

# リビングラジカル重合 1. 重合機構と方法 1

山子 茂\*・中村 泰之

## Living Radical Polymerization 1. Polymerization Mechanism and Methods 1

Shigeru YAMAGO,\* Yasuyuki NAKAMURA (Institute for Chemical Research, Kyoto University Gokasyou, Uji 611-0011, Japan)

Living radical polymerization (LRP) has been becoming an indispensable method for the synthesis of functional polymer materials, because this method possesses attractive features of both radical and living polymerizations. This four-series article describes the methods to carry out LRP and their uses for material synthesis. We shall mainly focused on nitroxide-mediated LRP (NMP), atom transfer radical polymerization (ATRP), reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), organotellurium-, stibine-, and bismuthine-mediated LRP (TERP, SBRP, and BIRP, respectively), and cobalt-mediated LRP (CORP). This first article mainly focuses on methods and mechanisms of NMP and ATRP, in which the persistent radical effect plays an important role in the polymerization mechanism.

**Key Words** : Living Radical Polymerization, Nitroxide-mediated Living Radical Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer Polymerization, Organotellurium-mediated Living Radical Polymerization, Organostibine-mediated Living Radical Polymerization, Organobismuthine-mediated Living Radical Polymerization, Organocobalt-mediated Living Radical Polymerization

### 1. はじめに

リビングラジカル重合(LRP)はラジカル重合の持つ官能基に対する耐性やモノマーに対する高い汎用性を保ったまま、生成するポリマーの分子量、分子量分布、さらにはモノマー配列や形態などの分子構造の精密制御を可能にする方法である。これらの特徴は、アニオン重合、カチオン重合、あるいは配位重合では共存できる官能基が限られていると共に、厳密な重合条件が必要であることと対照的である。また、“活きた”重合末端を利用することで、ブロック共重合体の合成や、重合末端の選択的な変換反応を行うことができる。さらにはこれらの特徴をグラフト、櫛形、多分岐重合体などの様々なモルホロジーを持つマクロ分子の制御合成へと応用することが可能である。したがって、

LRPが新しい機能や従来品を凌駕する性能を持つ新材料を創り出す基盤技術として、今後産業界において不可欠な技術となることは明白である。

一方、これまで開発されてきているLRP法は、「モノ」を自在に作り出す技としてまだ十分に成熟していないのも事実である。すなわち、従来のラジカル重合に比べてモノマーの汎用性や官能基との共存性などの点で劣っている。また、LRPでは重合系に連鎖移動剤や触媒を加える必要があることから、それらの使用の低減化や除去といった新しい問題も生じている。したがって、実際の利用においては、それぞれの重合法の特徴をよく理解することが必要である。本稿では代表的なLRP法である、ニトロキシラジカルを用いるLRP(NMP)、原子移動ラジカル重合反応(ATRP)、可逆的付加-開裂連鎖移動重合(RAFT)と共に、



山子 茂；京都大学化学研究所(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)教授。理博。平成3年、東京工業大学大学院理工学研究科修了。専門分野は、有機合成化学、高分子合成化学。



中村 泰之；京都大学化学研究所(〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)助教。博士(理学)。平成19年、京都大学理学研究科中退。専門分野は、有機化学。

筆者らが開発した有機テルル, アンチモン, ビスマス化合物を用いる LRP (TERP, SBRP, BIRP), さらに, 最近注目を集めている Co-触媒を用いる重合法 (CMRP) を中心として, それらの特徴と利用法を解説する. 4 回の連載のうち, 1, 2 回目は LRP の機構と方法について, 3, 4 回目は重合末端構造や立体規則性の制御, および LRP の利用による高分子材料の創製について, 最近のトピックスを解説する. なお, 本論文と関連する分野については, すでにいくつもの優れたレビューや成書がある<sup>1-10)</sup>. 興味を持つ読者は, それらも参考にされたい.

