ヘテロクムレン類およびアレン誘導体の重合反応

横 澤 勉*・遠 藤 剛*

Polymerization of Heterocumulenes and Allene Derivatives.

Tsutomu YOKOZAWA* and Takeshi ENDO*

Heterocumulenes such as carbon dioxide, carbon disulfide, isocyanates, and allene derivatives have a cumulated double bond. If two double bonds of a cumulated double bond can be regarded as a polymerizable group and functional group, respectively, heterocumulenes and allene derivatives will serve as monomers, leading to novel reactive and functional polymers by the polymerization of them. We have reviewed the homopolymerization and copolymerization of carbon dioxide, carbon disulfide, isocyanates, isothiocyanates, and ketenes as heterocumulenes. Furthermore, we have described our recent work on the polymerization of allene derivatives: radical, cationic, and zwitterionic polymerization of them.

1. はじめに

高分子材料を単なる構造材料にとどめず、電氣的機能、熱的機能、光学的機能などの機能が付与され、より高度な仕事をする機能性高分子は、その種類も多く、エレクトロニクスからバイオ関連に至る広い分野で活用されている。これらの機能性高分子を合成する上で、反応性モノマーが重要な役割を担っている。例えば、反応性モノマーに機能団を反応させることにより、種々の機能性モノマーが合成でき、または反応性モノマーを単独重合、共重合させ、反応性高分子とした後、これに機能団を反応させることによって、機能性高分子が合成できる。つまり、反応性モノマーは種々の機能を導入するための反応性中間体として、重要な位置を占めるものである。

従来の反応性モノマーは、クロロメチルスチレン¹やグリシジルメタクリレート²に代表されるように、汎用モノマーに反応性基を付与したものであるが、その反応

性、使い方にも見方によっては限界がある¹⁾。一方、二酸化炭素、二硫化炭素、イソシアナート等のヘテロクムレン類およびアレン誘導体等の累積二重結合を有する化合物は、2つの二重結合をそれぞれ反応性基、重合性基と考えれば、それ自身で反応性モノマーとみなすことも出来よう。元来、ヘテロクムレンやアレンなどの累積二重結合をもつ化合物はヘテロ環化合物合成の中間体として有機化学における大きな分野を築いてきた。一方、有機化学を基盤としてこれらの重合化学を眺めてみると、新規な高分子合成の可能性、新しい重合方法の開発が期待できる。本小文ではヘテロクムレン類、アレン誘導体をモノマーとして捉え、高分子合成に応用した例を取り上げ、今後の展望について述べる。

2. ヘテロクムレン類を用いる重合反応²⁾

2.1. 二酸化炭素 二酸化炭素(CO₂)はヘテロクムレン類の中で最も一般的であり、エポキシド、アジリジン、ビニルエーテル、ジアミンとの共重合、環状ホスホナイト-アクリロニトリルとの三元共重合等が報告され、既に総説³⁾にまとめられている。最近、相田、井上らはアルミニウムポルフィリン-4級アンモニウムまたはホスホニウム塩によるCO₂とエポキシドの共重合を検討し、重合はリビング的に進行し、分子量分布が単分散性のポ

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

リカーボナートが得られることを見出している(式1)⁴⁾。

馬場, 松田らはアルキルスズハライド-トリフェニルホスフィン系によるCO₂とオキセタンの共重合を報告している(式2)⁵⁾。得られるポリカーボナートの分子量は1,400とあまり高くない。

山崎, 東らはCO₂と芳香族ジアミンとの共重合が第3アミン中, 等モル以上の亜リン酸ジフェニルを用いると比較的低温, 低圧で進行することを見出しているが^{3a)}, 亜リン酸ジフェニルのかわりにエチレンクロロホスホナイト3を用いても同様なポリ尿素が得られることが報告された(式3)⁶⁾。

2.2. 二硫化炭素 二硫化炭素(CS₂)は二酸化炭素と異なり, 単独重合可能である⁷⁾。高圧下で重合したものは架橋ポリマーでその構造は4のような頭-尾型が提案された。しかし, 岡本らの熱力学的計算によると頭-頭型構造5が3.9 kcal/mol 安定であり, 詳細な構造は現在まだ明らかにされていない。ポリマーは半導体特性があり, さらにアニオン, 光, プラズマ, 放射線重合も検討されている。

