機能材料創製のための
酸化重合の新展開

山元 公寿

Kimihiya YAMAMOTO, 慶應義塾大学理工学部

1. はじめに

電子移動だけを伴う酸化は、基質から電子を奪い取り活性種としてラジカルやカチオン種を発生させる方法として最も単純な反応である。電子移動反応の制御による新しい活性種の誕生は、化学結合の新しい組み換えにつながる。電子を奪い取るこの酸化反応を基盤として重合を進行させる、いわゆる酸化重合反応はこれまでエンジニアリングプラスチック、 π 共役高分子など優れた性質を示す芳香族高分子の簡便合成法や工業製法として利用されてきた。

電子移動反応の活性化エネルギーは酸化剤のポテンシャル（電位）により変えることができるので、温度をかけなくとも常温常圧の温和な条件で反応が可能である。例えば電極上で標準酸化還元電位から η V だけ電極電位をずらせば、終状態のポテンシャルカーブが $nF\eta$ だけ下に沈み、活性化エネルギーが低下し反応が進行することに対応する（図1）。これを合成の立場から眺めると、高温でなくても重合を進めることができる大変有利な点である。例えば、水の酸化反応を見ると理論的には 1.23 V 程度のポテンシャルエネルギーを印加すると常温常圧で分解反応は進行する。しかし、温度をかけて反応を進行させるためには 2000°C 以上が必要であり、光の場合にも 185 nm 以下の真空紫外光のエネルギーが必要である。これらの点から電子移動反応を重合に活用すべきで、高温高压で反応を進行させる従来型の重縮合に比べ大きな利点となる。

フェノールやアニリン誘導体などから対応するポリフェニレンオキシドやポリアニリンを大気開放下で合成する代表的な酸化重合反応をみればわかるように、電子

図1 電子移動に伴うポテンシャル曲線

を引き抜き後、脱水素反応で進行する 경우가多く、モノマー骨格をそのまま連鎖に保持できるほかに、純度の高いポリマーを与えることが特徴となっている。酸化重合は簡便で大気開放系で実施できる省エネルギーでクリーンな、いわゆる環境合致型の高分子合成反応として最近注目されるようになってきたので、最近の進歩を紹介したい。

2. ポリフェニレンオキシド合成の新展開

ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) (PPO, 1) は最近の不況下にあっても、その優れた性質から生産量（世界約 35 万 ton y^{-1} , 国内 9.1 万 ton y^{-1} , 1998 年, 文献 1)）が増加している数少ないエンジニアリングプラスチック（以下、エンプラ）である¹⁾。それは耐熱性や強度など優れた性能に起因するわけだが、空気酸化による簡便な安価製造法も理由の一つとなっている。2,6-ジメチルフェノールは複数経路で多様に酸化されるが、銅錯体触媒の存在により空気酸化で優先的に C-O カップリングのみが生起してエンプラ PPO が生成する。この酸

山元公寿 慶應義塾大学理工学部化学科 (223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1) 助教授, 工博 1985 年早稲田大学理工学部応用化学科卒, 1990 年同大学院理工学研究科博士課程修了, 1989 年同大理工学部助手, 1993 年同大理工学総合研究センター講師, 助教授を経て, 1997 年より現職。専門は高分子錯体・合成。〈趣味〉ゴルフ, map watching

図2 (μ-フェノキシ)(μ-ヒドロキシ)-二銅(II)の構造

化重合反応はGE社のA. S. Hay (現McGill大学) が先導的に開発の後、反応の簡便性からGE社の独占の形で30年以上製造されているにもかかわらず、その詳細な電子伝達機構や重合機構はよくわかっていなかった。このため近年の産業界の強い要望でもある高活性でかつ、C-Oカップリング選択性の高い新型の錯体触媒(従来触媒効率を3桁アップ)の開発にまったく対応がとれないのが現状であった。ようやくここ10年ぐらい前から酸化重合の有用性が再認識され、触媒機構や重合機構の解明のための基礎研究が行われてきている。