## 2. LRP の一般的な機構

従来のラジカル重合は開始反応, 成長反応, 停止反応, および連鎖移動反応の四つの素反応から成り立っている. いったん開始ラジカルが熱, 光, 酸化・還元, などの様々な刺激により生成すると, それがモノマーに次々と反応した後 (成長反応), 成長末端ラジカルは再結合反応や不均化反応による停止反応を受けてデッドポリマーとなる. 開始ラジカルの生成が非可逆的に進行すると共に, 停止反応は拡散律速に近い速度で起こる. したがって, 発生した各々のラジカル種は速やかに停止反応を受けて重合末端の活性を無くしてしまう.

それに対し, LRP では成長末端ラジカルがラジカル生成に対して適切な官能基を持つ休止種 (dormant species) から可逆的に生成する点に特徴を持つ (Figure 1). すなわち, 休止種 P-X からの P ラジカルの生成 (活性化反応), そのモノマー種との反応 (成長反応), そして X との再結合による休止種への変換反応 (不活性化反応) の三つの素反応から成り立っている. それにより, 成長末端が休止種の形で重合中に常に存在することから, リビング的な重合が可能となる.

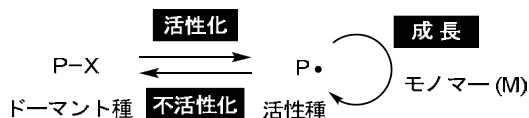


Figure 1 General mechanism of LRP.

可逆的な活性化・不活性化が速やかに起こることで, すべての高分子鎖が同じ速度で伸長できるようになる. さらに, この平衡は休止種側に大きく偏っていることから, 活性ラジカルの濃度が減少する. これにより, 停止反応が起こる確率を減少している. 厳密にいうと, 停止反応は必ず起こっている. なかでも, 安定ラジカル効果により重合が制御される NMP や ATRP では, 停止反応が重合の初期において重要な役割を担っている (後述).

休止種の化学構造とその活性化法により, それぞれの LRP 法の特徴が出てくる. これらの方法を反応機構的に区分すると, 安定ラジカル効果 (persistent radical effect)

を利用する方法と, 交換連鎖機構を利用する方法の二つに大別できる. NMP と ATRP は安定ラジカル効果に依っており, RAFT, TERP, SBRP, BIRP, および CMRP は主に交換連鎖機構で進行する. 本稿では, 安定ラジカル効果を利用する NMP と ATRP について紹介する.

## 3. LRP の方法

### 3.1 安定ラジカル効果

安定ラジカル効果は, P ラジカルと X ラジカルが同時に生成する反応において, X ラジカルが安定ラジカルである場合, 選択的な P ラジカルと X ラジカルとのヘテロカップリング反応により, P-X が生成することを説明する理論である (Figure 2)<sup>11)</sup>. すなわち, P ラジカルと X ラジカルが生成すると, P ラジカルのホモカップリング反応と (Eq. 1), P ラジカルと X ラジカルのヘテロカップリング反応が起こる (Eq. 2). それに対し, 安定ラジカルである X ラジカルのホモカップリングは起こらないため (Eq. 3), X ラジカルの濃度が上昇する. この濃度上昇により, P ラジカルのホモカップリング反応が抑制され, P ラジカルと X ラジカルのヘテロカップリング反応が選択的に起こるようになる.

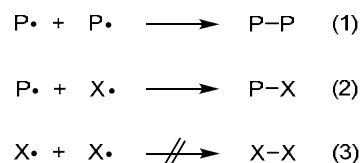


Figure 2 The persistent radical effect.

LRP においては, 休止種より P と X ラジカルが同時に生成する. このとき, 可逆的な活性化が十分に起こっている場合には, デッドポリマーの量はリビングポリマーと比べて十分少なく, 分子量の制御に大きな影響を与えないことも明らかになっている.

### 3.2 NMP

1993 年, Georges らにより最初の NMP が報告された<sup>12)</sup>. すなわち, 彼らは過酸化ベンゾイルをラジカル開始剤として用いるスチレンの重合に, 2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ (TEMPO) フリーラジカルを添加することで, 狭い分子量分布を持つポリスチレンが合成できること, さらに, 分子量がモノマーの転化率に比例して増えることから, リビング重合の特徴を持つことを明らかにした. その後, Hawker はアルコキシアミン **1** がこの重合系において実際の重合開始剤として働いていることを明らかにした

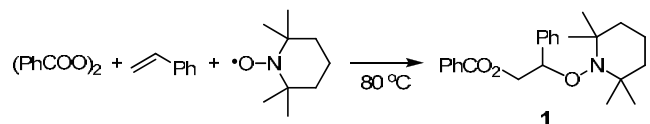


Figure 3 Generation of a hydroxylamine NMP initiator.

