立体規則性高分子

—ビニル重合における立体制御—

北山辰樹・北浦健大

1. はじめに

ビニルポリマーにおける立体規則性の認識は、1929年に Staudinger¹⁾によってすでに指摘されているが、Natta によるイソタクチック (*it*-) ポリプロピレンの合成²⁾を契機に、合成高分子の立体規則性の重要性が学問のみならず、その工業においても広く認識されるようになり、立体特異性重合が高分子化学の重要な一分野となった³⁾。高分子の立体規則性制御に関する研究分野では、遷移金属錯体を用いる α -オレフィンの重合が際立って高いレベルに達しており、工業生産規模で機能している。 α -オレフィンの配位重合の立体特異性についてはすでに本シリーズに解説がある^{4), 5)}ので、ここではその他のビニル付加重合による立体規則性の制御に話題を絞って、最近の傾向を概観する。

2. ラジカル重合

ラジカル“リビング重合”の発展に歩調を合わせるように、立体特異性ラジカル重合にも近年大きな進展があり、モノマーあるいはポリマーと何らかの相互作用の期待できる添加剤や溶媒を用いて立体制御を行うという手法の有効性がさまざまな系で立証されている。

2.1 水素結合の利用

ビニルエステル類の重合における立体制御の研究は、モノマーの置換基効果、溶媒効果などの観点から古くより調べられてきたが、岡本らはフッ化アルコール類中低温での

重合で顕著な立体規則性の向上が見られることを見だし、モノマーのカルボニル基と酸性度の高いフッ化アルコール類の水酸基との水素結合性相互作用の重要性を指摘している⁶⁾。たとえば、酢酸ビニルの $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ 中、 $n\text{-Bu}_3\text{B}/\text{air}$ を開始剤とする -78°C での重合で最高でラセモ 2 連子 (*r*) 含量 72.2% のポリマーを得ている。モノマーのカルボニル基とアルコールの水素結合性相互作用に基づく立体制御が提案されている (図 1)⁶⁾。

より安価な $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ を用いた -78°C での重合でもこれに匹敵する値 ($r=70.3\%$) であり、実用的なシンジオタクチック (*st*-) ポリビニルアルコール合成法になりうる⁷⁾。この重合ではモノマーの構造も顕著な影響を及ぼし、ピバリン酸ビニルでは *mr* 含量 61% のヘテロタクチック (*ht*-) ポリマーが生成する⁸⁾。 $(\text{CF}_3)_3\text{COH}$ 中での立体制御はメタクリル酸メチル (MMA) の重合にも有効で、 -78°C での重合で *rr* 含量 91% のポリマーが得られる^{6a)}。このようなアルコール溶媒を用いる立体特異性ラジカル重合の例としては、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 中、低温でのメタクリル酸の放射線重合 (-78°C で *rr*=95%) の例⁹⁾があるが、モノマーがエ

図1 酢酸ビニルのシンジオタクチック特異性ラジカル重合における水素結合の役割⁶⁾

KITAYAMA, Tatsuki (左)

大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻 (560-8531 豊中市待兼山町 1-3)・教授、工学博士。1979年 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士後期課程中退。専門はアニオン重合による高分子の精密構造制御、極性ビニルモノマーの立体特異性リビング重合、NMR による高分子構造解析。

KITAURA, Takehiro (右)

同上・機能物質化学領域 3 年在学中。専門は高分子合成、立体特異性重合。

Stereoregular Polymers—Stereocontrol in Vinyl Polymerization

図2 ステレオコンプレックス薄膜からの選択抽出によるテンプレートの調製とテンプレート重合

ステル類で、水素結合性の強いプロトンをもたない上述の例ではより酸性度の高いフッ化アルコール類を用いる点が鍵になったと思われる。

一方、モノマー側にプロトン供与性の NH 水素を有する *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) の重合で、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) などのルイス塩基の水素結合を利用した立体制御が報告されている¹⁰⁾。モノマーに対して 2 当量の HMPA を添加した -60°C でラジカル重合で *r* 含量 72% のポリマーが得られる。一方、リン酸エステルを添加する系では温度による違いが顕著で、 -80°C は *m* 含量、 $-40\sim 0^{\circ}\text{C}$ では *r* 含量に富むポリマーが生成する。低温ではモノマーとリン酸エステルの 1:2 錯体が、より高温では 1:1 錯体が優勢に存在することから、水素結合様式の違いが立体特異性に反映された結果と理解されている。

