

高分子合成のデザイン

大阪大学工学部石油化学科 竹 本 喜 一

1. はじめに

最近合成化学、とくに高分子合成化学において分子設計 (molecular design) の問題が関心をあつめている。高分子を思うままに設計し、欲する高分子をつくり上げる合成技術はどのようにして開発していけばよいのか。その問題点はつぎの3つであろうと考えられる。

- i) 分子の構造規制
- ii) 分子の配列規制
- iii) 分子量の規制

まず i) の分子の構造規制であるが、Ziegler-Natta 系の重合開始剤が登場して以来、10数年にわたってわれわれはアイソタクチックやシンジオタクチック構造の、規則的な構造をもつ合成高分子が、経験的であるとはいえかなり自由自在につくり上げる技術を確立して来た。この経験的結果が集積されて、一定の構造をもつ高分子の合成を適確にデザインできるようになるところまでは残念ながらまだ道のりの遠い現状であろう。ましてや高次構造の規制や、重縮合の領域における構造規制には未だ何らの対策もなされておらず、この方面の仕事は新しい観点から進める必要のあることが痛感される。つぎに ii) の分子の配列規制であるが、これはビニル重合に関する限りでは最近、交互共重合の研究が大きく進展し^{1,2)}、2種モノマー間の錯体形成を利用して配列の規則的な共重合体が得られるようになったことは注目される。しかし3種以上のモノマーの場合にはなすすべがなく、現在重縮合機構による逐次法として評価のたかい固相重合法 (polymer support を用いる高分子合成)³⁻⁵⁾が行なわれているに過ぎない現状で、20種類ものアミノ酸を駆使して決まった配列のポリペプチドを合成し上げる生体系の高分子合

成方法にはとても及ぶものではない。最後の分子量の規制については、現在のわれわれの重合、縮合の技術では統計的な、polydisperse な分子量をもつものしか得られないことは周知のところである。

さて、一方生体系においては、このような情報規制はみごとに行なわれている。核酸にもとづく replication, transcription および translation のような複写技術を用いて構造、配列、分子量の同時規制はもちろん、組織や器官などのパターンの規制までが行なわれている。われわれ人間の技法では、このような真似を一ぺんは仕とげようとするのは不可能に近いが、これは将来への夢をふくんだ問題であることは間違いないと思う。

本稿では上記 i)~ii) の規制について行なわれている研究を中心として、合成方法の現状とフィロソフィの展開を眺めてみることにしたい。これらを同時に「情報合成」によってつくり上げる生体高分子合成系との比較とギャップを考え、基礎および応用面での立場に立つ Biotic synthesis (生体系による合成) への一つの方向づけを考察して頂けるならば幸である。

2. 分子レベルでの考え方

2.1 鑄型高分子を用いる高分子合成

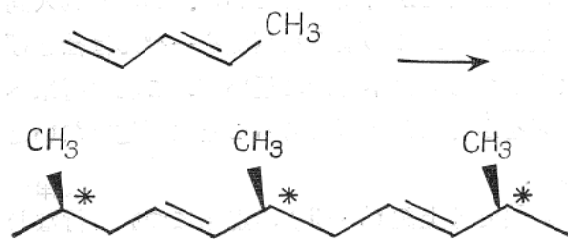
高分子合成にさいして、一定の鑄型となり得る高分子を存在させその影響下で重合なり重縮合なりを行なうことは、究極的に核酸の鑄型の考え方を合成的手法に利用することで大きい興味がある。いままでに若干の紹介がなされているので、あわせて参照されたい⁶⁻⁹⁾。

包接化重合 (Polymerization by clathration)

これは一定の三次元空間内で規制された高分子合成、とてもいえる方法である。尿素やチオ

尿素などの結晶性のマトリックス格子内に、オレフィンやジオレフィンなどの重合性モノマーを包接させ、放射線の照射によって重合させるもので、規則的に格子空間内にならび得るモノマーについては結晶性の高い重合体が生成される。1956年、Clasenが尿素、チオ尿素中に2,3-ジメチルブタジエンを包接させて行なった放射線重合がそのはじまりで、重合の様子を模型的に示すと図1のようになる^{10,11)}。

その後最近には、ペルヒドロトリフェニレン(PHTP)がやはりブタジエンなどをうまく包接し得ることをみとめた Farina らが、この系を用いて包接重合を行なっている(図2)¹²⁾。この方法で立体規則性の trans-ポリ-1,4-ペンタジエン(アイソタクチック)も合成された¹³⁾。また同じ研究者らは、光学活性の trans-ポリ-1,3-ペンタジエンの合成にも成功している¹⁴⁾。



ただし、ここにのべた包接重合の反応機構がラジカル的なものかイオンのものかはっきりしていない。マトリックスそのもの影響があるかどうかは今後解決すべき問題であろう。くわしい研究の報告が最近にまとめられている¹⁵⁾、PHTP (C¹⁴ ラベル体)を用いた 1,3-ペンタジエンの包接重合で、開始ラジカルは全部が PHTP から由来するものではなく、モノマーからのものもあることがわかった。またチオ尿素2,3-ジクロルブタジエン系の包接重合では、重合の進行にともなう構造変化と、生成してくるポリマーの結晶構造のX線解析より、包接格子の筒の長さが最初の 6.25Å から 4.80Å に短縮されることも見出されている¹⁶⁾。

