

金属を含む錯体の構造と触媒活性

大阪大学工学部石油化学科 笠井 暢 民

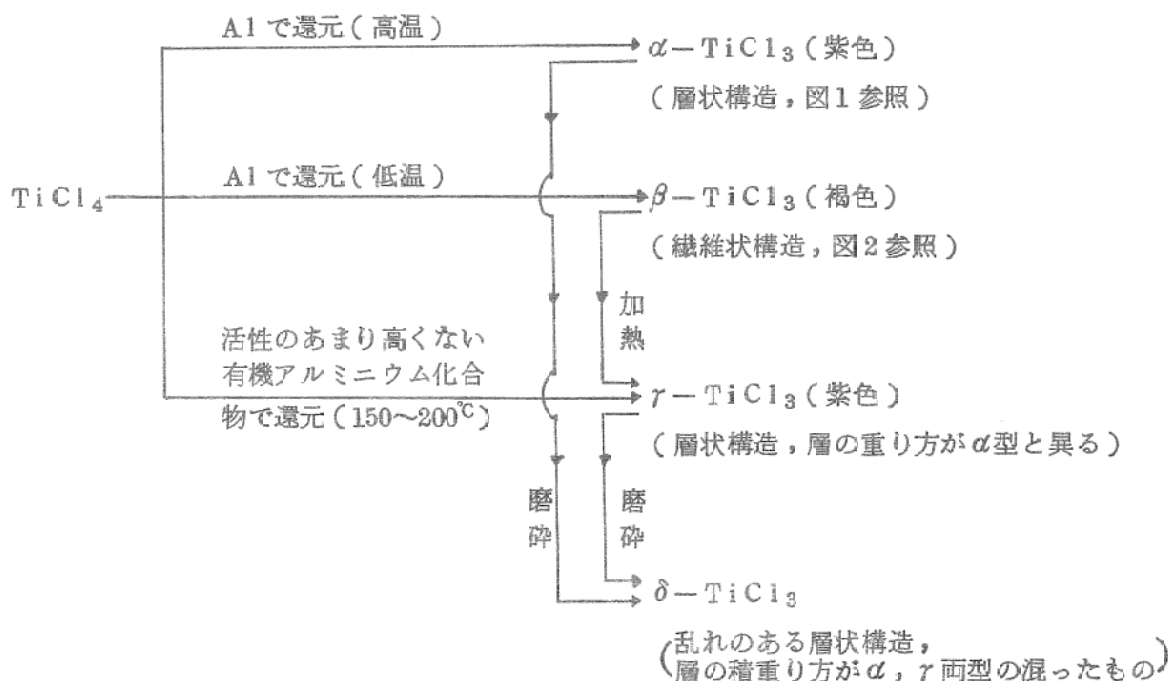
金属を含む錯体で触媒活性を示すものが多く知られている。それらの中で、X線結晶解析によって触媒、触媒基質複合体あるいは触媒毒など重要な関連物質の構造が明かにされているときは、他の化学的知見と併せて立体的に触媒反応の機構を考察することが可能である。ここでは、その例として、不均一系では Natta 触媒を、均一系ではトリアルキルアルミニウム-酸アミド系触媒を、また生化学的に興味ある物質としてヘモグロピンをとりあげることとした。

1. Natta 触媒

Natta 触媒は三塩化チタン $TiCl_3$ をトリアルキルアルミニウム AlR_3 で修飾したもので、 α -オレフィンやジエンの立体特異性重合にあずかる不均一触媒である。

この触媒の母体であり、主な役割を演ずる $TiCl_3$ は四塩化チタン $TiCl_4$ を還元してつくられる。還元方法によって種々の結晶形のものでできることが知られている。¹⁾

α 型は図1に示すような構造の無限に広がった



層の積重りから成っており、層と層の積重り方は、 Cl^- イオンだけに着目すると、それが結晶全体として六方最密充填構造になるようになっている。 γ 型も図1と同様な構造の層からなっているが、層の積重り方が異り、 Cl^- イオンが立方最密充填になるような結晶構造をしている。 δ 型は乱れのある構造で、 α 、 γ 両型構造の統計的に混ったものである。 β 型のみがこれらと異った構造をしており、図2のような無限に長い繊維状の構造単位からできているが、この場合も Cl^- イオンは結晶全体として六方最密充填構造をしている。 $\alpha \sim \delta$ 型いずれの場合も Ti^{3+} イオンは密につまった Cl^- イオンの間の八面体型間隙に入っている。結晶全体としてはいずれも $\text{Ti}/\text{Cl}=1/8$ で、電気的に中性であるが、層状構造の端や繊維状構造の端において局部的に Cl イオンの配位の足りない Ti の存在が考えられる。このような Ti とその周りの Cl 欠除部分が核となって活性中心ができ、オレフィンやジエンの重合が触媒されるという反応機構が Cossee, Arlman によって提出されている。²⁻⁶⁾

すなわち、 TiCl_3 結晶を構成する層状構造の端や隅にある配位 Cl の数の不足している Ti に修飾剤 AlR_3 が作用すると、下のスキームのようにまず活性中心ができる(図8参照)。

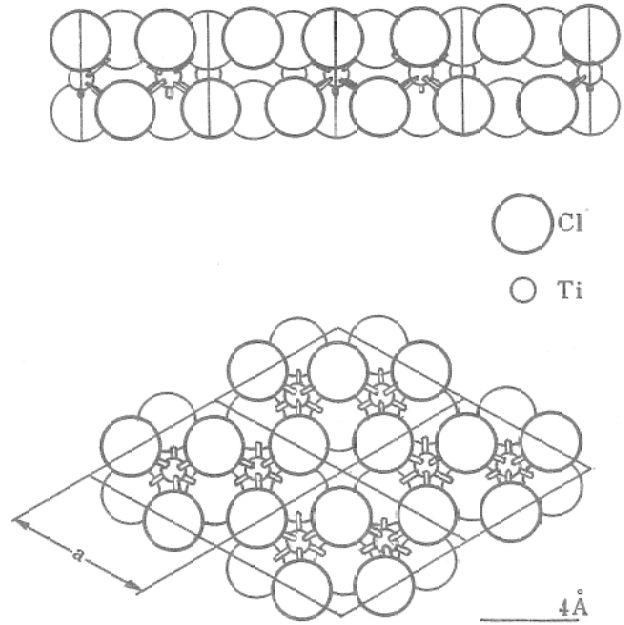
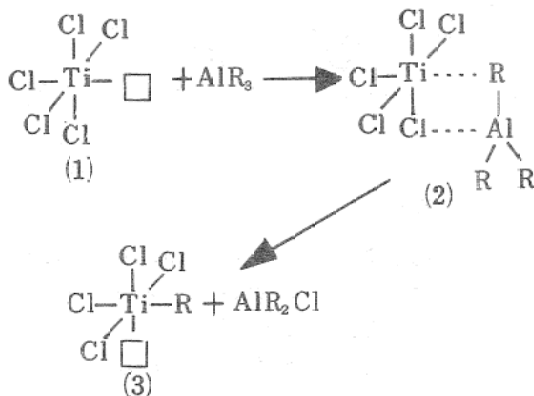


