

## 化学活性高分子

竹本喜一\*

## はじめに

最近、化学活性高分子という言葉が聞かれるようになってきた。従来から用いられてきたイオン交換樹脂、種々の高分子試剤をはじめ特異的な作用を示す高分子触媒など、官能基をもつ合成、天然高分子の化学活性そのものを再検討し、その活性が生体高分子のもつ生物活性というものとどのようなつながりにあるのか、といった点を解明していくことは大変興味ある問題にちがいない。このような立場に立って、最近の化学活性高分子の研究をみわたしてみたいと思う。なおこの内容に関連して若干の総説がすでに出されているので参考にして頂ければ幸である<sup>1)</sup>。

## 1. 最近の高分子触媒

有機合成を進めるに当って必要とされる触媒や反応試剤に活性な高分子物質を用いようとするもので、イオン交換樹脂をはじめ、興味深い種々の活性高分子が研究の対象にえられ、開発されて今日にいたっている。低分子の試剤や触媒にくらべた場合、合成高分子触媒にはつぎのような特徴がみられる。

- i) 高分子触媒には、反応系内で不均一系のものが多く、反応終了後にこのような触媒は、濾過などの操作で簡単に分離することができる。また分離した高分子触媒の再生も、一般に容易である。
- ii) 触媒作用に特異性がみられる。高分子触媒の空間的な要求のために一種の反応のみがうまく進行し、そのために副反応はすべて抑制されて純度の高い生成物を与える例が少なからず報告されている。またこの

方法の利用は、不安定な物質を合成することにも適している。

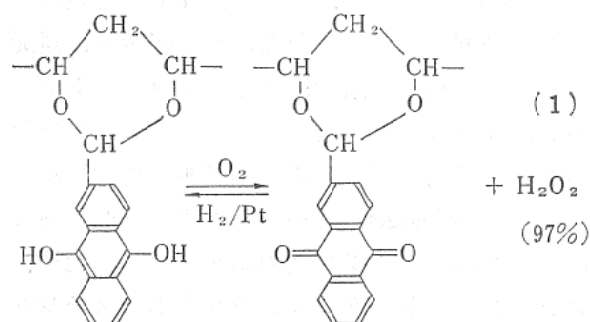
- iii) 反応は室温からせいぜい 30~40℃程度といった比較的低温でうまく進行するものが多く、一般に好収率である。
- iv) 酸触媒の場合などでは、イオン交換樹脂を用いるとき腐食作用は考慮しなくてよい程少ない。

これらの特徴はふつうの低分子触媒にはみられないものばかりだが、とくに i), ii), iii) の特徴は反応の特異性、低温進行性、不均一性などの点で、酵素による生体反応との関連を思わせるものがある。われわれの手で与えることのできる合成高分子触媒の研究を深めていくと、本当に生物活性の本質に迫ることができるのであろうか。勿論非常に困難な問題や解決すべき現象が大きく立ちはだかっていることは否めないことと思う。しかし合成高分子の研究者達も、種々の高分子触媒の開発でかなりの前進をみせており、研究は日に日に活発化しつつある。

## 1,1 レドックス系触媒

## a) キノン・ヒドロキノン系

酸化還元樹脂の代表としてキノンまたはヒドロキノン構造をふくむ合成高分子の合成は、古くから興味の対象となってきた<sup>2)</sup>。これら高分子は、-OH 基をうまく保護した形でビニルヒ



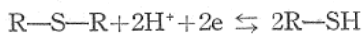
ドロキノンの重合、共重合によっても得られる<sup>2b)</sup>、また同じくビニル基をもつナフトキノ

\*) 工学部石油化学科教授

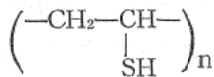
ン、アントラキノンの重合によっても合成できる<sup>3)</sup>。縮合系のもも多くつくられている<sup>4)</sup>。勿論、ポリビニルアルコール (PVA) のような高分子にキノン類を化学反応で導入することもでき、たとえば上式のものではヒドロキノン構造のもの酸化によって、室温で過酸化水素を好収率に得ることができる<sup>3)</sup>。キノン基の性質についてもくわしい研究があり<sup>5)</sup>、ポリヒドロキノンが 0.7V 以上の標準電位をもつ金属レドックス系、たとえば  $\text{Fe}^{3+}(\rightarrow\text{Fe}^{2+})$ ,  $\text{Ce}^{4+}(\rightarrow\text{Ce}^{3+})$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}(\rightarrow[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-})$  などを還元することも見出されている<sup>6)</sup>。標準酸化電位が 0.36V の  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  は例外的に同じくポリヒドロキノンによって還元されるが、これは生体内でのチトクローム C の還元性を思い起させるものとして興味がある。

