寄稿論文

有機テルル化合物を用いるラジカル重合 TERP

京都大学化学研究所
教授　山子 茂

Keywords: 制御ラジカル重合、可逆的不活性化ラジカル重合、テルル、多分岐高分子

1. はじめに

リビングラジカル重合とも呼ばれる制御ラジカル重合は、この30年弱の間に飛躍的な進歩を見せ、高分子材料開発に大きな変革をもたらしてきている[1,2]。原子移動ラジカル重合 (**A**tom **t**ransfer **r**adical **p**olymerization; ATRP)と、可逆的付加−開裂連鎖移動重合 (**R**eversible **a**ddition-**f**ragmentation chain **t**ransfer polymerization; RAFT)が一般には良く用いられている方法である。それに対し、筆者らは独自に有機テルル化合物を用いるラジカル重合 (Organo**te**llurium-mediated **r**adical **p**olymerization; TERP)を開発すると共に[3–6]、産学共同研究によって実用化に成功している。実用化における鍵は、TERPが重要な五つの技術的要素、すなわち、1) 反応性の異なるモノマーの重合を制御できる汎用性、2) 極性官能基に対する耐性、3) 共重合体合成の柔軟性、4) 成長末端の変換反応に対する多様性、5) 大スケール反応に対する信頼性、を高度に満たしているためである。本稿では、このうちで1~4) に関連するTERPの特徴を紹介する。また、これまで制御ラジカル重合で構造を制御できるのは、線状構造を持つ高分子に限られていた。しかし筆者らは最近、選択的に分岐を誘起するモノマーを開発することで、多分岐構造を持つ高分子の構造を制御して合成することにも成功した。この成果についても併せて紹介する。なお、既存の制御ラジカル重合技術では完全に停止反応を防ぐことができないことから、IUPACはこの技術を「リビングラジカル重合」と呼ぶことに否定的であり、「可逆的不活性化ラジカル重合 (**R**eversible **d**eactivation **r**adical **p**olymerization; RDRP)」と呼ぶことを推奨している[7]。

2. 重合機構と重合条件

RDRPの鍵となる機構は、休止種と呼ばれるラジカル前駆体*P*-X (*P* = 高分子、X = キャッピンググループあるいは原子) からの可逆的なラジカル生成にある (**図1a**)[2, 3]。すなわち、休止種から生成した*P*ラジカルはモノマーと反応して高分子鎖を伸長した後、不活性化を受けて再び休止種となる。休止種は不活性化を受けたのちも再びラジカルを生成できる点で、従来のラジカル重合における停止反応によるデッドポリマーの生成とは異なっている。すなわち、成長末端が休止種の形で「生きている」ことが特徴である。この平衡は休止種側に大きく偏っていることから、*P*ラジカルの濃度が減少する。このため、停止反応の起こる確率が低下する

（先述のように、完全になくなるわけではない）。さらに、不活性化が成長反応に比べて十分に速く起こることで、すべての高分子鎖の伸長速度はほぼ等しくなる。すなわち、モノマーと連鎖移動剤（あるいは開始剤）の仕込み比によって分子量が決まり、分散度（分子量分布）が狭くなる、というリビング重合的な性質が発現する。

図1aの平衡を実現する実際の機構として、解離―結合機構 (**D**issociation-**c**ombination mechanism; DC機構、**図1b**)と交換連鎖移動機構 (**D**egenerative chain **t**ransfer mechanism; DT機構、**図1c**)の二つが知られている。DC機構では、C-Xのホモリシスによる*P*ラジカルとXラジカルの生成が活性化であり、生成したラジカルペアの再結合が不活性化である。一方、DT機構では*P*ラジカルと休止種間の置換反応により、*P*ラジカルの不活性化と休止種の活性化が同時に起こる。例えば、ATRPはDC機構（休止種を還元した高原子価金属、例えばCu(II)X_2がXラジカル等価体）、RAFTはDT機構で進行する。それに対しTERPでは、DT機構が主な機構であるがDC機構も関与できる点が特徴である[8,9]。これがTERPの重合条件と密接に関係している。

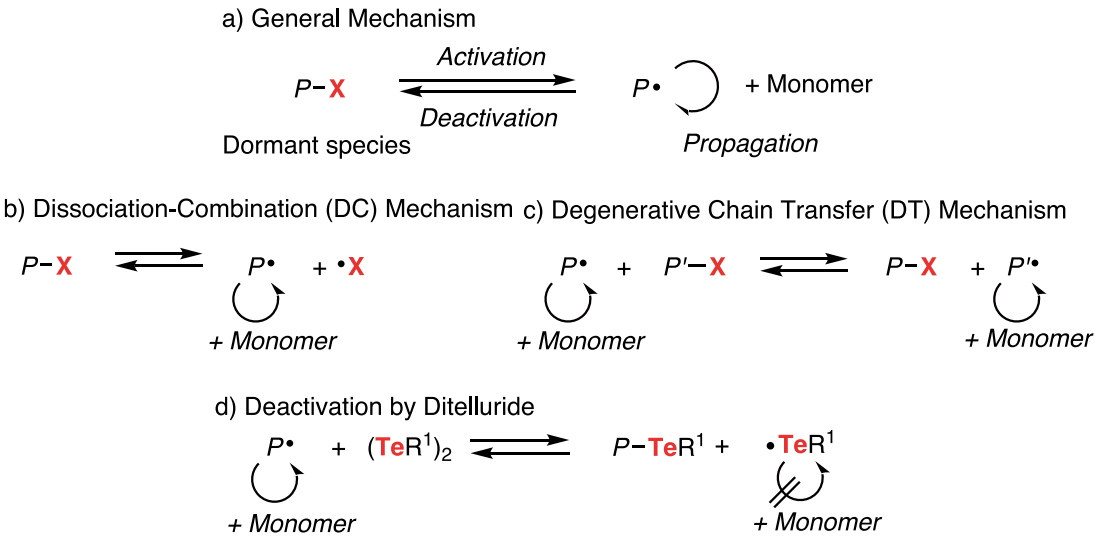


図1. a) RDRPの一般的な機構と、b) DC機構、c) DT機構。d) ジテルリドの関与する機構。
*P, P′*は高分子の、**X**はキャッピング基の略:TERPでは**X** = **Te**R^1。