図1 $\alpha\text{-TiCl}_3$ の結晶構造¹⁾

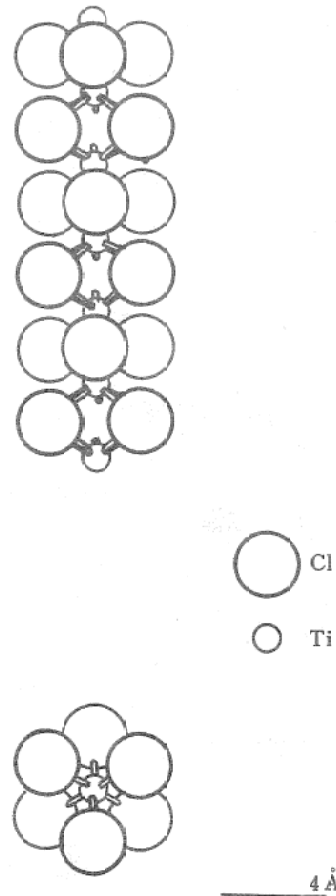


図2 $\beta\text{-TiCl}_3$ の結晶構造¹⁾

ここに□はTiの周りの6つの配位座のうちClの欠除している箇所をあらわしている。各Clは2つのTiに配位しているが、ここでは簡単のため α (γ あるいは δ) $TiCl_3$ について、アルキル化して活性中心となるTiの周りのみを考え $TiCl_5$ □ の形で表現しており、活性中心(3)は $TiCl_4R$ □ とあらわせる。

次に活性中心のCl欠除部にオレフィンたとえばプロピレンが入りTiに π 結合で配位する(4)。この配位は、図4(b)(c)にYZ, XZ両断面を示すように、プロピレンは立体的にほとんど支障なくCl欠除部分にはまり込んでいる。ついで修飾剤からTiに結合したアルキル基Rがプロピレンの α 炭素と親和性を増し同時にプロピレンの β 炭素はTiとゆるく結合した四員環の中間状態(5)を経て、アルキル基がプロピレンに付加し(6)、プロピレン1分子付加して大きくなったアルキル基がもとの位置に移って振出しの活性中心に戻る。以下このサイクルを繰り返して重合が進行する。この際、図4(a)の

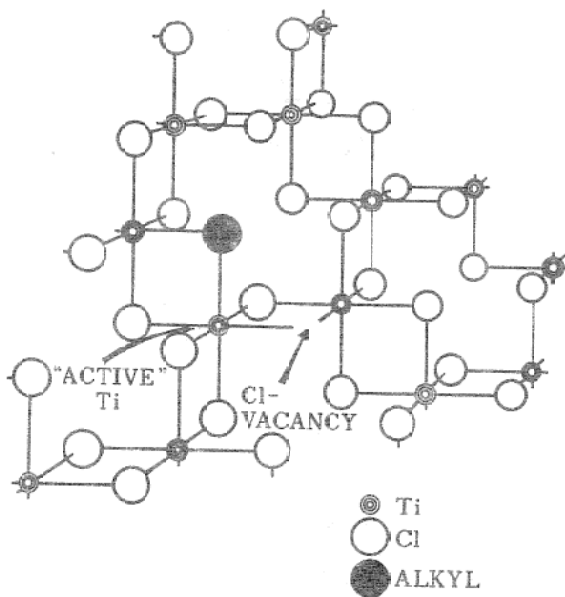
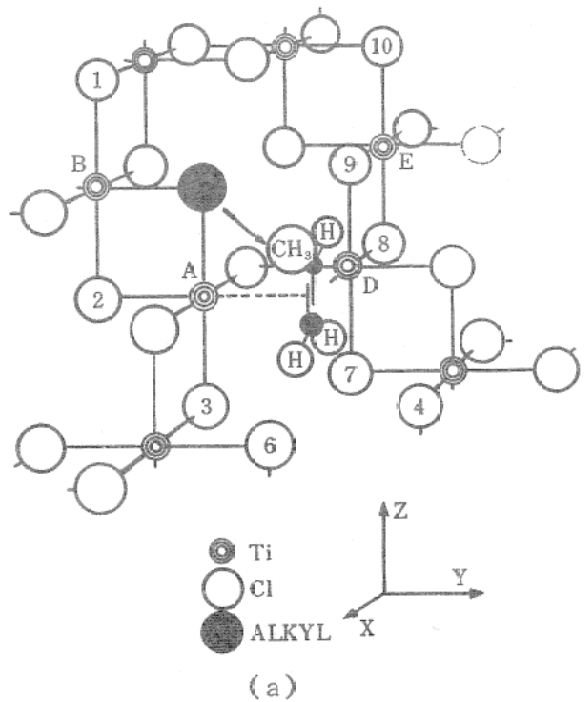
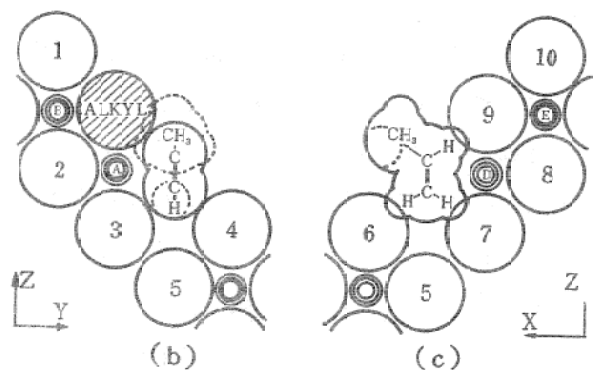


図3 活性中心²⁾

ような立体配置でアルキル基が矢印の方向に進みプロピレンと結合すると、プロピレンの α 炭素は尾部から見ると $CH_3 \rightarrow H \rightarrow R$ と右まわりの立体構造となり、イソタクトポリマーが形成する。なお活性中心は図4(a)と逆の立体配置もあり得て、そのときは左まわりの立体構造のイソタクトポリマーが形成する。



(a)