これまでは配位ラジカル機構やイオン機構が提案されてきていたが、G. ChallaとJ. Reedijkらの最近の研究により銅アミン錯体触媒を用いた2,6-ジメチルフェノールの酸化重合機構^{2),3)}がようやく明らかになってきている。歴史的には単核銅錯体にフェノキシイオンが配位して、1電子移動を経由するラジカルが生成し、配位状態でラジカルカップリングが生じ重合が進行する機構がだまかに受け入れられてきた。しかし、実際、2,6-ジメチルフェノールの銅錯体による酸化でフェノキシラジカルが検出できない(他の化学酸化、電解酸化では観測できる)こと、遊離のフェノキシラジカルではC-Cカップリングが進み3,3',5,5'-тетрамチルジフェノキノ(DPQ)が主生成物となるのに対し、銅錯体触媒ではDPQはほとんど生成せずC-Oカップリングが優先的に進行することなどの矛盾が指摘されている。最近、2核の銅錯体(μ-ヒドロキシμ-フェノキシ架橋複核錯体)の存在が確認され、銅金属へそれぞれ1電子ずつ移動する2電子酸化の機構が提案された。μ-フェノキシμ-ヒドロキシ架橋複核錯体(図2)が反強磁性を示すので、2銅錯体のおおのd_z軌道にフェノキシイオンのπ軌道から電子が入ることがわかる。この場合、シングレットのフェノキシウムカチオンが生成し、これが活性種として働く^{4),5)}。シングレットカチオンの状態ではキノイドを

形成して、パラ位炭素に移行したカチオンにフェノールが求核反応し、C-Oカップリングが生起(式1)することになる。特に、フェノール、2量体のラジカル、アニオン、カチオン(シングレット、トリプレット)の*ab initio*を用いた分子軌道計算を実施して、原子電荷からもシングレットカチオン

の生成が確認されている⁶⁾。2量体やオリゴマーにおいて電荷はエーテル結合を越えて2番目以降のフェニル環へ移動しないことも計算より明白となり、1番目のフェニル環のパラ位炭素上のカチオンに求核反応(図3)が同じく生起する。この場合、頭-尾結合は生じないのでキノンケタール中間体が生成することになる。ポリマーへの成長機構(図3)は従来までキノンケタール再分配といわれるClaisen転位が提唱されている。Reedijkらは無酸素下、銅錯体と当量のフェノールおよび2量体を反応させ、生成するオリゴマーをHPLCにより詳細に追跡することによりこの機構の正当性を実証した⁷⁾。無酸素下銅錯体を存在させると2量体からにもかかわらず、低温下(-20℃)ほんの5分程度でも再分配を経て50%近い単量体が検出される。ヒドロキシル基をメトキシとして配位性をなくした化合物ではフェノキシ基の導入がまったく見られず、再分配は銅錯体に配位した状態で極めて迅速に進むことが明らかとなった(図3)。活性種をラジカルよりイオン種とする機構の方が電荷の偏りにより生起するキノンケタール再分配-転位機構を経由するポリマーへの生長機構を受け入れやすい。

図3 キノンケタール再分配転位機構によるPPOの生成

3. 新しい酸素酸化触媒の開発

無置換のポリフェニレンオキドは現存のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキド) (PPO) とポリフェニレンスルフィド (PPS, 4) の中間領域をカバーするスーパーエンブラとして優れた性能を示すと期待されている。このため、無置換フェノールからの直接かつ常温・常圧のプロセスによるポリフェニレンオキドの製造が長い間、渴望されてきた。最近、4-フェノキシフェノール (フェノールの2量体, 2) をヒドロトリス(3,5-ジフェニル-1-ピラゾリル)ホウ酸銅(II)クロリド [Cu(tpzb)Cl] (図4) を触媒として酸化重合すると、オリゴフェニレンオキド (3) が高収率で生成する (式2) こと