2.2 ルイス酸の利用

ラジカル重合に種々のルイス酸を添加して反応を制御する試みは古くからあり、立体制御についても BF_3 存在下のスチレンと MMA の交互共重合で *ht*-共重合体 (*mr* 含量 $\approx 90\%$) が得られる例¹¹⁾がよく知られている。岡本らは、プロトン性溶媒に安定な希土類トリフラートをルイス酸として用いる立体特異性ラジカル重合を見いだした¹²⁾。 $\text{Y}(\text{OTf})_3$ あるいは $\text{Lu}(\text{OTf})_3$ 存在下、メタノール中 -20°C で NIPAM の重合を行うと *m* 含量 92% のイソタクチックポリ NIPAM が得られる。アタクチック (*at*-) ポリマーが低温で水溶性であるのに対して、このポリマーは水に不溶で、立体規則性による際立った物性の違いが認められる。このルイス酸添加効果は、RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 型のリビングラジカル重合に適用され、リビング性を備えた NIPAM の立体特異性ラジカル重合に展開されている¹³⁾。同様の試みは ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) でも試みられ、*N,N*-ジメチルアクリルアミドの ATRP の途中で $\text{Y}(\text{OTf})_3$ を添加してリビング重合を続けることで、アタクチック (*at*-) ブロックと *it*-ブロックからなるステレオブロックポリマーが合成されている¹⁴⁾ (式 (1))。

2.3 反応場の効果

PMMA のステレオコンプレックス形成を利用したテンプレート重合はこれまでに数多く報告されているが、従来にない高い立体特異性を発揮するテンプレート重合系が芹澤、明石らによって見いだされた (図 2)¹⁵⁾。*st*-ポリメタクリル酸 (PMAA) と *it*-PMMA のステレオコンプレックスを交互積層の手法を用いて調製した薄膜から、前者をアルカリ抽出で除いて得られる PMMA をテンプレートに用いて、メタクリル酸のラジカル重合を行い、得られた PMAA をアルカリ抽出すると、最高で *rr* 含量 98% の *st*-ポリマーが生成する。逆に、*st*-ポリメタクリル酸をテンプレートに MMA の重合を行うと *it*-PMMA (*mm* = 97%) が得られる。生成ポリマーの分子量はテンプレートの PMMA の分子量にほぼ等しい。薄層フィルムに固定されたテンプレートポリマーを用い、水素結合性のモノマーポリマーの対を選ぶことで、溶液系では見られない顕著なテンプレート効果が発揮されたものと思われる。

エステルなどの極性基を有する広範なジエンモノマーのラジカル固相重合による、ジタクチックポリマーの高度な立体制御の詳細については本シリーズに松本による総説がある¹⁶⁾。結晶中でのモノマーの規則的配置を反映したトポケミカル重合と位置づけられている。

3. アニオン重合

3.1 メタクリル酸エステルの重合

早くより立体特異性重合の研究の進んだメタクリル酸エステルのアニオン重合では、1980 年代に高度な立体特異性とリビング性を兼ね備えた「立体特異性リビング重合」が他の重合化学分野に先駆けて開発された¹⁷⁾。その代表例が、Grignard 試薬を用いる MMA の *it*-リビング重合である¹⁸⁾。

