

目 次

まえがき..... i

I 分子量の制御

1 リビングラジカル重合 大津隆行, 松本章一, 吉岡正裕... 3

- 1 リビング重合とその特徴 3
 - 2 フリーラジカルの寿命とそのリビング化 4
 - 3 均一系リビングラジカル重合 5
 - 3.1 Iniferter 法 5
 - 3.2 均一系リビングラジカル重合のモデル 6
 - 3.3 Iniferter とその機能的分類と応用 7
 - 3.4 Iniferter の構造とリビングラジカル重合の特徴 8
 - 熱 iniferter によるリビングラジカル重合 8 / 光 iniferter によるリビングラジカル重合 9
 - 3.5 種々の官能性ジチオカルバメート系光 iniferter による各種高分子の合成と設計 12
 - ブロックコポリマーの合成と設計 12 / 固相ブロックコポリマー合成 13 / スター, 櫛型および架橋ポリマーの合成と設計 14 / グラフトポリマーの合成と設計 15
- 文 献 16

2 リビングカチオン重合 東村敏延...19

- 1 はじめに 19
 - 1.1 リビングカチオン重合の必要性と困難さ 19
 - 1.2 リビングカチオン重合の可能性 20
 - 2 リビングカチオン重合の原理と開始剤 21
 - 2.1 ビニルエーテル 22
 - 対イオンによる生長炭素カチオンの安定化(A法) 22 / 添加塩基による生長炭素カチオンの安定化(B法) 23
 - 2.2 イソブテン 24
 - 2.3 スチレンとその誘導体 24
 - p-アルコキシスチレン 25 / スチレン 26
 - 2.4 その他のモノマー 27
 - 3 リビングカチオン重合によるポリマーの精密合成 28
 - 3.1 極性基をもち分子量分布の狭いポリマーの合成 28
 - 3.2 官能性末端基の導入 28
 - ビニルエーテル 29 / p-アルコキシスチレン 30 / イソブテン 31 / マクロモノマーの合成 31
 - 3.3 ブロックポリマーの合成 32
 - VE からの両親媒性ブロックポリマー 32 / その他のモノマーからの両親媒性ブロックポリマー 32
 - 3.4 星型(多分岐)ポリマーの合成 33
 - 三官能性開始剤による3本鎖ポリマーの合成 33 / 多分岐星型ポリマーの合成 34
- 文 献 35

- 3 **リビングアニオン重合** 中浜精一, 平尾 明...37
- 1 リビングポリマーの定義と実験的証拠 39
 - 2 リビングアニオン重合についての従来の研究 40
 - 3 官能基を保護したモノマー類のリビングアニオン重合 43
 - 4 電子吸引性基を有するスチレン誘導体のリビングアニオン重合 45
 - 5 活性なシリル基を含むモノマー類のリビングアニオン重合 46
 - 6 ブロック共重合体の合成 48
 - 7 テレケリックポリマーの合成 50
- 文献 52
- 4 **リビング開環重合** 渡辺喜彦, 井上祥平...55
- 1 リビング開環重合の例 57
 - 2 リビング開環メタセシス重合 58
 - 3 含ヘテロ原子環状化合物のリビング重合 61
 - 3.1 エポキシド, ラクトン, ラクチドのリビング重合 61
 - 3.2 金属ポルフィリン錯体を開始剤とするリビング開環重合 63
 - 4 リビング開環重合の新展開 65
 - 4.1 イモータル重合 65
 - 4.2 ルイス酸による高速リビング重合 66
 - 4.3 GTP 開始剤のリビング開環重合への応用 66
 - 4.4 希土類元素有機金属錯体の重合開始剤としての利用 67
- 文献 67
- 5 **マクロモノマーを用いるグラフト共重合体の精密設計** 川上雄資...71
- 1 グラフト共重合体 72
 - 1.1 ポリマーからの開始によるグラフト共重合体 72
 - 1.2 ポリマー鎖中の官能基への反応によるグラフト共重合体 73
 - 1.3 マクロモノマー法によるグラフト共重合体 73
 - マクロモノマーの合成 74 / マクロモノマーの反応性 78 / マクロモノマーを用いるグラフト共重合体 79
- 文献 81