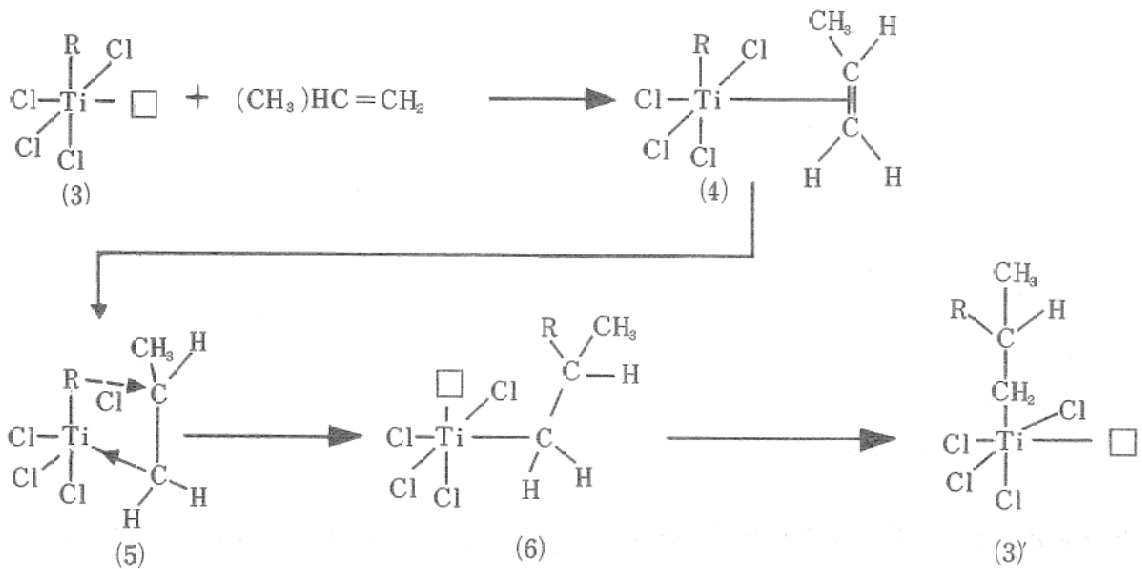
(b)

(c)

図4 活性中心へのプロピレンの π -結合による配位²⁾

(a) 立体配置 アルキル基が矢印の方向に進みプロピレンと結合して重合が進む

(b), (c) YZ, XZ 両断面 プロピレンは立体的にほとんど無理なく入る



Cossee は、上のスキームにおいて $R=CH_3$ としプロピレンの代りにエチレンの重合を考え、(4)→(6)の径路を細かく分け、拡張 Hückel 法を用いて各模型について電荷分布と軌道エネルギーの変化を求めている。それによると、エチレンの反結合 π 軌道とこれと相互作用し易い π 軌道の変化が著しく、Ti の電子密度は反応の進行によってもほとんど変化せず、また CH_3 基はアニオンとして移動しないという。

さきの反応機構のモデルではプロピレンの重合後 Ti の周りの立体配置を振出しに戻すステップ (6)→(3) が追加されているが、この不自

然さを Allegra は次のように修正している。⁷⁾ すなわち活性中心 (3) にプロピレンが π 結合するとき図5のような2通りの様式が可能である。図5 (a) はスキーム (4) に対応するが、この配位では Ti に配位しているアルキルとプロピレンとの間の距離が近過ぎて斥力が大きく働くので可能性は少ない。これに対し (b) の方は距離も遠くプロピレンの配位が容易で、配位後重合に先立ってプロピレンが矢印のように回転してスキーム (4) に近づき (5)、(6) と反応が進むと重合が起り、また (3) を考える必要がない。

$\beta-TiCl_3$ の場合は構造単位が図2に示す

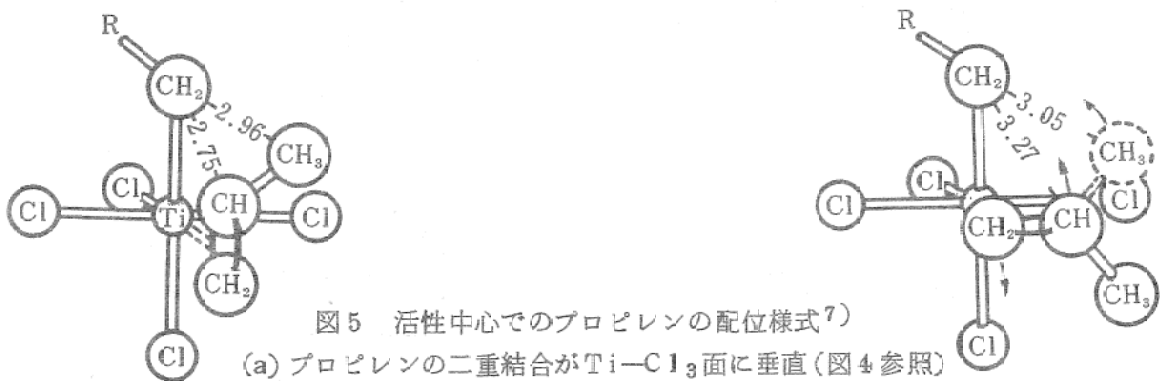


図5 活性中心でのプロピレンの配位様式⁷⁾

(a) プロピレンの二重結合が $Ti-Cl_3$ 面に垂直 (図4参照)

(b) プロピレンの二重結合が $Ti-Cl_3$ 面に平行

ような繊維状で、その端にあらわれる Cl^- 欠除箇所は $\text{TiCl}_5\text{□}$ と $\text{TiCl}_4\text{□}_2$ との2種類あり、これらが AlR_3 で修飾されるとそれぞれ活性中心 $\text{TiCl}_4\text{R□}$ と $\text{TiCl}_3\text{R□}_2$ になる。前者は既に述べた $\alpha\text{-TiCl}_3$ の場合と同様で、基質がたとえばブタジエンの場合はトランス型一座配位をとるので生成ポリマーは1,4トランス構造をとる。活性中心の形が後者 $\text{TiCl}_3\text{R□}_2$ のときは空位の配位座が2つあり、ブタジエンはシス型である二座配位ができ、したがって生成ポリマーは1,4シス構造となる。

2. アセトアルデヒドの立体特異性重合触媒

アセトアルデヒドの立体特異性重合触媒、特にトリアルキルアルミニウム-酸アミド系触媒の反応は谷、安田らによって系統的に研究され種々の興味ある事実が明かにされている。⁸⁻¹¹⁾ この触媒系の反応は要約すると図6のようにな

る。トリアルキルアルミニウムと酸アミドを等量反応させて得られる $[\text{R}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CR}'\text{:NPh}]_2$ (7) はアセトアルデヒドの立体特異性ポリマーを高収率で与える重合触媒である。重合上限温度より上で(7)にアセトアルデヒドを反応させると両者の1:1附加物 $[\text{R}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CR}'\text{:NPh}, \text{R}^1\text{CHO}]_2$ (8) を生ずる。この錯体は反応条件を適当にすれば、触媒(7)と同様にアセトアルデヒドの重合を触媒し、立体特異性ポリマーを高収率で与える。(8)にルイス酸であり、また助触媒モデルでもあるトリアルキルアルミニウムを作用させると1:1附加物 $[\text{R}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CR}'\text{:NPh}, \text{R}^1\text{CHO}, \text{AlR}''_3]$ (9) が得られる。これを触媒としてアセトアルデヒドを重合させると、立体特異性ポリマーでなくアタクチックポリマーができる。触媒(7)に強い電子供与性物質であるトリメチルアミンオキドを反応させると(9)と類似の錯体 $[\text{R}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CR}'\text{:}$