この重合では、イソタクチック 3 連子 (*mm*) 含量 97% の PMMA が得られるが、重合速度が小さく、分子量数万

図3 (a) *tert*-BuMgBr (*mm*=96.9%) および (b) Li-*i*PrIB/Me₃SiOLi (*mm*=98.5%) によるトルエン中-78℃の重合で得られた *it*-PMMA の C=O 炭素の ¹³C NMR スペクトル (125 MHz, CDCl₃, 55℃)
*を付したピークは *mmmm* 5 連子のサテライト信号。

程度のポリマーを得るのに数日を要する。

Teyssie らは, *sec*-BuLi と hexamethylcyclotrisiloxane (D₃) の反応生成物を開始剤に用いたトルエン中の重合で *mm* 含量 90~93% の *it*-PMMA を得た¹⁹⁾。式 (3) の反応で リチウムシラノレート (LiOSiR₃) が生成し, 未反応の *sec*-BuLi が重合を開始すると推定されているが, 下式の生成物は特定されておらず, その量論比 (*sec*-BuLi : D₃ = 3 : 1) より D₃ をやや過剰に用いる (2.9 : 1) など不明な点が多い。

最近, 筆者らは上述の重合系を単純化してリチウムトリメチルシラノレート LiOSiMe₃ を添加剤に用い, メタクリル酸エステルアニオンのモデル化合物, イソ酪酸イソプロピルの Li 塩 (Li-*i*PrIB) を開始剤とする MMA の重合で, *mm* 含量 98% 以上の PMMA (*M_w/M_n* ≈ 1.2) を得た²⁰⁾。分子量 20 万程度で分子量分布の狭いイソタクチック PMMA が 1 時間以内で合成できるリビング重合系である (式 (4))。図 3 はこの重合で得られた *it*-PMMA と *t*-BuMgBr による重合で得られた PMMA の ¹³C NMR の C=O 炭素領域を比較したものである。*mm* 含量の差は 1% ほどであるが, 立体規則性の乱れ (*mmrm* など) を示す吸収の強度に明瞭な違いが見られる。規則性の高いポリマーの評価には数値だけでなく, 実際のスペクトルデータによる検証が必要である。

この重合の立体規制は一次マルコフ統計に従うが, 前末端 2 連子がメソ (*m*) の成長アニオンの *m*-選択性 (*P m/m*)

は -78℃ で *P m/m* = 99.5% に達するのに対して, 前末端 2 連子がラセモ (*r*) の成長アニオンの *m*-選択性 (*P r/m*) はただか 60% 程度であり, さらなる改善の余地がある。

井原らは, 第二級アミンの Li 塩に WCl₆ や MoCl₅ を添加した開始剤によるトルエン中 -78℃ での MMA の重合で *it*-PMMA が得られることを見いだしている²¹⁾。活性種としてアミド基を配位子として含む金属エノレート種が提唱されており, 生成ポリマーの立体規則性は開始剤の調製条件に依存し, たとえば *N*-イソプロピルアニリン : *n*-BuLi : MoCl₅ = 3 : 3 : 1 の条件では *mm* 含量 98% のポリマー (*M_w/M_n* = 5.06) が得られる。

トリメチルシリル (TMS) 基で保護したリチウムアミド, lithium *N*-benzyltrimethylsilylamide (BnTMSNLi) は (*n*-C₄H₉)₃Al などのルイス酸と組み合わせて MMA の重合に用いると高い開始剤効率で *st*-PMMA を与える²²⁾。生成ポリマーは容易に脱保護されて末端にベンジルアミノ基を有する PMMA が得られる (式 (5))。これを H₂/Pd-C で脱ベンジル処理すると第一級アミノ基に変換できる。