が報告された⁸⁾。一般に、オルト位の空いたフェノールの酸化様式は極めて複雑であるが、レギオ選択的な反応が進行している点が特徴である。フェノールの2量体をモノマーとして用いることで、酸化電位を銅錯体触媒で近くまで低下させ酸化の進行を可能にし、さらに、従来までのC-Cカップリングによるジフェノキソンの生成を抑制する工夫をしている。触媒のCu(tpzb)Clがチロシナーゼのモデル錯体として、酸素分子と μ - η^2 型の η^2 -ペルオキシ (図4) を形成することに着目し、フェノールの酸化後生成する活性種を配位状態でフリーにせず、カップリングを制御している点は極めて興味深い。

筆者らは同一の電位で複数の電子を連続的に移動させることのできる錯体、1段階多電子移動錯体に着目し、 μ -オキソバナジウム複核錯体がジフェニルジスルフィドやチオアニソール誘導体の酸化重合を駆動して、酸素4電子還元触媒として働くことを見いだした^{9, 10)}。酸素4電子還元により高い酸化電位をもつ芳香族とのポテンシャルギャップを減少させ、酸化的重合を進行させている点に特徴がある。この反応系より、低原子価錯体として4-3価 μ -オキソバナジウム複核錯体[V^{III}OV^{IV}(salen)₂]の単結晶が単離された。この複核錯体は1段階で4価3価から4価5価へ可逆的に2電子酸化されることが明らかになった。各電子移動の電位 [$E_{4-3/4-4}^0 = 0.47$ V, $E_{4-4/4-5}^0 = 0.53$ V] が極めて接近しているために、1段階2電子移動として観測される。ナフィオンにバナジウム複核錯体を吸着させた修飾電極を利用すると、酸素吹込みにより大きな触媒電流が観測され、酸素1分子あたり4電子移動の生起が物理化学計測から確認された。

4-3価の低原子価錯体は酸素に接触後、4-5価の高原子価オキソ錯体[V^VOV^{IV}O(salen)₂]へ変換される。低原

図4 μ - η^2 -ペルオキシ Cu(tpzp) 錯体

図5 バナジウム錯体の酸素4電子還元機構

子価および高原子価両方の μ -オキソ複核錯体が反応系より単離されたことにより、酸素4電子過程の中間錯体構造が初めて確定された¹¹⁾。 μ -オキソ複核錯体(V^{III}OV^{IV})に酸素分子が配位、 μ -ジオキソが開裂して高原子価オキソ複核錯体(V^VOV^{IV}O)が生成する。この錯体のオキソ原子にプロトンが付加し、脱水を伴いながら基質を2電子酸化、低原子価錯体(V^{III}OV^{IV})に再生される循環機構が解明されている (図5)¹²⁾。

このほか、 π 共役系導電性高分子の簡便大量合成を目指し、ピロールやベンゼン、アニリンの空気酸化重合が展開されている。戸嶋らは、単純に塩化鉄を用い、助触媒としてトリフルオロボレートエーテル錯体などのLewis酸を添加するとブトキシカルボニルピロールが空気酸化重合して効率高くポリマーが生成することを見いだしている¹³⁾。触媒効率650%で分子量5万程度、電気導度 10^{-5} S cm⁻¹のポリマーが生成、通常の当量酸化剤を仕込んだ化学酸化重合により得られるポリピロール誘導体と同程度の性質をもつ。

これら空気酸化重合のメリットは、4電子移動系の構築により、高い酸化力の確保と1,2電子還元物の過酸化水素やペルオキシドラジカルなど高活性分子の発生を抑制し、副生物のない高選択的な反応を達成できる点にある。すなわち、酸素分子の酸化力(酸化還元電位)は電子数の増加に伴い増大し、4電子過程($\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$; $E = 1.23$ V)で酸化能力は最大限引き出された形となる。基質とのポテンシャルギャップが著しく減少し

て従来まで活性化されにくい化合物の酸化反応へ拡張できることになる。

酸素 4 電子還元 の構築は空気酸化重合反応に留まらず、化学量論的に酸素-水生成に共役している Wacker 型反応によるオレフィン付加原料 (塩ビ, 酢ビ, etc.) 製法 ($\text{HC}=\text{CH}+\text{HX}+1/2\text{O}_2\rightarrow\text{CH}=\text{CX}+\text{H}_2\text{O}$) にもつながる。現行法では触媒再酸化のために高温高压を負荷した条件にしているが、新しい 4 電子還元触媒の開発により低温大気下プロセスへの移行が試みられている^{14), 15)}。