CS₂とアジリジンとの共重合では, ポリジチオカルバメートが生成する⁸⁾。曾我, 池田らは, 水触媒による*N*-(β-シアノエチル)アジリジンとの共重合はモノマーの仕込み比によらず, 1:1の交互共重合体が見出されている(式4)⁹⁾。さらに水銀や亜鉛触媒によるチラン¹⁰⁾, オキシラン¹¹⁾との共重合も検討されているが, アジリジンとは異なり交互共重合体は得られていない。

CS₂と芳香族ジアミンとの重合は, 2.1.で述べたCO₂との重合と同様に3価のリン化合物によって進行し, ポリチオ尿素が得られる(式5)^{12,6)}。一方, MaitiらはCS₂とジアミンからポリチオカルバミン酸スルフェンアミド6を合成している¹³⁾。即ち, CS₂とジアミンに水酸化ナトリウムを作用させ, ジチオカルバミン酸塩とし, これに同じジアミンをヨウ素による酸化的カップリングを行ない6を得ている(式6)。さらにNairらはone-potでCS₂, ジアミン, ヨウ素を反応させると, ポリチウラムジスルフィド7が合成できることを報告している(式7)¹⁴⁾。このポリマーは高分子イニフィーター¹⁵⁾としても期待されている。

Rokicki¹⁶⁾, 曾我ら¹⁷⁾はCS₂を含めた3成分系の重縮合を検討している。即ち, クラウンエーテル存在下, -78°Cで重合するとポリエーテルは生成せずに選択的にポリジチオカーボナート8が生成する(式8)。さらにCS₂, マロノニトリル, キシリレンジクロリドの3成分系共重合ではポリスルフィド9が得られている(式9)¹⁸⁾。CS₂がポリマー中のチオカルボニル基以外の官能基として導入された例として興味深い。

CS₂は求電子剤とも考えることが出来, 求核性の高いモノマーと反応させると双性イオンが生成し, そのカップリングによって自発的に重合が進行することが期待される。三枝らは求核性モノマーとしてエチレンホスホナイト, 求電子性モノマーとしてCS₂, アクリル酸メチルの3元共重合を検討した¹⁹⁾。その結果, 同様なCO₂を用いる3元共重合では1:1:1の3元共重合体が得られるのとは異なり^{3b,c)}, CS₂を含まないセグメントを含む共重合体が得られる(式10)。筆者らは求核性の高い環状

ケテンアセタール10とCS₂との共重合を検討した結果, 10:CS₂=2:1の共重合体が得られることを見出している²⁰⁾。このポリマー構造, および重合過程はモデル反応の検討により, まず10:CS₂=1:1交互共重合体が生成

した後, 主鎖のジチオマロン酸エステルの互変異性体であるエンチオールに10が付加し, このチオオルトエステルがさらに異性化して生成したことを明らかにした(式11)。

2.3. イソシアナート イソシアナートはアニオン触媒を低温で作用させると1-ナイオンが生成し, 室温以上では環状3量化が進行する²¹⁾。重合触媒としては青酸ナトリウムやアルキルリチウムが一般的であるが, 遷移金属触媒²²⁾, フェノキシド²³⁾, 酢酸ナトリウム²³⁾, さらに電解反応²⁴⁾等も報告されている。最近, 四塩化チタンを用いると, 温度の相違でC=O結合, C=N結合が選択的に重合する例が報告された(式12)²⁵⁾。また Green

らは, α位を重水素化した光学活性ヘキシルイソシアナート11のアニオン重合を検討した結果, 驚くべきことに, 比旋光度-367°Cの光学活性ポリマーが得られることを見出した(式13)²⁶⁾。この旋光性はヘリックス構造に基づくものであるが, その生成機構は明らかにされていない。

3. アレン誘導体の重合反応

2. ではヘテロクムレン類の重合について述べてきたが、ケテン以外いずれも求電子的な重合反応である。これは累積二重結合に2つのヘテロ原子が導入されれば、電気陰性度から考えても中心炭素原子は電子不足状態となり、求電子剤として働くのは当然である。ヘテロ原子1つのケテンに至って、求核的な重合が可能となる。従って、累積二重結合を有する化合物の中で最も多彩な重合反応が可能なのは炭素原子だけで累積二重結合を構成するアレン誘導体であると考えられる。つまり、電子吸引基を導入すると、求電子的な重合が、電子供与基を導入すると、求核的な重合反応が期待できる。さらにラジカル反応では、ヘテロクムレン類とは異なり、アレン誘導体は累積二重結合に付加したラジカルが炭素ラジカルであるので、その炭素上にラジカル安定基を導入すれば、ラジカル重合も期待できる。しかしながらアレン誘導体