TERPは、1）有機テルルCTAとモノマーとを加熱する条件[4,10]、2）1)の条件にラジカル開始剤であるアゾ化合物を加えて加熱する条件[8]、3）有機テルルCTAとモノマーの混合物に光照射を行う条件[11,12]、のいずれかで行う。1) の条件では休止種のC-Te結合の熱解離、すなわちDC機構によって開始がラジカル供給され、主にDT機構で重合が進行する。DC機構が律速段階であり100 °C程度の加熱が必要である。休止種のC-Te結合解離エネルギーが低く、かつ、成長速度が遅いスチレンやジエン類の重合に適している[4,11]。2)の条件では、アゾ開始剤の熱分解により開始ラジカルが供給され、DT機構のみで重合が進行する。アゾ開始剤の分解温度とモノマーの反応性により、自由度高く重合温度を設定できる。穏和な加熱条件で重合できるため、多くのモノマーの重合に適用可能な汎用性と実用性に優れた重合条件である。3)の条件ではC-Te結合の光開裂により開始ラジカルが供給される。ラジカル濃度を抑えることが重要であることから、数W程度のLED光など、強度の弱い可視光が適している[11,13]。特殊な光源が不要であることに加え、室温以下でも重合を行える点、さらに光照射のON/OFFにより重合の進行を制御できる等（**図2**）、優れた長所を持つ。

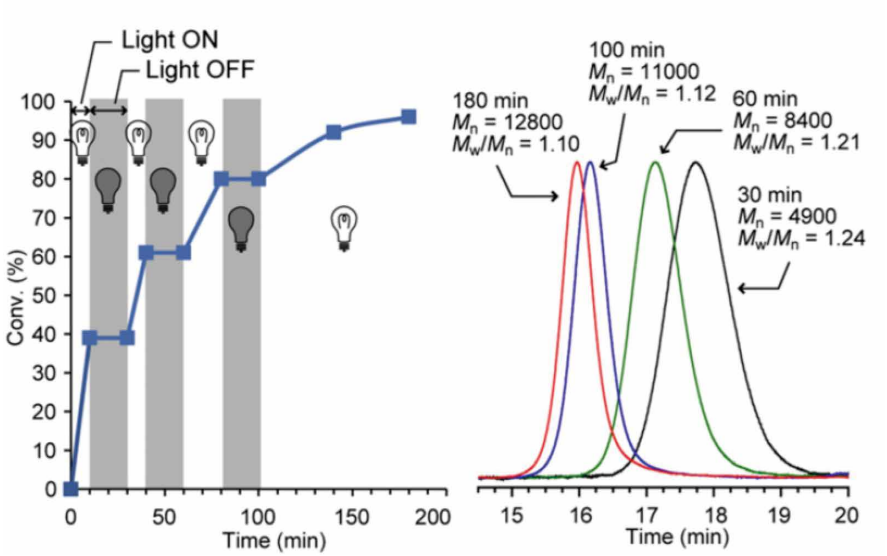


図2. 光のON/OFFによる重合の時間制御

なお、メタクリレート類の重合において高い重合制御を達成するには、ジテルリドの添加が必要である[10]。ジテルリドは成長末端ラジカルと反応し、DT機構よりも約100倍速く*P*ラジカルを休止種へと不活性化する（**図1d**）[14]。さらに、この反応により生じるテラニルラジカル（$R^1Te\cdot$）はモノマーに対する反応性が実質上無い一方、テルル休止種と反応して活性ラジカルとジテルリドとを再生する。この素早くかつ選択的な不活性化のために重合の制御が向上する。なお、アクリレートの重合にジテルリドを添加すると、休止種のテラニルラジカルによる活性化が十分に起こらないため、重合は大きく阻害されることから注意が必要である。

3. TERP連鎖移動剤（CTA）

TERPの代表的なCTAの構造を**図3**に示した。重合制御のためには、開始反応が成長反応と同程度、あるいは成長反応より速く起こる必要がある。したがって、安定でかつモノマーに対して十分な反応性を持つラジカルが生成する**1**, **2**, **3**が一般に優れた結果を与える[4,10][15]。なかでも、ポリメタクリル酸エステル末端構造を持つ**1**が最も利用頻度の多い優れたCTAである。一方、アクリル酸エステル末端構造を持つ**4** [16]やポリビニルエーテル末端構造を持つ**5** [17]では、生成するラジカルの安定性が低下するため、開始反応が少し不利になることから、重合制御は**1**に比べると少し劣る。しかし、十分に重合を制御することができる。

テルル上の置換基R^1の置換基効果は小さい[18]。すなわち、フェニル基などの芳香族置換基がメチル基やブチル基などのアルキル基よりもDT反応に対して活性であるため、原理的にはより優れた重合制御を示す。しかしその差は小さいことから、多くの場合において特に注意を払う必要は無い。

エステル置換基R^2に関しては、均一系の重合では、メチルエステルやエチルエステル（**1a, 1b**）が良く用いられる。一方、**1c**のカルボン酸を様々なアミンと縮合することで、官能基を持つCTA、例えばアミノ酸を持つ**6**や多価CTA**7**など、多様なCTAが合成できる。これにより、開始末端にバリエーションを付与できる（**図3b**）[19]。さらに、**1c**はNaOH等の塩基の処理により水溶性のカルボン酸塩**1d**になることから、水中での乳化重合に利用できる[20]。また、**1e**[21]はシリル基を用いて様々な表面にCTAを固定化することで、表面グラフト重合に利用できる。

1~**5**は対応する有機ハロゲン化物からテルルアニオン種の置換反応により単段階で合成できる。酸素に対して敏感であるが、不活性ガス下では長期間の保存が可能である。なお、**1**, **2**, **3**がTCIより販売されており、TERPの利用が広がっていくものと期待している。

