

学術論文

3,4-エチレンジオキシチオフェンとジブロモフルオレンのパラジウム

触媒直接的アリール化重縮合による共役系高分子合成：

マイクロ波合成装置の重縮合に対する影響

Synthesis of a π -Conjugated Polymer via Palladium-Catalyzed Direct Arylation

Polycondensation of 3,4-Ethylenedioxythiophene with Dibromofluorene:

Effect of Different Microwave Heating Systems on the Polycondensation

上垣 薫¹、林 正太郎^{1*}、清水 弘樹²、山本 進一¹、小泉 俊雄^{1*}

1. 防衛大学校 応用化学科、2. 産業技術総合研究所 生命工学領域生物プロセス研究部門

1. 〒239-8686 横須賀市走水1丁目10番20号、 2. 〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1

1. Department of Applied Chemistry, National Defense Academy, 1-10-20, Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa 239-8686, Japan

2. Life Science and Biotechnology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2-17-2-1, Tsukisamu-Higashi, Toyohiraku, Sapporo, Hokkaido 062-8517 Japan

corresponding author*, e-mail address : shayashi@nda.ac.jp, tkoizumi@nda.ac.jp

キーワード: マイクロ波加熱合成、パラジウム、直接的(C-H)アリール化反応、重縮合、共役系高分子

Keywords: microwave heating synthesis, palladium, direct C-H arylation reaction, polycondensation, conjugated polymers

Abstract

Palladium-catalyzed direct C-H arylation polycondensation of 3,4-ethylenedioxythiophene with 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene was carried out under oil bath heating and microwave heating conditions. The polycondensation [Conditions: Pd(OAc)₂, PivOH, K₂CO₃, DMAc (0.3 M), 1 h] at various temperatures (80-120°C) gave an alternating copolymer, poly(3,4-ethylene-dioxythiophene-*alt*-9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl). Although the microwave heating was effective for the polymer synthesis, we found that the polymerization efficiency depended on the apparatus used. Namely, the molecular weights (the values of M_w and M_n) of resulting polymer from 3,4-ethylenedioxythiophene and 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene were different when the polycondensation was performed at 80-120 °C by CEM (Discover) or Anton Paar (Monowave).

1. 緒言

パラジウム (Pd) 触媒クロスカップリング反応、例えば鈴木・宮浦クロスカップリング反応 ($\text{Ar}^1\text{-BR}_3 + \text{Ar}^2\text{-Br} \rightarrow \text{Ar}^1\text{-Ar}^2$) や Stille クロスカップリング反応 ($\text{Ar}^1\text{-SnR}_3 + \text{Ar}^2\text{-Br} \rightarrow \text{Ar}^1\text{-Ar}^2$) は医薬や有機エレクトロニクスなどの様々な分野における材料合成法の一つとして注目されている[1-3]。このクロスカップリング法の利用は低分子合成に限らず、高分子の合成、すなわち重縮合や高分子反応にも活発に利用されており[4,5]、我々も様々なクロスカップリング反応とその重縮合による高分子合成法を開発してきた[6-8]。一方、有機ホウ素や有機すずを使用しないクロスカップリング反応として直接的 C-H アリール化反応 ($\text{Ar}^1\text{-H} + \text{Ar}^2\text{-Br} \rightarrow \text{Ar}^1\text{-Ar}^2$) が近年注目されている[9-12]。この反応は C-H を直接活性化するため、反応基質のコストや原子利用効率の面で利点を有している。この反応を高分子合成へ発展させた直接的アリール化重縮合は、 π 共役系高分子を合成する上で従来の金属触媒重縮合[4,5,13,14]や電解重合法[15-19]などと比べ、反応コストが低く生成物の純度が高いという利点から活発に研究されている[20-29]。 π 共役系高分子は光吸収、発光性、半導性の観点から、フレキシブル機能薄膜としての応用が期待されているため、その合成法の開拓は注目されている[30-33]。この高分子の性質は有効共役長と分子の絡み合いに依存するため、分子量に左右される[34]。したがって、直接的アリール化反応の効率を高めることによって高分子量の π 共役系高分子が合成できることは重要である。