EWG: Electron Withdrawing Group,

EDG: Electron Donating Group

RSG: Radical Stabilizing Group

に関する今までの研究は、アレンハイドロカーボンの遷移金属触媒による配位アニオン重合⁴⁷⁾が中心であり、種々の官能基を有するアレン誘導体の種々の重合反応については、ほとんど研究されていない⁴⁸⁾。筆者らは先に述べた観点から種々の官能基を有するアレン誘導体を合成し、それらのラジカル、カチオン、および双性イオンを経る重合反応を検討している。

3.1. ラジカル重合 一置換アレン誘導体は同じ官能基を有するビニルモノマーにC=C二重結合が直結した

モノマーとみなすことができる。一般にビニルモノマー間の反応性比等の基準モノマーとなっているスチレンのアレン類似体、即ちフェニルアレンについてまずラジカル重合を検討した結果、重合はアレンの2, 3位のC=C結合のみが重合し、分子量約2,000のポリマーが得られた(式26)。また、ビニルモノマーとの共重合では、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル等とよく共重合した。この重合過程は、モデル反応においてチルラジカルがアレンの中心炭素に付加した事実から、生長末端がアレンの中心炭素を攻撃し、安定なアリルラジカルを経て重合が進行するものと考えられる⁴⁹⁾。また、 α -メチルフェニルアレンも同じ重合挙動を示す(式26)⁵⁰⁾。

ビニルエーテルは一般にラジカル重合しないが、そのアレン類似体であるアルコキシアレンはラジカル重合することを見出した⁵¹⁾。ポリマー構造はフェニルアレンの重合とは異なり、1, 2位または2, 3位C=C二重結合がそれぞれ重合した2つのユニットを有しており、これは生長末端のアリルラジカルの2つの極限構造が生長種となりそれぞれ重合したものと説明できる(式27)。フェノキシアレンは、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等とは共重合するが、酢酸ビニルとは共重合しない⁵²⁾。さらにパラ置換フェノキシアレン類を種々合成し、重合に及ぼす置換基効果を検討したが、重合速度、ポリマー組成等に置換基の影響は認められない⁵³⁾。

アルコシアレンのアルキル基にさらに反応性基を導入したアレニルグリシジルエーテル 23 を合成し、その重合挙動が検討された⁵⁴⁾。その結果、単独重合体はポリマー精製中に架橋するが、アクリロニトリルとの共重合体は精製後も可溶性のポリマーである。このポリマーは種々の重合性基を有しているので、ラジカル、カチオンおよびアミンのようなアニオン触媒によって架橋させることが可能である(式 28)⁵⁵⁾。

3.2. カチオン重合 フェニルアレンのカチオン重合は重合速度が遅く、ベンゼン環への核置換が進行するためかそのポリマー構造は複雑である。一方、奥山らはフェニルアレン類の塩酸付加反応を検討しており、 α -メチルおよび γ -メチルフェニルアレンの付加速度は、フェニルアレンの塩酸付加速度に比して、それぞれ4,000倍、200倍であることを報告している⁵⁶⁾。筆者らも α -および γ -メチルフェニルアレンについてカチオン重合を検討した結果、 α -メチルフェニルアレンは2, 3位二重結合が、 γ -メチルフェニルアレンは1, 2位または2, 3位二重結合が重合することを明らかにした⁵⁷⁾。奥山らの塩酸付加反応をモデル反応と考えれば、この重合もラジカル重合と同様にアレン中心炭素に生長末端が反応し、安定なアリルカチオンを経て重合が進行すると考えられる(式 29)。