トポケミカル重合 これは同じく空間規制でありながら、結晶状態を利用する一例である。たとえば最近にはジアセチレンの固相重合で、つぎの式のようにラダーポリマーの得られること

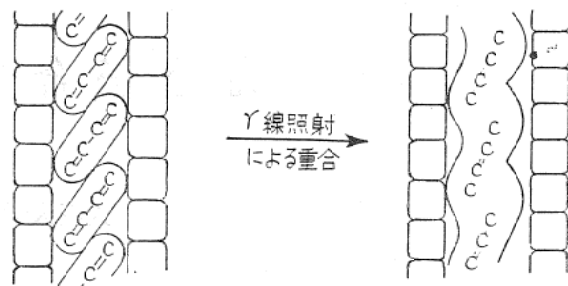
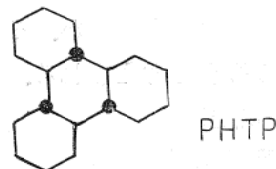
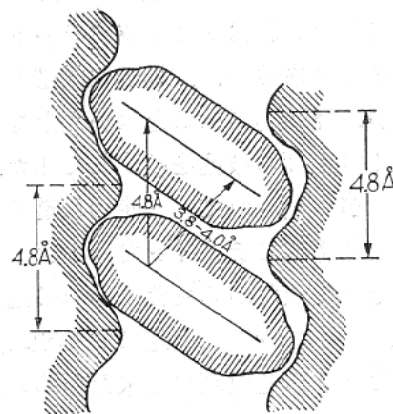


図1 チオ尿素に包接された2,3-ジメチルブタジエンのγ線照射重合



(a)



(b)

図2 PHTP の構造(a)と、それに包接されたブタジエンの模型図(b)

が報告されている¹⁷⁾、R=-CH₂OCONHC₆H₅のウレタン基の場合、重合活性が最も高く結晶性のすぐれた繊維を与える。表1は Wegner の得た実験結果の一例を示す。

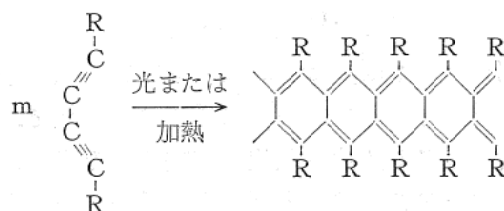


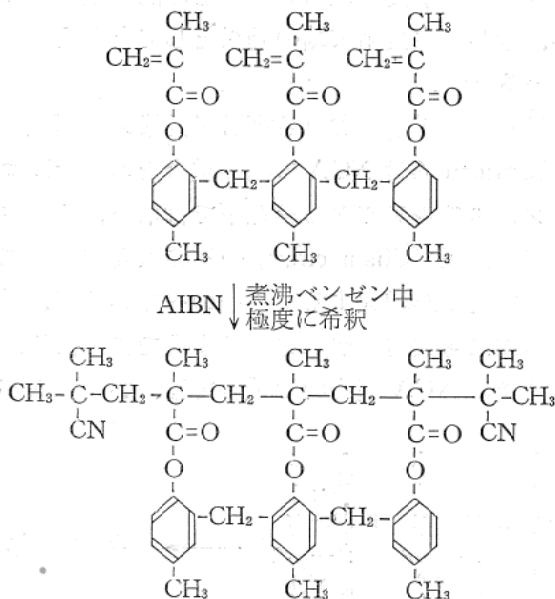


表1 R-C=C-C≡C-R の固相反応性

| 置換基 R | mp(°C) | 反応性 ^{a)} | 重合温度(°C) | 色 |
|--|---------|-------------------|----------|----|
| -CH ₂ Ph | 101 | - | - | - |
| -CH ₂ OH | 112 | + | 80 | 赤褐 |
| -CH ₂ OCOPh | 70-71 | - | - | - |
| -CH ₂ OCO ₂ Ph | 108-110 | - | - | - |
| -CH ₂ -OCO-  | 153 | +++ | 95 | 青紫 |
| -CH ₂ OCONHPh | 172 | +++ | 110 | 赤紫 |
| -CH ₂ OCONHNaph | 205 | +++ | 163 | 紫 |
| -CH ₂ OCONHBu | 77-78 | ++ | 60 | 紫青 |
| -CH ₂ OSO ₂ -  -CH ₃ | 96 | +++ | 65 | 赤 |

^{a)} - 反応性なし + (収率は1%以下), ++ (収率は20%以下), +++ (収率は20%以上): 反応条件, 25°C, UV 照射, 5時間

分子量分布を規制する高分子合成 共有結合性の鑄型を用いるもので1968年以来, 系統的に研究を進めているドイツの Kämmerer 一派の仕事が目につく¹⁸⁾. つぎの一例のように, クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂の *n* 核体に, *n* 分子のメタクリル酸クロリドを定量的に反応させ, それをラジカル重合してラダーポリマーとしたのち, 加水分解させて重合体をわけとる, プリミチブであるが, 確実な鑄型であることも確かである. 最近にはオリゴペプチドの合成までもが, この方法を利用して検討されている¹⁹⁾.