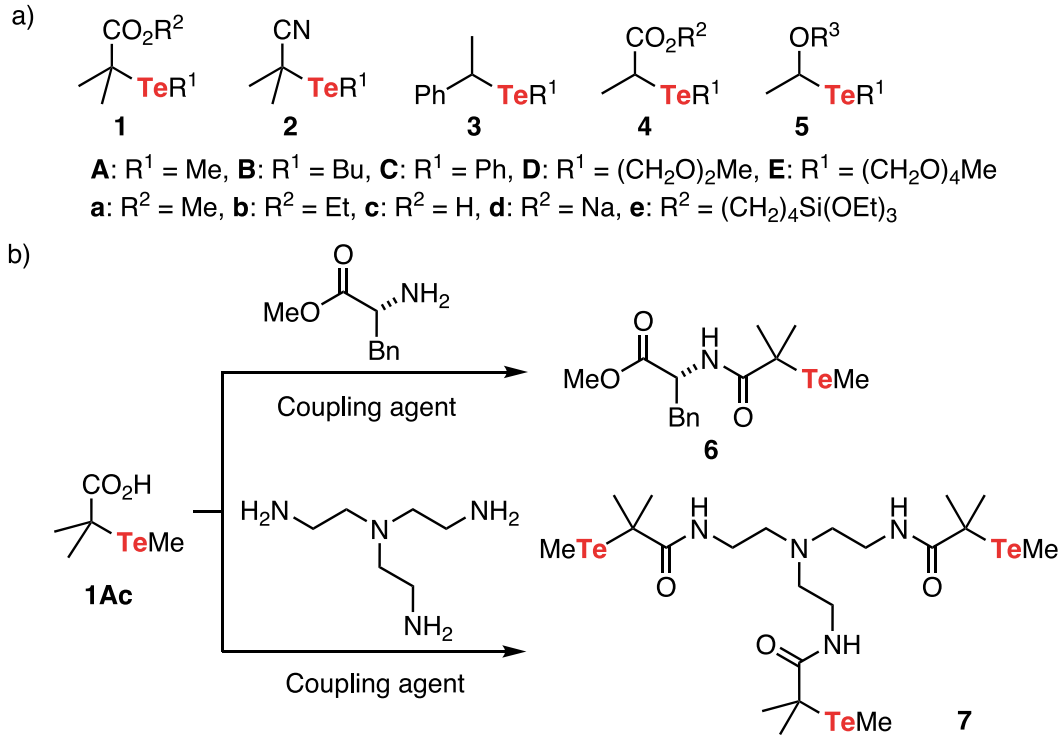


図3. TERPに用いられるa) 代表的なCTAとb) 特殊構造を持つCTA

4. TERP による高分子エンジニアリング

4.1. 均一系重合によるホモ重合体の合成:TERPの大きな特徴は高いモノマー汎用性である。特に、大きく反応性が異なるモノマー、例えば共役モノマーと非共役モノマーの重合を同じCTAを用いて制御できる点であり、理論値に近い分子量（M_n）と狭い分散度（$Đ$）を持つ重合体が得られる（**図4**）[4,8,10,11,21–28]。これは、ATRPやRAFTではモノマーに応じて触媒の配位子やCTAを適切に選択する必要があることと大きく異なっており、TERPの最も優れた利点である。さらに、いずれの重合においても、90%を超える高いモノマー転化率に達する点も合成的に重要である。休止種の活性化が最も難しいエチレンの重合においても、穏和な加圧・加熱条件を用いることで、重合制御が可能である[27]。

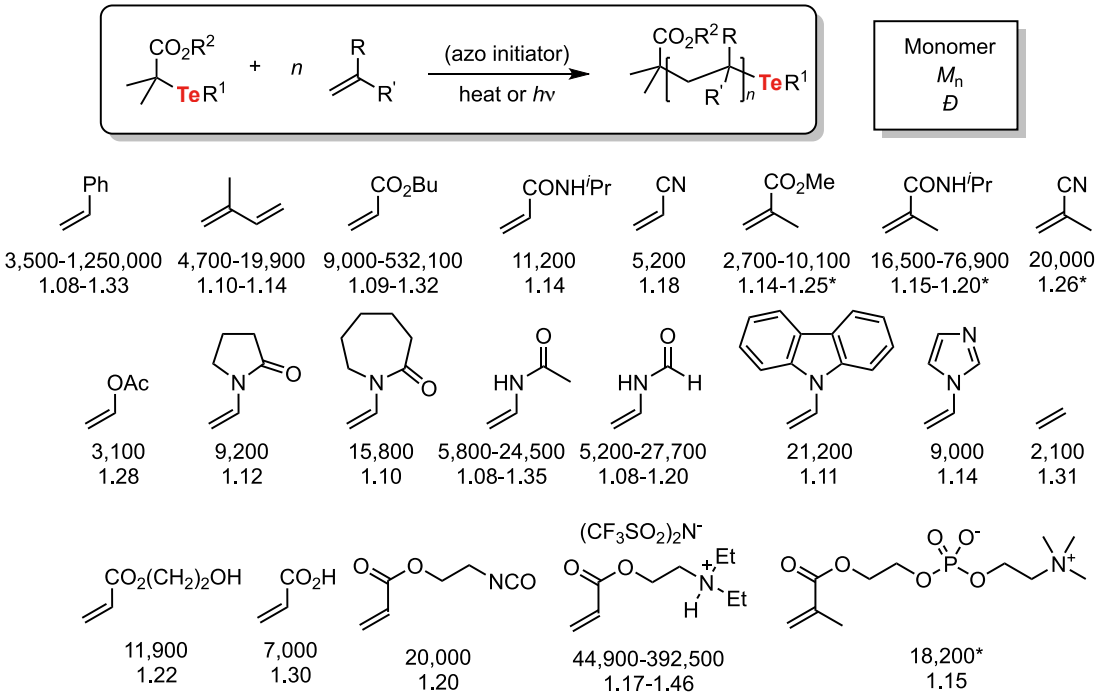
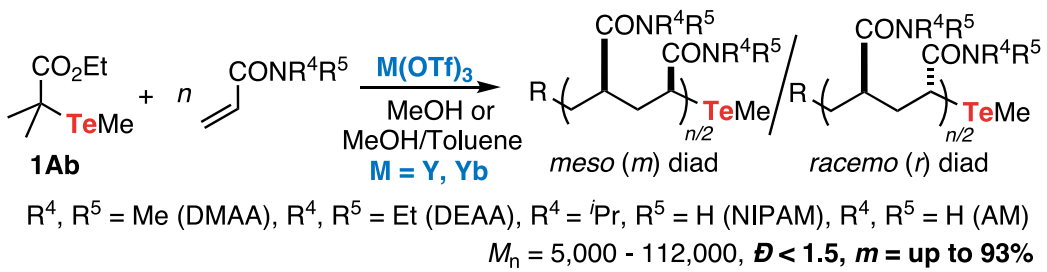