マイクロ波合成は高分子合成分野でもしばしば報告されており、パラジウム触媒クロスカップリング重縮合においては、良好な結果、すなわち高分子量の π 共役系高分子が得られることが報告されている[35,36]。一般的に、分子量値を増大させるためにはモノマーを適した触媒環境 (反応系) で反応させることが重要であるため、その条件検討を中心とした研究が多くを占めるが、最近マイクロ波加熱を利用したパラジウム触媒直接的アリール化重縮合が有効な方法のひとつとして認知されてきた[37]。しかし、有機合成分野でも特に高分子合成 (重合) においては結果 (分子量) が重視されるため、再現性や汎用性に問題があるとされるマ

イクロ波加熱による重縮合は十分に研究されているとは言えない。そもそも、マイクロ波加熱といっても様々な装置が市販され、その特徴 (利点) は大きく異なる。しかし、異なるマイクロ波装置によって同じ重合系 (重縮合) の結果を比較した研究はない。したがって、同じ合成条件で同じ反応を異なる装置で検証することはマイクロ波加熱高分子合成において重要な知見になると考えられる。

直接的アリール化反応に適したモノマーとしてフルオロアレーン[38-43]やチオフェンに代表されるヘテロール[44-50]などがある。特に、EDOT (3,4-エチレンジオキシチオフェン) は π 共役系高分子合成分野でも最も注目度の高い芳香族モノマーの一つであり、直接的アリール化に適した C-H を有している。したがって、これまでに様々な報告[37, 51-55]がされており、我々も EDOT とジプロモアレーンのオイルバス加熱における直接的アリール化重縮合を検証してきた[56-60]。また、EDOT とジプロモカルバズールにおけるオイルバス加熱とマイクロ波加熱による結果の比較も行なっており[61]、モノマーによってはマイクロ波加熱合成が常に有効な結果が得られるわけではないことを示した。一方、パラジウム触媒クロスカップリング重縮合においては CEM 社製の装置 (Figure 1, top) が用いられた報告のみで[37,59]、他の装置を用いて検証した例は我々の知る限りない。そこで、この CEM 社製の装置と、有機合成分野で幅広く利用されている Anton Paar 社製の装置 (Figure 1, bottom) との比較を行うことは十分に興味深いと考えた。本研究では、3,4-エチレンジオキシチオフェン (EDOT) とジプロモフルオレンの直接的 C-H アリール化重縮合を CEM と Anton Paar のそれぞれのマイクロ波合成装置を用いて行い、得られた高分子の分子量情報から各装置を利用した際のクロスカップリング重縮合に対する差異を検討した。

2. 方法

2-1. 試薬

ピバル酸 (TCI)、炭酸カリウム (Kanto)、酢酸パラジウム (Wako)、2,7-ジプロモ-9,9-ジオクチルフル

オレン (TCI)、EDOT (TCI)、脱水 *N,N*-ジメチルアセトアミド (Wako) は購入後そのまま使用した。

2-2. 装置

核磁気共鳴スペクトル (NMR) は JEOL AL-300 (^1H : 300 MHz, ^{13}C : 75.45 MHz) を用いて測定した。分子量測定は Tosoh HLC-8220 GPC system を用いてテトラヒドロフラン (THF) を流出液、ポリスチレンを標準試料として行った。マイクロウェーブ加熱合成は、Discover (CEM 社) と Monowave (Anton Paar 社) を用いて行った (Figure 1)。反応容器は専用の 10 mL ガラス製容器を用い、密閉系で反応を進め、温度は付属の IR センサーにて随時測定した。



Fig. 1: Microwave synthesis (heating) systems. (top) CEM. (bottom) Anton Paar.