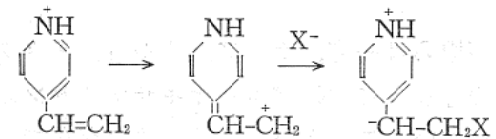


いわゆる鑄型重合 (Matrix polymerization)
連鎖状の高分子をマトリックスとする高分子

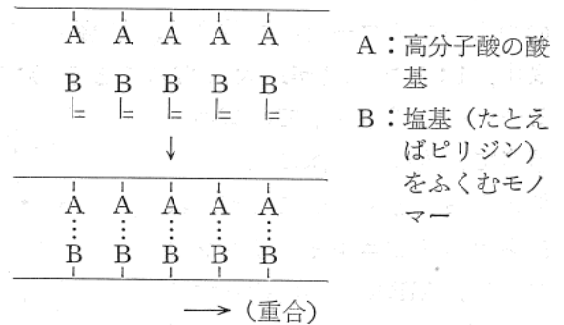
合成の研究は1967年ごろ Kabanov らによって報告され始めたようである.

i) 酸・塩基の相互作用にもとづくもの

Kabanov ら一派はまず, 高分子酸の存在下での4-ビニルピリジンの重合を水中, 無触媒下において検討した^{20,21)}. 高分子酸としては, 主として用いたポリスチレンスルホン酸のほか, ポリアクリル酸やポリ-L-グルタミン酸も用いられている²²⁾. 4-ビニルピリジンの開始種はおそらく, つぎのものであろうが, これがマトリックスである高分子酸上に相互作用をなして配列し, マトリックス分子上で, 重合の成長がおこると考えるものであった²³⁾.

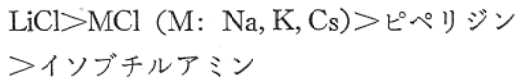


(マトリックス)

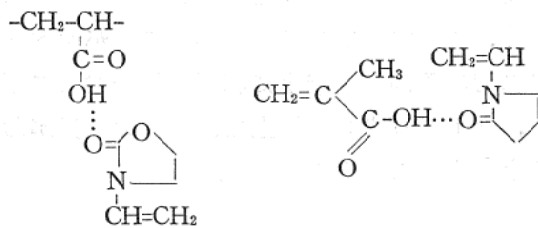


なお重合は H⁺ の添加によって停止され, また

アルカリ金属や塩類はつぎの強さの順に重合抑制にはたらく²⁴⁾。



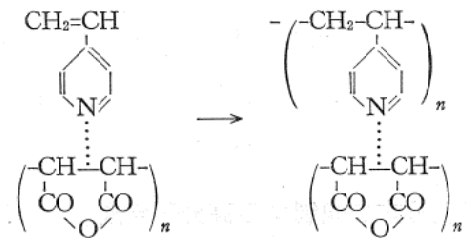
ほかにポリビニルピロリドンの存在下でのアクリル酸の重合(水中, 過硫酸カリウム触媒)も行なわれたが, この種の重合の特徴としては, i) ポリマーの添加による重合の促進, ii) 分子量については, 生成するポリマーのそれが, ほぼマトリックスのそれに比例する, iii) モノマーおよびポリマー(基本単位)のモル比が1:1で重合速度は最大となるなどの点あげられている²⁵⁾。同じく Ferguson らによるポリエチレンイミンやポリエチレンオキドをマトリックスとするアクリル酸の重合も行なわれた²⁶⁾。Bamford らもポリエチレンイミン・アクリル酸系の重合をラジカル開始剤および Mn・カルボニル・CHCl₃ 系による光重合で検討し, 独立的に上記と全く同様の知見を得ている²⁷⁾。重合性をもたない有機酸を添加するとマトリックス効果が低下するのも興味ある結果であった。



大河原らは一方, ポリアクリル酸, メタクリル酸の存在下に N-ビニルオキサゾリドンの重合を行ない, このさい, 高分子酸の存在で重合が促進されることを示した²⁸⁾。また相互作用性のつよいモノマー対の共重合は, 非極性の溶媒中, 1:1 で速度が最大になることをみている²⁹⁾。高分子存在下でのビニル重合で, 生成重合体に立体特異性のみられる場合があるが, 坂口らはポリビニルピロリドンの存在下, AIBN を開始剤とするアクリル酸, メタクリル酸の重合で, ポリメタクリル酸につい

てアイソタクチックのものを得ている。

ii) 電荷移動相互作用にもとづくものマトリックス側の構造単位と, モノマーの側鎖基との間で電荷移動型の相互作用が成立する場合の重合で, まず Kabamov らはポリ-4-ビニルピリジン存在下での無水マレイン酸の重合を研究した。このさい, マトリックス側が共重合体であればマトリックス効果は示されないとしている³⁰⁾。一方木下らはこの逆の例を検討し, 下の式を書いている³¹⁾。

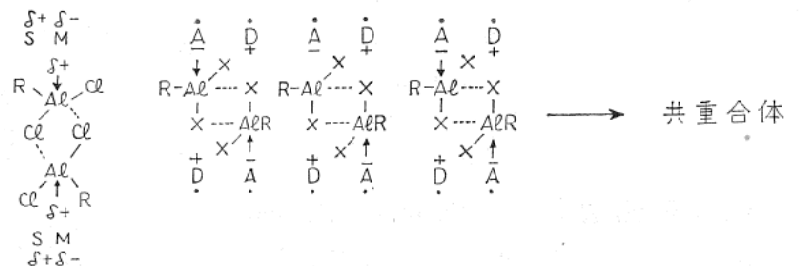


これらに関連して, Gaylord らによる電荷移動型モノマーの共重合の研究も注目される。ZnCl₂, AlCl₃, エチルアルミニウムセスキクロリドなどを開始剤とするスチレン, MMA, ブタジエン, アクリロニトリルなどの重合で, モノマー間の電荷移動にもとづくマトリックス効果を考えている。重合はトルエンなどの溶媒を用いて行なわれ, 均一系であった³²⁾。同じく交互共重合でも, 弘岡らの研究では, 電子供与性モノマーと電子受容性モノマーとの間の電荷移動が, むしろ生長鎖末端の効果としてとらえられている^{1,2,33)}。