3.3. 双性イオンを経る重合 求核性オレフィンと求電子性オレフィンとは、両者を混合するだけで重合し、交互共重合体やそれぞれの単独重合体が生成する⁵⁸⁾。アレン誘導体は先に述べたようにヘテロクムレンとは異なり、その置換基を変化させることによって求核性および求電子性アレンとすることができる。そこで求核性アレンとしてメトキシアレン 24, 求電子性アレンとしてシアノアレン 25 両者の触媒を加えない共重合について検討した結果、24, 25 の仕込み組成比によらず、1:1 の交互共重合体が選択的に得られることを見出した⁵⁹⁾。即ち、どちらかのアレンが過剰にある場合、一方のアレンがすべて消費された時点で、過剰にあるアレンの消費は停止する。このような重合反応は24, 25 のビニルモノマー類似体であるビニルエーテル、アクリロニトリル間では進行しないので、アレンの構造に由来する新規重合反応と考えられる。メタノール中で24と25を反応させると、24と25から生成するアリル双性イオン26のメタノール付加体と考えられる27が単離できた。従って、本重合反応は24と25からアリル双性イオン26が発生し、26が順次カップリングすることによって交互共重合体が生成したものと説明できる(式 30)。ポリマー構造は26の極限構造の4つのジエンユニットからなる。分子量は約5万であり、双性イオンを経る重合反応の中では例外的に高い。さらには24は

-クロルフェニルイソシアナートとも双性イオンを経て重合が進行し、交互

共重合体であるポリアミド 28 が得られることも見出した(式 31)⁶⁰⁾。さらに 25 は 24 より求核性の低いフェニルアレニ誘導体とも双性イオンを経て重合が進行し、1:1 共重合体が見出される(式 32)⁶¹⁾。

筆者らはメトキシアレニ 24 とイソシアナート類との重合反応の検討中、バルク条件下では共重合体が見出されるが、DMF 中ではイソシアナートの 3 量化反応が進行することを偶然見出した⁶²⁾。24 とイソシアナートの共重合末端、即ちマクロ双性イオンでもイソシアナートの 3 量化反応の触媒として働くことから、この 3 量化反応は 24 とイソシアナートから双性イオンが生成し、この双性イオンのアニオン部位からイソシアナートの 3 量化反応が進行したと考えられる(式 33)。さらに 2.3. で述

べたフェニルイソシアナートと 12 の共重合をアルコキシアレニを触媒として検討した結果、13 が得られた。従来のアミン、アミン-エポキシ系触媒と比較検討してもアルコキシアレニは同等以上の活性を有しているこ

とが明らかになった⁶³⁾。今後の触媒としての応用が期待される。

アルコキシアレニの双性イオンを経る重合反応を架橋反応に応用することも検討された。即ち、4-アレニルオキシメチルスチレン 29 を合成し、スチレンと共重合することによってアレニルオキシ基を有するポリスチレン 30 を合成した。次に 30 にシアノアレニ 25 または *p*-クロルフェニルイソシアナートを作用させると容易に架橋することが見出された⁶⁴⁾。これは今まで述べてきたようにポリマー中のアルコキシアレニと 25 またはイソシアナートが反応して双性イオンを生成し、ポリマー間の双性イオンがカップリング反応して架橋するものと考えられる(式 34)。このような双性イオンを経る重合反応を利用した架橋反応はこれまでに報告がなく、その特徴を活かした今後の応用が期待される。

4. おわりに

累積二重結合を有する化合物の重合について 1970 年以後の文献を中心に概説してきた。得られるポリマーはいずれもポリマー主鎖に直結した官能基、または主鎖中に官能基があり、ビニルモノマーの重合では合成できない構造を有している。従って、これらの官能基をうまく利用することによって、ビニルモノマーから得られる高

分子にはない機能をヘテロクムレン類およびアレン誘導体ポリマーから導き出せる期待がある。また、ヘテロクムレン類、アレン誘導体の重合反応には、その構成元素の特徴を活かした新しい重合方法、共重合方法の開発がまだ可能であると思われる。今後、有機合成化学を駆使し、これら累積二重結合を有する化合物の新規重合反応の開拓を期待したい。

(平成元年8月2日受理)