(Figure 3)<sup>13)</sup>.

NMPの機構をFigure 4に示した. 休止種であるアルコキシアミン誘導体の炭素-酸素結合の熱解離によるPラジカルと安定ラジカルであるニトロキシルラジカルの生成, Pラジカルとモノマーとの反応による分子鎖の伸張, それに引き続く重合末端ラジカルとニトロキシルラジカルとの反応による休止種への不活性化である<sup>14)</sup>. 安定ラジカル効果により, 重合の極めて速い段階でPラジカルとニトロキシルラジカルのヘテロカップリング反応が選択的に起こる定常状態に到達することが知られている. また, 重合系に適量のニトロキシルラジカルをあらかじめ加えることで, ニトロキシルラジカルの濃度が定常状態に達する時間が短縮される. これにより, 重合のより高度な制御が可能になることもすでに知られている<sup>15)</sup>. ただし, ニトロキシルラジカルの添加量が多いと, Figure 4の平衡が休止種側へと大きく偏ってしまう. すなわち, 重合が遅くなるため, 添加においてはその量の調節が重要である.

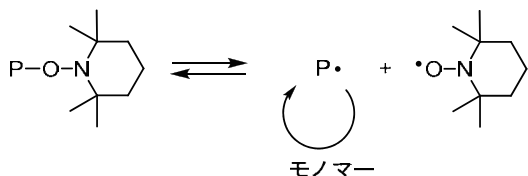


Figure 4 Activation/deactivation mechanism of NMP.

NMPは極性官能基と共存できる点でラジカル重合の利点をそのまま継承している. しかし, TEMPOを安定ラジカルとして用いる場合, 以下に示す二つの問題のため, 実質的に重合を制御して行うことができるモノマーはスチレン誘導体のみである.

一つはTEMPOが関与する副反応である. すなわち, TEMPOが重合末端に生じるラジカル炭素のβ位にある水素を引き抜くため, アルケン構造を持つデッドポリマーとヒドロキシルアミンが生成する(Figure 5a). さらに, この反応により生じたヒドロキシルアミンが重合末端ラジカルに水素を供与することで, もう一分子のデッドポリマーを生じるとともに, ニトロキシルラジカルが再生する(Figure 5b)<sup>16, 17)</sup>. この副反応は特にメタクリル酸エステルの重合で問題となることから, その重合を制御すること

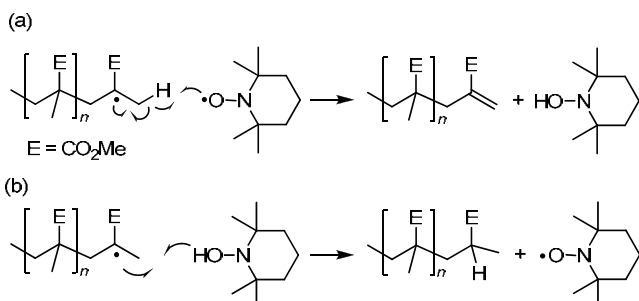


Figure 5 Side reactions between polymer-end radicals with (a) TEMPO and (b) TEMPO-H.

はできなかった. しかし最近, 新しいニトロキシルラジカル2,2-diphenyl-3-phenylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy nitroxide (DPAIO)を用いることで, MMAの単独重合も可能になりつつある(Figure 6)<sup>18)</sup>.

もう一つの問題は, 活性化反応が遅いため, 重合の進行に高い温度と長い時間が必要である点である. 例えば, スチレンの重合は120℃程度で1日以上加熱する必要がある. また, アクリル酸エステルの重合は, 対応する休止種の活性化が極めて遅いため, 実質的に難しかった<sup>19)</sup>.