iii) 開環重合における高分子効果の問題点

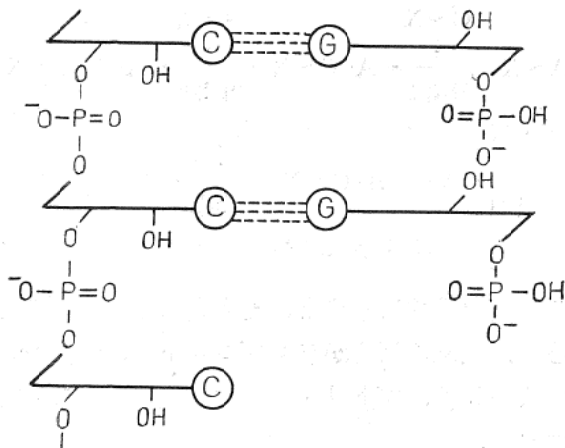
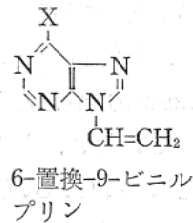
Bamford らは NCA の開環重合をポリサルコシンジエチルアミドの存在下で行ない, そのさい連鎖効果 (Chain effect, 一種の吸着現象) によって速度が増大することをのべているが, 動力学的にも異常性が示されるようであった³⁴⁾。

2種類の NCA 混合物の重合では, いずれかが



選択的に吸着されることがあって、うまくこれを利用すれば共重合体の構造規制に役立ちそうである³⁵⁾。またポリ-N-エチルグリシンやポリ-N-n-プロピルグリシンのジエチルアミドなどの存在下での DL-β-フェニルアラニン NCA の重合でも高分子効果がみられる^{36,37)}。かさ高い置換基のポリ-L-プロリンやポリ-N-ベンジルグリシンのジエチルアミドでは、連鎖効果はみられない^{38,39)}。最近には γ-ベンジルグルタマート NCA の立体特異重合の研究も行なわれている⁴⁰⁾。

iv) 複素環間の水素結合を利用した鋳型重合のころみ 核酸塩基であるプリン、ピリミジン塩基間の特異な塩基対相互作用に着目して、このような塩基をふくむ種々のモノマーやポリマーが合成されているが⁴¹⁻⁴⁴⁾、これらポリマーの中には天然の RNA との間は hypochromic effect を示すものがある⁴⁵⁾。しかし核酸塩基そのものではない、誘導体の 6-置換-9-ビニルプリンの重合体では、アデニン (X=NH₂) 以外にはやはりそのような効果がみとめられず、マトリックスとしては不適ようである^{46,47)}。最近これに関連して2種の塩基対形成能のあるモノマー間の共重合が検討されており、その結果がこのあたりの問題を系統づけることと期待される⁴⁸⁾。興味深いのは、清水らによる、poly-C をマトリックスとするグアノシンモノヌクレオチドの重縮合の研究で、二量体しか得られないのは残念であるが高



分子効果が明らかにみられ、反応速度の増加が示されている^{49,50)}。

v) マトリックス重合における今後の問題点
以上、マトリックス重合については、かなり研究も進んできており、結果も集積されてはいるが、対象となっている高分子存在下での重合において、はたして高分子が真の分子レベルでの特異的なマトリックスとして作用しているのか、あるいは単に高分子は atmospheric な反応の場を提供しているに過ぎないのかを説明することは、現状ではむづかしいように思える。分子量やならび方の規制も十分ではないし、また何よりも重合の動力学的研究の立ちおくれが目につく。まえがきにもふれたように各種の生体が行なっている複写技術をわれわれの手法とするためには、さらに飛躍的な研究の展開がまたれよう。

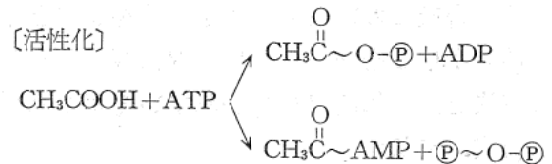
2.2 生体における高分子合成・問題点の整理

生合成、とくに高分子合成では、i) 官能基の活性化と置換反応 (エネルギーの問題; energetics), ii) 連鎖の伸長 (生長反応), および iii) マトリックス化がキーポイントとなろう⁵¹⁾。生合成とわれわれの合成との間に横たわるギャップと類似点を整理してみることは重要なことのように思える。

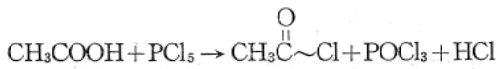
エネルギー問題 高分子合成としては生体内で i) デオキシリボヌクレオチドからの DNA の合成, ii) リボヌクレオチドからの RNA の合成, iii) アミノ酸からのタンパク質の合成, iv) グルコースからのグリコーゲンの合成などが行なわれている。これらの基礎となる有機合成が、われわれの合成化学とどのような点で類似しているかをつかむことは必要であろう。