b) チオール・ジスルフィド系

チオール・ジスルフィドの酸化還元系は生体系で重要な役割をもつが、

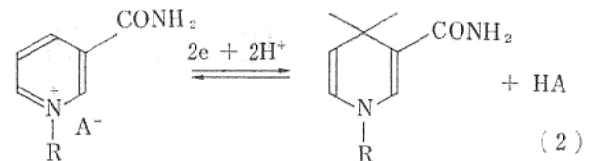


重合、重縮合や高分子反応により種々のポリチオールが同様に合成され、それらによる酸化還元反応や酸化還元電位の測定が行なわれた。たとえばビニルチオールアセテートの重合や、それとビニレンカーボネート、メタクリル酸メチルとの共重合が検討され、生成物のケン化によって -SH 基をもつ、酸化還元系に適した高分子が得られている<sup>7)</sup>。



c) ピリジン・ジヒドロピリジン系

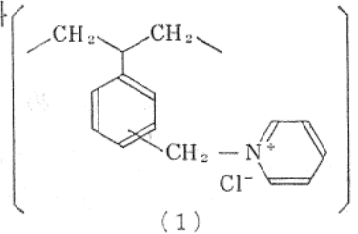
この系のものでは、ニコチンアミド・ジヒドロニコチンアミド系が補酵素 DPN の模型物質として関心がもたれ、たとえば PVA を素材としたこの型の高分子が開発され、四級化、還元したものが高分子還元剤としてマラカイトグリーン、赤血塩などの還元にはたらくことが見出されている<sup>8)</sup>。同様にこの系で酸化還元性をもつものに Viologen が研究されたほか<sup>9)</sup>、種々のポリビニルピリジン系樹脂が開発された<sup>10)</sup>。ニコチンアミドをクロルメチル化ポリスチレンに反応して導入した型のもの (I) も効果的である<sup>11)</sup>。



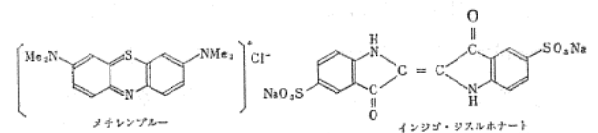
ニコチンアミド・ジヒドロニコチンアミド系

d) 高分子染料

酸化還元反応を可逆的に行なう多くの染料を高分子に導入し、酵素模型として



呈色変化よりその活性をしらべる研究も見られる。たとえばスルホン化ポリスチレンにメチレンブルー、またアニオン交換樹脂 (Amberlite IRA-400) にインジゴ・ジスルホナートを結



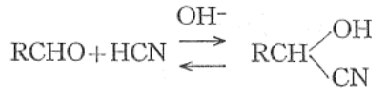
合したものは可逆的な酸化還元反応を円滑に行なうことができる<sup>12)</sup>。

ほかにも、強塩基性樹脂 (Dowex 2) へのナフトールオレンジの導入<sup>13)</sup>、Amberlite IR-120 や Dowex 50 などの樹脂へのバリアミンブルーの導入、セルロースへのインジゴ・ジスルホナートの導入、でんぷんやデキストリンへのメチレンブルー、チオニンの導入<sup>14)</sup>など<sup>14)</sup>の例がみられる。またポリ (m-アミノスチレン) の化学反応でポリ (6-ビニルイサチン)、ポリ (6-ビニルインジルビン) など高分子染料が合成され、それらの酸化還元能が測定された<sup>15)</sup>。2-ビニルフェノチアジンの重合体の合成もこの系統の研究に属する<sup>16)</sup>。

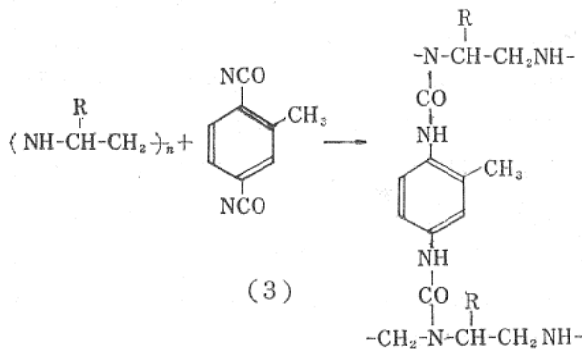
1,2 そのほかの一般反応

もっと普遍的な有機合成反応で、たとえば酸、塩基を触媒とする Aldol 縮合、Knoevenagel 縮合、Michael 縮合、von Pechmann 反応などの縮合反応、ジアノエチル化などの付加

