生体の反応速度論

清水 博*

1. は し が き

1-1. オルガネラとその重要性

同じ酵素反応でも、それを試験管内でみる場合と、生体の組織の中でみる場合とで、反応速度に著しい差がある場合が多いことは昔からよく知られている。この原因はおそらく非常に複雑であろうが、そのうちで最も注目されているものが分子集合体やオルガネラ（細胞器管）における反応機構である。

生体をミクロな方向に向かって、分解または分析をしていくと、生体高分子に到達する。生体高分子にはそれぞれ固有の機能がおり、そこに生命現象を解く鍵がかくされている。したがって生命の神秘を知るためには、よろしく生体高分子を単離し、その機能を研究すべし。——これが 1960 年代に多くの支持を受けた分子生物学のプリンシプルである。いわば物質の科学に立つ生命観ともいうべきものである。ところで、1970 年代に入り、自然科学ばかりでなく、世界の文明の潮流が物質（の科学）から生命（の科学）に向かって流れるようになった。そして古い世代ではあまり注目されなかったところに大きい問題が存在していることが意識され、そのような問題の解決が新しい価値観を形成するに至った。環境、エネルギー、難病などがそれである。この新しいライフサイエンスの要求から見たときに、上記の分子生物学のプリンシプルには一定の限界があることがわかり、科学者はその限界を乗り越えようと努力を重ねている。

それでは分子生物学のプリンシプルの限界とは何であろうか。これは一口にいうと分子（生体高分子）には“生きている状態”というものがいないということである。生命体には“生きている状態”というものがおり、われわれは、それを固有の生命現象の発現によって知るのである。そして（理由は 1-2. で説明するが）この“生きている状態”がどういいうものであるかが本

当にわからない間は、環境、エネルギー、難病といった問題の解決は非常にむずかしいといえる。なるほど生体高分子にも活性のある状態と活性のない変性した状態とがあるが、これは上でいう“生きている状態”と“死んでいる状態”とは直接関係はない。分子が変性していなくても生きていないということがあるからである。故障のない部品を集めて組み立てたラジオが必ずしも鳴るとは限らないことと似ている。“生きている状態”とは分子がたくさん集まったシステムに初めて出現する状態なのである。細胞にも、それが集まった組織にも、その組織の集まりである器管や個体にも、また個体の群れや社会、さらには生態系にも、それぞれ固有の“生きている状態”があり、生きている状態の様相は非常に複雑である。そしてこのようなさまざまなレベルにおける“生きている状態”を研究することは時代の要求でもある。

時代の要求は不連続的に変わっても自然科学は連続的にしか変わらない。その理由は自然科学は過去からの知識を受けとって、それを発展させるという形で進むものであり、またさらに、科学者そのものが短期目のうちに入れ換わるわけではないからである。このような意味からも、当分は、細胞と生体高分子の境界に最も多くの関心と進歩がみられるものと期待される。その境界とはいったい何であろうか。——それは分子集合体やオルガネラである。このような生体高分子が集まってできた一定の構造をもったシステムには最も単純な形の生命現象が出現する。そして、その生命現象がエネルギー転換や発がんの機構などとも深い関係をもっている。

1-2. 生体反応におけるオルガネラの機能

生命現象とは何かと改めて尋ねられると答えにとまどってしまうかもしれない。現在、多くの生物学者の見解は“生物学的秩序をもった現象”ということである。いい換えれば“生きている状態”は固有の秩序を自発的に発現できる状態であり、そのとき出現する秩序をもった（動的な）現象を生命現象と呼んでいる。自発的におきる変化はエントロピーが増大する方向に向か

* Hiroshi SHIMIZU 東京大学 薬学部製薬化学科 (113 東京都文京区本郷 7-3-1) 教授・薬博
The Chemical Kinetics in Living Systems

う。つまり無秩序さの指標になっているエントロピーという量が増えるのが自然の傾向である。したがって生命現象が現われるためには、それだけ余分に(自由)エネルギーを加えて、エントロピーを増大させようとする傾向に打ち勝つことが必要となる。