いま有機酸から酸アミドの合成を考えるとつぎのように比較できる。生合成ではリン酸化合物が、またわれわれの合成の方では酸ハライドが活性中間体としてとり上げられている。

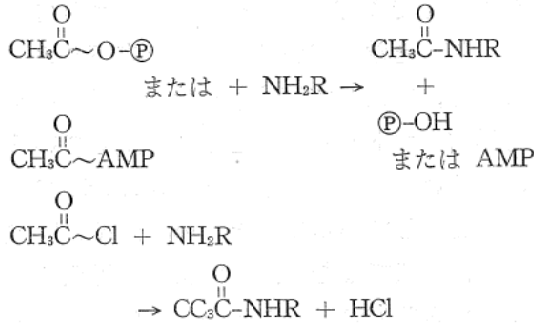
生体 (細胞内) の合成



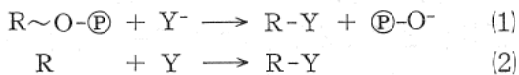
われわれの合成



[反応完結]



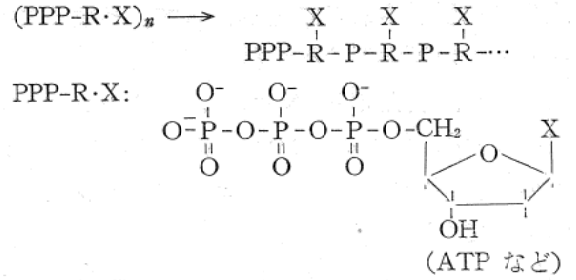
酸としてはカルボン酸のほか、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ なども同様であろうが、下に整理するように、活性中間体は R そのままよりも Y と反応しやすい、つまり自由エネルギー変化量、 ΔG が(2)式で進むよりも(1)の中間体を経る方がずっと負に大である点が特徴となっている。



リン酸化合物を中間体として経る反応の進め方が、生体の条件でいかにすぐれたものであるかは、これら中間体、つまり高エネルギー結合をもつものの加水分解における ΔG 変化がきわめて負に大であることから想像がつくようである。その一例を下に示した。

| | | |
|---|-----------|-------------------------------|
| $\text{R}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}^{\oplus}\sim\text{H}$ | グアニジンリン酸 | ΔG° (Kcal/モル) |
| | | -10.5~-9.0 |
| $\text{R}-\overset{\text{CH}_2}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^{\oplus}$ | エノールリン酸 | -12.8 |
| $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^{\oplus}$ | アシルリン酸 | -10.1 |
| $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{O}^{\oplus}$ | ピロリン酸 | -8.0~-12.0 |
| $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\sim\text{SR}'$ | アシルチオエステル | -10.5 |

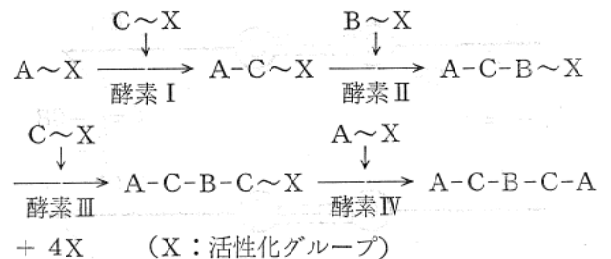
高分子合成においても、アミノ酸を原料として活性の NCA を経てポリアミドに導くわれわれの方法と、生体内で行なわれているポリペプチド合成、すなわち



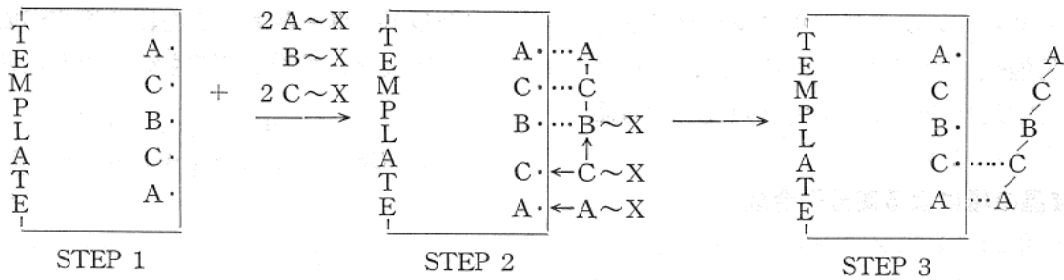
とでは同様のエネルギー問題からの対比がある。いずれにせよ、われわれの合成では単位反応を一つ一つ設定してそれをうまく行なわせるための反応条件をさがすことが一つの目標となるが、生合成では反応条件が設定されておりその条件に合うように各素反応を質的に探し出すことが問題になってきている点が大きいギャップのように思える。

連鎖の生長 いわゆる活性化分子の付加や縮合によって高分子を生成する場合、キャリアとして補酵素などの関与する場合とが考えられる。この問題は反応の場や、つぎにのべるマトリックス性などとも関連の上でとり上げねばならないだろう。

マトリックス化 DNA の二重らせん状の鎖がほどけてその上で m-RNA が合成されるさい、働くものとされる酵素ポリメラーゼ (polymerase) がどんなものであるのかが一向にわかっていない。しかし、モノマー単位としてたとえば A, C, B, C... がその順にうまく配列していくためには、まず A の活性化がおこり (A~X の生成)、ついで活性化された C (C~X) との反応によって A-C~X が生成する。以下の反応はつぎのように示されよう。