2-3. 反応条件

幅 2 cm のキャップ付きガラス反応管にピバル酸 (9.2 mg, 0.09 mmol)、炭酸カリウム (124 mg, 0.90 mmol)、酢酸パラジウム (1.7 mg, 0.0075 mmol)、2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレン (165 mg, 0.30 mmol)、EDOT (43 mg, 0.3 mmol) を入れ、アルゴン気流下で *N,N*-ジメチルアセトアミド (1.0 mL) を加えた。キャップで密閉し、1 時間加熱した後、濾過によって無機塩を取り除いた。濾液を大量のメタノールに滴下することで析出した沈殿物を吸引ろ過で回収した。ろ紙上に残った黄色の固体を採取し、真空乾燥を行った後、1 mg/mL の THF 溶液を作製し、固体 (高分子) の相対分子量を GPC で分析した。NMR による構造解析は高分子試料を重クロロホルムに溶解させて行った。

PEDOTF8: ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 , ppm): 0.79 (br, 6H, CH_3), 1.11 (br, 24H, CH_2), 2.06 (br, 4H, CH_2), 4.46 (br, 4H, CH_2), 7.46-7.80 (br, 8H, ArH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 14.04, 22.55, 23.75, 29.20, 30.02, 31.79, 40.35, 55.17, 64.69, 119.67, 120.28, 125.11, 131.80, 138.52, 139.52, 142.59, 151.42.

3. 結果

直接的アリアル化重縮合はこれまでの反応条件検討 [56-60] を踏まえて、ピバル酸と炭酸カリウムをカルボキシレート配位子源とし、酢酸パラジウムを触媒源とした (Fig. 2)。溶媒は直接的アリアル化反応に多く用いられ、極性の高い *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) を使用した。重縮合の結果を Table 1 に示す。EDOT とジブロモフルオレン (**F8**) の直接的アリアル化重縮合をオイルバスを使用した通常加熱 (120°C, 1 h) で行うと分子量 (M_n) 11200 の交互共重合体 **PEDOTF8** が分子量分布 (M_w/M_n) 10.2 で得られた。それに対し、CEM を使用し、同じく 120°C で重縮合を行うと分子量 (M_n) 18600 の **PEDOTF8** が分子量分布 (M_w/M_n) 3.4 で得られた。温度を 100°C で行なっても数平均分子量 (M_n) 18900、分子量分布 (M_w/M_n) 2.3 で得られた (M_w は重量平均分子量)。温度を 80°C で行うと分子量 (M_n) 21100、分子量分布 (M_w/M_n) 4.0 の僅かに分子量が高い **PEDOTF8** が得られ、各温度において同程度の分子量の高分子が得られることがわかった。

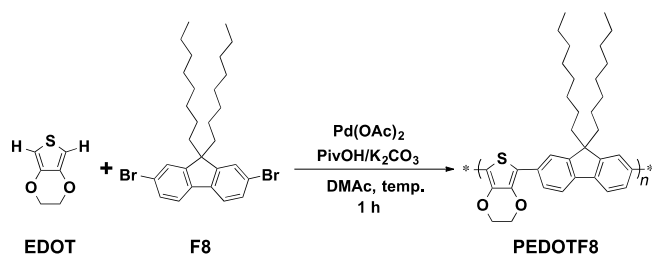


Fig. 2: Direct arylation polycondensation of EDOT with F8.

一方、Anton Paar を使用してマイクロ波加熱 (120°C, 1 h) を行うと分子量 (M_n) 22800 の PEDOTF8 が分子量分布 (M_w/M_n) 3.8 で得られた。温度を 100°C で行なうと分子量 (M_n) 14000、分子量分布 (M_w/M_n) 2.9 で得られた。また、温度を 80°C で行くと分子量 (M_n) 5100、分子量分布 (M_w/M_n) 2.1 となった。CEM での合成実験と異なり、設定温度によって得られる高分子の分子量に違いが現れた。

Table 1: Results of Polycondensation

Entry	Device	Temp./°C	M_n	M_w/M_n
1	Oil bath	120	11200	10.2
2	CEM	120	18600	3.4
3	CEM	100	18900	2.3
4	CEM	80	21100	4.0
5	Anton Paar	120	22800	3.8
6	Anton Paar	100	14000	2.9
7	Anton Paar	80	5100	2.1