反応,  $\alpha$ -ブタノールの脱水, ジハロエタンの脱ハロゲン化などの脱離反応がひろく高分子触媒を用いて研究されてきた。くわしくは総説<sup>16)</sup>を参照して頂きたい。シアンヒドリン合成,

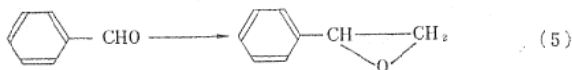
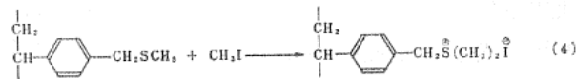


がつぎの橋かけ型高分子を触媒として行なわれているが、不斉合成のテーマとして興味がある<sup>17)</sup>。また、ポリリン酸を用いるポリグリコシ



ド, ポリヌクレオチド<sup>18)</sup>やポリペプチド<sup>19)</sup>の合成, リンゴ酸と尿素<sup>20)</sup>あるいはマレイン酸, フマル酸と尿素<sup>21)</sup>とからのピリミジン環合成などは脱水を伴う合成反応に適用された例と考えられる。

最近にはカルボン酸型のカチオン交換樹脂を基材とした反応性高分子ペルオキシドが合成され, これによってシクロヘキサンのエポキシ化などが検討された<sup>22)</sup>。また, 官能性の高分子 S-イリドでスルフィド型・スルホニウム型可逆性のものが合成され, これを用いて(5)のような反応が行なわれている<sup>23)</sup>。



## 2. 高分子と微量金属の活性系

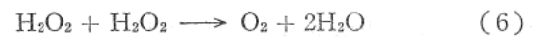
最近, 高分子と微量金属との系を用いる有機合成や反応の研究が盛になってきた。高分子と金属との錯体による触媒作用の研究は, この錯

体形成反応およびその触媒活性が, 低分子の金属錯体の場合とはちがって特異的である点で興味がある。生体反応, とくに酵素触媒反応における微量金属の役割は大へん重要なものであるが, 金属の存在が必ずしも重要であるかどうかの問題ははまだ議論されており<sup>24)</sup>, 未解決の点も多いことが指摘されている現状である。

### 2.1 有機反応の促進

タンパク質・金属系が還元反応の触媒として有効であることが知られてきた。たとえば絹フィブロインにパラジウム金属を吸着させた高分子触媒系は,  $\alpha$ -ベンジルオキシムのジフェニルエチレンジアミンへの還元などには有効であるが, すべての還元反応にはあてはまらず, 反応に選択性が見られるようであった<sup>25)</sup>。パラジウムの代りに白金も用いられる<sup>26)</sup>。

しかし酵素反応との関連で,  $\text{Cu}^{++}$ の高分子錯体を用いる研究が近年最も盛に行なわれている<sup>27)</sup>。 $\text{Cu}^{++}$ イオンは, とくにアミン類, アミノ酸, ポリアミドなどと容易に錯体を形成するが, たとえばつぎのレドックス反応などで catalase や peroxidase の模型となり得, そのさい銅に残余配位能のある場合にのみ, 触媒効果のみられることが示されている<sup>28)</sup>。



高分子リガンドとしてポリリジンをえらび, それと  $\text{Cu}^{++}$  との錯体を合成し, その錯体のもつ構造の不整性による不整触媒反応が検討されてきた。まず研究された  $\beta$ -3,4-ジオキシフェニルアラニン (DOPA) の酸化反応の結果は表1のようであって, この不斉反応は円滑に進行し, かつ低分子錯体にくらべて明らかに高分子の場合に促進効果がみられている<sup>29)</sup>。つづいて行なわれたポリメタクロイルアセトン・銅錯体による過酸化水素の分解でも, 触媒活性は高分子量ものほど大きいことが指摘された<sup>30)</sup>。またほかの, 銅以外の金属との錯体によるピロリン酸ナトリウムの加水分解も検討されている<sup>31)</sup>。最近には, 幾何学的にデザインされた工業的な不均一触媒を開発する目的で選択性の高い, 高融点の銅をふくむ酵素模型が研究され, ポリ-