図4. TERPを用いた代表的な重合例。モノマーの構造と得られた重合体の数平均分子量（*M*n）と分散度（*Đ*）を示した。
*メタクリレート系のモノマーの重合ではジテルリドを添加している。

TERPは官能基共存性にも優れており、極性官能基やイソシアネートのような高反応性官能基を持つモノマーの重合においても高い重合制御を示す[8,11,16,25,29]。ブレンステッド酸やルイス酸との共存も可能である。例えば、ランタニド触媒がアクリルアミドの立体規則的重合に有効であることは既に知られているが、この系をTERPで行うと立体化学と分子量の同時制御が可能である（**図5**）[30-32]。さらに、重合誘起相分離を利用したポリマーモノリスの合成や、表面開始重合を用いた高密度グラフト重合においても、TERPの高い重合制御とモノマー汎用性が示されている[33–35]。



R4, R5 = Me (DMAA), R4, R5 = Et (DEAA), R4 = iPr, R5 = H (NIPAM), R4, R5 = H (AM)

M_n = 5,000 - 112,000, *Đ* < 1.5, *m* = up to 93%

図5. ルイス酸触媒存在下でのアクリルアミド重合の立体化学と分子量の二重制御

4.2. 乳化TERP:有機テルル化合物は水への耐性が強いため、水中での乳化重合への利用も可能である。非水溶性TERP制御剤を用いるミクロ乳化重合や[36,37]、親水性オリゴマー鎖を持つ開始剤を用いた重合誘起自己会合（PISA）法を用いる乳化重合に加え[38–40]、水溶性CTAである**1Ad** を用いることで、界面活性剤共存下にCTAとモノマーとを撹拌するだけの*ab initio*乳化重合も行える（**図6**）[20,41]。この乳化重合系では、水溶性アゾ化合物をラジカル開始剤として用いる熱条件と共に、弱い可視光下での重合が進行する点は興味深い。従来、乳化重合は光が透過しないため、光重合は困難であると考えられていた。しかし、透過しやすい可視光を用いていると共に、有機テルル化合物が高い光活性を持つことがこの原因であると考えられる [19]。

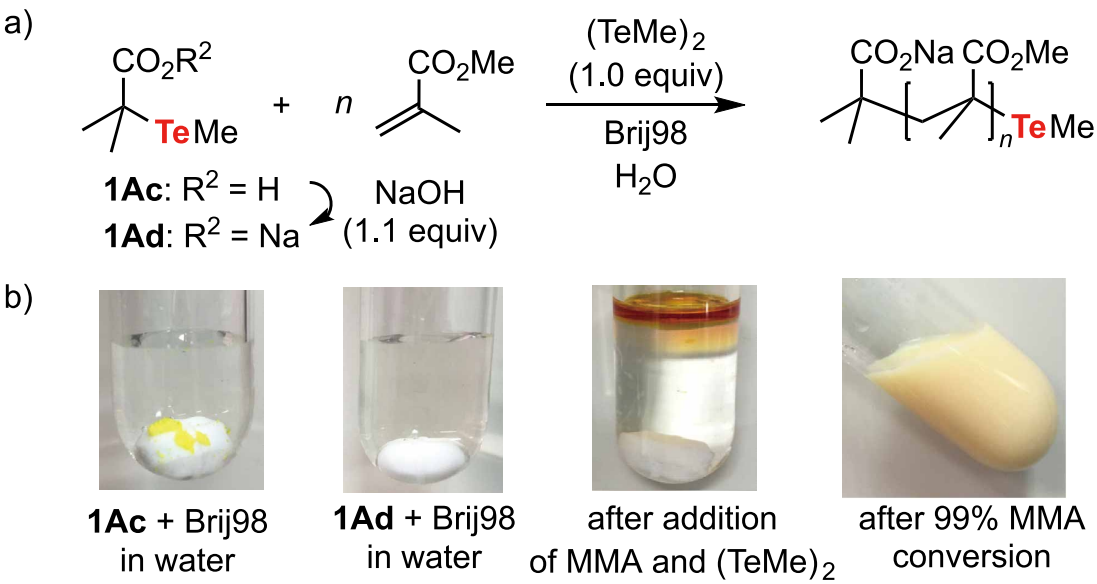


図6. a) 乳化重合によるMMAの重合と、b) 重合の前後による溶液の変化
*Brij ®はクローダ アメリカス リミテッド ライアビリティ カンパニーの登録商標です。

乳化重合においては、隔離効果により停止反応が低減されているため、乳化TERPにより高分子量体が合成できる。特に、テルル上の置換基としてメチル基を持つ**1Ad**に代わり、親水性の高いエチレングリコール基をもつ**1Dd**, **1Ed**の利用が効果的であり、アクリル酸ブチル（BA）[41]、およびスチレン[42]の重合においてそれぞれ50万、100万を超えるホモ重合体の合成を、低い分散度を保ったままで行うことができる。これらの超高分子量体の合成においても、90%以上の高いモノマー転化率を示すことから、次項に示すブロック共重合体の合成を含め、実用的に有利である。

4.3. 共重合体の合成: RDRPでは他のリビング重合法と同様に、成長末端を利用したブロック共重合体の合成ができる。ただし、この際には重合させるモノマーの順序が重要であることがよく知られている。しかし、TERPではその制約が小さく、例えば、代表的な共役モノマーであるスチレン、アクリレート、メタクリレートの中から二つのモノマーを選び、AB型ジブロック共重合体を合成する場合、用いるモノマーの順序によることなく、望みのブロック共重合体の合成が行える[10]。また、共役モノマーと非共役モノマーからブロック共重合体を合成する場合、モノマーの反応性が大きく異なるため、その難易度は極めて高いが、TERPではそのような組み合わせでも可能である。例えば、*N*-ビニルホルムアミド(NVF)と*N*,*N*-ジメチルアクリルアミドからなるブロック共重合体(**図7a**)[28]を始め、すでに複数のブロック共重合体が合成されている[22,43][25]。なお、PNVFのホルミル基は穏和な条件で加水分解できることから、アミド基を損なうことなくポリビニルアミンをブロックとして持つ共重合体も合成できる[28]。