一方、酸素 4 電子還元により物質変換はまさに、呼吸反応により駆動される生体有用物の産生であり生命の源でもある極めて重要な過程である。最近、呼吸酵素シトクロムオキシダーゼの結晶構造も *Nature* と *Science* に相次いで報告^{16), 17)}され、この分野にもわかに活気を呈してきている。このほか、酸素還元を 4 電子熱力学電位で生起させる空気酸化触媒は、新しい酸素極活性物質として注目されており、大きな電圧出力の固体高分子型燃料電池や空気電池として期待されており、高効率のエネルギー変換に向けて活発に研究が進展している^{18)~21)}。

4. 新しい酸化重合法の展開

4-1. 酵素触媒酸化重合

酸化重合は生体内ではしばしば観測される反応で、例えば、木材の成分のリグニンはラッカーゼによる酸化重合生成物であり、黒色素のメラニンはチロシナーゼによる重合体である。酵素を用いた天然高分子のリグニンやメラニンの合成を再現する試み^{22)~24)}はあるが、最近では、西洋ワサビペルオキシダーゼやダイズ由来のペルオキシダーゼを触媒として用いることにより新しい芳香族高分子材料が得られている^{25)~27)}。例えば、無置換フェノールの酵素酸化重合によりフェニオレンとオキシフェニレン結合 (1:1) をもつポリフェノールが生成する。可溶性のポリフェノールが生成する点の特徴で、ポリビニルアルコールなどの分散剤を共存させると、サブミクロン程度のポリマー粒子となる。ヘキシル、ヘプチルなどアルキル置換フェノールからも対応するポリフェノールを与える^{28)~30)}。また、2,6-ジメチルフェノールの酵素酸化重合も報告されており、収率 60% 分子量 3 千程度の PPO が生成する。興味あるのは新しいモノマーとして 4-カルボキシ-2,6-ジメトキシフェノールを用いると、ラッカーゼにより酸化重合が進行し分子量 1 万、収率 80% 程度で PPO が脱炭酸で生成する。酵素の基質特異性の利用や自然に優しい方法として今後も活発に展開されるであろう。

図 6 ジスルフィドの光酸化重合

4-2. 光酸化重合による機能高分子の合成

光エネルギーを利用した酸化重合も近年報告されている。原理としては光合成と同じで、光エネルギーによる水の酸化に代え有機分子を酸化して重合が進行する。光照射箇所にのみポリマー薄膜を形成できるので、リソグラフィなどの光画像形成法として最近注目されている。フレミオン膜中に光励起分子としてルテニウムビピリジル錯体、電子担体としてメチルビオロゲンを導入し可視光 (420~600 nm) を照射すると、アニリンが酸化重合しポリアニリンが生成する³¹⁾。密着性の良い導電性薄膜が得られるのが特徴である。光励起によりルテニウム錯体 [$E(\text{Ru}^{II}/\text{Ru}^{2+})=0.84\text{ V}$] の酸化力を増加させてアニリンから電子を奪い酸化重合が進行する。また、二酸化チタンの電極や粒子を用いても、紫外光の照射により表面にポリマーが生成する。そのまま、2 次電池や有機太陽電池の作成へ利用できるので、幅広い応用も期待されている³²⁾。一方、酸素の 1 電子酸化還元電位 (-0.5 V) は極めて低く通常芳香族化合物は酸化できないが、ルテニウムビピリジル錯体を光触媒として用いるだけで、例えばジスルフィド化合物と酸素分子との大きなポテンシャルギャップをカバーして電子伝達が生じ、酸化重合が進行する (図 6)³³⁾。光エネルギーと電子受容体に酸素分子を利用した、省エネのクリーンな反応が特徴である。