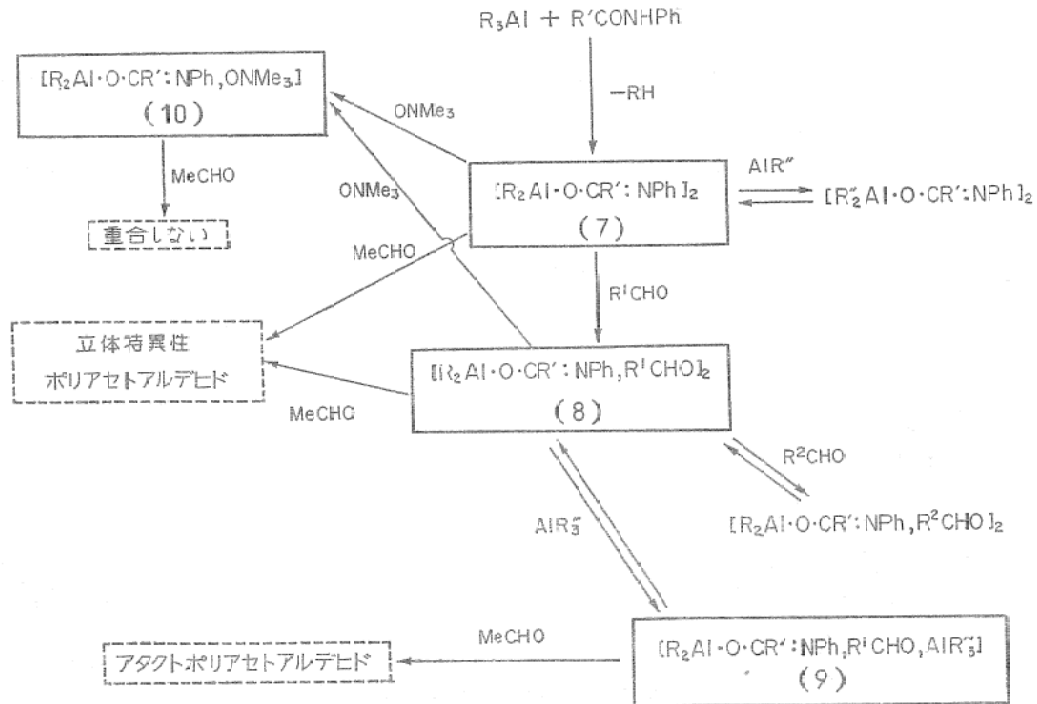
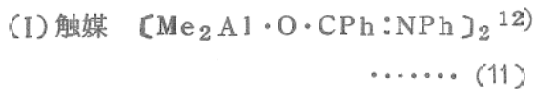


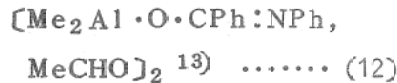
図6 トリアルキルアルミニウム-酸アミド触媒系によるアセトアルデヒドの重合および関連反応

NPh, ONMe₃] (10) が得られる。これは全く重合活性がなく、トリメチルアミンオキシドの付加により触媒(7)の重合活性が阻害されたものと見られる。

このような錯体系のうち、不安定ではあるが、結晶化の容易なトリメチルアルミニウム-ベンズアニリド系の次の4つのもの分子構造が求められた。

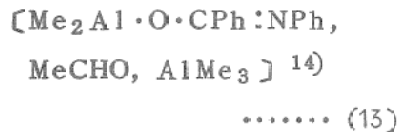


(II) 触媒-基質複合体



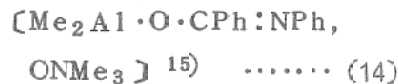
両方とも立体特異性ポリマーを与える。

(III) 触媒-基質-助触媒複合体



アタクトポリマーが得られる。

(IV) 触媒-阻害剤複合体



触媒活性なし

錯体(11)は対称心を持った二量体分子で、ベンズアニリドの窒素と酸素がアルミニウムに配位して八員環をつくっている(図7)。

アセトアルデヒドの付加した錯体(12)は、対称心ではなく2回軸にのる二量体構造で、アルミニウムは珍しく5配位である。さきの触媒(11)の2つのAl-N結合が切れその間にアセトアルデヒドが1分子ずつC=O結合で挿入した形で、アルデヒドの酸素O(2)で2つのアルミニウムAl, Al'に橋かけし、α炭素C(10)で窒素原子と結合している。2つのAl-O(2)

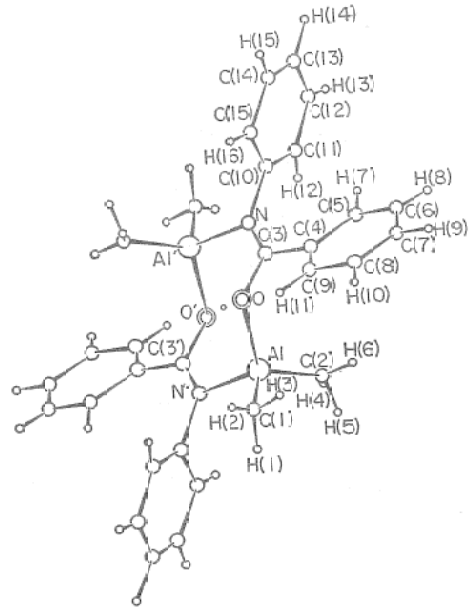


図7 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}]_2$ 分子 ¹²⁾

結合距離は 1,994 (7), 1,856 (7) Å で Al-O(2')の方が長い。またこの錯体(12)および類似の他の錯体 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CMe:NPh}, \text{MeCHO}]_2$, $[\text{Et}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CMe:NPh}, \text{MeCHO}]_2$ はベンゼン溶液中、濃度数モル%では二量体であるが、重合条件と同じ0.5モル%では解離してほぼ単量体に近い分子量をとり、 $[(i\text{-Bu})_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CMe:NPh}, \text{MeCHO}]$ は常に単量体であることが知られている。これらのことから錯体(12)は重合条件下のような希薄溶液ではAl-O(2')がゆるんで単量体として存在していると考えられる。

錯体(13)は単量体で、アルデヒド付加錯体(12)の半分に助触媒プロトンのモデル物質であるトリメチルアルミニウムがアルデヒド酸素O(2)に付加した形をとっている(図9)。

この結果は重合開始段階で共触媒 H₂O から発

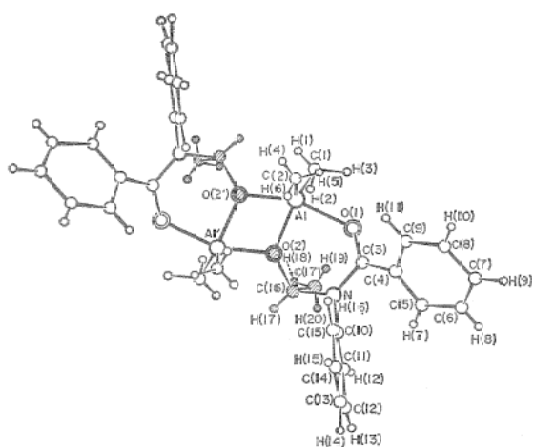


図8 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}, \text{MeCHO}]_2$ 分子 13)