乳化重合を用いればホモ重合体のみならずブロック共重合体でも高分子量体を得ることができる。さらに、最初の重合で得られるマクロCTAが粒子として水中に分散しているため、均一系での重合とは異なり、これを次の重合に用いるモノマーに溶解させる必要がない利点もある。このことから、最初のモノマーが高転化率に達した後に次のモノマーを加えるという簡便な操作で、高分子量のブロック共重合体の合成が行える(**図7b**)[20,41]。

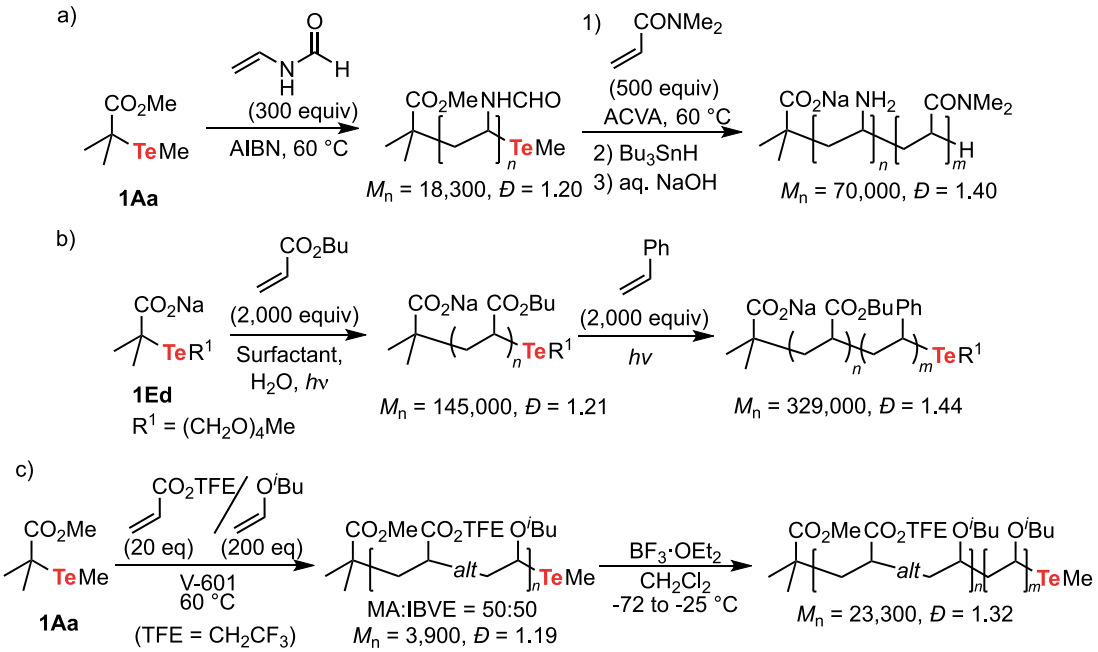


図7. ブロック共重合体合成の代表的な結果。a) 共役モノマーと非共役モノマーからなるブロック共重合体、b) 高分子量のブロック共重合体、c) ラジカル重合からカチオン重合への機構の変換を伴うブロック共重合体、の合成

ビニルエーテルやα-オレフィンは単独ラジカル重合を起こさないが、アクリレートを加えることで共重合を起こす。このような共重合においても、TERPは優れた重合制御を示す。例えば、ビニルエーテルとアクリルモノマーの共重合では、ビニルエーテルを過剰量用いることで、ほぼ完全な交互共重合体の合成制御が行える(**図7c**)[44,45]。さらに、この共重合体は成長末端にアルコキシ基を持つことから、共重合体にルイス酸であるBF_3·OEt_2を加えると、反応系中に残っているビニルエーテルがリビングカチオン重合を起こし、対応するブロック共重合体が合成できる。また、α-オレフィンとアクリレートモノマーとのランダム共重合では、ブレンステッド酸を添加することでα-オレフィンの共重合体への挿入率を高めながら、重合の制御が行える[46,47]。

4.4. 重合末端の変換:有機テルル化合物は炭素ラジカルのみならず、炭素アニオンやカチオンの前駆体としても優れていることから、その反応性を利用することで様々な末端変性重合体が合成できる(**図8a**)[4]。いずれの反応も高い反応効率で進行することから、適切な官能基の導入による高分子の機能化に有効である。