Anton Paar は装置内部の反応管を対象とした動画観察が可能である。Figure 3 に EDOT と F8 の直接的アリール化重縮合における反応液の変化を示す。加熱前はパラジウム触媒由来のオレンジ色に呈色し、加熱時間 30 秒で緑がかった黒色へ変化した。これは、触媒反応が起こることで、共役系が拡張された化合物とパラジウム触媒が液中で混合した時の色である。この時、白いスジ状に見えるのは炭酸カリウムの粒が攪拌されているためである。反応時間が 60 秒、7 分、10 分と経過すると粘性の向上に伴い攪拌が効率的に行えなくなり、徐々に上層の高分子ゲルの層が出来上がってきた。すなわち、反応液は不均一になっていることがわかる。

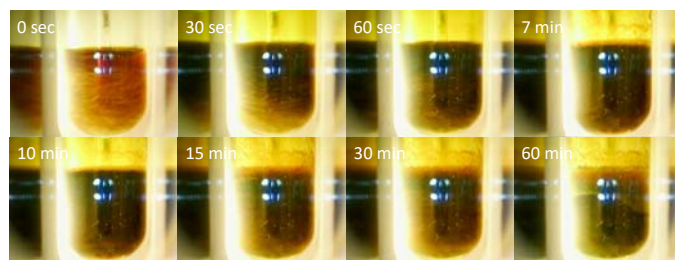
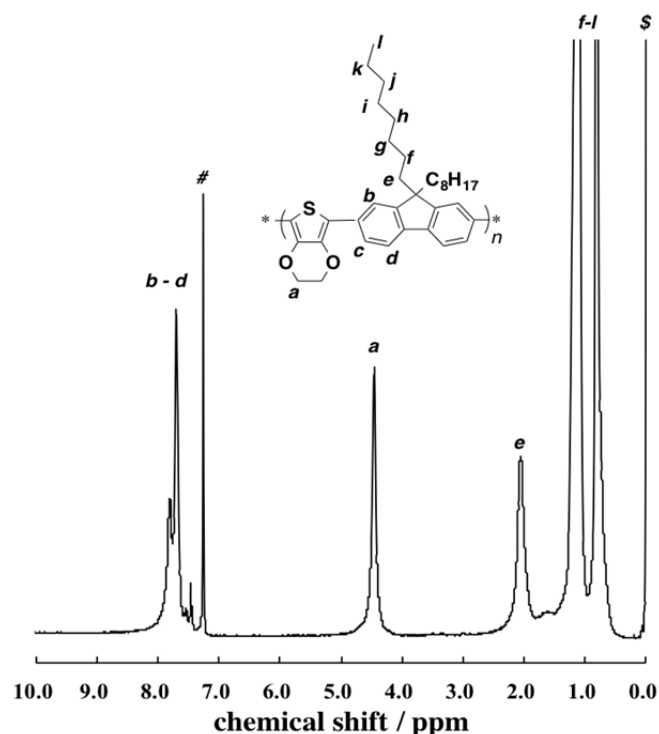


Fig. 3: Photograph of direct arylation polycondensation in case of using Anton Paar.

4.考察

直接的アリール化重縮合によって得られた PEDOTF8 の ^1H NMR スペクトルを Figure 4 に示す。 ^1H NMR スペクトルからは 7.4 から 8.0 ppm にわたってフルオレン由来のシグナル (*b-d*) が、2.1 ppm にブロードな α メチレンプロトン由来のシグナル (*e*) が観測された。また、4.3 ppm に EDOT のメチレンプロトン由来のシグナルが観測され、シグナル *a* と *e* の積分比がほぼ 1:1 となった。これらのスペクトルはこれまでの結果とよく一致している[56-59]。また、この NMR からホモカップリングに由来するシグナルは観測されなかった。したがって、パラジウム炭素を触媒源にした直接的アリール化重縮合で目的とする交互共重合体が得られたと言える。

Fig. 4: ^1H NMR spectrum of PEDOTF8. #: CHCl_3 . S: TMS.