表1. L-および DL-DOPA の酸化反応

触媒	基質	pH	[基質] = $2 \cdot 10^{-4}$ モル/l における $v_0$ の
ポリ-L-リジン・銅錯体	L-DOPA	10.5	0.110
エチレンジアミン・銅 "	L,DL-DOPA		0.019
n-ブチルアミン・銅 "	L-DOPA		0.008
ポリ-L-リジン・銅錯体	L-DOPA	6.9	0.0022
エチレンジアミン・銅 "	"		0.0001
n-ブチルアミン・銅 "	"		0.0009

a)  $v_0 = d \log(I_0/I) dt$  (340 m $\mu$ ) (単位: 1/分)

e-カルボベンゾキシー-L-リジン・銅錯体によるアルコール類の脱水素反応がしらべられた。この高分子触媒では、金属が原子状に分散され効率がよく、かつジイソプロピル-, ジイソブチルカルビノールなどの脱水素には立体的な理由で全く不活性であるなど、反応の選択性にすぐれた結果が得られている<sup>32)</sup>。

ほかに  $Fe^{3+}$ ・エチレンジアミンにポリアクリル酸を添加した系、および  $Fe^{3+}$ ・ポリエチレンジアミン系をカタラーゼの模型とする研究や<sup>33)</sup>、ポリ-4-ビニルピリジン・銅錯体による過酸化水素の分解の仕事もされており<sup>34)</sup>、金属をふくむ高分子触媒の研究はますます盛である。

## 2.2 重合反応の促進

微量金属の効果は重合反応においてもみられる。モノエタノールアミン (MEA)・四塩化炭素系による塩化ビニルの重合では、ごく微量の銅イオンの存在 ( $10^{-6} \sim 10^{-8}$  モル/モル MEA) によって、反応は  $10 \sim 30^\circ C$  の低温でも円滑に進行し、セルロースなど高分子物質の添加下では反応はさらに促進される<sup>35)</sup>。この研究はナイロン存在下、水・四塩化炭素・ $Cu^{++}$  系によるビニル重合に拡張され<sup>36)37)</sup>、その後、反応機構をくわしくしらべるためにナイロン-6のオリゴマー (2~5量体) をナイロンの代りとする模型実験もおこなわれた<sup>38)</sup>。面白いことにこの系による重合ではモノマーに選択性がみられるが、反応機構の解明には、錯体形成に関する UV 測定結果がまたれる<sup>39)</sup>。これらの例においてもしかし

ながら、高分子の存在は、単に反応の場を提供するだけなのか、高分子触媒としての機能をかねるのか、くわしい問題はまだ今後に残されている。高分子と水の存在下でのメタクリル酸メチルの、いわゆる無触媒重合の問題<sup>40)</sup>とも関連の上で将来その本質の解明がぜひ行なわれるべきであろう。

以上の問題に関連して生体高分子に関係深い含窒素化合物の金属錯体の重合開始能が検討されている。それによれば、核酸塩基・銅錯体はビニル重合の開始能をほとんど示さないが、その構成成分の一つであるイミダゾール・銅錯体はアクリロニトリルなど若干のモノマーの重合を円滑に開始する<sup>41)</sup>。同じくアミノ酸の錯体は開始能に乏しいが、アミノ酸のカルボキシル基をエステルにしたものの中でとくにフェニルアラニンメチルエステル・銅錯体の重合開始能は大きい<sup>42)</sup>。これらはラジカル機構によることはみとめられているが、生体系におけるラジカルの問題との関連の上でも、解明すべき問題を将来に多くふくんだものといえる。

## 2.3 そのほかの金属レドックス系

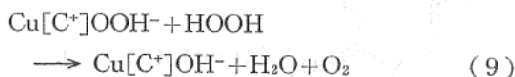
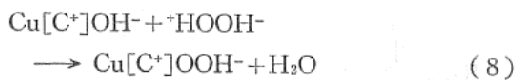
多くの酸化還元酵素の活性も、金属イオンまたは金属錯体の存在に関係するといわれる。対象となる金属は Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Ba を主なものとするが、たとえばアニオン交換樹脂のアミノ基またはアルキルアミノ基に銅または銀を錯合したものが扱われている<sup>43)</sup>。その銅 ( $Cu^{++}$ ) を  $Cu^+$  や  $Cu^0$  に還元したものは酸素を吸着し、たとえばチトクローム C の還元にも有効である<sup>44)</sup>。高分子金属錯体の金属の種類や構造と触媒活性との関係もしらべられ、天然酵素との類似性が見出されている。性格的に類似した高分子フェロセンの研究<sup>45)</sup>や、ポルフィリン核をふくむ各種高分子の合成と機能の研究<sup>46)</sup>なども注目されよう。

## 3. 活性炭素の問題

カーボンブラックを用いるビニル重合の仕事がある。たとえば、スチレンの熱重合をその存在下で行なうとき、初期には重合が禁止されるが、のち速度は時間とともに増大する。これは