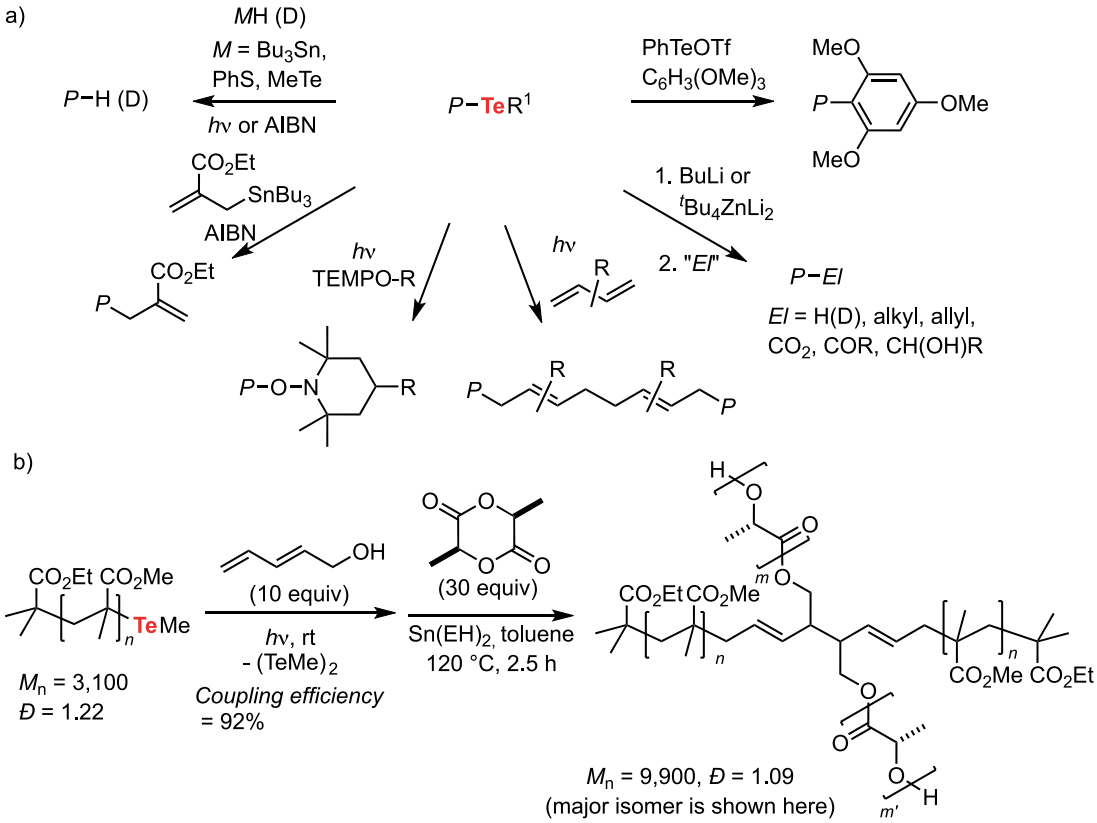


図8. 末端変換反応の汎用性。a) ラジカルあるいはイオン性条件下での変換反応の一般式と、b) ラジカルカップリング反応を用いたミクトアーム重合体合成例。P、"El"はそれぞれ高分子、求電子試薬を表す。

最もよく用いられる変換反応がラジカル的な還元反応である。代表的な還元剤であるスズヒドリドのみならず、[4]一般には還元力が弱いチオールやテルロールが利用できる[48,49]。重水素化された還元剤を用いることで、分子鎖末端に選択的に重水素の導入もできる。連鎖反応で進行するため、微弱な光やアゾ化合物の添加により反応が進行する。また、アリルスズを用いたラジカル的なアリル化も可能である[4]。

光反応条件では、休止種からのラジカル種の生成量は照射する光量に比例するため、高圧水銀灯等の高強度の光照射下では、連鎖反応に依らないラジカルカップリング反応が進行する。例えば、官能基を持つTEMPO誘導体とのカップリングにより、高分子末端に様々な官能基を導入できる[11,50–52]。また、ジエン共存下で光照射を行うと、生成したラジカルがジエンに付加した後にカップリング反応を起こし、二量化を起こす[53,54]。官能基を持つジエンも用いることが可能であり、例えば水酸基を持つジエンを用いてカップリングした後、得られたカップリング体における水酸基を開始基としてラクチドの重合を行うと、構造の制御されたミクトアームポリマーが合成できる(**図8b**)。

テルル基のアニオン発生に対する高い活性を活かすことで、炭素アニオン種を経る変換反応も可能である[4,55,56]。すなわち、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、さらにはポリアクリルアミドを用いた場合でも、金属種を

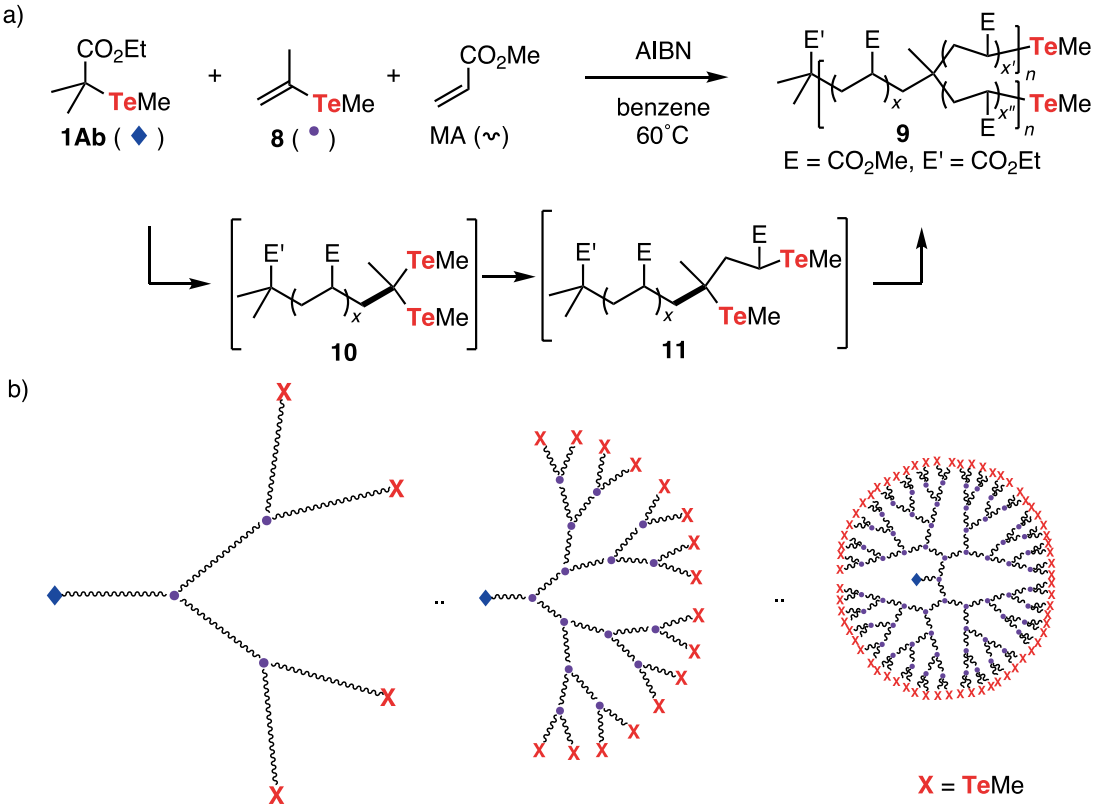
選ぶことで選択的にTe-金属交換反応が起こり、成長末端にアニオンが生成する。これとカルボニル化合物等との反応により、ラジカル反応では導入が困難な極性官能基を高分子末端に導入できる。一方、求電子的な活性化も可能であり、フリーデルクラフツ反応等を用いた末端変換反応が行える[57]。