オイルバスでの通常加熱と CEM でのマイクロ波における加熱 (120°C, 1 h) を比較することで、EDOT とジブロモフルオレンの直接的アリアル化重縮合においてマイクロ波加熱が有効であることが示された (Table 1, entries 1 and 2)。また、通常加熱によって得られた高分子の分子量分布 (10.2) はマイクロ波加熱で得られた **PEDOTF8** の分子量分布 (3.4) と比べ非常に広がった。これは加熱むらが生じていたことを示唆している。CEM でのマイクロ波加熱からは (Table 1, entries 2-4)、80, 100, 120°C それぞれの重縮合により分子量、分子量分布ともに大きな違いはない。

Anton Paar を使用してマイクロ波加熱合成を行なった場合、オイルバスでの通常加熱とマイクロ波における加熱 (120°C, 1 h) を比較することで、CEM の結果と同様に、**EDOT** と **F8** の直接的アリアル化重縮合においてマイクロ波加熱が有効であることが示された (Table 1, entries 1 and 5)。一方で、得られた高分子の分子量は設定温度に影響を受けることが示された (Table 1, entries 5-7)。

CEM と Anton Paar それぞれにおけるマイクロ波加熱の効果を調べるために、反応時に計測した反応器内の温度と圧力変化を時間に対するプロットを示す (Figure 5)。各温度プロファイルは IR を検出器とした反応器外部からの温度検出に基づいている。CEM でのマイクロ波加熱を 120°C 設定で行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 30 秒で設定温度に到達した。130°C までオーバーシュートした後、設定温度の $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度で安定した。圧力は加熱によって上昇し、最大 15 bar 程度まで上昇してから徐々に下がっていった。加熱設定温度を 100°C とした場合も設定温度 $+10^\circ\text{C}$ のオーバーシュートが見られ、設定温度の $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度で安定した。圧力も 10 bar 程度まで上昇した。80°C 設定で加熱を行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 30 秒で設定温度に到達した。明確にオーバーシュートが起こったとは言えないが、温度上昇の後、設定温度の $+5 \pm 5^\circ\text{C}$ 程度で安定した。圧力も 100°C と同様に 10 bar 程度まで上昇した。