この問題の解決のため, 新しいニトロキシルラジカルの開発が精力的に行われている. いずれの場合にも, ニトロキシルラジカルの立体的な嵩高さを増すことで, 対応する休止種における炭素-酸素結合の結合解離の促進が計られている. 代表的な安定ラジカルとしては, *N-tert-butyl-N*-[1-diethyl-phosphono-(2,2-dimethylpropyl)] nitroxide (DEPN)<sup>20)</sup>, 2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (TIPNO)<sup>21)</sup>, *N-tert-butyl-N*-(1-*tert*-butyl-2-ethylsulfinyl) propyl nitroxide (BESN)<sup>22)</sup> などの鎖状構造を持つものと, <sup>23)</sup>, <sup>24)</sup> などの環状構造を持つものが挙げられる(Figure 6).

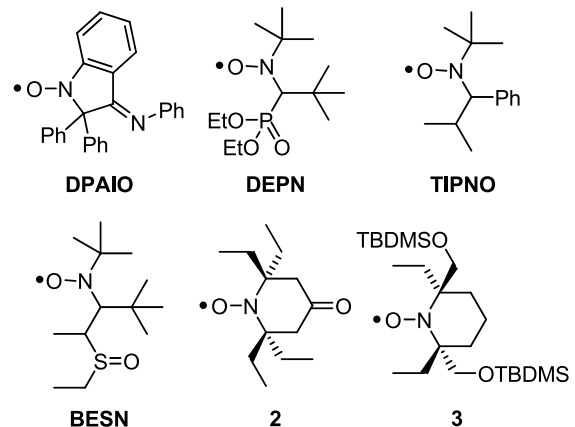


Figure 6 Structures of new nitroxyl persistent radicals (TBDMS = *tert*-butyldimethylsilyl).

これらのニトロキシルラジカルを利用することで, 100℃以下でスチレンの重合が可能になると共に, アクリル酸エステルの重合も90~120℃程度の加熱条件で行えるようになった. さらに, そのようにして合成したポリ(アクリル酸ブチル)マクロ開始剤に対してスチレンを加えることで, 対応するジブロック共重合体やトリブロック共重合体の合成を制御して行えることが報告されている<sup>21, 24, 25)</sup>.

ニトロキシルラジカルは嵩高ければ嵩高いほど良いというわけでもない. Studerらによると, 窒素のα炭素が2や3よりもさらに混みあったニトロキシルラジカルは重合を十分に制御できなかった<sup>26)</sup>. これは, ニトロキシルラジカルが嵩高いために不活性化反応が遅くなったためである. したがって, ニトロキシルラジカルの設計には適度なバランスが必要であることを示している.



### 3.3 ATRP

1995年、澤本らにより最初の金属触媒を用いる LRP が報告された。彼らは、2 価の Ru 触媒を用いて四塩化炭素を開始剤として用いるメタクリル酸メチル(MMA)の重合を行ったところ、これがリビング的に進行することを明らかにした<sup>27)</sup>。同年、Matyjaszewskiらは、1 価の CuCl/ピピリジル錯体が有機ハロゲン化合物を開始剤として用いる LRP に有効であることを明らかにするとともに、この方法を *atom transfer radical polymerization* (ATRP) と命名した<sup>28, 29)</sup>。銅触媒系はその入手が容易であるとともに、重合の制御が効果的であるため、その後数多くの研究例が報告されている。

ATRPの活性化機構は、低原子価金属錯体触媒(MX<sub>n</sub>/L<sub>m</sub>; Xはハロゲン元素, Lは配位子を表す)による休止種 P-X の一電子還元反応である。これにより、P-X 結合の開裂が起こり P ラジカルと酸化された錯体 MX<sub>(n+1)</sub>/L<sub>m</sub> が生成する。P ラジカルはモノマーと反応した後、MX<sub>(n+1)</sub>/L<sub>m</sub> からハロゲン原子移動を受けて休止種へと不活性化されると共に、MX<sub>n</sub>/L<sub>m</sub> が再生する (Figure 7)。ATRP では高原子価の金属が安定ラジカルとして働いている。例えば、1 価の CuX 錯体を用いた重合では、2 価の CuX<sub>2</sub> 錯体が安定ラジカル等価体として働いている。梶原、Matyjaszewski らの検討によると、重合の初期における P ラジカルのホモカップリングにより、約 5% 程度の Cu(I) 触媒が Cu(II) へと酸化されていると見積もられている<sup>30, 31)</sup>。また、NMP においてニトロキシルラジカルを重合系に予め加えておくことで重合の制御が向上したように、ATRP においても 2 価の銅錯体をあらかじめ重合系中に加えることで重合の制御が向上することが報告されている。