5. 多分岐高分子の制御合成

分岐構造を持つ高分子は線状高分子に比べて流体力学的体積が小さい、固有粘度が低い、末端置換基の数が多い等の特徴的な物性を持つことから、基礎及び応用研究の両面から大いに興味を持たれている[58–61]。ラジカル重合に適応可能な多分岐高分子合成法として、これまでもイニマーと呼ばれる開始基を持つモノマーを利用した方法等が知られている[62–67]。しかし、分子量、分布、分岐構造を含めた三次元（3D）構造の制御は一般に困難であった。それに対し、筆者らはビニルテルリド**8**を分岐誘起モノマーとして設計することで、3D構造の制御された多分岐高分子**9**が合成できることを明らかにした（**図9a**）[49]。

重合制御の鍵は、**8**のC-Te結合の強さがビニル基の反応の前後で大きく変化することにある。すなわち、ビニルラジカルは不安定活性種であるため、**8**からビニルラジカルが生成することは難しい。一方、**8**がモノマーとして反応して**10**になると、安定なアルキルラジカルの生成が可能となる。**10**から順次C-Te結合の活性化が起こると、**11**を経て分岐構造が生じる。実際、理論計算により、**10**と**11**のC-Te結合の結合解離エネルギーは**8**に比べて約50 kJ mol^{-1} 低いことが見積もられている。

この重合の特徴は、CTA (**1**), **8**, アクリレートモノマーの量比を変えることで、分岐数や分岐密度を任意に変えることができる点である。すなわち、**1**と**8**の仕込み比により分岐数が制御できることから、デンドリマーにみられる階層構造である「世代」が制御される（**図9b**）。さらに、通常のTERPと同様に、CTAとモノマーの仕込み比で分子量が制御できる。**図9b**には、MAと**1**の仕込み比を 500に固定し、**8**と**1**の仕込み比を3, 15, 63へと変化させた場合に生成する多分岐高分子の理想的な概略構造と、重合結果とを示した。SECにより求めた分子量は分岐数が増えるにつれ理論分子量より小さくなる一方、多角度光散乱検出器（MALS）で求めた絶対分子量は理論値に近い。これは分岐構造により、高分子の流体力学的体積が小さくなったためである。なお、分散度（*Đ*）は線状高分子合成よりも大きくなるが、これは分岐数の分布に由来することがシミュレーションにより示されている [68]。また、ビニルテルリドの構造を変えることで、多分岐ポリスチレン[50]と多分岐MMAの合成も可能である[69]。この技術の高分子材料への応用についても現在開始しており、機会を見て改めて紹介したいと考えている。



[**1Ab**]$_0$/[**8**]$_0$	3	15	63
generation	2	4	6
M_n(theo)	41,200	39,600	34,600
M_n(SEC)	42,100	25,600	9,800
M_n(MALS)	53,700	57,300	53,900
$Đ$	1.55	1.71	1.99

図9. a) ビニルテルリド**8**を用いるHBPの合成法と、b) 生成物の理想的な概略構造と重合結果
(モノマーとしてアクリル酸メチル [MA] を用いた場合)

6. まとめ

TERPは高付加価値を持つ高分子材料創製に必要な技術要素を高いレベルで満たす重合法である。さらに、最後に紹介した多分岐ポリマーの構造制御合成は、実用性と構造制御とを兼ね備えた、従来にはない全く新しい方法である。これらの優れた特徴を持つTERPが今後ますます利用され、優れた機能性材料創製に利用されることを通じて、社会に貢献することを期待している。

謝辞

本稿に記載した研究は、筆者が京都大学大学院工学研究科、大阪市立大学大学院理学研究科、および京都大学化学研究所において行ってきた研究である。研究開始時において自由に研究の推進を見守っていただいた（故）吉田潤一教授と、実際に実験を行ってくれた学生、研究員、およびスタッフに深謝する。また、本原稿の完成をサポート頂いた、登阪雅聡准教授にも感謝する。本研究の一部は、科学技術振興機構、日本学術振興会、旭硝子財団、東レ科学振興会、長瀬科学技術振興財団、三菱財団、大塚化学株式会社の支援を受けて行われたものであり、関係諸機関にも深謝する。

参考文献

[1] C. Chatgilialoglu, A. Studer, Eds.: *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials, John Wiley & Sons, Ltd,* (2012).
[2] K. Matyjaszewski, M. Möller, Eds: *Polymer Science: A Comprehensive Reference, ScienceDirect,* (2012).
[3] S. Yamago, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051.
[4] S. Yamago, K. Iida, J.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874.
[5] S. Yamago, and Y. Nakamura: in *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, Elsevier, 227 (2012).
[6] S. Yamago, and Y. Nakamura, in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (R. Zvi, F. L. Joel, M. Ilan, and P. Saul, Eds.) Wiley (2012).
[7] A. D. Jenkins, R. G. Jones, G. Moad, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483.
[8] A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8720.
[9] Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, Y. Kobayashi, S. Yamago, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4621.
[10] S. Yamago, K. Iida, J.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13666.
[11] S. Yamago, Y. Ukai, A. Matsumoto, Y. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2100.
[12] S. Yamago, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 287.
[13] Y. Nakamura, S. Yamago, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1607.
[14] Y. Kwak, M. Tezuka, A. Goto, T. Fukuda, S. Yamago, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1881.
[15] S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J.-I. Yoshida, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3993.
[16] S. Yamago, Y. Nakamura, Y. Ukai, M. Yu, *in ACS Symposium Series* **2015**, 295.
[17] E. Mishima, T. Yamada, H. Watanabe, S. Yamago, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 445.
[18] E. Kayahara, S. Yamago, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 527.
[19] W. Fan, Y. Nakamura, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17006.
[20] W. Fan, M. Tosaka, S. Yamago M. F. Cunningham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 962.
[21] S. Yamago, Y. Yahata, K. Nakanishi, S. Konishi, E. Kayahara, A. Nomura, A. Goto, Y. Tsujii, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6777.
[22] S.-I. Yusa, S. Yamago, M. Sugahara, S. Morikawa, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5907.
[23] S. Kumar, M. Changez, C. N. Murthy, S. Yamago, J.-S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1576.
[24] A. Kermagoret, Y. Nakamura, M. Bourguignon, C. Detrembleur, C. Jéroîme, S. Yamago, A. Debuigne, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 114.
[25] H. Nakagawa, S. Yamago, K. Ishihara, S.-I. Yusa, *Kobunshi Ronbunshu* **2015**, *72*, 335.
[26] W. Li, M. Tosaka, S. Yamago, *ACS Symp. Ser.* **2018**, *129*.
[27] Y. Nakamura, B. Ebeling, A. Wolpers, V. Monteil, F. D'Agosto, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 305.

