみによる旋光度を示す合成ポリマーのらせんが単離できたはじめての例ではないかと考えられる。

このように *it*-ポリクロラルは、4~6量体程度でも溶液中で一方向巻らせんを一定時間保持し得る特異な直鎖状化合物であり、そのNMRスペクトルが単純であるという利点と相俟って、ポリマー鎖らせんの種々の意味での定量的取扱いに最適の試料である。また、poly(TrMA)と同様光学活性ポリクロラルを光学分割用のクロマト充てん剤^{45),46)}として、あるいはその芳香環との特異な相互作用^{49),47)}を生かしてキシレン異性体の分離など芳香族化合物の分離⁴⁸⁾に応用できることが見い出されている。

4. ポリイソシアナート

ポリイソシアナートも比較的かたいらせん状コンホメーションをもつポリマーであり、キラルな側鎖をもつイソシアナートを重合させると左右いずれか一方巻のらせんが他に比べて優先して存在するために、大きな旋光度を示すポリマーになる^{49)~51)}。たとえば、ポリ[(R)-2, 6-ジメチルヘプチルイソシアナート]

(**7**)は $[\alpha]_D^{25} = -485^\circ$ とモノマーに比べて大きな旋光度を示す。一方、極めて小さな旋光性しか示さない(R)-1-重水素化ヘキシルイソシアナートもポリマー(**8**)にするとかなり大きな旋光度($[\alpha]_D^{25} = -367^\circ$)を示すようになる。両者のCDスペクトルは非常に似た形をしており、どちらのポリマーの旋光度も主鎖のらせん構造に基づいていることを示している。前者のポリマーの旋光度は温度を変えてもあまり変化しないが、後者のそれは温度を下げると急激に増大し、10°Cでは $[\alpha]_D^{10} = -450^\circ$ となり、前者の旋光度 $[\alpha]_D^{10} = -498^\circ$ とあまり違わなくなる。この旋光度の温度変化は急速かつ可逆的であった。重合度の低いポリマーの旋光性は重合度とともに大きくなるが、ある一定値以上の重合度では旋光性は重合度によらずほぼ一定となる^{50),51)}。

これらの結果は、ポリイソシアナートのらせんは左右の反転が迅速であるが、その持続長が長いので、極めて小さな不斉因子の導入によっても、ポリマー鎖のかなりの部分が一方巻に片寄ったらせんになることを示している。*n*-ヘキシルイソシアナートを1%程度の光学活性イソシアナートと共重合させても、大きな旋光性を示すポリマーになること⁵²⁾、ポリ(*n*-ヘキシルイソシアナート)を右あるいは左巻のコレスティック液晶に加えると液晶と同方向のらせんになることが液晶のピッチの変化から推定できること⁵³⁾、あるいは、このポリマーを(R)-(-)-2-クロロブタンに溶かすと上記のらせん状ポリイソシアナートと類似のCDスペクトルを示すこと⁵¹⁾なども、この考え方の妥当性を裏付けている。

以上、合成高分子のらせん形成についての最近の成果を展望した。これらの研究は未だ緒についたばかりであり、今後、らせんの形成過程ならびにその溶液あるいは固体物性についての研究が進めば、大きな発展が期待される。

文 献

- 1) O. Vogl, G.D. Jaycox: *Polymer*, **28**, 2179 (1987)
- 2) 畑田耕一: 高分子, **37**, 260 (1988)