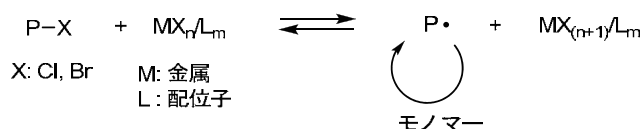


Figure 7 Activation/deactivation mechanism of ATRP.

Figure 8 に ATRP の開始剤として良く利用される、有機ハロゲン開始剤の構造を示した。ハロゲンとしては、臭化物、続いて塩化物が最も良く用いられている。他の LRP 法も同様であるが、開始剤の活性化が成長反応と同等、あるいはそれよりも速く起こる必要がある。したがって、比較的安定なラジカル種が生成する化合物が開始剤として利用されている。例えば、ポリスチレンや PMMA の重合末端を模した小分子化合物や、四塩化炭素やクロロホルムなどのポリハロゲン化炭化水素である。また、臭化、及び塩化アリアルスルホニルなども優れた開始剤として知られている<sup>32)</sup>。

ATRP の活性化・及び不活性化反応はそれぞれ一電子還元・酸化反応である。したがって、その触媒は低原子価

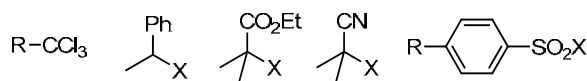
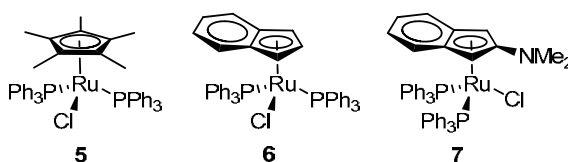


Figure 8 Structures of typical ATRP initiators (X = Cl, Br).

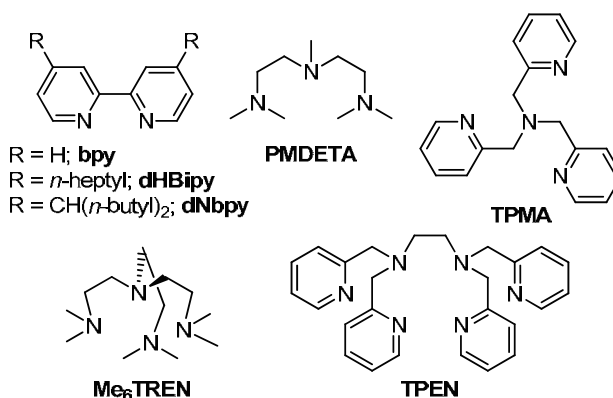
状態では休止種を速やかに還元できる一方、高原子価状態では酸化による不活性化を十分に行う必要がある。したがって、大まかに言うと、酸化・還元電位ポテンシャルが狭い、両者のバランスの取れた錯体であることが重要である。中心金属種と配位子との組合せによる触媒の酸化・還元反応のチューニング、酸化数の変化による錯体構造の変化、さらに、高原子価状態における金属-ハロゲン結合の強さなどが触媒の活性を決める重要な要因であると考えられている。さらに、配位子は金属種を反応溶液中に溶解させると共に、金属を溶媒やモノマー種から「保護」することで、触媒の活性を維持する働きも重要である。

Figure 9a に代表的な Ru 触媒の構造を示した。Ru 触媒では配位子の選択と助触媒の添加が重要であることが澤本らにより報告されている。例えば、トリフェニルホスフィン配位子を持つ RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (4) は活性が低いため、その活性を上げるために Al(OPr-*i*)<sub>3</sub> を助触媒として加える必要がある。また、*n*-Bu<sub>3</sub>N や *n*-Bu<sub>2</sub>NH などのアミンも有効な添加剤であることが示されているが、その詳細

#### (a) Ru-based catalysts



#### (b) Ligands for Cu-catalyzed ATRP



#### (c) New ligands for Fe-catalyzed ATRP

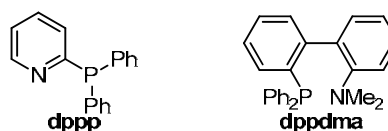


Figure 9 Structures of typical metal catalysts and ligands for ATRP.