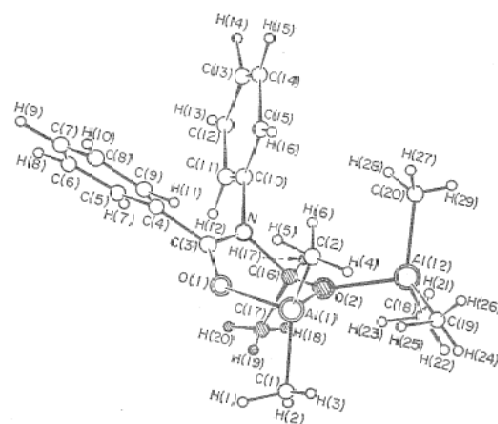


図9 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}, \text{MeCHO}, \text{AlMe}_3]$ 分子 14)

生じたプロトンがアルデヒド素O(2)を親電子攻撃することを裏づけ重要な知見となる。

錯体(14)は阻害剤トリメチルアミノオキシドが重合触媒(11)のアルミニウムを親電子攻撃してAl-N結合を切断して比較的安定な単量体となっている(図10)。Al-O-C-N骨格はもとの触媒(11)の半分と同じ構造をしているが、2つのベンゼン環は互にトランスでこれまでの重合活性を持った錯体(11),(12),(13)ではすべてシスであったのと大きく違っている。

以上4つの錯体はそれぞれの固体およびベンゼン溶液のIRスペクトルは4組とも有意の差はなく、溶液中の分子も固体中と大差ない構造をしていると推定される。

つぎに錯体(11)と(12)は反応系を完全に脱水すると触媒活性を失うことが明かにされている。微量の水が共触媒として働き、触媒(11)の1/30モルすなわちアルデヒドの約 1×10^{-4} モル%で高分子収率および立体規則性が最高になる。また強い電子供与性物質があると重合が

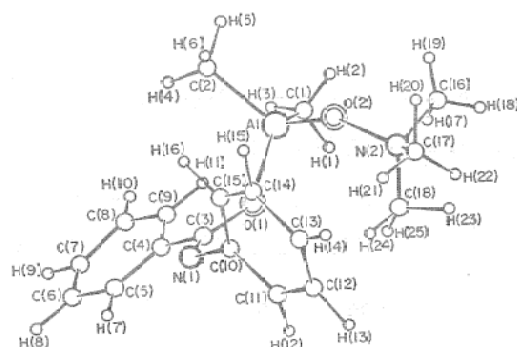


図10 $[\text{Me}_2\text{Al}\cdot\text{O}\cdot\text{CPh:NPh}, \text{ONMe}_3]$ 分子 15)

阻害される。これらのことからこの重合は配位カチオン重合と考えられる。錯体(12)のアルデヒドは溶液中に存在する他の自由なアルデヒドと容易に交換し(図6)、しかもアルデヒド交換は水の含量には影響されない。

このような分子構造と化学的事実をもとに、図11に模型的に示すような重合機構が提案さ

れている。¹⁴⁾ スキーム(12')は錯体(12)が重合条件下解離して生じた活性種である。スキーム(15)はアルデヒド交換反応および重合開始反応両方の中間錯体で、活性種(12')に第2のアセトアルデヒドが上から弱く配位している。分子模型を組立てての検討では、立体化学的に見て、このスキーム以外の姿勢で第2のアルデヒドが(12')に配位するのは非常に困難であることが認められており、このことが多分重合の立体規則性を支配するものと考えられる。

アルデヒド交換反応は錯体(15)中のアルデヒド部分が上から弱く配位してきた第2のアルデヒドに追出されてこれと入替ることで説明される。

重合が始るには(15)の2つのアルデヒドが化学結合で結ばれる必要がある。スキーム(16)は重合開始反応のモデルで、ちょうどトリメチルアルミニウムが錯体(12)のアルデヒド酸素を攻撃して(13)を形成したと同様に、多分共触媒の水分子から出たプロトンが第1のアセトアルデヒドの酸素を攻撃するのが引金となる。プロトンのカチオン性が酸素に移ってオキシニウムカチオンとなり、その結果Al—O結合がゆるみ、ついでα炭素がカルボニウムカチオンとなって第2のアセトアルデヒドの酸素に対する親和性を増す反面窒素との間の結合がゆるむ。こうして2つのアルデヒドは付加して二量体となり、第2のアルデヒド側で触媒に配位する。そこへ第3のアルデヒドが上から来て弱く配位し(スキーム(17))、二量体に付加して三量体となり、第3のアルデヒド側で触媒に配位する。さらに新しいアルデヒドが上から来て弱く配位して……。このようなサイクルを繰返して、重合時触媒に対してモノマーの来る方向と姿勢が常に一定に制御されて立体特異性ポリアセトアルデヒドが形成される(図II(b))。ところで、錯体(12)は既に述べたように触媒(11)のAl—N結合の間にアセトアルデヒドが>C=Oで挿入した形となっているが、挿入したアルデヒドのα炭素は不斉原子でR型、S型ともに可能である。錯体(12)は2回対称を持った二量体であるため、分子全体としてはR—R型またはS—S型となる。このような分子が重合条件下で解離して触媒として働き、前述の重合機構(15)→(17)