これを模式的に示すと、たとえば下のようであろう。上記の反応がテンプレート (template, つまり鋳型、マトリックスのこと) の上で行なわれる。



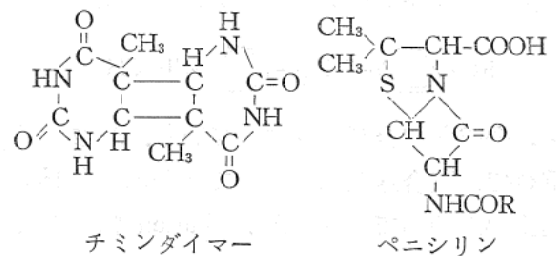
先にものべたように、このマトリックス化反応が進行するための重合化酵素（ポリメラーゼ）の役割が将来明らかになるにつれ、合成化学の立場からの応用と展開も一段と活発になることと期待される。

3. 反応の場の考え方

分子レベルでの合成のデザイン以外に、もっと大きい問題として反応の進行する舞台の話に注目する必要がある。以前より研究や開発の盛んな乳化重合や固相重合でも、反応の場の考え方はきわめて重要なものであるが、このような反応の場の設定が、合成化学の分野で分子設計とどうむすびつけていけるかは今後の大きい課題と考えられる。二、三の主要な問題を眺めるが、くわしいことは総説^{52,53)}にゆずりたい。

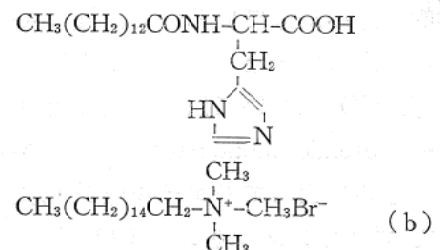
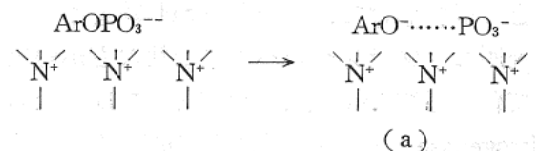
3.1 連結状態における合成化学 凍結状態での有機反応は、反応の種類や反応の遷移中間体、生成物の立体構造などを規制する意味で興味がある。束縛された空間内で反応が特異的に起こり、たとえば代表的な氷の場合、プロトンの移動が容易で二分子反応では速度が異常に大となる。二量体や低分子の有機反応で研究が進んでおり、Benkers, Grant はじめ Bruice, Peacock らによる一連の研究がある。その中でも発癌機構との関連でとらえられたチミンの光二量体の凍結状態での反応などは注目されよう。ペニシリンのβ-ラクタム環の加水開環がヒスチジン、イミダゾールの存在下、-5~-30°Cで反応性高く抗菌性を失うが、さらに冷却すると却って安定化する。これは一定温度で一定の形状の場が要求されることを意味するようで、合成化学的にも興味がある。水・氷系中での有機反応において、その系が単なる濃縮系であるだけの問題なのかどうかについても考慮する必要

があろう。



3.2 ミセル内での有機合成

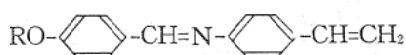
一方、反応系をミセル化し、そのミセル内で有機反応が特異的に促進される例が見出されている。生体反応の多くが非極性および極性領域のミセル界面の近傍でおこることを考えると、反応の場としてミセルをとり上げてみることは大きい興味がある^{54,55)}。乳化重合は一応別とすると、いままで有機反応の分野では、i) 酸、アルカリ加水分解の研究⁵⁶⁻⁶⁰⁾、ii) 親核的置換、付加反応の研究⁶¹⁻⁶⁶⁾が主なテーマとされている。ジニトロフェニルホスフェートのジアニオンの加水分解は、セチルトリメチルアンモニウムブロミドでミセル化して行なうと促進されるし(a)⁶⁷⁾、また p-ニトロフェニルアセテートの加水分解では4級塩でミセル化すると反応速度が大となる(b)^{50,68)}など興味深い例が多い。このようなミセル系を利用してテルペン、ステロイド



(プレカーサー)の環化反応やアルカロイドを合成する可能性は如何なものだろうか。最近話題の多い化学進化^{69,70)}のテーマとの関連で考えてみて面白いと思う。

3.3 液晶の場による高分子合成

液晶形成能のあるモノマーの重合や、液晶⁷¹⁾を反応の場とする合成化学も新しいテーマなりうる。液晶状モノマーとしては、たとえばN-(p-アルコキシベンジリデン)-p-アミノステレ



ンの合成と重合が研究されている。熱または光重合で、重合速度はRとして $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}$ の順であった⁷²⁾。Claisen 転位などの有機反応の研究もみられる⁷³⁾。

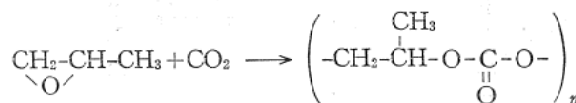
4. そのほかの問題：化学進化と固定

化学の将来問題として、大自然の輪廻を考慮した資源の活用が真剣にとり上げられねばならないと思う。その意味でたとえば不活性なチッ素および炭酸ガスの活性化と原料化の問題は重要なものとなる。