文 献

- 1) 遠藤 剛, “反応性モノマーの新展開”, CMC (1988)
- 2) 三枝武夫, 「高分子の合成 (II)」, 化学増刊, 33, 185 (1968)
- 3a) N. Yamazaki, F. Higashi, S. Inoue, “Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide,” pp.153-184 (1982), Kodansha, Tokyo
- b) 平野 隆, 井上祥平, 有合化, 34, 333 (1976)
- c) 鯉沼秀臣, 井上祥平, 化学, 31, 570 (1976)
- d) N. Yamazaki, S. Nakahama, F. Higashi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 18, 249 (1979)
- 4) T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules*, 19, 8 (1986)
- 5) A. Baba, H. Meishou, H. Matsuda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 5, 665 (1984)
- 6) C.I. Chiriac, *Polym. Bull.*, 16, 143 (1986)
- 7) Y. Okamoto, Z. Iqbal, R.H. Baughman, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A16, 1217 (1981)
- 8) A.P. Sineokov, F.N. Gladysheva, V.S. Etlis, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1968, 370;5, 611 (1970)
- 9) K. Soga, I. Hattori, M. Sato, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 215 (1979)
- 10a) K. Soga, M. Sato, H. Imamura, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 13, 167 (1975)
- b) K. Soga, H. Imamura, M. Sato, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 677 (1976)
- 11) N. Adachi, Y. Kida, K. Shikata, *ibid.*, 15, 937 (1977)
- 12a) N. Yamazaki, T. Iguchi, F. Higashi, *ibid.*, 13, 785 (1975)
- b) N. Yamazaki, F. Higashi, T. Iguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 12, 517 (1974)
- 13) A.K. Khamrai, B. Adhikari, M.M. Maiti, S. Maiti, *Angew. Makromol. Chem.*, 143, 39 (1986)
- 14) C.P.R. Nair, G. Clouet, J. Brossas, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A25, 1089 (1988)
- 15) T. Otsu, L.M. Yoshida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 3, 127 (1982)
- 16) G. Rokicki, W. Kuran, J. Kielkiewicz, *Makromol. Chem.*, 180, 2779 (1979)
- 17) K. Soga, Y. Toshida, I. Hattori, K. Nagata, S. Ikeda, *ibid.*, 181, 979 (1980)
- 18) D.H. Suh, J.C. Won, D.K. Kim, J.C. Jung, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 26, 83 (1988)
- 19) T. Saegusa, J. Furukawa, Y. Kimura, S. Kobayashi, *Polym. Bull.*, 1, 243 (1979)
- 20) T. Endo, H. Fukuda, M. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4035 (1984)
- 21) A.A.R. Sayigh, *Adv. Urethane Sci. Tech.*, 3, 141 (1974)
- 22) T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida, A. Misono, *J. Polym. Sci., Part B*, 8, 173 (1970)
- 23) M.F. Sorokin, L.G. Shode, L.A. Onosolva, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 20, 544 (1977)
- 24) U. Akbulut, *Makromol. Chem.*, 180, 1073 (1979)
- 25) V.G. Matyushova, T.E. Lipatova, Yu.S. Lipatov, *Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR, Ser. B: Geol., Khim. Biol. Nauki*, 1987, 49
- 26) M.M. Green, C. Andreola, B. Muñoz, M.P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4063 (1988)
- 27a) V.A. Sergeev, V.K. Shitikov, N.V. Chizhova, I.M. Agadzhanian, V.V. Korshak, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 19, 1343 (1977)
- b) V.A. Sergeev, V.K. Shitikov, N.V. Chizhova, V.V. Korshak, *ibid., Ser. B*, 21, 820 (1979)
- c) *idem.*, *ibid.*, Ser. A, 24, 2352 (1982)
- d) V.A. Sergeev, V.K. Shitikov, N.V. Chizhova, N.N. Kudryavtseva, I.I. Tverdokhlebova, O.I. Sutkevich, *ibid., Ser. B*, 29, 230 (1987)
- e) V.A. Sergeev, V.K. Shitikov, N.V. Chizhova, S.A. Pavlova, G.I. Timofeeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 297, 1141 (1987)
- f) V.A. Sergeev, V.K. Shitikov, S.A. Pavlova, G.I. Timofeeva, N.V. Chizhova, N.N. Kudryavtseva, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 30, 1518 (1988)
- 28) S. Dabi, A. Zilkha, *Eur. Polym. J.*, 17, 35 (1981)
- 29) P.I. Kordomenos, J.E. Kresta, K.C. Frisch, *Macromolecules*, 20, 2077 (1987)
- 30a) P. Kubisa, I. Negulescu, K. Hatada, D. Lipp, J. Starr, B. Yamada, O. Vogl, *Pure Appl. Chem.*, 48, 275 (1976)
- b) D.W. Lipp, O. Vogl, *ACS Symp. Ser.*, 59, 111 (1977)
- 31) G. Odian, L.S. Hiraoka, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 6, 109 (1972)
- 32a) K. Hashimoto, H. Sumitomo, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 9, 1747 (1971)
- b) *idem.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 1569 (1974)
- 33) Y. Kitahama, H. Ohama, H. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 7, 935 (1969)
- 34) 中川照夫, 住友 宏, 工化誌, 74, 1965 (1971)