アルミニウム化合物を助剤とするメタクリル酸エステルのアニオン重合における成長種の構造については種々の議論があったが, 最近 Chen らは, α-リチオイソ酪酸イソプロピルとメチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*n*-ブチル-4-メチルフェノキシド) [MeAl(BHT)₂] との錯体の X 線構造を報告した (図 4)²³⁾。Al はエノレート酸素に, Li はエノレート酸素とエステル酸素の両方に結合をもつエノールアルミナート構造を有し, Li はさらに BHT のベンゼン環とも相互作用がある。ちなみに, α-リチオイソ酪酸イソプロピルは 6 量体会合構造をとるが, この錯体は単量体で存在する。フェノキシ基が Li と芳香環との相互作用によって

図4 α -リチオイン酪酸イソプロピルとメチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) [MeAl(BHT)₂] との錯体の X 線構造²³⁾

成長アニオン中心に引き寄せられており、重合過程の立体化学に強く影響する可能性を明瞭に示している。MeAl(BHT)₂をはじめとするかさ高いアルミニウム化合物と *t*-BuLi を用いる低温でのメタクリル酸エステルの重合ではヘテロタクチックポリマーが生成する(アリルエステルで *mr* 含量 95.8%)²⁴⁾。重合ではフェノキシ基の *p*-置換基が立体特異性に影響することが知られているが²⁵⁾、図4の構造は Al から離れた *p*-置換基の立体的効果の可能性も示唆している。この錯体による MMA の重合が -40~23°C の温度範囲で行われ、いずれも分子量分布の狭い *st*-PMMA が得られているが、*rr* 含量は 80% 程度で、この条件下では立体特異性に際立った特長は見られない。立体制御の機構を説明するには至っていないが、その基盤を与える成果といえよう。

3.2 アクリルアミド誘導体の重合

N,N-二置換アクリルアミドの重合の立体制御は中浜、石

曾根らの研究で大きく進展し、広範な立体規則性を有するポリアクリルアミド誘導体が合成できるようになった²⁶⁾。*N,N*-ジメチルアクリルアミドの THF 中、Cs⁺ を対イオンとする重合では *st*-ポリマーが、Li⁺ を対イオンとした場合には *it*-ポリマーがそれぞれ生成する。また、後者に ZnEt₂ や Et₃B を添加すると *st*-ポリマーが得られる。さらに K⁺ を対イオンとする *N,N*-ジエチルアクリルアミドの重合では ZnEt₂ あるいは Et₃B の添加によってヘテロタクチックポリマーが生成する。同様の手法で NIPAM を methoxymethyl 基で保護したモノマー(式(6))の Li⁺/ZnEt₂ 系の重合で *r* 含量 75% のポリマーが得られている²⁷⁾。トリメチルシリル基で保護したモノマー(式(7))はイミド酸エステル構造をとり、トルエン中のアニオン重合で *it*-ポリマーを与える²⁸⁾。

式(6)

式(7)

4. 配位重合

均一系配位重合触媒による α -オレフィン類の重合については、錯体の対称性と重合の立体特異性の関係が整理され、重合の立体規制の機構の詳細な議論が可能になった³⁾。その成果は極性ビニルモノマーの重合にも敷衍され、立体規則性の高い PMMA などが得られている(表1)。例1²⁹⁾は典型的な架橋 C2 対称ジアルキル錯体にホウ素系対イオンを用いたもの、例2³⁰⁾では例1のアルキル配位子を成長

表1 遷移金属錯体による MMA の高イソタクチック重合の例

例	遷移金属錯体	助剤, 重合条件	<i>mm</i> (%)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	文献
1		R ₂ Zn/Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄ , トルエン, 0°C	98	1.25	29
2		B(C ₆ F ₅) ₃ トルエン, 室温	96.7	1.03	30
3		[(Et ₂ O) ₂ H] B[3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃] ₄ トルエン-CH ₂ Cl ₂ -60~-40°C,	95.5	1.10	31
4		トルエン, 0~23°C,	97.8	1.24	32
5	(Me ₃ Si) ₃ C-Yb-C(SiMe ₃) ₃	トルエン, -78~0°C	97	1.1	33