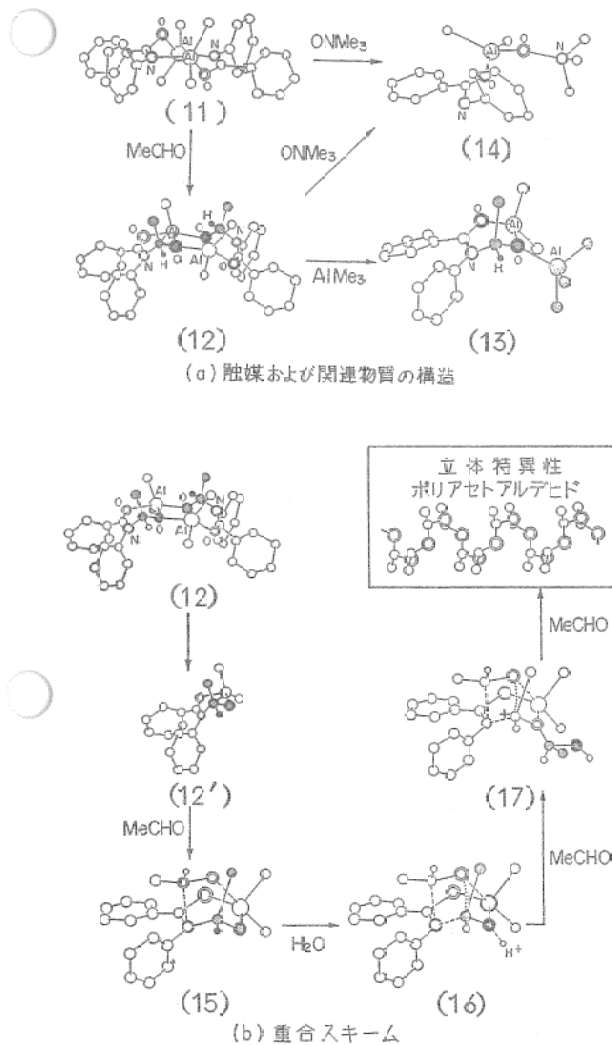


図11 トリメチルアルミニウム—ベンズアミド触媒系によるアセトアルデヒドの立体特異性重合¹⁴⁾

ヘモグロビン分子の機能はいうまでもなく血液の流れにより酸素を運搬することである。デオキシ型分子の結晶を酸素に曝すと、結晶が溶解し、ついで別の結晶形に再結晶する。これは酸素の脱着に伴って構造が変化することを示す一つの証拠で、事実図14¹⁶⁾のように、上のオキシ型と下のデオキシ型を比較するとヘム間の距離や4つのサブユニットの間の接触状態が変化している。

このような構造変化はヘモグロビンの生理学的性質から見て非常に重要である。すなわち、ヘモグロビンには4つのヘムが全部酸素を吸収するか、逆に1つも吸収しないという傾向がある。このようなヘムの酸素との結合に存在する協同作用がどうして生じるか、この問題を詳細に検討するため、Perutz は馬のデオキシ型およびメトヘモグロビンの結晶解析から、それぞれ約1万個づつの原子の位置をもとめて分子構造を明らかにし、その比較から、酸素脱着によるヘモグロビンの構造変化について次のような特徴を見いだしている。¹⁸⁾

(1) ヘム中铁原子はポルフィリン環に対して α 、 β 鎖とも、メトヘモグロビンでは 0.8 \AA 、デオキシ型では 0.75 \AA それぞれ共有結合でつながっているヒスチジンF8の方へ寄っている(図15,16)。

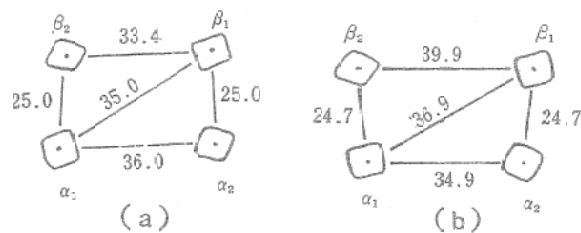


図14 ヘモグロビンサブユニットの動き
(a) オキシ型 (b) デオキシ型

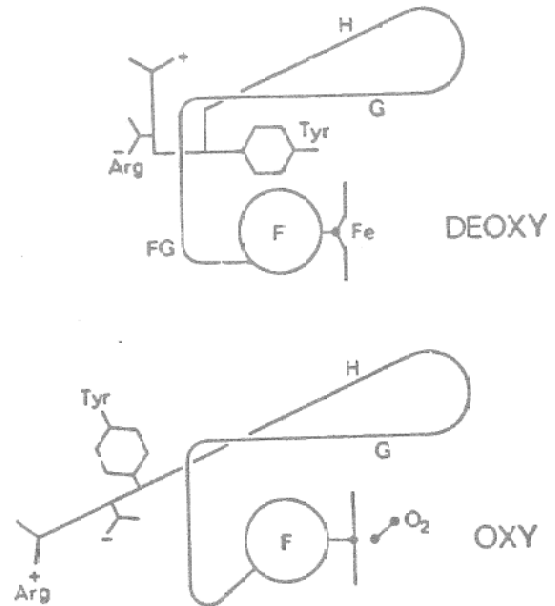


図15 酸素化に伴うヘモグロビンサブユニットの三次構造の変化の模型図¹⁸⁾

ポリフィリン環への鉄原子の動きがヘリックスFをヘリックスHの方へ引っ張り、チロシンを2つのヘリックスの間のポケットから縮出す。

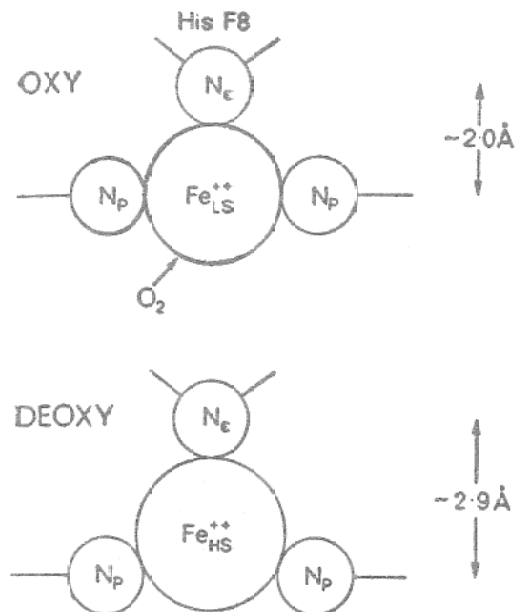


図16

(2) 鉄原子がヒスチジンF8と共有結合で連っている反対側にはヒスチジンE7とバリンE11が下からヘムに近づいており(図13)、ヘムとの間に酸素分子あるいは一酸化炭素その他のリガンドが入るポケットがある。 α 鎖のポケットは、デオキシ型からオキシ型へのヘモグロビンの変化に際してほとんど変りなく、リガンドを受入れる大きさがあるのに、 β 鎖のポケットは、オキシ型は α 鎖同様の広がりがあるが、デオキシ型ではバリンE11がポリフィリン環に近づいていてこのままではリガンドの受入れができないようになっている。

(8) オキシあるいはメトヘモグロビンでは4つのポリペプチド鎖とも、カルボキシル末端は自由に回転ができ、その隣の残基チロシンはヘリックスFとHの間で少し束縛されるほかは自由に回転できる。ところがデオキシ型ヘモグロビンではカルボキシル末端残基は塩橋で二重につながれていて動けない。

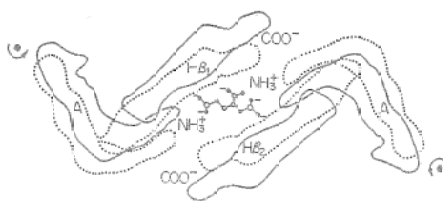


図17 2回軸に沿って見た β 鎖のN-, C-末端¹⁸⁾

実線、点線はそれぞれデオキシおよびオキシヘモグロビンの電子密度投影図(5.5 Å分解能)。DPG分子が中央の隙間に入っている。オキシ型では2つの β 鎖はそれぞれ左上、右下隅の黒点の位置を軸として矢印の方向に約18°回転して、N末端は遠ざかり、C末端はヘリックスHが互に接近してDPG分子を絡出す。