オルガネラや分子集合体でおきている変化を観察すると、第一に化学反応がこの自由エネルギーを与える役割をしており、第二にオルガネラなどの一定の秩序をもった構造か、その自由エネルギーを利用して、生命現象という固有の秩序をもった動的な変化を出現させる役割を果たしている(もちろん、オルガネラや分子集合体にも多くの種類があり、かつ反応の種類も多いので、このような特徴をもたないものも多い)。このような反応は分子が熱運動によって自由に動きまわり、ランダムに衝突することによっておきる通常の溶液反応とは異なって、一定のオルガネラや分子集合体という“反応の場”の中でおきるものである。この反応の場の中では各分子(酵素分子)の位置がある程度固定されているばかりでなく、配列の順番も一定にきまっている場合が多い。そして、このように固定化された酵素分子を含む反応の場の中を基質分子の方が移動して反応を行なう。場合によっては酵素分子の位置が、二次元または一次元空間内を移動する。

このような反応の場としての分子の集合体(オルガネラも分子集合体の一種である)がもっている役割は第一に酵素分子の位置や配列順序に一定の秩序を与えて、反応の効率を上げたり、秩序をつくったりすることであるが、第二に反応によって得られる分子レベルのミクロな量の化学エネルギーを単に熱として散逸させないで、生体が利用できる自由エネルギーとして集積させたり、反応の効率や秩序をつくり出すのに利用することであろう。一口にいえば、反応の場には物質の変化に対する化学的な役割とエネルギーの利用に関する熱力学的役割とがあり、この二つは互いに関係しあって、広い意味での反応速度とその制御の問題としてとらえることのできる現象を引き起こしているばかりでなく、その現象全体が生命現象として観察されることが多い。

一般に分子集合体やオルガネラの構造をこわして、反応の場をこわしてしまうと、たとえ酵素分子の活性はそこなわれていなくても、反応速度や反応経路自体が著しく変化することが多い。反応速度の差は数百分の一に下がることも多い。そして、この事実が試験管内反応と生体内反応の差として観察されると考えられる。

ある信号が信号として認識されるための必要条件はその信号の強さが熱エネルギーによるノイズの大きさ

よりも相当大きいということである。つまり S/N 比が大きいうということである。生体におけるエネルギー変換の問題にもこれが当てはまる。例えば ATP 分解の化学エネルギーは室温では平均熱エネルギーの 10 倍程度であるが、そのエネルギーを有効な仕事に利用することを考えると、効率が 30% としても、利用されるエネルギーの量は平均熱エネルギーの 3 倍程度である。一般に熱エネルギーは平均値の周囲にガウス分布をしており、平均値の数倍程度のゆらぎは絶えずおきているので、この程度の量のエネルギーを有効に利用することは困難である(スペクトルのノイズの波形が平均的なノイズレベルの上・下に絶えずゆらいでいることに相当する)。このために、ATP のエネルギーを実際に自由エネルギー(仕事のエネルギー)として、分子的な仕事に有効に使うにはこの“ S/N の問題”を解決する必要がある。その上、小さい量のエネルギーの緩和は速くおこりやすい。これは熱容量の大きさが容器の大小と関係していることと本質的に同じである。一定量のお湯を一つの茶碗に入れておくよりも、同じ茶碗をたくさん並べて、そこに少しずつ入れた方が速くさめる。同様に分子的な量の自由エネルギーは非常に速く熱エネルギーに変わる傾向があるので、なるべくそのエネルギーを集積させて熱容量を大きくして散逸を防ぐ必要が出てくる。

ノイズの中にうもれているシグナルをつかまえるためには(S/N 比を上げるためには)スペクトルを繰返し観測し、それを重ねてノイズ成分を相対的に小さくするという方法がとられている。生体内反応では、これは多くの同様な反応を集積させてマクロな自由エネルギーをつくり出すという機能に対応している。そしてまたこのことは、同時に熱容量を上げてエネルギーの散逸を防ぐことにもなっている。分子集合体やオルガネラはこのエネルギー利用の面においても、非常に大切な機能をもっている。最近、エネルギー変換能をもつ高分子の合成ということが注目されているが、分子集合体やオルガネラのもつこのエネルギー利用面は十分考慮をする必要がある。

2. 生体内反応速度論の研究の必要性

分子集合体やオルガネラにおける反応の研究が大きな意義をもつことは現在すでに広く認識されている。問題の深さからいっても、生化学、物性論、生理学などの各方面からの研究が重要であることはいうまでもないが、著者はこれら三つの分野を統一して、エネルギー利用の面までカバーするものとして反応速度論や分子ダイナミクスからのアプローチが非常に重要であると考えている。生化学的アプローチは現象の構成