- 3) 岡本佳男, 中野 環: 有合化, **47**, 1029 (1989)
- 4) G. Wulff: *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **28**, 21 (1989)
- 5) 八島栄次, 岡本佳男: 化学, **47**, 70 (1992)
- 6) P.C.J. Kamer, R.J.M. Nolte, W. Drenth: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 1789
- 7) T. Harada, M.C. Cleij, R.J.M. Nolte, A.M.F. Hezemaus, W. Drenth: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 726
- 8) 伊藤嘉彦 私信: Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, *Polym. J.*, **24**, 297 (1992)
- 9) P. Magnus, W. Danikiewicz, T. Katoh, J.C. Huffman, K. Folting: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2465 (1990)
- 10) W. Kaminsky: *Angew. Makromol. Chem.*, **145/146**, 149 (1986)
- 11) J.H. Brewster: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5475 (1959)
- 12) W. Moffitt, R.B. Woodward, A. Moscovitz, W. Klyne, C. Djerassi: *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4013 (1961)
- 13) P. Pino: *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **30**(2), 433 (1989)
- 14) H. Yuki, K. Hatada, T. Niinomi, Y. Kikuchi: *Polym. J.*, **1**, 36 (1970)
- 15) Y. Okamoto, M. Ishikura, K. Hatada, H. Yuki: *Polym. J.*, **15**, 851 (1983)
- 16) Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4763 (1979)
- 17) Y. Okamoto, K. Suzuki, H. Yuki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 3043 (1980)
- 18) Y. Okamoto, H. Shohi, H. Yuki: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 601 (1983)
- 19) S. Kanoh, H. Suda, N. Kawaguchi, M. Motoi: *Makromol. Chem.*, **187**, 53 (1986)
- 20) G. Wulff J. Petzoldt: *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **30**, 849 (1991)
- 21) Y. Okamoto, I. Okamoto, H. Yuki: *J. Polym. Lett., Ed.*, **19**, 451 (1981)
- 22) Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, K. Hatada: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5952 (1989)
- 23) H. Yuki, K. Ohta, Y. Okamoto, K. Hatada: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 589 (1977)
- 24) K. Ohta, K. Hatada, Y. Okamoto, H. Yuki: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 545 (1978)
- 25) Y. Okamoto, T. Nakano, T. Asakura, H. Mohri, K. Hatada: *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, **29**, 287 (1991)
- 26) Y. Okamoto, E. Yashima, K. Hatad: *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **25**, 297 (1987)
- 27) Y. Okamoto, T. Nakano, E. Ono, K. Hatada: *Chem. Lett.*, **1991**, 525
- 28) Y. Okamoto, T. Nakano, T. Fukuoka, K. Hatada: *Polym. Bull.*, **26**, 259 (1991)
- 29) Y. Okamoto, T. Nakano, T. Hasegawa: *Polym. Prepr. Jpn.*, **40**, 1921 (1991)
- 30) G. Wulff, Y. Wu: *Makromol. Chem.*, **191**, 2993 (1990)
- 31) Y. Okamoto, H. Hayashida, K. Hatada: *Polym. J.*, **21**, 543 (1989)
- 32) Y. Okamoto K. Hatada: *J. Liquid Chromatogr.*, **9**, 369 (1986)
- 33) O. Vogl, G.D. Jaycox: *CHEMTECH*, **1986**, 698
- 34) O. Vogl, L.S. Corley, W.J. Harris, G.D. Jaycox, J. Zhang: *J. Makromol. Chem. Suppl.*, **13**, 1 (1985)
- 35) O. Vogl, F. Xi, F. Vass, K. Ute, T. Nishimura, K. Hatada: *Macromolecules*, **22**, 4658 (1989)
- 36) K. Hatada, K. Ute, T. Nakano, F. Vass, O. Vogl: *Makromol. Chem.*, **190**, 2217 (1989)
- 37) K. Ute, T. Nishimura, K. Hatada, F. Xi, F. Vass, O. Vogl: *Makromol. Chem.*, **191**, 557 (1990)
- 38) K. Ute, M. Kashiyaama, K. Oka, K. Hatada, O. Vogl: *Makromol: Chem., Rapid Commun.*, **11**, 31 (1990)
- 39) G.K. Hamer, F. Balza, N. Cyr, A.S. Perlin: *Can. J. Chem.*, **56**, 3109 (1978)
- 40) R. Yamada, I. Ando: *Polym. Prepr. Jpn.*, **32**, 835 (1983)
- 41) K. Ute, K. Oka, Y. Okamoto, K. Hatada, F. Xi, O. Vogl: *Polym. J.*, **23**, 1419 (1991)
- 42) K. Ute, K. Oka, K. Hatada, Y. Okamoto, O. Vogl: *Polym. Prepr. Jpn.*, **39**, 1739 (1990)
- 43) K. Ute, K. Hirose, K. Kashimoto, H. Nakayama, K. Hatada: *Polym. Prepr. Jpn.*, **40**, 3883 (1991)
- 44) K. Ute, K. Hirose, H. Kashimoto, K. Hatada, O. Vogl: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6305 (1991)
- 45) K. Ute, K. Hirose, K. Hatada, O. Vogl: *Polym. Prepr. Jpn.*, **41**, 1359 (1992)
- 46) K. Hatada, S. Shimizu, H. Yuki, W. Harris, O. Vogl: *Polym. Bull.*, **4**, 179 (1981)
- 47) O. Vogl, K. Hatada: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 603 (1975)
- 48) K. Hatada, T. Kitayama, S. Shimizu, H. Yuki: *J. Chromatogr.*, **248**, 63 (1982)
- 49) M. Goodman S. Chen: *Macromolecules*, **3**, 398 (1970); **4**, 625 (1971)
- 50) M.M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M.P. Reidy, K. Zero: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4063 (1988)
- 51) M.M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M.P. Reidy: *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **30**(2), 439 (1989)
- 52) M.M. Green, M.P. Reidy, R.J. Johnson, G. Darling, D.J. O'Leary, G. Willson: *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6452 (1989)
- 53) M.M. Green, D. Weng, W. Shang, M.M. Labes: *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **31**, 88 (1992)