[28] W. Fan, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7113.
[29] Y. Nakamura, K. Nakanishi, S. Yamago, Y. Tsujii, K. Takahashi, T. Morinaga, T. Sato, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 642.
[30] B. Park, Y. Imamura, S. Yamago, *Polym. J.* **2021**, *53*, 53515.
[31] Y. Imamura, T. Fujita, Y. Kobayashi, S. Yamago, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 7042.
[32] B. Park, M. Tosaka, S. Yamago, *Polym. J.* **2021**, *53*, 53533.
[33] G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, S. Yamago, *Polymer* **2011**, *52*, 4644.
[34] J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, S. Yamago, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1270.
[35] J. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, S. Yamago, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 986.
[36] Y. Sugihara, Y. Kagawa, S. Yamago, M. Okubo, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9208.
[37] Y. Sugihara, S. Yamago, P. B. Zetterlund, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4312.
[38] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1979.
[39] Y. Kitayama, H. Moribe, K. Kishida, M. Okubo, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1555.
[40] Y. Kitayama, M. Okubo, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2573.
[41] Y. Jiang, W. Fan, M. Tosaka, M. F. Cunningham, S. Yamago, *Macromolecules* **2021**, *54*, 10691.
[42] Y. Jiang, W. Fan, M. Tosaka, S. Yamago, *ACS Macro Lett.* **2022**, *11*, 1331.
[43] S.-I. Yusa, S. Awa, M. Ito, T. Kawase, T. Takada, K. Nakashima, D. Liu, S. Yamago, Y. Morishima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2761.
[44] E. Mishima, S. Yamago, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 893.
[45] E. Mishima, S. Yamago, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2254.
[46] E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2989.
[47] E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8998.
[48] S. Yamago, A. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7300.
[49] Y. Lu, T. Nemoto, M. Tosaka, S. Yamago, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1863.
[50] Y. Lu, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3952.
[51] X. Li, T. Kato, Y. Nakamura, S. Yamago, *Bull. Chem. Soc Jpn.* **2021**, *94*, 996.
[52] S. Yamago, E. Kayahara, H. Yamada, *React. Funct. Polym.* **2009**, *69*, 416.
[53] Y. Nakamura, T. Arima, S. Tomita, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5336.
[54] Y. Nakamura, T. Arima, S. Yamago, *Macromolecules* **2014**, *47*, 582.
[55] E. Kayahara. S. Yamago, in *ACS Symposium Series* (Matyjaszewski, K. Sumerlin, B. and Tsarevsky, N. Eds.) American Chemical Society, **2012**, *1100*, 99.
[56] E. Kayahara, H. Yamada, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1018.
[57] T. Yamada, E. Mishima, K. Ueki, S. Yamago, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 650.
[58] Y. Deyue, G. Chao, F. Holger, Eds.: *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications, Wiley,* (2011).
[59] C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183.
[60] B. I. Vöit, A. Lederer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5924.
[61] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747.
[62] J. M. J. Frechet, M. Henmi, I. Gistov, S. Aoshima, M. R. Leduc, B. R. Grubbs, *Science* **1995**, *269*, 1080.
[63] C. J. Hawker, J. M. J Fr, R. B. Grubbs, J. Daot, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763.
[64] K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, A. H. E. Mu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7034.
[65] B. Liu, A. Kazlauciunas, J. T. Guthrie, S. Perrier, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2131.
[66] S. G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1079.
[67] J. A. Alfurhood, P. R. Bachler, B. S. Sumerlin, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3361.
[68] M. Tosaka, H. Takeuchi, M. Kibune, T. Tong, N. Zhu, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305127.
[69] Y. Lu, S. Yamago, *Macromolecules* **2020**, *53*, 3209.

執筆者紹介

山子 茂 (Shigeru Yamago)
京都大学化学研究所 教授

［略歴］1991年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了（理学博士）、1991年 東京工業大学理学部化学科 助手、1995年 京都大学大学院工学研究科 助手、1997年 同研究科 助教授、2003年 大阪市立大学大学院理工学研究科 教授、2006年 京都大学化学研究所 教授、現在に至る
［主な受賞歴］有機合成化学奨励賞（2001年）第27回日本化学会学術賞（2010年）、第4回有機合成化学協会機能性材料賞（2012年）第44回市村学術賞（2012年）、第35回日本接着学会技術賞（2013年）、科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞（2015年）、第43回井上春成賞（2018年）、高分子学会賞（2019年）、第76回日本化学会賞（2023年）、Aggarwal Lecture (Cornell University)（2024年）

関連製品

Diphenyl Ditelluride	1g	6,100円	5g	17,900円	D2718
Dimethyl Ditelluride	100mg	4,000円	1g	22,500円	D6090
Ethyl 2-Methyl-2-(methyltellanyl)propanoate	100mg	4,500円	1g	24,800円	E1508
2-Methyl-2-(methyltellanyl)propanenitrile	100mg	4,400円	1g	24,200円	M3520
Methyl(1-phenylethyl)tellane	100mg	4,200円	1g	23,600円	M3521
2-Methyl-2-(methyltellanyl)propanoic Acid			100mg	9,500円	M3728