まずチッ素については、空中チッ素の固定法として Haber-Bosch の方法があり、アンモニア合成によって有効なチッ素の10ないし20%が人工的に固定されていることは周知のところである。あとの90ないし80%のチッ素は空中チッ素の固定菌によって固定されるが、根りゅう菌や土壤細菌として *Azotobacter* や *Clostridium* またらん藻として *Chlorella* などその能力をもつものとして知られている。これら固定菌、いわゆる Nitrogenase は水素を H^+ の形で水からとり出すわけで、特殊な -SH 基をもつ酵素と金属モリブデンや非ヘム系の鉄などが触媒として作用しているといわれる。このあたりの Nitrogenase の模型物質の研究がようやく合成化学的に進みかけているので、将来大いに期待される分野の仕事となりうるであろう⁷⁴⁻⁷⁶⁾。

一方、 CO_2 については不活性な化合物を擬モノマー (pseudo monomer) とする考え方があり、井上らによってジエチル亜鉛・水系を触媒としてプロピレンオキシド CO_2 とが室温で共

重合しポリカーボネートを得る研究が成功したことは大きい意義があるものと思われる⁷⁷⁾。



この問題はまだ高分子合成の域を出ないが、亜鉛酵素との関連で、広く植物に一般的にみられる炭酸ガスの固定反応への夢をもつものと期待される。ここにもうまくデザインされ、光エネルギーを巧みにとりくむことの可能な高分子触媒の開発がまたれる。

5. おわりに

以上、ポリマー合成のデザインという表題のもとに、有機化学および高分子合成の従来の手法に生化学、あるいは分子生物学的知識を導入して、将来のばし得る一つの方向に沿った話をまとめたつもりである。このような境域の上に、新しいフィロソフィをもつ合成化学を育て上げることは夢多い、またぜひとも開発してみたいことのように思われる。このような合成化学が、ミクロな意味でのプログラム合成をふくんだ形で展開され得たならば、その次には、新しいフィロソフィによる化学工業の誕生を願わずにはいられない。

実際に研究を進めるに当たって、生物体の酵素や核酸の「まね」をしていくことは容易なことではない。われわれは、ようやく原始生物が誕生し始めた太古のことにも思いを駆せなければならぬだろう。その時代の原生物を構成する原始的な高分子触媒などは「まね」ができるかも知れないし、その進化と関連づけながら、機能性高分子、ひいては情報性高分子を開発し、デザインしていくたのしみはまた格別のものがあるだろう。

文 献

- 1) 古川淳二, 化学 **25**, 41, 133 (1970)
- 2) 弘岡正明, 化学増刊, **53**, 71 (1972)
- 3) 佐野晴洋, 栗原真純, 生物物理, **7** (5) 38 (1967)
- 4) 下西康嗣, 蛋白質核酸酵素, **13**, 651 (1968)
- 5) 榊原俊平, 化学と工業, **21**, 870 (1968)