要素を知るのにきわめて重要で、常に先駆的役割を果たしてきた反面、分子集合体やオルガネラ全体のシステム特性をつかむのに適していない。次に物性論的研究はシステムの構造や物理的性質を探索上では必要であるが、化学反応というダイナミックな現象を十分考察した上で、システムの動特性を明確にすることには迫力不足であることが多い。また、生理学的研究はシステムの動特性をマクロな立場から研究するものであるが、観察された諸現象が、生化学や物性論の研究で知られた諸事実や諸性質とどう結びつくかを明らかにしにくい。これらのことからわかるように、一つ決定的に欠けていることは、ばらばらの状態で独立に反応していた酵素分子が一定の構造をもって配列して分子集合体を形成し、反応を行なったときに、どのような現象や法則性が生まれるかということに関する知識である（ここでは便宜上、分子集合体の構造は反応の進行と無関係なような書き方をしたが、一般には、集合体での反応につれて、集合体の構造や反応の場が変化をするので、問題をこのようにグローバルにとらえる必要がある）。この問題は単に反応速度論という分野におさまるものではないが、反応速度論的思考（反応のダイナミックスを十分取り入れた動的な性質の考察）が大きいポイントになるので、生体反応速度論と称することにする。

ところで、このような生体反応速度に対してはこれまでの伝統的な反応速度論が応用できない。その第一は酵素分子の集合体上での“固定化”または一定の制約をもった配置ということであるが、このこと自体はそう本質的な変化を与える問題ではない（むしろ、これが次の二つの性質と密接に関係しているところが重要である）。第二に化学エネルギーの利用である。反応の速度がエネルギーの非散逸的な過程と結びついていることが多い。例えば ATP 分解反応が生体の運動と結びついていて、生体運動の速さによって反応速度がきめられる場合がある。したがって反応速度にはオルガネラ全体の分子ダイナミックスが関係する。第三に各反応が独立に進行する場合と異なって、分子集合体やオルガネラの中では反応が協同的に進み、本質的に“反応のダイナミックスの多体問題”となることがある。この場合注意を要することは、これは反応素過程の間の協同現象であって、本質的に動的な問題である点であろう。したがってアロステリック効果のような静的な協力性の問題とは異なる。協力するのは速度であって、状態ではないのである。この反応の間の協同性は反応の場の状態が、反応の進行に伴って変化をすることを介して行なわれることが多い。

これまでの伝統的な反応速度論は、(1) 各反応は独

立におきている。(2) 反応に伴っておきるエネルギーの出入はすべて散逸的である（熱エネルギーをもらったり、熱エネルギーに変えたりしながら反応が進行する）という仮定に立って作られていた。熱力学の言葉でいえば独立な反応系が熱浴と接した状態でおきる反応を取り扱い、反応速度定数を導いてきたといえる。生体反応速度の場合はこの(1)と(2)とがともに成り立たないことが多い。その代わりに、(A) 各反応は反応の場の変化を通じて協同的に進み、(B) 熱力学的には、反応系と熱浴のほかに反応の場を提供し、外界に対して仕事をなすことのあるオルガネラ系が存在する。したがって、例えば(A)、(B)の事実をもとにしてはじめて反応速度論を建設していくことが要求されることになる。つまり、生体反応速度の研究は全く未開の分野であるといえるのである。

上記の(1)と(A)とを比較すると、統計的な反応論は一体問題であるのに生体反応論は多体問題を研究することに相当する。すなわち前者を個々のスピンの研究にたとえるならば、後者はスピンが集まって生じる新しい性質である磁性の研究にたとえられる。また(2)と(B)とを比較すると、前者は熱力学的平衡の付近の問題となるが、後者ではオルガネラ（生命現象を発現している）という非平衡系が一つ加わるため、本質的に非平衡系の問題となると予想される。このように伝統的な反応速度論と生体反応速度論の間には著しい距離が存在しており、その距離はいわば“死んでいる状態”と“生きている状態”の間の開きに相当する。

以下、著者と研究協力者によって最近行なわれた研究を中心にして、生体内反応について具体的な説明を行なう。ここでは骨格筋を例として考察する。その理由は生化学的研究、生理学的研究、物性論的研究（オルガネラの構造の研究を含む）がすでに非常に進んでいるからである。