II 連鎖の制御

- 6 **重縮合における配列規制——定序性縮合系ポリマーの合成——**
..... 今井淑夫, 上田 充...85
- 1 定序性ポリマーの古典的合成法 85
 - 2 共重合体の規則性の定量的評価法 87
 - 3 規則性共重合体の合成 88
 - 4 定序性ポリマーの合成指針 90
 - 5 頭-頭-尾-尾型の定序性ポリマーの合成 91
 - 6 頭-尾型の定序性ポリマーの合成 93
- 文献 95
- 7 **鑄型重合と固相合成** 村上 章...97
- 1 鑄型重合 97
 - 1.1 鑄型重合の原理 97
 - 1.2 鑄型重合系の分子設計および実施例 98
酸-塩基結合に基づく重合 98 / 水素結合に基づく重合 99 / 電荷移動相互作用に基づく重合 100
 - 2 固相合成 101
 - 2.1 はじめに 101

- 2.2 蛋白質の固相合成 101
 固相担持体 102 / モノマーユニット
 102 / 逐次合成反応 104 / 脱保護反応
 および精製 104 / その他の固相合成 104
- 2.3 核酸の固相合成 104
- 固相担持体 104 / モノマーユニットの
 分子設計 105 / 逐次合成反応 106 /
 脱保護条件と精製条件 106 / その他の
 固相合成 106
- 文献 106

III 立体特異性の制御

- 8 オレフィン重合における選択性の制御……………曾我和雄, 塩野 毅… 111
- 1 立体選択性の制御 111
- 2 位置選択性の制御 114
- 3 共重合体組成の制御 115
- 文献 118
- 9 メタクリル酸エステル立体特異性リビング重合とポリマーの
 構造制御への応用……………畑田耕一… 119
- 1 イソタクチックリビング重合 119
- 2 シンジオタクチックリビング重合 122
- 3 立体規則性ブロックおよびランダム共
 重合体の合成 123
- 4 立体規則性マクロモノマーの合成と重
 合 125
- 5 it-PMMA と種々の st-ポリメタクリ
 ル酸エステルとのステレオコンプレッ
 クス 125
- 文献 126
- 10 らせん構造を有する光学活性ポリマーの合成とコンホメーション変化
 ………………中野 環, 岡本佳男… 129
- 1 ポリメタクリル酸エステル 129
- 1.1 メタクリル酸トリフェニルメチルの不斉
 重合 130
- 1.2 メタクリル酸ジフェニル-2-ピリジルメチ
 ルおよびメタクリル酸フェニル-2-ピリジ
 ル-*o*-および-*m*-トリルメチルの不斉重合
 とポリマーのヘリックス-ヘリックス転移
 131
- 1.3 メタクリル酸シクロアルキルジフェニル
 メチルの不斉重合とポリマーのコンホメ
 ーション変化 132
- 1.4 メタクリル酸の不斉重合とポリマーの可
 逆なコンホメーション変化 133
- 2 その他のらせん状ポリマー 134
- 文献 135

IV 構造構築の制御

- 11 分子集合体を利用した二次元重合反応の制御……………加藤慎治, 国武豊喜… 139
- 1 二分子膜における重合反応の制御 139
- 1.1 分子組織構造の保持 139
- 1.2 分子量制御 140
- 1.3 立体規則性制御など 142
- 2 固定化分子膜による高分子の巨視的構
 造設計 143
- 2.1 LB 膜による二次元架橋ポリマーの作製
 143
- 2.2 二分子膜キャストフィルムを反応場とす
 る二次元架橋ポリマーの作製 145
- 文献 147

12 積層構造	清水剛夫... 149
1 蒸着重合法 150	4 電位走査下電解析出(重合)法 154
2 CVD 法, プラズマ重合法 150	文 献 156
3 LB 法 152	
13 新しい構造と機能をもつ架橋性高分子の設計と合成	高田十志和, 遠藤 剛... 157
1 架橋性高分子 157	2.2 架橋時に膨張性を示す自己架橋型高分子 162
2 新しい構造と機能をもつ架橋性高分子の合成と架橋反応 157	3 その他の架橋反応 164
2.1 架橋時に膨張性を示す高分子の設計, 合成および架橋反応 157	文 献 164
CONTROLLED POLYMERIZATION : ABSTRACTS	167
索引	173
著者紹介 108, 128	