*Ar=2,6-*i*-Pr₂C₆H₃

種類のエステルエノレート配位子に替えて開始反応に工夫し、より分子量分布の狭いポリマーを得ている。例 3³¹⁾ではプロキラル錯体を用いて *it*-PMMA が生成する。成長鎖末端のエノレートと前末端エステル C=O 基が配位子となって金属中心不斉が発生すると説明されている。例 4³²⁾, 例 5³³⁾ はそれぞれ 3 価および 2 価希土類錯体を用いており、添加剤なしで活性を有する。2 価錯体による重合開始はモノマー 2 分子への電子移動を伴うジアニオン型開始種の生成を伴うと考えられている。ちなみに、例 2 の錯体はアクリルアミド類の *it*-重合にも有効で、*mm* 含量 99% 以上の *it*-ポリ(*N,N*-ジメチルアクリルアミド)を与える³⁴⁾。

例 1 の錯体の *it*-重合の活性化剤には $B(C_6F_5)_3$ が用いられるが、より配位力の強いアニオン $[MeAl(C_6F_5)_3]^-$ を生成する $Al(C_6F_5)_3$ を用いると $rr=60\%$ 程度の *st*-PMMA が生成する³⁵⁾。重合は $Al(C_6F_5)_3$ の配位で活性化された MMA とエノールアルミナート種との間でアニオン重合に近い機構で進行すると考えられており、立体規則性連鎖も、 $B(C_6F_5)_3$ を用いる系がサイト規制であるのに対して、 $Al(C_6F_5)_3$ の系は末端規制に従う。このような活性化剤による立体規制の違いを利用して、ステレオブロック PMMA が合成されている³⁶⁾。 $B(C_6F_5)_3$ による MMA の重合を 23°C で行って *it*-PMMA を合成し、続いて $Al(C_6F_5)_3$ を添加して -78°C で MMA を再添加すると、 $mm:mr:rr=47:10:43$ の PMMA が生成する。 $B(C_6F_5)_3$ と $Al(C_6F_5)_3$ を同時に使った重合でも $mm:mr:rr=40:23:37$ の PMMA が得られ、 M_w/M_n (1.25) が比較的小さいことから、マルチブロック型のステレオブロック PMMA の生成が示唆されている。

式 (8)

植野らは、Sm のビスフェノキシド錯体 (式 (8)) が samarocene 同様の機構で MMA の *st*-重合を開始することを報告している³⁷⁾。興味深いことに、この系に $MeAl(BHT)_2$ を添加すると *mm* 含量が増大し、Sm/Al=5 で *mm* 含量約 70% の *it*-PMMA が生成する。Sm/Al=4 ではステレオブロック PMMA の生成が示唆されているが、分子量分布は広がる傾向にある ($M_w/M_n=1.49$)。

5. グループ移動重合 (GTP) による立体規制

1983 年 Webster らにより発表された GTP は、室温以上でもリビングに進行する極性モノマーの重合法として注目を集めた³⁷⁾。立体規則性の高いポリマーを与える GTP の例としてはメタクリル酸トリフェニルメチルの求核性触媒を用いる重合があり、THF 中 25°C で *mm* 含量 91% のポリマーが得られている³⁹⁾。しかしながら、このモノマーがアニオン重合のみならずラジカル重合でもイソタクチック

図 5 クロトン酸メチルのジシンジオタクチック六量体の結晶構造⁴⁰⁾

クポリマーを与えることを考慮すると、“GTP による” 立体制御とは呼びにくい。右手らは、それまで重合例の乏しかったクロトン酸メチルの重合に HgI_2-R_3SiI 系 GTP 触媒を適用し、分子量分布の狭いジシンジオタクチックポリマーを得た⁴⁰⁾ (式 (9))。ポリマーの立体構造はオリゴマーの単結晶 X 線構造解析から明らかにされている。図 5 は 6 量体の構造で、その開始末端モノマー単位の立体構造から、モノマーの二重結合の開裂で生成する立体配置はエリトロ (*E*) で、モノマー付加で生成する立体配置はトレオ (*t*) であることがわかる。ジシンジオタクチック連鎖はこれと逆の過程 (トレオ開裂-エリトロ付加) でも生成しうるので、このような構造情報は重合機構の識別に有用である。