3. 骨格筋における生体反応速度論

3-1. 骨格筋とサルコメアの構造

骨格筋は筋線維という細長い形をした多核細胞が束になってできたものである。筋線維の中には筋原線維というタンパク線維がつまっており、これが収縮運動をする。筋原線維の微視的な構造は第1図に示すように、ミオシンというタンパクがらせん状に重合してできた太い線維と、アクチンというタンパク質が二重らせん状に重合したものを主成分とする細い線維とが、交互に規則的に集合してできたサルコメアという単位構造が線維方向に長くつながってできたものである。サルコメアの両端にはZ帯と呼ばれる一種のネットワーク構造が存在しており、細い線維の一端はこのZ帯

下は断面を示す。太い線維から出ているのがクロスブリッジ
第1図 サルコメアの構造 [H. E. Huxley (1969) より改変]

太い線維の構造と クロスブリッジ アクチン線維の構造Aとミオシンのクロスブリッジの位置 M

第2図 ミオシン線維（太い線維）とアクチン線維（細い線維）の構造 [H. E. Huxley (1969) より改変]

と結合し、他端はサルコメアの中央に向かって出ている。この線維ではアクチンが一定の方向性を持って重合しているために一定の極性が存在している。一方、太い線維はサルコメアの中央部に存在し、左右両端から出ている細い線維と相互作用している。太い線維の極性は線維の中央を境として左右で逆になっている。このことは大変合理的である。サルコメアは立体的にも高い対称性のある構造をもっており、その切断面は細い線維を頂点とする正六角形の中心に太い線維が存在している。また細い線維を中心とする正三角形の頂点に太い線維が存在することになる。ミオシン分

子の下半分は互いに結合して太い線維の骨格を形づくっているが、上の半分は最も近い細い線維に向かって突き出している。この部分をクロスブリッジと呼ぶことがある。第2図に太い線維と細い線維の形態を示す。クロスブリッジの先端は二つに分かれており、双頭構造をもっている。各頭部にはそれぞれ1個のATPが結合する。ミオシンにはもともとATPを加水分解する酵素活性が存在するが、ミオシンとアクチンの相互作用によって、この活性はMgイオンの存在下で著しく強められる。そのとき、ミオシンのクロスブリッジの運動が起こり、細い線維を最大約100Å程度サルコメアの中央に向かってたぐりよせる。その後ミオシンとアクチンとは解離をし、次のATP分解に際して再び同様な要素サイクルを繰り返す。サイクルが回るたびにサルコメアの両端のZ帯の間の距離が縮まっ

てゆき、このために筋線維全体の収縮をひきおこす。サイクルの前後でサルコメア内部の物理状態には大きな変化はなく、筋収縮はゴムの収縮と全く異なった機構によっておきている。

3-2. エネルギー変換反応

ATPの分解に当たって、クロスブリッジがどのような機構によって運動し、ATPの化学的エネルギーが筋収縮の運動エネルギーに移されていくかは、現在のところ深い謎とされている。ATP分解反応という観点から見たとき、これはATPの化学的エネルギーを細い線維の（太い線維に対する）相対運動の力学的

エネルギーに変換するエネルギー変換反応であるといふことができる。この場合、筋肉に外から荷重をかけることによって収縮速度を変えると、それに応じてエネルギー変換の効率が変わるし、ATP分解速度も変わる。したがって、ATP分解速度、筋収縮速度、エネルギー変換の効率の間の関係を考えることが重要な問題になる。すでに書いたように、反応によって得られるエネルギーが熱以外のエネルギーにも変わるといふ現象を対象にした反応速度論が必要になる理由はここにある。これまでの反応速度論では反応速度（筋収縮速度）の大きさによって発生する反応熱の大きさが変わるという現象は説明できない。この場合は反応に伴って発生する自由エネルギーの行方としては熱エネルギー以外に筋収縮の力学的エネルギーがあり、この両者へのエネルギーの配分が、筋収縮速度（反応速度）によって異なってくるのであろう。したがって、筋収縮というマクロな物理（生理）現象を反応速度の分子ダイナミックスの中へどのような形でとり入れるかが問題になる。

この方向に研究を進めていくときに核心となることは、筋肉（サルコメア）中のATP分解反応は各々独立に進行しているか、あるいは協同的に進行しているかということである。この二つの場合のどちらであるかによって反応速度論は非常に変わってくる。第1図、第2図からミオシンのクロスブリッジの間には（ヘモグロビンのサブユニット間に見るような）直接的な相互作用はないことが想像されるが、多くの実験がこれを裏づけている。これまで反応の独立性が広く信じられてきた。もしも、これが正しければサルコメアの構造を壊して、Z帯からはずしたバラバラの細い繊維とクロスブリッジ（太い繊維の中から活性を有するこの部だけを切り取ってくるができる）だけを試験管内に移して、詳細な実験を行なうことですべての情報が得られるはずである。これまで、どのような理由にせよ生化学的研究は精力的に行なわれて、非常に重要な知見をもたらしていることは確かである。

