高分子科学 最近の進歩

高分子の核磁気緩和

堤 耀広

Akihiro Tsutsumi, 北海道大学 理学部

はじめに

最近 FT-NMR (Fourier Transform-Nuclear Magnetic Resonance) 装置の進歩により, NMR による分子のコンホメーションおよび動的挙動についての研究が飛躍的に増加してきた。FT-NMR は従来の CW (Continuous Wave) 法に比べ, 短時間で多数の同一スペクトルを重ね合わせることができるので, 高感度の測定ができる。また, もう一つの特徴は, T_1 (スピン-格子緩和時間), T_2 (スピン-スピン緩和時間), NOE (Nuclear Overhauser Enhancement) など, 分子運動に関連した核磁気緩和量を容易に測定できることである。高分子分野でも, 後者の利点を利用して溶液中における動的挙動が多くの研究者によって調べられるようになった^{1)~23)}。それと同時に核磁気緩和の理論的取り扱いも, より具体的な運動モデルに基づいてなされるようになり, 測定結果を詳細に検討することが可能になりつつある^{24)~35)}。今回は後者の立場からその概要を運動モデルの簡単なものから順を追って紹介してみる。

1. 核磁気緩和の一般的な事柄

核磁気緩和は観測している核に対する磁気的相互作用によって起こる。したがって, 分子が運動している場合はこの相互作用の揺動 $F_k(t)$ が緩和に著しい影響を及ぼす。この揺動のスペクトル密度 $J_k(\omega)$ は $F_k(t)$

の相関関数 $G_k(\tau) = \langle F_k(0)F_k^*(\tau) \rangle$ のフーリエ変換によって与えられる³⁶⁾。すなわち

$$J_k(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_k(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (1)$$

ここでは, 孤立した ^{13}C - ^1H スピン対の ^{13}C 緩和が ^1H との双極子-双極子相互作用によって起こる場合に限ることにする。また, 核間距離 r が一定する。そうすると, $F_k(t)$ の角度部分 $F_k(t)$ は Wigner の回転行列^{37), 38)} $D_{m,n}^{(2)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{m,n}^{(2)}(\beta) e^{-in\gamma}$ を使って

$$F_k(t) = D_{k,0}^{(2)}(\varphi, \theta, 0) \quad (2)$$

と書ける。ここで, θ, φ はスピン対ベクトルの実験室系での方向を定義する角度であり, (外部磁場の方向を z 軸とする) 時間の関数である。さらに核磁気緩和のパラメータは $J_k(\omega)$ を使って次のように表わせる²⁴⁾。

$$T_1^{-1} = \frac{1}{20} K [J_0(\omega_C - \omega_H) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_C + \omega_H)] \quad (3)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{40} K [4J_0(0) + J_0(\omega_C + \omega_H) + 3J_1(\omega_C) + 6J_1(\omega_H) + 6J_2(\omega_C + \omega_H)] \quad (4)$$

$$\text{NOE} = 1 + \eta$$

$$= 1 - \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \frac{J_0(\omega_C - \omega_H) - 6J_2(\omega_C + \omega_H)}{J_0(\omega_C - \omega_H) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_C + \omega_H)} \quad (5)$$

ここで, $K = \gamma_C^2 \gamma_H^2 \hbar^2$, γ_C, γ_H および ω_C, ω_H はそれぞれ $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ の磁気回転比および共鳴角周波数である。結局, 核磁気緩和から高分子鎖の運動についての情報を得るには, $J_k(\omega)$ が運動のモデルとどのような関係にあるかを知ればよいわけである。以下, 種々の運動モデルについて簡単に紹介する。

2. 回転楕円体モデル^{39), 40)}

このモデルは, 分子全体あるいはスピン対の属しているグループの運動が回転楕円体で近似できる場合に適用できる。この回転体の長軸とスピン対のなす角度を β_0 とすると, スペクトル密度は次のようになる。

$$J_k(\omega) = \gamma^{-6} \sum_m \langle d_{m,0}^{(2)}(\beta_0) \rangle^2 f(\tau^*) \quad (6)$$

$$f(\tau^*) = \frac{2\tau^*}{1 + \omega^2 \tau^{*2}} \quad (7)$$

堤 耀広 北海道大学理学部高分子学科 (060 札幌市北区北 10 条西 8 丁目) 助教授・理博
昭和 43 年北海道大学理学部大学院博士課程修了。同年より高分子学科勤務, 54 年助教授となり, 現在に至る。専門は生体高分子を主体とした高分子物性の研究。現在, 核磁気緩和による高分子の内部運動の研究に従事。〈趣味〉音楽