式 (9)

重合の立体特異性はシリル移動基の構造に影響され、¹H NMR スペクトルの β -CH₃ に見られる二つの立体規則性による分裂ピークの一方が Me_3Si -基 < Et_3Si -基 < $t-BuMe_2Si$ -基の順に強まり、 $t-BuMe_2SiI$ を助剤に用いるとほぼ単一のピークとなって規則性の高いジタクチックポリマーの生成を示した⁴¹⁾。GTP における移動基の立体規制への顕著な影響を示す例といえよう。

一方、MMA の GTP には一般に求核触媒が有効とされるが、上述のルイス酸系触媒の HgI_2 に替えて $MeAl(BHT)_2$ などのかさ高いアルミニウムフェノキシドを用いると、*rr* 含量に富む PMMA が得られる。ポリマーは二峰性の分子量分布を示すが、高分子量側成分の *rr* 含量は最高で 98.7% 以上に達する。この高分子量成分の *st*-PMMA はハロゲン溶剤には可溶であるが、通常の PMMA の良溶媒であるアセトン、THF、トルエンなどに溶解しないので、生成物全体をクロロホルム溶液からアセトンあるいはトルエンに再沈することで、*rr* 含量の高い高分子量 PMMA (*rr* 含量 93.8%, $M_n > 2.6 \times 10^5$) が容易に分別で

きる⁴²⁾。高い立体特異性を発揮するのは成長種のごく一部に過ぎないが、重合機構の解明が進めば実用的な *st*-PMMA の合成法となる可能性もあろう。

6. おわりに

立体規則性制御の機構にはなお不明な点が多いが、ラジカル重合から配位重合、GTP まで、その手法には重合機構の違いを越えて共通する点が多い。ポリオレフィン以外でも立体規則性のかかなり高いポリマーの得られる例も増えてきている。98%と99%の差を1%の違いとみれば、相当多くのポリマーですでに十分高い立体制御が達成されたといえるかもしれないが、残りの欠陥が2倍違うと考えると、規則性100%に近づくことの必要性を実感できると同時に、分析技術の精度の重要性が増すことにも注意する必要がある。