カーボンブラックのキノン構造による現象であろうと考えられた<sup>47)</sup>。同じくスチレンの重合、過酸化ベンゾイル (BPO) の分解、BPO とグリコールとの反応などのくわしい検討もなされている<sup>48)</sup>。

さて活性炭素は表面積が大で、2~25%の酸素を吸着しうる。Dubinin の総説によると、H・カーボン (鉍酸吸着) と L・カーボン (アルカリ吸着) とがあって、酸素は ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{O}-$  などの形で存在するという<sup>49)</sup>。これが oxidase や catalase の活性をもつもので、たとえば前者の例としては、血液の炭化物がアミノ酸の空気酸化を促進することがみとめられており Fe-N 錯体中の触媒活性がカーボン中にあることが結論されている<sup>50)</sup>。ただしアミン・塩酸塩や脂肪酸、炭水化物は酸化されない<sup>51)</sup>。古い仕事では、尿素の不在または存在下で  $\text{FeCl}_3$  と安息香酸の混合物を炭化したものの酸化性が検討されているが、鉄が存在すれば、Fe-C 中心はふつうのカーボン表面よりも50倍も活性であり、また Fe-C-N 中心は実に800倍も活性であることが知られている。半導性の問題とも関連の上で、活性炭素の oxidase としての作用機構、酵素系のレドックス機構との相関性などについても研究があった。また後者の catalase としては、活性炭素は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を容易に分解し、その分解速度は活性炭素の表面の性質、媒体の pH などに大きく依存するようである<sup>52)</sup>。その機構はつぎのように示されている<sup>53)</sup>。

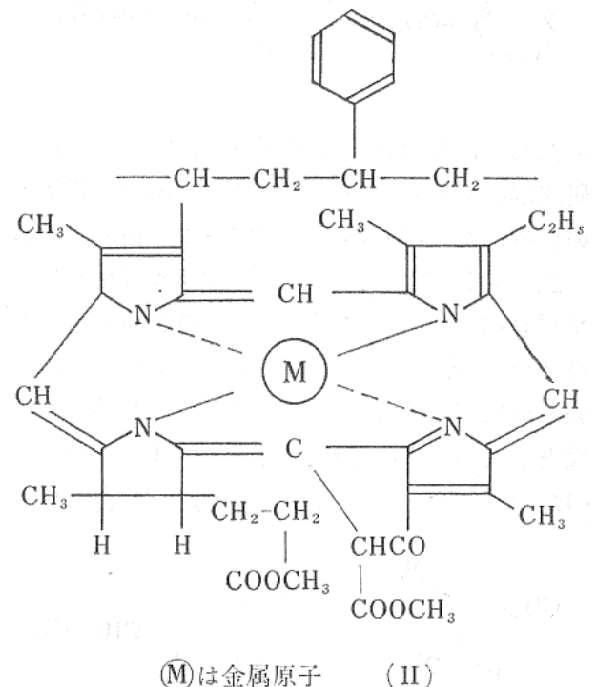


ほかに oxidoreductase の関連、つまりレドックス性をやはり活性炭素が示すが、これは活性炭素が一定量のフェノール、ラクトン、クロメン、キノンなどの構造単位をもつため、電子移動反応を円滑に行ないうらるために金属塩を酸化、還元できる。これについては動力学的研究もなされている<sup>54)</sup>。

#### 4. 新しいモノマーと機能性高分子の合成

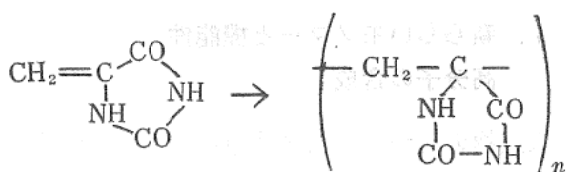
天然物のもつ活性な構造単位をふくんだ合成高分子をつくり上げることを目的とする研究は、比較的以前から始められてきた。ここでは高分子反応によらず、そのような活性単位をもつモノマーの合成と、その高分子化によって活性高分子を得ようとする研究を中心にのべたいと思う。

まず歴史的には、先にのべた Lautsch らの、ポルフィリン核をもつ重合系、縮合系高分子の



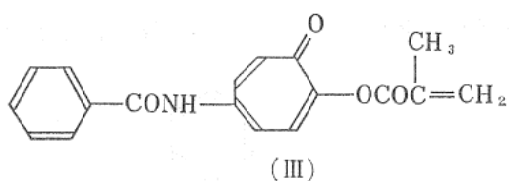
合成があげられよう。スチレンとクロロフィル-a との共重合体 (II) には上のような単位がふくまれるが、このものは酸素運搬能をもち、CO によってその作用は阻害される<sup>46)</sup>。その性格は、後に合成された血液模型物質<sup>55)</sup>とも共通する。