3-3. 協働酵素

1本の細い繊維には周囲の3本の太い繊維から約60本のクロスブリッジが延びており、これらの協同的な働きによって、細い繊維を動かしている。しかも細い繊維どうしはZ帯によって固定されており、太い繊維の間を結合する構造も存在する場合も知られており、結局はサルコメア中の全クロスブリッジが協同して、サルコメアの短縮をおこしているといってもよい。しかし、このことはATP分解反応が協同的におきていることを必ずしも意味しない。その理由はクロスブリッジはかなり弾性に富んだ構造をしているの

で、繊維の動きとクロスブリッジの運動やATP分解とが直接固く結合しておきているわけではないからである。その証拠に筋肉が収縮できないように長さを固定しても、ATP分解はおきる（しかし、そのとき太い繊維が局所的に動いているという解釈も成り立つ）。

ATP分解の結果、2種類の繊維の間に相対的なすべり運動がおきることは、逆に外から繊維のすべり運動を与えたときに、ATP分解が進められることを示唆するように思われる。仮にこのように逆もまた真であれば、反応に次のようなポジティブ・フィードバックが存在すると予想される。すなわち、1本の細い繊維の運動を協同しておこしている約60本のクロスブリッジのうちの任意の1個のクロスブリッジは、みずからATPを分解することによって、繊維の運動に寄与するばかりでなく、同時に他のクロスブリッジがおこした繊維の運動によって、そのATP分解反応を加速されるのである。このことは社会の構成員の意見が世論を進めると同時に、その世論によって、構成員の意見が世論の方向に変わっていくという事情に似ている。つまり、個人の意見のフィードバックがマスコミによっておこり、しだいに世論が統一されることに似ている。筋収縮の速度（繊維のすべり速度）はこのような正のフィードバックの大きさを決めることになる。われわれは、このように、反応の場であるオルガネラの物理的パラメータ（サルコメアの短縮速度がこれに相当する）によって反応速度に正のフィードバックを受ける酵素の存在を仮定し、これを協働酵素 [synergetic enzyme (synergetic=working together)] と命名してきた。

筋肉を構成するミオシンとアクチンとが、協働酵素であるか否かは実験によって決定するほかはない。この証明は矢野セルというものを使って行なうことができる。このセルは、われわれの研究室で矢野によって発明されたものであり、直径約10cm程度のリング状の溝の壁に細い繊維が多数つけられており、その繊維の方向を一定したり、ランダムにしたりすることができる。クロスブリッジの部分だけをミオシンから切り取り、ATP溶液の中に入れてこの溝の中へ流し込む。アクチン繊維が方向性をもって並んでいるときはこの溶液が一定の方向に流動をはじめ、約1~2時間かかって、セルの中を一周する。その流動速度は無荷重時の筋繊維のすべり速度と一致するが、物質の拡散速度よりは非常に遅い。細い繊維の方向をランダムにしたり、セルの中に物体を入れて溶液の流れをじゃますると流動はとまるが、ATPの分解は依然としておきる。しかし、ATP分解速度は流動速度（物理的パラメータ）の増大関数であり、流動の有無によって数

倍程度大きさが変わる。流動のおきない系で溶液をランダムに揺ってもほとんど ATP 分解速度の変化はみられない。クロスブリッジが協同して一方向に溶液を流動させているということのみが、物理的パラメータ（一種の秩序パラメータ）のみが、反応速度を著しく変えるのである。

3-4. 協働酵素と秩序の自己形成

弱い磁場の中へ多くのスピンを入れる。磁場の方向を向く安定な状態のスピンの数 N_+ と、その逆を向く不安定な状態のスピンの数 N_- の比は、もしもスピンの間に相互作用がなければ、ボルツマン分布 $N_+/N_- = \exp(-\Delta G/RT)$ によって与えられる。ただし、 ΔG は両状態における（自由）エネルギーの差である。ところが、スピンの間に一定程度より大きい相互作用があり、互いに平行になっているときの方がその逆よりも安定であれば、すべてのスピンの方向（安定な方向）をとり、 $N_+/N_- \rightarrow \infty$ となる。これが強磁性がおきる原因である。この現象はスピンの配向がランダムな秩序の低い状態から、配向のそろった秩序の高い状態に変わるもので、対称性の破れた状態ともいわれる。