な理由については不明である<sup>33)</sup>。また、4の塩素とトリフェニルホスフィンの一つずつを取り去ってペンタメチルシクロペンタジエニル基やインデニル基を導入した触媒5, 6は4よりも高い活性を示す<sup>34, 35)</sup>。さらに、インデニル基にジメチルアミノ基を導入した7は、5や6よりも還元電位が低いため、さらに高い活性を持つ触媒であると報告している<sup>36)</sup>。

Figure 9bには、CuBr, CuClなどの銅触媒を用いる際に用いる代表的な配位子の構造を示した。窒素を配位点として持つ多座配位子が多く用いられている。初期のころは、二座配位子であるピピリジン(bpy)や、その4,4'-位に長鎖のアルキル基を持つために溶解性の高い4,4'-diheptyl-2,2'-dipyridine (dHbipy), 4,4'-di-(5-nonyl)-2,2'-dipyridine (dNbpy)が多く利用されていた。これらの配位子を持つCu錯体は活性や安定性が低いため、原理的には開始剤に対して触媒量で十分であるが、実際には開始剤とほぼ同量程度使われていると共に、重合温度も100℃以上の高温が必要であった。

触媒の活性を上げるため、種々の多座配位子の利用がMatyjaszewskiらを中心として報告されてきている。なかでも、三座配位子である*N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenediamine (PMDETA)<sup>37)</sup> や tris[(2-pyridyl)methyl]amine (TPMA)<sup>38)</sup> を用いる触媒系はbpyを用いたものよりも約50~900倍も活性が高くなっている<sup>39)</sup>。このことから、メタクリル酸エステル誘導体やアクリル酸エステルの重合などを室温から50℃程度の穏和な条件で行うことが可能となる。また、四座配位子である tris-[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me<sub>6</sub>TREN)<sup>40)</sup> を用いる触媒系は、TPMAを持つものよりもさらに活性である。また、極性官能基に対する安定性も高いため、アクリル酸エステル誘導体の重合を室温で行うことができる点や、極性モノマーの重合にも利用できる点で大変優れている。しかし、この配位子を持つ触媒はMMAの重合制御は困難である。これは、休止種と活性種間の平衡がbpyやPMDETAを持つ銅錯体に比べて活性種側に10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>倍偏っているため、十分な不活性化が起こらないためである。これらの結果は、モノマーのタイプに応じて、触媒系をうまく選択する必要があることを示している。

触媒量を減らすことは、ATRPにおける重要な課題である。ShenとMatyjaszewskiらは、*N,N,N',N'*-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEN)を配位子として用いることで、用いる銅触媒の量を従来の1%程度に減らしても、十分に重合の制御が行えることを明らかにした<sup>41)</sup>。興味深いことに、TPEN触媒の効果は触媒の活性を上げているのではなく、触媒の安定性が増したためであると考えられている。さらに、触媒構造を変化させる以外の方法により、銅触媒の量を大きく減らすことに成功した例が

MatyjaszewskiとPercecらからそれぞれ報告されている。

Matyjaszewskiは、2価の銅錯体を反応系中でアスコルビン酸やグルコース、あるいは2価のスズ化合物で還元して1価の活性な銅錯体を調製することで、用いる銅触媒の量を大幅に減らすことのできる方法を開発し、activator regenerated by electron transfer (ARGET) ATRPと名付けた<sup>42, 43)</sup>。例えば、触媒としてCuCl<sub>2</sub>/Me<sub>6</sub>TRENを用いたアクリル酸ブチルの重合では、従来の1%程度のCu触媒を用いても、制御を保ったままで重合が行えた。また、アゾ開始剤から生じるラジカル種を2価の銅の還元剤として用いることでも、銅触媒の使用を大きく抑えることができることも報告している<sup>44)</sup>。