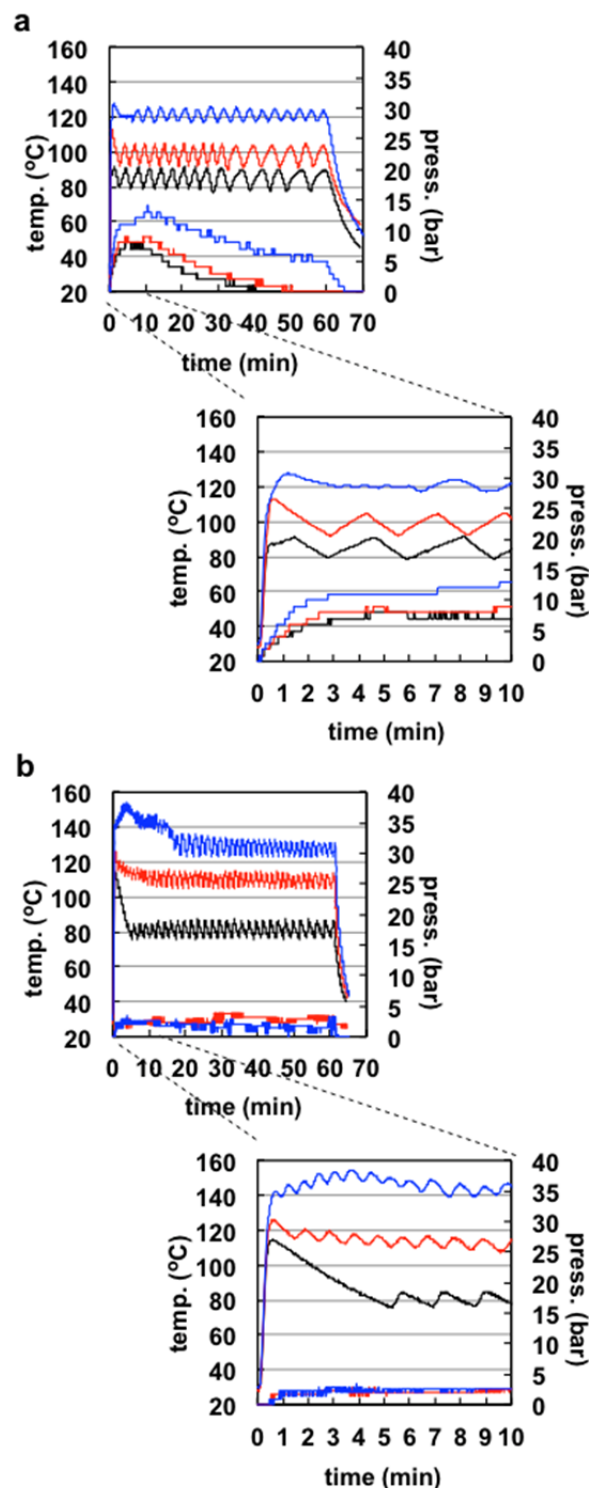


Fig. 5: Plots of temperature and pressure on time. (a) CEM. (b) Anton Paar. black: 80°C, Red: 100°C, blue: 120°C.

Anton Paar では IR 検出器に加えてルビーセンサーによって二重の温度検出が可能であるが、CEM との結果を比較するためここでは IR 検出器の方に注目した。マイクロ波加熱を 120°C 設定で行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 20 秒で設定温度に到達した。140°C までオーバーシュートした後、設定温度まで直ぐには下がらず、最大 155°C まで上昇し、20 分程度経過してから設定温度+10±5°C 程度で安定した。圧力は加熱によってわずかに上昇し、最大 2 bar 程度まで上昇した。加熱設定温度を 100°C とした場合も設定温度+23°C の大きなオーバーシュートが見られ、10 分経過してから設定温度+10±5°C 程度で安定した。圧力も 3 bar 程度まで上昇した。80°C 設定で加熱を行うと、迅速に温度上昇が起こり、約 10 秒で設定温度に到達した。114°C までオーバーシュートが起こり、約 4 分で設定温度の±5°C 程度で安定した。圧力の上昇は 2 bar 程度であった。

CEM の場合、100°C 以上の設定温度ではほぼ設定通りの温度範囲で推移したが、低い温度では設定より高めで推移する傾向にあることが示唆された。しかし、設定温度に対して概ねそれが反映された反応温度を実現できていると考えられる。一方で、Anton Paar の場合、100°C 以上の設定温度では設定より高めの温度範囲で推移したが、80°C の低い温度では設定温度通り推移する傾向にあることが示唆された。Anton Paar も CEM 同様、設定温度に対して概ねそれが反映された反応温度を実現できていると考えられる。しかし、各装置で観測されるオーバーシュートがパラジウム触媒の失活を招き、得られた高分子の分子量 (M_n と M_w/M_n) に影響を与えているといった可能性が考えられる。

また、反応容器内の温度分布の差も一因として考えられる。温度は、同じ IR センサー測定しているが、CEM は容器底を、Anton Paar は容器下方側面で測定している。IR センサーは反応容器の温度を測定しており反応液温度を直接観測できていない可能の他にも、本反応系では高分子化が進めば粘度の上昇と PEDOTF8 の析出による不均一化が進む。その際、反応容器内で温度分布が不均一になり、測定位置によって温度差がでるといった可能性が十分にある。したがって、温度、圧力などの表示データと実際のデータ間に相違があると考えられる。両者の間でデータの差異が見られた圧力

は、両社とも密栓して栓の部分で圧力をモニタリングしているが、その詳細は仕組みや感度の違いまで把握できていない。しかし、DMAc の沸点 (165°C) を考えると、反応温度 80~120°C としているにもかかわらず、CEM で 5 気圧以上観察されている。このことから、CEM の方は表示温度より大きく加熱されている可能性が否定できない。