また生体の代謝機構に関連の深いピルビン酸と尿素とから合成されたメチレンヒダントインは、ジケテンと同様<sup>56)</sup>、ラジカル開始剤によってビニリデン型の重合を行なうが、生成する高分子は開環によってアミノ酸構造のものに誘導でき、水溶性で電解質としての性質を示すといわれる<sup>57)</sup>。

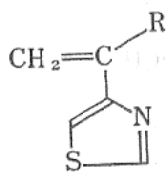


トロポン環をふくむビニル化合物の合成と重合も若干の研究陣によって行なわれ、その性質がしらべられた<sup>58)</sup>。たとえば左の構造のもの(III)は抗菌活性にすぐれることが示されている<sup>59)</sup>。

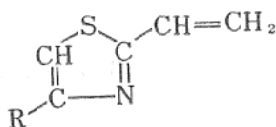
一方では、加水分解型の酵素の模型物質合成



のための、ビニルイミダゾールに関する一連の研究がみられるが<sup>60)</sup>、アシロイン縮合触媒模型の合成のためにビニルチアゾールの合成と重合も試みられている。ポリ-4-ビニル(またはイソプロペニル)チアゾールが、その合成されたモノマー(IV)から重合によって得られたが、このものは四級化によって、アシロイン縮合の触媒として働かす得る<sup>61)</sup>。また最近4-メチル-2-ビニルチアゾール(V)の重合、共重合の検討



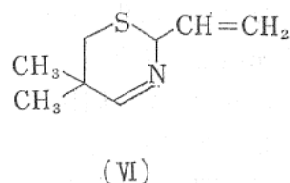
(IV) (R=H, CH<sub>3</sub>)



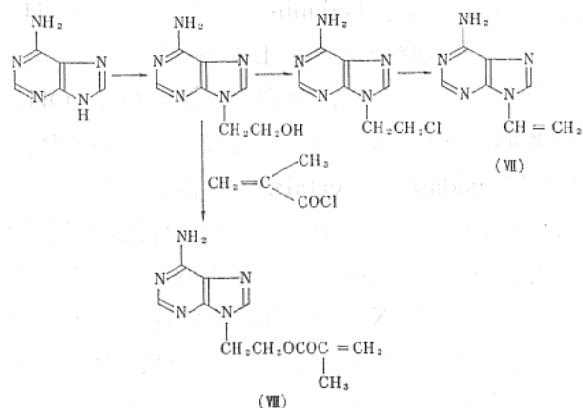
(V) (R=CH<sub>3</sub>)

が行なわれたが、この方の重合体は2-の位置が置換されているためか、IVのような触媒活性を示さなかった<sup>62)</sup>。関連して6員環のチアジン構造をふくむビニル化合物の重合、共重合が検討されている<sup>63)</sup>。

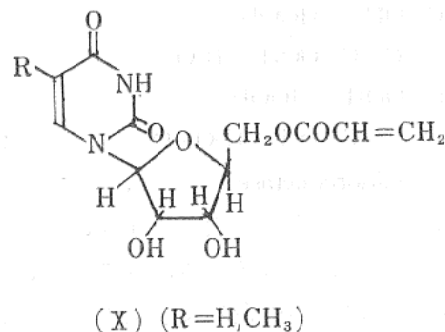
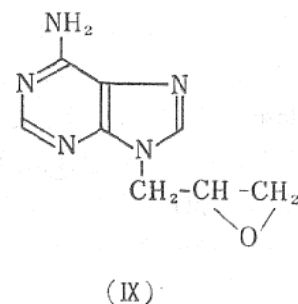
酵素とならんで生体系で重要な核酸を構成するピリミジンおよびプリン系塩基は、遺伝情報の伝達や、タンパク質合成の役割に不可欠の物質であるが、最近これらの核酸塩基をふ



くむビニル化合物の合成と重合が行なわれた<sup>64)</sup>。ビニル基をふくむアデニン(VII, VIII)の合成方法を一例として示すとつぎのようである。またプリン系について新しい若干のビニル誘導体の合成と重合が進められている<sup>70)</sup>。これらのポ