PercecらはCu(I)が水やアルコール等のプロトン性溶媒中や、DMSOやイオン性液体などの極性溶媒中で非常に速い速度でCu(0)とCu(II)に不均化する事を利用した、非常に高活性なATRPを報告している(Figure 10)<sup>45)</sup>。この反応では、Cu(0)はCu(I)よりも強力な炭素-ハロゲン結合の一電子還元剤であることから、ごく微量の銅触媒を用いるだけで十分に活性化を行うことが可能である。不均化により生じたCu(II)が重合末端ラジカルの不活性化を行う。この活性化・不活性化により、銅触媒はいずれも1価へと戻り、これが再び不均化する触媒サイクルで反応は進行する。銅触媒としては従来のATRPに用いられている1価のハロゲン化銅CuXは不適であり、Cu(0)と2価の銅カルコゲニドCu<sub>2</sub>Y(Y = Te, Se, S, O)をMe<sub>6</sub>TRENなどの配位子共存下で使用する。

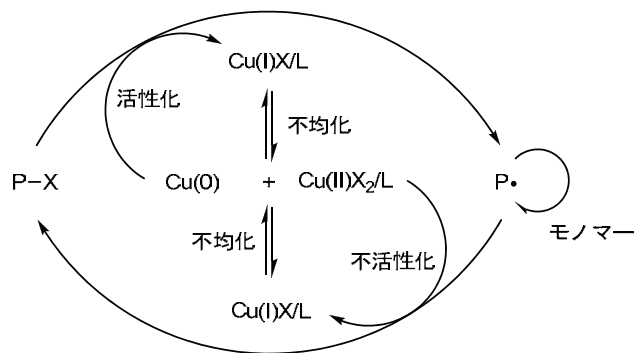


Figure 10 Mechanism of single electron transfer LRP.

Ru, Cu触媒を用いるATRPはスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの様々な共役モノマーの重合に適応可能である。しかし、アミンや水酸基などの極性官能基と共存が難しい触媒系もあることから、触媒系の選択には十分な注意が必要である。なお、酸が触媒毒となるため、アクリル酸などの重合は困難である<sup>46)</sup>。また、非共役モノマーの単独重合は重合末端の炭素-ハロゲン結合の活性化の効率が非常に低いため適用は難しい。しかし、Figure 10に示した重合系では、塩化ビニルの重合を制御して行うことができることが知られている<sup>45, 47)</sup>。

Cu, Ru触媒の他にも、鉄(Fe)、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、レニウム(Re)、オスmium(Os)、ロジウム(Rh)、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)などの様々な金属錯体が ATRP触媒となることが報告されている<sup>4,5)</sup>。ATRPにおける触媒探索の究極のゴールは、安全性の高い汎用金属を用いた、高活性で高い重合制御を示す触媒の開発であると考えられる。この点から、Fe触媒は最も興味深い触媒のひとつと考えられる。これまではFeX<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の構造に代表される、単座ホスフィン配位子を持つ2価の鉄触媒の検討が行われていた。しかし、重合の制御を十分に行うことは困難であった。最近、3価のFeX<sub>3</sub>とdpppやdppdmaのようなリンと窒素とが配位可能な二座配位子との組み合わせることで、高度に重合を制御できる触媒系が報告された(Figure 9c)<sup>48)</sup>。今後この触媒の一般性の解明や、より優れた触媒系の開発に興味を持たれる。