4-3. 構造規則性高分子の合成

常温常圧の温和条件の酸化重合の特徴を活かし、規則性高分子の合成もこの分野のターゲットになっている。置換チオフェンの酸化重合により、構造規則性の高いポリチオフェンを合成する研究は 1990 年頃より盛んに展開され、頭-尾結合が 95% 以上の制御できる状態まで至っている。この精密酸化重合を利用し、キラル基、水溶性、水素結合性基を導入したチオフェン誘導体から従来までの光・電子特性をさらに先鋭・増幅させることを目的とした材料開発も展開されている^{34), 35)}。

一方、環状芳香族オリゴマーが新しいモノマーとして注目されているが、酸化重合の特徴を活かし選択的で高効率の環状オリゴマーの合成が可能になっている。ジフェニルジスルフィドを希薄条件下で酸化重合すると、選択的に 6 量体のみ (転化率 95%) が生成する。環状 6 量体になると沈殿するため、汙過のみで簡単に分離され

図 7 新しい酸化重合高分子

て純度 100% の単一物質が得られる点は興味深い^{36), 37)}。

5. 新しいモノマーへの拡張

チオフェノールは定量的にジスルフィドへ酸化されることはよく知られているが、2,5-ジメルカプト-2,3-チアジアゾール (図 7) の酸化重合により生成するジスルフィド高分子は、1 ユニットに対し 2 電子の酸化還元応答 (酸化ピーク 0.1 V, 還元ピーク電位: $-0.2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) を示す³⁸⁾。この高分子をポリアニリンと複合させると、極めて重量エネルギー密度の高い電極材料として利用でき、ポリマー電池へ応用されている。このほか、ピロールを配位子にもつメタロセンやパラジウムやニッケルなどの金属錯体錯体 (図 7) も酸化重合が可能で、直接 π 共役系の高分子錯体が得られる点は興味深い³⁹⁾。テトラヒドロフランを置換したフェノールは酸化重合して光感光性ポリフェニレンオキsidとを与え、ポジティブ型のフォトレジストとして利用できることが明らかになっている⁴⁰⁾。アゾメチン、カルバゾール、トリアジン、などの両末端に複素環をもつモノマーも合成され、酸化重合により機能高分子も得られている^{41), 42)}。特にアゾメチンやトリアジンは電子求引性の性質から分子内 C-T 錯体となる π 共役高分子⁴³⁾ として、新しい光電磁機能高分子として期待されている。

6. おわりに

酸化重合は酸化条件 (酸化剤、電極電位など) を選ぶだけで、特殊な官能基の導入や高温印加なしに、常温常圧の穏和な大気開放系で重合を進行させることのできる高分子合成反応である。脱水重合であるため副生塩を含まず、単純構造の芳香族化合物から単量体の構造が保持されたまま、構造純度の優れた連鎖が形成されることから、適応範囲が広く精密な分子設計を進めることのできる重合法として今後も期待される。

特に、空気を利用する高分子合成は、まさにわれわれ

の生命を担う呼吸反応が駆動する生体内の物質産生の模倣でもある。さらに、この原理解明が新機能材料創製のための酸化重合触媒の開発に留まらず、空気電池や低温燃料電池によるエネルギー変換にもつながることは明白で、大気酸素を資源とし、しかも 100% 効率で無駄なく変換利用するまさに次世代を支える環境合致の新しい科学技術につながることを期待したい。