リマーについて、高分子間の相互作用のあること、一部の高分子では、核酸の塩基対相互作用を利用することによって、2種以上の塩基混合物の選択吸着による分離がクロマトを用いて可能であること<sup>65)</sup>、などの興味ある特徴が示されている。さらに核酸塩基をふくむエポキシ化合



物の合成と重合も試みられた<sup>66)</sup>。核酸塩基をふくむアミノ酸<sup>67)</sup>や、ビニル基をふくむヌクレオシドの(X)の合成<sup>68)</sup>も最近、Jonesらによって成功したが、二、三のアミノ酸誘導体の合成が

他にも試みられている<sup>69)</sup>。本当の核酸の姿にもう少し近いものとして、核酸塩基をリン酸結合でつないで高分子化しようとする仕事が現在われわれと<sup>71)</sup>、大阪市大のグループ<sup>72)</sup>とで進められている。

### おわりに

以上に、化学活性高分子に関する最近の研究動向を紹介させて頂いた。活性な官能基に着目して活性モノマーを合成し、その高分子化によって得られる、主として合成高分子を基材とするものにテーマを限らざるを得なかったのは紙面の都合であって、お許し頂きたい。なお高分子の化学活性については、活性高分子のもつ topochemical な役割、たとえば bifunctional catalysis<sup>12)</sup> や inclusion<sup>73)</sup> の問題は無視できるものではない。総説や成書で補なって頂ければ幸である。(1970—11—22)

### 文 献

- 1) a) 竹本, 化学 **20**, 756(1965). b) 大河原, 有機合成, **24**, 293(1966). c) 竹本, 化学と生物 **7**, 189(1969). d) Lindsey, J. Macromol. Sci. **C3**, 1(1969). e) Takemoto, *ibid.* **C5**, 29(1970). f) Imoto, Takemoto, Synthesis, No. 4, 173(1970). g) 竹本, 上田, 化学の領域, **21**, 51(1967). h) 旗野ら, 工化 **72**, 431(1969).
- i) 大河原, 有機合成, **28**, 1(1970). j) 竹本, 有機合成, **28**, 1011(1970).
- 2) a) Manecke, Methoden. Org. Chem., I **1**, 606(1958). b) Cassidy, "Oxidation-Reduction Polymers", p. 13(1965).
- 3) Izoret, Ann. Chim., **7**, 151(1962).
- 4) Manecke, Z. Elektrochem., **57**, 189(1953); **58**, 363, 369(1954); **62**, 311(1958).
- 5) Lindsey, J. Appl. Chem., **15**, 161(1965).
- 6) Luttinger, Cassidy, J. Polymer Sci., **12**, 271(1956).
- 7) a) Brubaker, US 2, 378, 535-6; CA **39**, 4331 4332(1945). b) Overberger ら, J. Polymer Sci., **27**, 381(1958); J. Org. Chem., **26**, 3458(1961); J. Am. Chem. Soc., **78**, 4792(1956).
- 8) 大河原ら, 工化 **65**, 1652(1962).
- 9) Michaelis, Hill, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1481(1933).
- 10) Adams, Kimberlin, US 2, 899, 396; CA **54**, 1770(1960).
- 11) Lindsey, Polymer **7**, 479(1966).
- 12) Sansoni, Naturwiss., **39**, 281(1952); **41**, 212(1954); Z. Elektrochem., **57**, 194(1953).
- 13) Grubhofer, Naturwiss., **42**, 557(1955).
- 14) a) Kern, Schulz, Angew. Chem., **69**, 153(1957). b) Braun, Makromol. Chem., **33**, 181(1959).
- 15) Manecke ら, Ber., **93**, 1899(1960); Makromol. Chem., **80**, 22(1964).
- 16) Cassidy, J. Polymer Sci. A2, 3602(1964).
- 17) 坪山ら, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 354, 1004(1965); **39**, 698(1966); **40**, 2954(1967).
- 18) Schramm ら, Angew. Chem., **74**, 53(1962).
- 19) 井本, 戸田, 竹本, Makromol. Chem., **85**, 173(1965).
- 20) Fox, Harada, Science, **133**, 1923(1961).
- 21) 竹本, 山本, Synthesis, 印刷中
- 22) 高木, 工化 **69**, 1080(1966); **70**, 1446(1967).
- 23) 小田ら, 工化 **70**, 1269(1967).
- 24) Bruice ら, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2448(1962).
- 25) 赤堀, 泉ら, Nature, **178**, 323(1956); 日化 **77**, 1374(1956); **78**, 886(1957).
- 26) 赤堀, 泉ら, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1097, 1302(1961).
- 27) 旗野, 米山, 化学の領域, **24**, 663(1970).
- 28) Sigel, Angew. Chem., **81**, 161(1969).
- 29) 旗野, 野沢, 米山ら, 工化 **72**, 474(1969); Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 295(1970).
- 30) 野沢, 旗野, 神原, 工化 **72**, 369(1969).
- 31) 野沢, 旗野, 神原, 工化 **72**, 373(1969).
- 32) Welch, Rase, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **8**, 389(1969).
- 33) Kapanchyan ら, Vysokomol. Soed., **11B**, 5(1969).
- 34) 土田, 真造, 寺田, 入江, 19回 高分子年次大会, 20D10(1970).
- 35) 竹本, 笹部, 井本, Makromol. Chem., **125**, 294(1969); 井本, 竹本, 岩坂, 笹部, 工化, **73**, 2473(1970).
- 36) 高田, 竹本, Angew. Makromol. Chem., 投稿中
- 37) 井本, 田中, 上野, 竹本, *ibid.*, 投稿中
- 38) 竹本, 高田, 高分子討論会 1970—10, 京都
- 39) 稲木, 高田, 竹本, 日本化学会年会1971—4, 大阪, 発表予定
- 40) 竹本, 化学増刊, **27**, 239(1967); 井本, 竹本, 工化, **70**, 1851(1967); Takemoto, Imoto, Cellulose Chem. Techn., **3**, 347(1969).
- 41) 中道, 竹本, 日本化学会年会1971—4, 大阪, 発表予定
- 42) 東, 中道, 竹本, 同上
- 43) Mills ら, Ind. Eng. Chem., **41**, 2842(1949) など.
- 44) Elliott の研究・総説 1d) に紹介.
- 45) Arimoto ら, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6295(1955); Cassidy ら, J. Polymer Sci., **40**, 433(1959).
- 46) Lautsch ら, J. Polymer Sci., **8**, 191(1952); **17**, 479(1955); Kolloid Z., **138**, 129(1954);