### References

- 1) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P.: "Handbook of Radical Polymerization", Wiley-Interscience, New York (2002)
- 2) Moad, G.; Solomon D. H.: "The Chemistry of Radical Polymerization", Elsevier, Amsterdam (2006)
- 3) Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L.: "Macromolecular Engineering", Wiley-VCH, Weinheim (2007)
- 4) Matyjaszewski, K.; Xia, J.: *Chem. Rev.*, **101**, 2921–2990 (2001)
- 5) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M.: *Chem. Rev.*, **101**, 3689–3746 (2001)
- 6) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E.: *Chem. Rev.*, **101**, 3661–3688 (2001)
- 7) Goto, A.; Fukuda, T.: *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329–385 (2004)
- 8) Perrier, S.; Takolpuckdee, P.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5347–5393 (2005)
- 9) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.: *Polymer*, **49**, 1079–1131 (2008)
- 10) Yamago, S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1–12 (2005)
- 11) Fischer, H.: *Chem. Rev.*, **101**, 3581–3610 (2001)
- 12) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.: *Macromolecules*, **26**, 2987–2988 (1993)
- 13) Hawker, C. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185–11186 (1994)
- 14) Goto, A.; Fukuda, T.: *Macromolecules*, **30**, 5183–5186 (1997)
- 15) Veregin, R. P. N.; Odell, P. G.; Michalak, L. M.; Georges, M. K.: *Macromolecules*, **29**, 2746–2754 (1996)
- 16) Goto, A.; Kwak, Y.; Yoshikawa, C.; Tsujii, Y.; Sugiura, Y.; Fukuda, T.: *Macromolecules*, **35**, 3520–3525 (2002)
- 17) Ananchenko, G. S.; Fischer, H.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3604–3621 (2001)
- 18) Guillaenuef, Y.; Gimes, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D.: *Macromolecules*, **40**, 3108–3114 (2007)
- 19) Georges, M. K.; Lukkarila, J. L.; Szkurhan, A. R.: *Macromolecules*, **37**, 1297–1303 (2004)
- 20) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5929–5939 (2000)
- 21) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904–3920 (1999)
- 22) Drockenmuller, E.; Catala, J.-M.: *Macromolecules*, **35**, 2461–2466 (2002)
- 23) Wetter, C.; Gierlich, J.; Knoop, C. A.; Müller, C.; Schulte, T.; Studer, A.: *Chem. Eur. J.*, **10**, 1156–1166 (2004)
- 24) Knoop, C. A.; Studer, A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16327–16333 (2003)
- 25) Robin, S.; Guerret, O.; Couturier, J.-L.; Pirri, R.; Gnanou, Y.: *Macromolecules*, **35**, 3844–3848 (2002)
- 26) Siegenthaler, K. O.; Studer, A.: *Macromolecules*, **39**, 1347–1352 (2006)
- 27) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.: *Macromolecules*, **28**, 1721–1723 (1995)
- 28) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614–5615 (1995)
- 29) Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K.: *Science*, **272**, 866–868 (1996)
- 30) Matyjaszewski, K.; Kajiwarra, A.: *Macromolecules*, **31**, 548–550 (1998)
- 31) Kajiwarra, A.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **31**, 5695–5701 (1998)
- 32) Percec, V.; Barboiu, B.; Kim, H.-J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 305–316 (1998)
- 33) Hamasaki, S.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **35**, 2934–2940 (2002)
- 34) Takahashi, H.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **32**, 3820–3823 (1999)
- 35) Watanabe, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.: *Macromolecules*, **34**, 4370–4374 (2001)
- 36) Kamigaito, M.; Watanabe, Y.; Ando, T.; Sawamoto, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9994–9995 (2002)
- 37) Xia, J.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **30**, 7697–7700 (1997)
- 38) Xia, J.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **32**, 2434–2437 (1999)
- 39) Tang, W.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **39**, 4953–4959 (2006)
- 40) Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.: *Macromolecules*, **33**, 8629–8639 (2000)
- 41) Tang, H.; Arulsamy, N.; Radosz, M.; Shen, Y.; Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Tang, W.; Matyjaszewski, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 16277–16285 (2006)
- 42) Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 3825–3830 (2005)
- 43) Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 4482–4486 (2006)
- 44) Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W. A.; Tsarevsky, N. V.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 15309–15314 (2006)
- 45) Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislav, J. S.; Wistrand, A.; Stjendahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14156–14165 (2006)
- 46) Van Camp, W.; Du Prez, F. E.; Bon, S. A. F.: *Macromolecules*, **37**, 6673–6675 (2004)
- 47) Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Monteiro, M.; Barboiu, B.; Weichold, O.; Asandei, A. D.; Mitchell, C. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4940–4941 (2002)
- 48) Xue, Z.; Linh, N. T. B.; Noh, S. K.; Lyoo, W. S.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 6426–6429 (2008)

\*

\*

\*

\*

\*