今後、同じ有機合成反応や高分子合成 (重縮合) を異なる装置で検証することで、より明確な反応への影響とその理由について調べることができ、マイクロ波合成装置を適材適所で使用できると考えられる。更に、圧力、 M_n と M_w/M_n の結果、IR 測定位置と粘度の上昇などのパラメーターから、各社装置の温度がどれだけ正確に測定できているかを検証してから、より詳細な議論する必要がある。

5. 結論

本論文では EDOT と F8 の直接的アリアル化重縮合を通常の加熱法に対して、2つのマイクロ波合成装置による加熱効果と比較した。マイクロ波加熱合成は通常のオイルバスを使用した加熱合成と比べ効率的であったが、CEM 社の装置と Anton Paar 社の装置を比べると重縮合の結果に違いが現れた。したがって、高分子合成 (重縮合) においてはマイクロ波合成装置の特徴を踏まえて行うことが奨励される。

6. 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金 (基盤研究 B: no. 18H02052, 新学術領域: no. 17H05171, 基盤研究 C: no. 17K05891) の補助によって行われた。

引用文献

1. N. Miyaura and A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 866.
2. E. Negishi and D. E. vanHorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 3168.
3. K. Tamao, K. Sumitani and M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4347.
4. 林正太郎, 小泉俊雄, 高分子論文集, 第 69 巻, 第 6 号, (2012) 309-312.

5. S. Inagi, N. Kaihatsu, S. Hayashi and T. Fuchigami, *Synth. Met.*, **187** (2014) 81-85.
6. N. Nishioka, S. Hayashi and T. Koizumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 3682-3685.
7. S. Hayashi, N. Kasuya, J. Machida and T. Koizumi, *Tetrahedron Lett.*, **58** (2017) 2429-2432.
8. S. Hayashi, N. Nishioka, H. Nishiyama and T. Koizumi, *Synth. Met.*, **162** (2012) 1485-1489.
9. S. I. Gorelsky, D. Lapointe and K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 10848-10849.
10. O. René and K. Fagnou, *Org. Lett.*, **12** (2010) 2116-2119.
11. J. Roger, F. Požgan and H. Doucet, *Green Chem.*, **11** (2009) 425-432.
12. F. Požgan, J. Roger and H. Doucet, *ChemSusChem*, **1** (2008) 404-407.
13. B. Carsten, F. He, H.-J. Son, T. Xu and L. Yu, *Chem. Rev.*, **111** (2011) 1493-1528.
14. T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83** (2010) 431-455.
15. S. Hayashi and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **3** (2012) 613-616.
16. S. Hayashi and T. Koizumi, *Electrochemistry*, **84** (2016) 570-573.
17. S. Hayashi and T. Koizumi, *Electrochemistry*, **81** (2013), 340-342.
18. S Hayashi and T Koizumi, *Chem. Lett.*, **41** (2012) 979-981.
19. S. Inagi, T. Yamaguchi, S. Hayashi, K. Koseki and T. Fuchigami, *Electrochem. Commun.*, **12** (2010) 661-663.
20. 林正太郎、高分子論文集、第74巻、第5号、(2017) 375-395.
21. L. G. Mercier and M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.*, **46** (2013) 1597-1605.
22. A. E. Rudenko and B. C. Thompson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **53** (2014) 135-147.
23. S. Kowalski, S. Allard, K. Zilberberg, T. Riedl and U. Scherf, *Prog. Polym. Sci.*, **38** (2013) 1805-1814.
24. T. Bura, J. T. Blaskovits and M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016) 10056.
25. X. Wang and M. Wang, *Polym. Chem.*, **5** (2014) 5784.
26. Y. Fujinami, J. Kuwabara, W. Lu, H. Hayashi and T. Kanbara, *ACS Macro Lett.*, **1** (2012) 67.
27. J. Dou, Z. Chen and C. Ma, *Synth. Met.*, **196** (2014) 117.
28. A. E. Rudenko, C. A. Wiley, S. M. Stone, J. F. Tannaci and B. C. Thompson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50** (2012) 3691.
29. R. Matsidik, H. Komber and M. Sommer, *ACS Macro Lett.*, **4** (2015) 1346.
30. H. Siringhaus, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 1319-1335.
31. Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **43** (2010) 1227-1236.
32. H. Siringhaus, *Adv. Mater.*, **26** (2014) 1319-1335.
33. P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 268-320.
34. S. Hayashi, S. Yamamoto and T. Koizumi, *Sci. Rep.*, **7** (2017) 1078.
35. R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers and G. C. Bazan, *Nature Chem.*, **1** (2009) 657-661.
36. E. Chauveau, C. Marestin, V. Martin and R. Mercier, *Polymer*, **49** (2008) 5209-5214.
37. S. J. Choi, J. Kuwabara and T. Kanbara, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **1** (2013) 878-883.
38. W. Lu, J. Kuwabara and T. Kanbara, *Macromolecules*, **44** (2011) 1252-1255.
39. M. Wakioka, Y. Kitano and F. Ozawa, *Macromolecules*, **46** (2013) 370-374.
40. 小島督央, 外川雪, 林正太郎, 小泉俊雄、高分子論文集、第72巻、第8号、(2015) 524-527.
41. S. Hayashi, Y. Togawa, Y. Kojima and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **7** (2016) 5671-5686.
42. S. Hayashi, Y. Togawa, J. Ashida, K. Nishi, A. Asano and T. Koizumi, *Polymer*, **90** (2016) 187-192.
43. S. Hayashi, Y. Togawa, S. Yamamoto, T. Koizumi, K. Nishi and A. Asano, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **55** (2017) 3862-3867.