- 144, 82(1955); *Angew. Chem.*, **76**, 54(1958); *Z. Elektrochem.*, **61**, 174(1957), *Naturwiss.*, **42**, 513(1955).
- 47) Kraus ら, *J. Polymer Sci.*, **36**, 564(1959).
- 48) 大北ら, *工化* **67**, 391(1964); *ゴム協誌*, **38**, 59(1965).
- 49) Dubinin, *Quart. Revs.*, **9**, 101(1955).
- 50) Nelson, *ibid.*, **13**, 287(1959). など
- 51) Meyerhof ら, *Biochem. Z.*, **135**, 558(1923). など
- 52) Puri, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1071(1958). など
- 53) Brinkman, *Kolloid, Z.*, **123**, 116(1951).
- 54) Posner, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 389(1953). など
- 55) 簗野ら, *高分子*, **13**, 292(1964).
- 56) 松岡, 竹本, 井本, *工化* **68**, 1135(1965).
- 57) 村橋, 結城ら, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1559, 1563(1966).
- 58) 瀬戸, 松村, *非水水研報告* **7**, 93; Cornell ら, *J. Polymer Sci. A-3*, 327(1965); Mannecke ら, *Makromol. Chem.*, **112**, 293(1968).
- 59) Donaruma, *US* 3, 391, 133; *CA* **69**, 51856(1968).
- 60) Overberger, Salamone, *Acc. Chem. Res.*, **2**, 217(1969).
- 61) Schilling, Mulvaney, *Macromolecules*, **1**, 452(1968).
- 62) 上田, 川端, 竹本, *高分子研究発表会1970-7*.
- 63) 上田, 柴田, 竹本, 未発表
- 64) 井本, 竹本, 上田, 近藤ら, *Makromol. Chem.*, **120**, 13, 21(1968); **125**, 42, 298(1969).
- 65) 上田, 中谷, 近藤, 竹本, 井本, *Makromol. Chem.*, **134**, 305(1970).
- 66) 岩崎, 近藤ら, *総説 1 f* 参照.
- 67) Doel, Jones, Taylor, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 2285.
- 68) Cassidy, Jones, *Europ. Polymer J.*, **2**, 319(1966); Jones, Khan, Walker, *J. Chem. Soc.*, **1968**, 1454.
- 69) 近藤, 村田, 竹本, 未発表
- 70) 竹本, 川久保, 近藤, 未発表
- 71) 上田, 川端, 竹本, 投稿準備中
- 72) 井本, 山内ら, 未発表
- 73) 竹本, *包接化合物の化学*, 東京化学同人刊(1969).