このような強磁性ができる物質では、任意のスピンは外部磁場ばかりでなく、他のスピンの作る分子磁場をも感じることができるようになっている。正負の配向をしているスピンの数に差がなければ、この分子磁場の強さはゼロであるが、たまたま一定数以上のスピンのエネルギーの低い配向をとると、そのことによって作られる分子磁場（物理的秩序パラメータ）が他のスピンをその方向に向け、このことがますます分子磁場を強くして、他のスピンの方向を一定にそろえていくという正のフィードバックが働く。これが秩序が生まれる原因である。

われわれの協働酵素についても同様なことがいえる。もともと酵素や触媒は正反応をも逆反応をも加速する。この正負方向の反応速度定数をそれぞれ k_+ および k_- とすれば、化学的詳細つりあいと呼ばれる関係 $k_+/k_- = \exp(-\Delta G/RT)$ が存在することが広く知られている。ただし、 ΔG は正負方向の反応の自由エネルギー差である。酵素や触媒は反応速度は増大させ

るが ΔG 自身を変えることはない（もしも熱平衡や化学平衡時に ΔG が変われば熱力学第二法則が破れる）。スピンの間にある程度以上の強い相互作用があれば状態の対称性が破れることに対応して、各反応のダイナミックスの間に相互作用のある協働酵素における反応では反応の対称性（詳細つりあい）が破れて一方向（自由エネルギーが小さくなる方向）にだけ反応が進むという動的秩序のある状態が実現するはずである（このことは現在研究中である）。この場合、分子磁場に相当するのが反応の場の動的変化である。したがってこれはダイナミックな現象であって、静的な強磁性体の場合とは本質的に異なっている。すなわち、後者の対称性の破れは熱平衡でも存在するが、前者の場合は、物理的秩序パラメータがダイナミックな量で自由エネルギーの消費によってつくられる量なので、熱平衡や化学平衡ではパラメータ自身がなくなってしまう。したがって、化学平衡における詳細つりあいは保障されている。このような協働酵素による動的秩序の自己形成が生物学的秩序の発生の原因であるというのが筆者らの研究の作業仮説である。

協働酵素の反応速度とオルガネラの構造の関係、反応速度が物理的秩序パラメータによってどう影響されるかということ、協働酵素の統計力学的研究についてはまだどこかで紹介する機会があると思う。

文 献

- A. 筋収縮一般
 - 1) A. F. Huxley: *J. Physiol.*, **243**, 1 (1974)
 - 2) F. D. Carlson, D. R. Wilkie: *Muscle Physiology*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J., (1974)
 - 3) D. C. S. White, J. Thorson: *The Kinetics of Muscle Contraction*, Pergamon, New York (1975)
- B. 筋収縮の生化学
 - 4) 殿村雄治: エネルギー変換の機構 (岩波講座 現代生物科学 1, 生命の物理的・化学的基礎 II) C. Synergetic Enzyme
 - 5) H. Shimizu, T. Yamada: *J. Theor. Biol.*, **49**, 89 (1975)
 - 6) H. Shimizu, T. Yamada, K. Nishiyama, M. Yano: *ibid.*, **63**, 165 (1976)
- 8) G. Gawne, *et al.*: *ibid.*, **91**, 5669 (1969)
- 9) N. Yamazaki, *et al.*: 第3回有機イオウ・リン討論会要旨集 (1975) p 49
- 10) N. Yamazaki, *et al.*: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **12**, 2149 (1974)
- 11) N. Yamazaki, *et al.*: *Tetrahedron*, **31**, 665 (1975)
- 12) N. Yamazaki, *et al.*: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **13**, 1373 (1975)
- 13) N. Ogata, *et al.*: *Polymer J.*, **8**, 129 (1976)

(489 頁よりつづく)

- 2) 例えば, Y. Kanaoka: 化学, **24**, 234 (1969)
- 3) Y. Iwakura: 高分子, **17**, 130 (1968)
- 4) G. Schramm, *et al.*: *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **1**, 1 (1962)
- 5) N. Ogata, *et al.*: ミクロシンポジウム 76/2 講演要旨集 (1976) p 9
- 6) L. C. Thomas, *et al.*: *Spectrochimica Acta*, **20**, 489 (1964)
- 7) G. W. Anderson, *et al.*: *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5309 (1952)