またC末端の隣のチロシンはヘリックスFとHの間のポケットの中にかたく閉込められている。

(4) さらに2, 3-二リン酸グリセリン(DPG)の位置は差の電子密度図から求められた。すなわち、デオキシヘモグロビン分子の2回軸を囲む2つの β 鎖の間の隙間にうまくはまって β 鎖のバリンNA1(1)、リジンEF6(82)、ヒスチジンH21(143)とそれぞれ水素結合距離にはいつている(図17)。なおオキシ型では β 鎖が矢印のように回転して図17の点線の位置へ来るので隙間が狭くなってDPGを受入れられなくなっている。

次にリガンドとの反応初期の構造変化の傾向を知るため、ヘモグロビンの四次構造をビス-N-マレイミドメチルエーテル(BME)でオキシ型に固定した後これを還元し、その構造とメトヘモグロビンの構造とを比較検討した。ここにBMEは、二官能試薬で、ヘモグロビンと反応して同一 β 鎖内ではシステインF9(93)とヒ

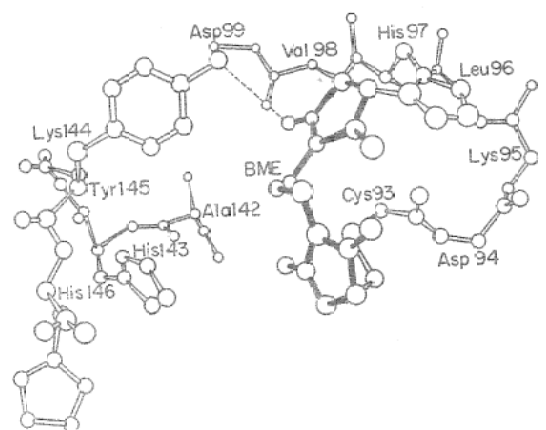


図18 BME-オキシヘモグロビンのモデルの一部²⁰⁾

β 鎖内でBMEはシステイン93とヒスチジン97をつないでヘモグロビンの協同効果を禁止する。

スチジンFG4(97)とをつないで(図18)ヘモグロビンの協同効果を禁止するとともに、 α_1 、 β_2 両鎖の間に入ったものは β 鎖C末端の隣のチロシンHC2(145)が2つのヘリックスFとHの間のポケットに入るのを阻止するが、 β 鎖の

残りの部分と α 鎖のヘリックスCにもわずか構造変化を与える。BME-オキシヘモグロビンを還元したものと、メトヘモグロビンとの差の電子密度図から、次のような反応初期の構造変化の傾向が見いだされた。たとえば β 鎖では、

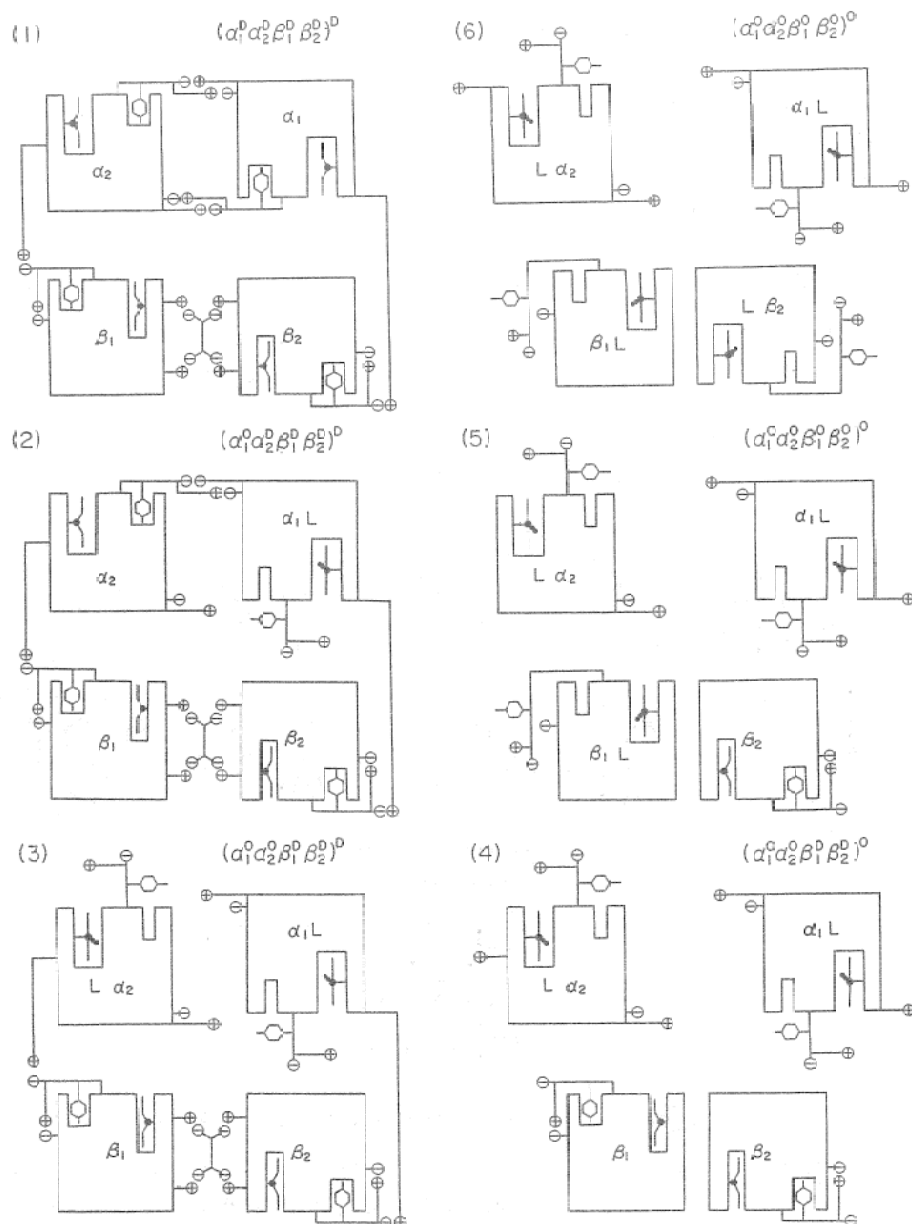


図19 ヘモグロビンの酸素化機構モデル¹⁸⁾

酸素がとれる際チロシンがヘリックスFとHの間のポケットへ入ることはBMEで阻止されているにもかかわらず、あたかもチロシンがポケットの中にあってそれを外へ追出すような動きが見られ、また α_1 と β_2 両鎖の接触部ではリガンドが離れると残基はデオキシ型のコンホメーションを取ろうとする徴候が認められた。

