

A P P E N D I X

Hawker らの研究グループによって、ニトロキシド媒介重合(NMP)において、さまざまなモノマーに適用可能な、ユニバーサルなアルコキシアミン開始種が開発された。スチレンやアクリレートとともに、それまで

適用が難しかったアクリルアミドやアクリロニトリルなどへの適用が可能となり、NMPのモノマー汎用性が大きく広がった。

27 リン酸エステルをもつニトロキシドを用いたニトロキシド媒介重合

D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, "Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic β -Phosphonylated Nitroxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5929 (2000).

Gnanou らの研究グループによって、リン酸エステルをもつ新規のニトロキシド(DEPN)が開発され、ニトロキシド媒介重合(NMP)に利用された。それまで NMP に適用可能なモノマーはスチレン類に限られて

いたが、DEPN の利用によって、アクリレートなどへの適用が可能となった。現在、DEPN は NMP で最も幅広く利用され、工業的に実用に供されている。

28 末端官能性ポリマーを用いた環状ポリマーの高収率合成法の開発

H. Oike, H. Imaizumi, T. Mouri, Y. Yoshioka, A. Uchibori, Y. Tezuka, "Designing Unusual Polymer Topologies by Electrostatic Self-Assembly and Covalent Fixation," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9592 (2000).

従来は末端官能性ポリマーを用いて環状ポリマーを合成する際には、収率がきわめて低く、大環状ポリマーの副生も避けられなかった。この合成法では、ポリマー鎖両末端に存在する環状アミンと二官能性カルボン酸とのあいだで形成されるアンモニウム塩が安定な

ことから、引き続き加熱反応により環状ポリマーを高収率で合成することができる。末端基の数とカルボン酸化合物の官能基数を変えることにより、 θ 型や手錠型、8の字型などの多彩なトポロジーをもつ高分子の合成が可能となった。

29 有機分子触媒を用いたリビング重合系の発見

F. Norder, E. F. Connor, M. Moller, T. Glauser, J. L. Hedrick, "New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2712 (2001).

2000年に有機分子触媒の概念が提唱された直後に、はじめて有機分子触媒を用いたリビング開環重合が報告された。Hedrickらは4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を有機分子触媒として用いることでラクチドをリビング重合できることを見いだした。さらに、

DMAPがモノマーと相互作用することで重合が進行する、モノマー活性化機構であることを解明した。これらの検討は、有機分子触媒を用いたリビング開環重合の先駆的なものであり、これを期に有機分子触媒を用いた精密開環重合の分野の研究が大きく広がった。

30 クリック反応に関して

H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2004 (2001).

副反応なく高収率かつ高選択的な化学結合を形成する反応を"Click reaction"と総称した総括的論文。"Click reaction"は実験操作自体が簡便であり、広範囲の条件下でも高効率で反応し、さまざまなタイプの分子でも官能基選択的な結合が可能な反応が該当する。論文ではエポキシ、アジリジン環の開環付加反応やアジド-

アルキン環化反応などを取り上げさまざまな有機化合物の合成例を示している。これらの反応はポリマーの鎖末端間においても利用することが可能であり、ブロックポリマーを代表とするさまざまな特殊構造高分子の合成がClick反応の利用により大きく広がった功績がある。

31 Lewis 酸触媒によるアクリルアミドの立体特異性ラジカル重合

Y. Isobe, D. Fujioka, S. Habaue, Y. Okamoto, "Efficient Lewis Acid-Catalyzed Stereocontrolled Radical Polymerization of Acrylamides," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7180 (2001).