- 35) H. Fukuda, T. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2327 (1988)
- 36) 福田博行, 遠藤 剛, 日本化学会第 56 春季年会講演予稿集 II p.1557 (1987)
- 37) 山下雄也, 有合化, **23**, 23 (1965)
- 38a) G. Czeremuszkin, J. Tyczkowski, M. Kryszewski, *Mater. Sci.*, **10**, 51 (1984)
- b) G. Czeremuszkin, A.M. Wrobel, M. Kryszewski, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 715 (1986)
- 39a) Zh.D. Chernova, G.P. Belonovskaya, B.A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **178**, 376 (1968)
- b) G.P. Belonovskaya, Zh.D. Chernova, B.A. Dolgoplosk, *Eur. Polym. J.*, **8**, 35 (1972)
- 40) G.A. Mortimer, *J. Polym. Sci., Part B*, **8**, 323 (1970)
- 41) M. Hirota, H. Fukuda, T. Endo, *Polym. Prep. Jpn.*, **34**, 229 (1985)
- 42) H. Fukuda, M. Hirota, T. Endo, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1587 (1986)
- 43) K. Hashimoto, H. Sumitomo, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **9**, 1189 (1971)
- 44) 山下雄也, 内川昭彦, 工化誌, **71**, 758 (1968)
- 45) H. Eck, H. Prigge, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **755**, 177 (1972)
- 46) R.M. Moriarty, S.C. Gupta, H. Hu, D.R. Berenschos, K.B. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 686 (1981)
- 47a) 笠井暢民, 化学, **28**, 316 (1974)
- b) B.A. Krentsel, V.I. Kleiner, E.A. Mushina, L.L. Stotskaya, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 289 (1983)
- 48) J. Leland, J. Boucher, K. Anderson, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2785 (1977)
- 49) T. Yokozawa, N. Ito, T. Endo, *Chem. Lett.*, **1988**, 1955
- 50) N. Ito, T. Yokozawa, T. Endo, *Polym. Prep. Jpn.*, **37**, 346 (1988)
- 51) T. Yokozawa, M. Tanaka, T. Endo, *Chem. Lett.*, **1987**, 1831
- 52) H. Kayano, T. Yokozawa, T. Endo, *Polym. Prep. Jpn.*, **36**, 147 (1987)
- 53) *idem.*, *ibid.*, **37**, 345 (1988)
- 54) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 3119 (1988)
- 55) T. Yokozawa, J. Mizuya, T. Endo, *IUPAC 32nd Int. Symp. on Macromolecules*, Kyoto 1988, Abstract, p.148
- 56) T. Okuyama, K. Izawa, T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6749 (1973)
- 57) T. Takahashi, T. Yokozawa, T. Endo, *Polym. Prep. Jpn.*, **38**, 193 (1989)
- 58a) J.K. Stille, N. Oguni, D.C. Chung, R.F. Tarvin, S. Aoki, M. Kamachi, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9**, 745 (1975)
- b) H.K. Hall, Jr., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 440 (1983)
- 59) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 743 (1989)
- 60) *idem.*, *Chem. Lett.*, **1989**, 479
- 61) 水家次朗, 横澤 勉, 遠藤 剛, 日本化学会第 58 春季年会講演予稿集 II, p.1058 (1989)
- 62) 水家次朗, 横澤 勉, 遠藤 剛, 日本化学会第 56 春季年会講演予稿集 II, p.1436 (1988)
- 63) A. Mukawa, J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *Polym. Prep. Jpn.*, **38**, 268 (1989)
- 64) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *IUPAC Int. Symp. : Molecular Design of Functional Polymers*, Seoul 1989; Abstract, p.443