- 6) 竹本喜一, 「高分子の分子設計」(高分子学会編), 第2巻, 培風館(1972)
- 7) 長田義仁, 化学の領域, **25**, 625 (1971)
- 8) 竹本喜一, 「化学反応における高分子効果」(ミクロシンポジウム 71/2), 高分子学会
- 9) 木下雅悦, 高分子, **21**, 292 (1972)
- 10) 竹本喜一, 「包接化合物の化学」, P.98, 東京化学同人(1969)
- 11) 成田耕造, 今西幸男, 崎山文夫, 「酵素と高分子触媒」, P.185 化学同人(1972)
- 12) M. Farina, G. Allegra, G. Natta, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 516 (1964)
- 13) M. Farina, G. Natta, G. Allegra, M. Löffelholz, J. Polymer Sci., **C16**, 2517 (1967)
- 14) M. Löffelholz, M. Farina, U. Rossi, Makromol. Chem., **113**, 230 (1968)
- 15) M. Farina, U. Pedretti, M. T. Gramegna, G. Audisio, Macromolecules, **3**, 475 (1970)
- 16) Y. Chatani, S. Nakatani, H. Tadokoro, *ibid.*, **3**, 481 (1970).
- 17) G. Wegner, IUPAC-Symposium Boston, P.908 (1971)
- 18) H. Kämmerer ら, Makromol. Chem., **116**, 62 (1968); **72** (1968); **135**, 97 (1970); **139**, 17 (1970)
- 19) V. Böhmer, H. Kämmerer, Makromol. Chem., **138**, 137 (1970)
- 20) V. A. Kabanov, K. V. Aliev, O. V. Kargina, T. I. Patrikeeva, V. A. Kargin, J. Polymer Sci. **C(16)**, 1079 (1967)
- 21) O. V. Kargina, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, *ibid.*, **C(22)**, 339 (1968)
- 22) V. A. Kabanov, V. A. Petrovskaya, V. A. Kargin, Vysokomol. Soed., **10A**, 925, 1817 (1968)
- 23) V. A. Kabanov et al., *ibid.*, **10B**, 797 (1968); **12A**, 1645 (1970)
- 24) L. D. Narkevich, O. V. Kargina, V. A. Kargin, *ibid.*, **12A**, 1817 (1970)
- 25) J. Ferguson, S. A. O. Shah, Europ. Polymer J., **4**, 343 (1968)
- 26) J. Ferguson, S. A. O. Shah, *ibid.*, **4**, 611 (1968)
- 27) C. H. Bamford, Z. Shiiki, Polymer, **9**, 595 (1968)
- 28) 遠藤 剛, 沼沢亮三, 大河原信, Makromol. Chem., **146**, 247 (1971)
- 29) 遠藤 剛, 沼沢亮三, 大河原信, *ibid.*, **148**, 205 (1971)
- 30) I. M. Papisov, E. S. Garina, V. A. Kabanov, V. A. Kargin, Vysokomol. Soed., **11B**, 614 (1969)
- 31) 木下雅悦ら, 未発表
- 32) N. G. Gaylord, XXIII IUPAC-Boston, P. 293 (1971)
- 33) 弘岡証明, *ibid.*, P.311 (1971)
- 34) C. H. Bamford, R. C. Price, Trans. Faraday Soc., **61**, 2208 (1965)
- 35) C. H. Bamford, H. Block, Y. Imanishi, Biopolymers, **4**, 1067 (1966)
- 36) M. Sisido, Y. Imanishi, S. Okamura, *ibid.*, **7**, 937 (1969)
- 37) M. Sisido, Y. Imanishi, S. Okamura, Polymer J., **1**, 198 (1970)
- 38) M. Sisido, Y. Imanishi, S. Okamura, Biopolymers **9**, 791 (1970)
- 39) 今西幸男, 第5回未解決問題 シンポジウム(高分子学会), P.51 (1970)
- 40) Williams et al., Biopolymes, **10**, 753 (1971)
- 41) 竹本喜一, J. Macromol. Sci.-Chem., **C5**, 29 (1970)
- 42) 井本 稔, 竹本喜一, Synthesis, **1970**, 173
- 43) 竹本喜一, 化学増刊 **51**, 71 (1971)
- 44) 井本 稔, 三洋化成ニュース **219**, 1 (1972)
- 45) 近藤 紘一, 岩崎 浩, 中谷耕一, 上田那須雄, 竹本喜一, 井本 稔, Makromol. Chem., **125**, 42 (1969)
- 46) 竹本喜一, 川久保文夫, 近藤 紘一, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1718 (1971)
- 47) 竹本喜一, 川久保文夫, 近藤 紘一, Makromol. Chem., **148**, 131 (1971)
- 48) 稲木良昭, 明石 満, 竹本喜一, 未発表
- 49) 清水剛夫, R. L. Letsinger, 第16回高分子学会年次大会, P.216 (1967)
- 50) 清水剛夫, 有機化学, **28**, 581 (1970)
- 51) たとえば, T. P. Bennett, E. Frieden, “新しい生化学の領域”(秦忠夫ほか訳), 共立出版(1971)
- 52) 竹本喜一, 化学と生物, **7**, 189 (1969)
- 53) 竹本喜一, 有機化学, **28**, 1011 (1970)
- 54) E. H. Cordes, R. B. Dunlap, Acc. Chem. Res., **2**, 329 (1969)
- 55) E. J. Fendler, J. H. Fendler, Adv. Phys. Org. Chem., **8**, 271 (1970)
- 56) R. B. Dunlap, E. H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4395 (1968)
- 57) J. L. Kurz, J. Phys. Chem., **66**, 2239 (1962)
- 58) F. M. Menger, C. E. Portnoy, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4698 (1967)
- 59) K.G. van Senden, C. Koningsberger, Tetrah., **22**, 1301 (1966)
- 60) L. R. Romsted, E. H. Cordes, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4404 (1968)
- 61) C. A. Bunton, L. Robinson, *ibid.*, **90**, 5965, 5972 (1968); **92**, 356 (1970)
- 62) C. A. Bunton, L. Robinson, J. Org. Chem., **34**, 780 (1969); **35**, 733 (1970)
- 63) P. Heitman, Europ. J. Biochem., **5**, 305 (1968)
- 64) T. C. Bruice, J. Katzhendler, L. R. Fedor, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1333 (1968)
- 65) C. Gitler, A. O. Solano, *ibid.*, **90**, 5004 (1968)

- 66) E. F. J. Dynstee, E. Grunwald, *ibid.*, **81**, 4542 (1959)
- 67) C. A. Bunton, E. J. Fendler, L. Sepulveda, K. U. Yang, *ibid.*, **90**, 5512 (1968)
- 68) A. O. Solano, G. Romero, C. Gitler, *Science*, **156**, 1243 (1967)
- 69) M. Calvin, “化学進化”(江上不二夫ほか訳), 東京化学同人 (1970)
- 70) 原田 馨, “化学進化”, 共立出版 (1971)
- 71) 成書“液晶”(日刊工業新聞)のほか, 艸林, 化学と工業, **22**, 1429 (1969); 艸林, 松山, 物性**1969** (11), 46 (以上総説)や, 雑誌として, “Molecular Crystals and Liquid Crystals” (Vol. 1 は 1964年) がある。
- 72) C. M. Paleos, T. M. Laronge, M. M. Labes, *Chem. Comm.*, **1968**, 1115
- 73) W. E. Bacon, G. H. Brown, *Mol. Cryst. dig. Crist.* **6**, 155 (1969)
- 74) 伊藤 卓, 山本明夫, 有機化学 **28**, 598 (1970)
- 75) E. E. van Tamelen, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 361 (1970)
- 76) Schrauzer, Newton, Fleisher ら各派の Nitrogenase に関する研究がある: *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1808 (1970); **93**, 268, 1608 (1971); **94**, 1382 (1972)
- 77) 井上祥平, 化学増刊, **53**, 93 (1972)