文 献

- 1) プラスチック, 50, 69 (1999)
- 2) P. J. Baesjijou, W. L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **153**, 273 (1998)
- 3) P. J. Baesjijou, W. L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **110**, 1953 (1996)
- 4) G. Challa, W. Chen, J. Reedijk: *J. Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **59**, 59 (1992)
- 5) P. J. Baesjijou: PhD Thesis, Leiden University (1997)
- 6) P. J. Baesjijou, W. L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12590 (1997)
- 7) P. J. Baesjijou, W. L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk: *Macromolecules*, **32**, 270 (1999)
- 8) H. Higashimura, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, M. Kubota, A. Shiga, A. Terahara, H. Uyama, S. Kobayashi: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8529 (1998)
- 9) K. Yamamoto, E. Shouji, S. Kobayashi, E. Tsuchida: *J. Org. Chem.*, **61**, 1912-1913 (1996)
- 10) E. Tsuchida, K. Yamamoto, K. Oyaizu: *J. Electroanal. Chem.*, **438**, 167-171 (1997)
- 11) K. Yamamoto, K. Oyaizu, E. Tsuchida: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12665-12672 (1996)
- 12) K. Oyaizu, K. Yamamoto, K. Yoneda, E. Tsuchida: *Inorg. Chem.*, **35**, 6634-6635 (1996)
- 13) N. Ohno, N. Toshihara, *Chem. Lett.*, 1999, 435
- 14) M. Higuchi, I. Ikeda, T. Hirao: *J. Org. Chem.*, **62**, 1072 (1997)
- 15) T. Hirao, M. Higuchi: *Macromol. Chem. Symp.*, **131**, 59 (1998)
- 16) S. Iwata, C. Ostermeier, B. Ludwig, H. Michel: *Nature*, **376**, 660 (1995)
- 17) S. Iwata, J. W. Lee, K. Okada, J. K. Lee, M. Iwata, B. Rasmussen, T. A. Link, S. Ramaswamy, B. K. Jap: *Science*, **281**, 64 (1998)
- 18) A. Hayono, K. Oyaizu, K. Yamamoto, J. Natori, E. Tsuchida: *Chem. Lett.*, **1998**, 233-224
- 19) K. Oyaizu, H. Agus, J. Natori, E. Tsuchida: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3737 (1998)
- 20) C. Shi, F. C. Anson: *Inorg. Chem.*, **37**, 1073 (1998)
- 21) T. Okada, K. Katou, T. Hirose, M. Yuasa, I. Sekine: *Chem. Lett.*, **1998**, 841
- 22) D. W. Sheng, M. H. Gold: *Eur. J. Biochem.*, **259**, 626 (1999)
- 23) A. Napolitano, S. Memoli, O. Crescenzi, G. Prota: *J. Org. Chem.*, **61**, 598 (1996)
- 24) 宮腰哲雄: 高分子, **47**, 405 (1998)
- 25) C. Goretzki, H. Ritter: *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1019 (1998)
- 26) 小林四郎: 高分子, **48**, 124 (1999)
- 27) H. Kurioka, H. Uyama, S. Kobayashi: *Polym. J.*, **30**, 526 (1998)
- 28) H. Uyama, H. Kurioka, J. Sugihara, I. Komatsu, S. Kobayashi: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 1453 (1997)
- 29) R. Ikeda, J. Sugihara, H. Uyama, S. Kobayashi: *Macromolecules*, **29**, 8702 (1996)
- 30) R. Ikeda, H. Uyama, S. Kobayashi: *Macromolecules*, **29**, 3035 (1996)
- 31) K. Teshima, S. Uemura, N. Kobayashi, R. Hirohashi: *Macromolecules*, **31**, 6783 (1998)
- 32) N. Kuramoto, Y. Takahashi: *React. Funct. Polym.*, **37**, 33 (1998)

- 33) K. Yamamoto, K. Oyaizu, E. Tsuchida: *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **120/121**, 407-408 (1997)
- 34) S. C. Rasmussen, J. C. Pickens, J. E. Hutchison: *Chem. Mater.*, **10**, 1990 (1998)
- 35) F. Andreani, L. Angiolini, D. Caretta, E. Salatelli: *J. Mater. Chem.*, **8**, 1109 (1998)
- 36) K. Miyatake, Y. Yokoi, K. Yamamoto, E. Tsuchida, A. S. Hay: *Macromolecules*, **30**, 4502-4503 (1997)
- 37) E. Tsuchida, K. Miyatake, K. Yamamoto, A. S. Hay: *Macromolecules*, **31**, 6469-6475 (1998)