文 献

- 1) H. Staudinger, A. A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson, S. Wehrli: *Helv. Chim. Acta*, **12**, 934 (1929)
- 2) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955)
- 3) G. Odian: "Principles of Polymerization," 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004, Chapter 8
- 4) 真島和志: 高分子, **51**, 259 (2002)
- 5) 塩野 毅, 西井 圭: 高分子, **52**, 908 (2003)
- 6) a) S. Habaue, Y. Okamoto: *Chem. Rec.*, **1**, 46 (2001); b) 山田和信, 中野 環, 岡本佳男: 高分子, **48**, 512 (1999)
- 7) Y. Nagara, K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto: *Polym. J.*, **33**, 534 (2001)
- 8) K. Yamada, T. Nakano, Y. Okamoto: *Macromolecules*, **31**, 7598 (1998)
- 9) J. B. Lando, J. Semen, B. Farmer: *Macromolecules*, **3**, 524 (1970)
- 10) T. Hirano, H. Miki, M. Seno, T. Sato: *Polymer*, **46**, 3693 (2005)
- 11) Y. Gotoh, T. Iihara, N. Kanai, N. Toshima, H. Hirai: *Chem. Lett.*, 2157 (1990)
- 12) Y. Isobe, D. Fujioka, S. Habaue, Y. Okamoto: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7180 (2001)
- 13) B. Ray, Y. Isobe, K. Morioka, S. Habaue, Y. Okamoto, M. Kamigaito, M. Sawamoto: *Macromolecules*, **36**, 543 (2003)
- 14) J.-F. Lutz, D. Neugebauer, K. Matyjaszewski: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6986 (2003)
- 15) T. Serizawa, K. Hamada, M. Akashi: *Nature*, **429**, 52 (2004)
- 16) 松本章一: 高分子, **52**, 263 (2003)
- 17) a) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute: *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 189 (1988); b) K. Hatada, T. Kitayama: *Polym. Int.*, **49**, 11 (2000)
- 18) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama: *Polym. J.*, **18**, 1037 (1986)
- 19) T. Zundel, P. Teyssie, R. Jerome: *Macromolecules*, **31**, 2433 (1998)
- 20) a) 北山辰樹, 北浦健大: 高分子学会予稿集, **55**, 318, 319 (2006); b) 北山辰樹, 北浦健大: 高分子学会予稿集, **55**, 2505 (2006)
- 21) E. Ihara, N. Omura, S. Tanaka, T. Itoh, K. Inoue: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4405 (2005)
- 22) T. Kitayama, T. Kitaura: *Polym. J.*, **35**, 539 (2003)
- 23) A. Rodriguez-Delgado, E. Y.-X. Chen: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 961 (2005)
- 24) a) T. Hirano, H. Yamaguchi, T. Kitayama, K. Hatada: *Polym. J.*, **30**, 767 (1998); b) K. Hatada, T. Kitayama, T. Hirano: *Polym. News*, **30**, 277 (2005)
- 25) T. Kitayama, T. Hirano, K. Hatada: *Tetrahedron*, **53**, 15263 (1998)
- 26) a) M. Kobayashi, T. Ishizone, S. Nakahama: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4677 (2000); b) M. Kobayashi, T. Ishizone, S. Nakahama: *Macromolecules*, **33**, 4411 (2000)
- 27) M. Ito, T. Ishizone: *Designed Monomes Polym.*, **7**, 11 (2004)
- 28) T. Kitayama, W. Shibuya, K. Katsukawa: *Polym. J.*, **34**, 405 (2002)
- 29) H. Deng, T. Shiono, K. Soga: *Macromolecules*, **28**, 3067 (1996)
- 30) A. D. Bolig, E. Y.-X. Chen: *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4897 (2004)
- 31) H. Nguyen, A. P. Jarvis, M. J. G. Lesley, W. M. Kelly, S. S. Reddy, N. J. Taylor, S. Collins: *Macromolecules*, **33**, 1508 (2000)
- 32) C. Cui, A. Shafir, C. L. Reeder, J. Arnold: *Organometallics*, **22**, 3357 (2003)
- 33) G. Qi, Y. Nitto, A. Saiki, T. Tomohiro, Y. Nakayama, H. Yasuda: *Tetrahedron*, **59**, 10409 (2003)
- 34) W. R. Mariott, E. Y.-X. Chen: *Macromolecules*, **38**, 6822 (2005)
- 35) A. D. Bolig, E. Y.-X. Chen: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7943 (2001)
- 36) E. Y.-X. Chen, M. Cooney: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7150 (2003)
- 37) M. Nodono, T. Tokimitsu, T. Makino: *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 877 (2003)
- 38) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajanbabu: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983)
- 39) K. G. Bannerjee, T. E. Hogen-Esch: *Macromolecules*, **26**, 926 (1993)
- 40) K. Ute, T. Tarao, S. Hongo, H. Ohnuma, K. Hatada, T. Kitayama: *Polym. J.*, **31**, 177 (1999)
- 41) K. Ute, T. Tarao, T. Kitayama: *Polym. J.*, **37**, 578 (2005)
- 42) K. Ute, H. Ohnuma, I. Shimizu, T. Kitayama: *Polym. J.*, **38**, 999 (2006)