酸素化によるヘモグロビンの構造変化の引金としては、ヘム-ヘムの距離が遠すぎるため電磁的な相互作用は効果的でなく、立体化学的なものが考えられる。すなわち酸素化に伴って生じるポルフィリン環への鉄原子のシフトがそれである。

以上のような知見をもとにしてPerutzが画いたのが図19のようなヘモグロビンの酸素化機構のモデルである。

図19において、(1)はデオキシヘモグロビンで、鎖中チロシンはヘリックスFとHの間のポ

ケットに入っており、鉄原子はポルフィリン環より 0.75 \AA ほど上にある。4つのペプチド鎖は塩橋で互につながり、2つの β 鎖の間にはD P Gがあつてこれをつないでいる(図17)。(1)-(2)、(2)-(3)は α 鎖が酸素化される段階である。 α 鎖はヘムのまわりにガンドを受入れるポケットが開いているが、 β 鎖ではリガンドは鉄に達する前にポケットをこじあけてはいる必要があるので、 α 鎖の方が β 鎖より先に反応すると考えてさしつかえない。まず α_1 鎖において侵入してきた酸素分子と結合する鉄原子の移動によって反応の口火が切られ、ヘリックスFとGの間のチロシンHC2(140) α_1 のポケットがせばまってチロシンがポケットから締出され、 α_2 鎖と間のアルギニンのブリッジが切れ、Bohrプロトンが放出される。ついで α_2 鎖の鉄が反応し、 α_1 鎖の場合と同様、チロシンを締出し、C末端のアルギニンと α_1 鎖と間のブリッジ

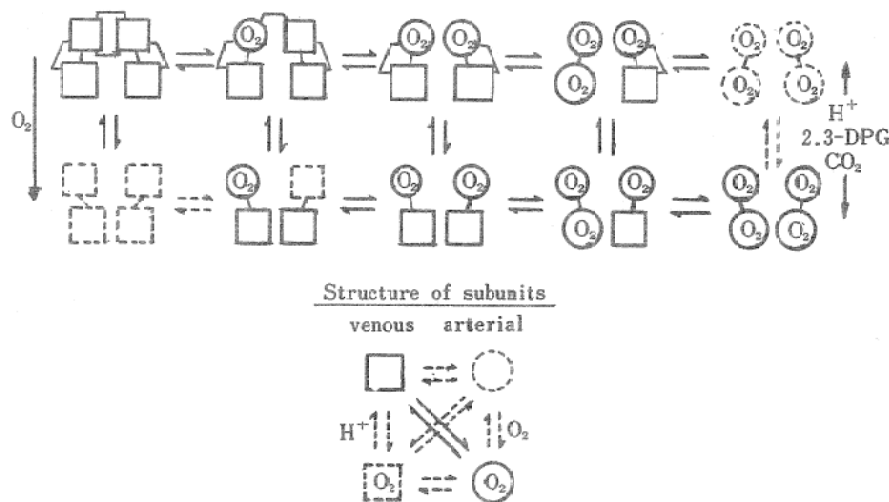


図20 ヘモグロビンのアロステリック機構¹⁸⁾

小さいサブユニットが α 、大きい方が β サブユニットをあらわし、サブユニットをつないでいるかすがい状のものは塩橋をあらわしている。非常に不安定で観測にかからない状態を破線で示してある。上段が静脈中の、下段が動脈中の変化を示している。

を切り Bohr プロトンを放出する。これで α 鎖は2つとも酸素化され、一方 β 鎖はひずみを受けてはいるもののまだ2つともデオキシ型である。(3)―(4)は四次構造がオキシ型に変る段階である。 α_1 と β_2 および α_2 と β_1 の間のリジンとヒスチジンのブリッジがそれぞれ切れ、ついで β_1 と β_2 の間にある DPG のブリッジが切れる。DPG が切離されるときには Bohr プロトンの放出はない。各 β 鎖では C 末端ヒスチジン HC3 とアスパラギン酸 FG1 との間には鎖内塩橋があってヘムのポケットにリガンドを受入れるには狭過ぎる状態にある。(4)―(5)、(5)―(6)は β 鎖が酸素と反応する段階であって、それぞれヘムのポケットが広がる一方チロシンのポケットが狭くなってチロシンが締出され、鎖内の塩橋を切って Bohr プロトンを放出してオキシヘモグロビン(6)となる。

この機構は生物学的に重要で、(1)は静脈中に見られるもので酸素は1つもヘムと結合してなく、一方(6)は動脈中のもので全部のヘムが酸素と結合している。この2つの間の転移は肺における酸素の結合(図19および図20左端参照)および組織内での DPG と二酸化炭素の結合(図20右端参照)によって行われることはよく知られている通りである。

文 献

- 1) G.Natta, P.Corradini, and G.Allegra, *J.Polymer Sci.*, **51**(1961) 399.
- 2) P.Cossee, *Trans.Faraday Soc.*, **3** (1962) 1226.
- 3) P.Cossee, *J.Catalysis*, **3** (1964) 80.
- 4) E.J.Arlman, *J.Catalysis*, **3** (1964) 89.
- 5) E.J.Arlman and P.Cossee, *J.Catalysis*, **5** (1964) 99.
- 6) E.J.Arlman, *J.Catalysis*, **58** (1966) 178.
- 7) G.Allegra, *Makromol. Chem.*, **145** (1971) 235.
- 8) H.Tani, T.Araki, and H.Yasuda, *J.Polymer Sci., Part B, Polymer Letters*, **4** (1966) 727.
- 9) H.Tani, T.Araki, and H.Yasuda, *J.Polymer Sci., Part B, Polymer Letters*, **6** (1968) 389.
- 10) H.Tani and H.Yasuda, *J.Polymer Sci., Part B, Polymer Letters*, **7** (1969) 17.
- 11) H.Yasuda, T.Araki and H.Tani, *J.Organometal. Chem.*, **49** (1973) 103.
- 12) Y.Kai, N.Yasuoka, N.Kasai and M.Kakudo, *J.Organometal. Chem.*, **32** (1971) 165.
- 13) Y.Kai, N.Yasuoka, N.Kasai and M.Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45** (1972) 3397.
- 14) Y.Kai, N.Yasuoka, N.Kasai and M.Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45** (1972) 3403.
- 15) Y.Kai, N.Yasuoka, N.Kasai and M.Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45** (1972) 3388.
- 16) D.C.Phillips (植木竜夫, 芦田玉一, 笹田義夫訳), *日本結晶学会誌*, **15**(1973)19.
- 17) M.F.Perutz, H.Muirhead, J.M.Cox and L.C.G.Goaman, *Nature*, **219** (1968)131.
- 18) M.F.Perutz, *Nature*, **228** (1970)726, 734.
- 19) M.F.Perutz, "Structure and Function of Proteins at the Three-Dimensional Level" Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, vol.36, Cold Spring Harbor Laboratory, N.Y. (1972) p.295.
- 20) J.K.Moffat, *J.Mol. Biol.* **58** (1971) 79