- 38) E. Shouji, D. A. Buttry: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1444 (1998)
- 39) M. Mathis, W. Harsha, T. W. Hanks: *Chem. Mater.*, **10**, 3568 (1998)
- 40) K. Takeshi, K. Okuyama, Y. Ohba, M. Ueda: *Chem. Lett.*, **1999**, 393
- 41) S. G. Ng, H. S. O. Chan, P. M. L. Wong, K. L. Tan, B. T. G. Tan: *Polymer*, **20**, 4963 (1998)
- 42) C. I. Simionescu, M. Grigoras, I. Cianga, N. Olaru: *Eur. Polym. J.*, **34**, 891 (1998)
- 43) B. L. Lee, T. Yamamoto: *Macromolecules*, **32**, 1375 (1999)

東京都立大学理学研究科助教授公募

1. 公募人員: 助教授 1 名
2. 専門分野: 界面の物理化学
3. 担当する講義等: 専門および教養課程の講義および専門課程の学生実験。本学は夜間部 (B 類) の職務があります。
4. 応募資格: 博士の学位を有し、関連分野の研究に現在携わっている方
5. 着任予定日: 2000 年 4 月 1 日
6. 提出書類: ①履歴書 ②業績リスト (論文・総説・著書), その他参考になる事項 (学会活動・招待講演など) ③主要論文・総説別刷 (10 編以内) ④これまでの研究内容の要約とこれからの研究および教育に関する抱負 (2,000 字程度) ⑤応募者について所見を求めうる人 2 名の氏名と連絡先
7. 応募締切: 1999 年 9 月 27 日 (月) 必着
8. 書類送付先: [192-0397] 東京都八王子市南大沢 1-1 東京都立大学大学院理学研究科化学専攻・主任甲斐荘正恒「物理化学助教授応募書類在中」と朱書き、書留で郵送のこと
9. 問合せ先: 化学専攻 加藤 直
E-mail: kato-tadashi@c.metro-u.ac.jp
10. 現在在籍者: 加藤 直 (教授), 藤井政俊 (助手), 深田和宏 (助手)

京都大学エネルギー理工学研究所エネルギー利用過程研究部門分子集合体設計研究分野教授公募

1. 募集人員: 教授 1 名
2. 専門分野: エネルギー利用過程研究部門「分子集合体設計研究分野」

3. 研究内容: エネルギー利用を指向した, 分子集合体, 分子集合システム, 分子集合利用プロセス等に関する化学を基盤とした研究

4. 着任時期: 採用内定後なるべく早い時期

5. 応募資格: 優れた識見と研究業績をもち, 博士の学位を有する者

6. 提出書類: ①履歴書 ②論文リスト (原著論文, 国際集会プロシーディングス, その他に分類したもの, 主要論文別刷 10 編以内添付) ③研究業績の概要 (全体で 2,000 字, テーマ別に記載のこと) ④着任後の研究計画 (2,000 字) ⑤推薦書 (自薦の場合, 所見を聞ける方 2 名記載)

7. 公募締切: 1999 年 10 月 15 日 (金) (必着)

封筒に「教授応募書類在中」と朱書き, 郵送の場合は書留とすること。

8. 書類送付先: [611-0011] 宇治市五ヶ庄 京都大学エネルギー理工学研究所長 井上信幸

問合せは 機能性先進材料研究分野教授 大久保捷敏
☎0774-38-3509 Fax 0774-38-3516

E-mail: ohkubo@iae.kyoto-u.ac.jp

東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻教官公募

1. 公募人員: 助手 1 名
2. 所属: 高分子科学講座
3. 研究分野: 高分子合成化学
4. 着任予定: 2000 年 4 月 1 日 (予定)
5. 公募締切: 1999 年 10 月 25 日 (月)
6. 提出書類: ①履歴書 ②研究業績リスト ③主な論文の別刷 3 編以内 ④これまでの研究内容の概要 (2,000 字程度) ⑤今後の研究計画と教育に対する抱負 (1,000 字程度) ⑥推薦書または照会先の氏名と連絡先
7. 提出・問合せ先: [152-8552] 東京都目黒区大岡山 2-12-1, 東京工業大学工学部高分子工学科 平尾明 ☎03-5734-2131

(738 頁もご覧下さい)