44. M. Sévignon, J. Papillon, E. Schulz and M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.*, **40** (1999) 5873.
45. S. Hayashi, Y. Kojima and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **6** (2015) 881-885.
46. R. Matsidik, H. Komber, A. Luzio, M. Caironi, and M. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 6705-6711.
47. S. Hayashi, Y. Kojima and T. Koizumi, *Polymer*, **113** (2017) 214-220.
48. 林正太郎、小泉俊雄、高分子論文集、第 74 卷、第 6 号、 (2017) 584-587.
49. S. Hayashi, A. Asano, N. Kamiya, Y. Yokomori, T. Maeda and T. Koizumi, *Sci. Rep.* **7** (2017) 9453.
50. S. Hayashi, S. Yamamoto and T. Koizumi, *Chem. Lett.*, **46** (2017) 200-203.
51. K. Yamazaki, J. Kuwabara and T. Kanbara, *Macromol. Rapid. Commun.*, **34** (2013) 69-73.
52. J. Kuwabara, T. Yasuda, S. J. Choi, W. Lu, K. Yamazaki, S. Kagaya, L. Han and T. Kanbara, *Adv. Funct. Mater.*, **24** (2014) 3226-3233.
53. J. Kuwabara, T. Yasuda, N. Takase and T. Kanbara, *ACS Appl. Mater. & Interface*, **8** (2016) 1752-1758.
54. F. Grenier, B. R. Aich, Y.-Y. Lai, M. Guérette, A. B. Holmes, Y. Tao, W. W. H. Wong and M. Leclerc, *Chem. Mater.*, **27**, (2015) 2137.
55. J. F. Ponder Jr., S. L. Pittelli, J. R. Reynolds, *ACS Macro Lett.*, **5** (2016) 714.
56. S. Hayashi and T. Koizumi, *Polym. Chem.*, **6** (2015) 5036-5039.
57. S. Hayashi, A. Takigami and T. Koizumi, *ChemPlusChem*, **81** (2016) 930-934.
58. Y. Kojima, S. Hayashi and T. Koizumi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **55** (2017) 1183-1188.
59. 林正太郎、清水弘樹、小島督央、山本進一、小泉俊雄、高分子論文集、第 74 卷、第 6 号、 (2017) 588-593.
60. 林正太郎、防衛大学校理工学研究報告、第 54 卷、第 1 号、 (2016) 85-86.
61. 林正太郎、清水弘樹、小島督央、山本進一、小泉俊雄、高分子論文集、第 74 卷、第 6 号、 (2017) 588-593.

Manuscript received: June 8, 2018

Revised August 17, 2018

Accepted August 24, 2018