$$\tau^{*-1} = 6D_{\parallel} + m^2(D_{\parallel} - D_{\perp}) \quad (8)$$

ここで、 $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$ は長軸、短軸回りの回転拡散係数である。

Price ら¹⁵⁾ は DMF 溶液中では Poly (γ -benzyl L-glutamate) (PBLG) が α -helix 構造をとり、回転楕円体で近似されるものとする、 $D_{\parallel}$, $D_{\perp}$ は、よく知られた Perrin の式から求められ、(6) 式で $\beta_0 = 62^\circ$ (長軸と C^{α} -H のなす角度) とおくと、実測を極めてよく説明することを示した。さらに、他の flexible な合成高分子とは異なり⁴¹⁾、 $D_{\parallel} \gg D_{\perp}$ のため分子運動が極めて異方的であり、 T_1 は分子量とともにほぼ直線的に増加することを示した。

3. 等方的な回転体モデル

高分子が等方的な回転拡散運動をしている時は、(8) 式で $D_{\parallel} = D_{\perp}$ とおけばよい。回転拡散係数を D_0 とすると τ^* は単一の相関時間 $\tau_0 = (6D_0)^{-1}$ となり、 $J_k(\omega)$ は、

$$J_k(\omega) = \frac{2\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} r^{-6} \quad (9)$$

と、簡単になる²⁴⁾。このモデルは高分子の核磁気緩和の解析において通常最もよく用いられている。第1図に、25MHz での T_1 , NOE $[\eta]$ の計算カーブ (A' , A) を τ_0 に対してプロットした例を示す。 T_1 , η のいずれも大きな τ_0 依存性を示し、実験値との比較から容易に τ_0 を決めることができる。ところで、 T_1 カーブは同一 T_1 値に対して二つの τ_0 を与えるが、 τ_0 に Arrhenius 型を仮定すると、実測の T_1 の温度変化から τ_0 を決めることができる。高分子の場合、このようにして得られた τ_0 は、通常 10^{-9} sec ~ 10^{-10} sec の order で非常に短い。これは、主としてセグメント運動が T_1 に寄与していることを示している。高分子鎖の運動が、分子全体の運動 (end-over-end) と局所的なセグメント運動に分けられるとすれば、観測される相関時間は、 $\tau_0^{-1} = \tau_{e.o.e.}^{-1} + \tau_{seg}^{-1}$ と書ける。 $\tau_{e.o.e.}$ は分子量とともに増加するから、分子量の十分大きいところでは τ_{seg} が T_1 を決めることになる。実際、 T_1 は、ある critical な分子量以上では、分子量依存性が急に小さくなる⁴¹⁾。

4. 相関時間の分布^{5)~7), 11), 12), 42)}

3. の取り扱いでは単一の相関時間を仮定した。しかしながら高分子の場合、このモデルが必ずしも成立しない。この時、(9) 式のスペクトル密度は分布について平均する必要がある⁴²⁾。すなわち、分布関数を $S(\tau_0)$ とすると、

$$J_k(\omega) = 2r^{-6} \int_0^{\infty} \frac{\tau_0 S(\tau_0)}{1 + \omega^2\tau_0^2} d\tau_0 \quad (10)$$

A, A'; $\gamma=1$, B, B'; $\gamma=0.8$, C, C'; $\gamma=0.6$, γ は Cole-Cole 分布幅のパラメータ
第1図 T_1 と η の τ_0 依存性

となる。

例えば、よく知られている Cole-Cole 分布の場合、

$$J_k(\omega) = \frac{1}{\omega r^6} \left[\frac{\cos(1-\gamma)\pi/2}{\cos h(\gamma \ln \omega \tau_0) + \sin(1-\gamma)\pi/2} \right] \quad (11)$$

となる。ここで τ_0 は平均の相関時間、 γ は分布幅に関するパラメータで、 $\gamma=1$ のとき単一分布となる。第1図に $\gamma=0.6, 0.8$ に対する計算結果を、それぞれカーブ B, B' および C, C' で示した。 T_1 , NOE $[\eta]$ カーブともに分布が広がるとゆるやかになる。この傾向は、Cole-Cole 分布のかわりに Fouss-Kirkwood 分布あるいは $\log-\chi^2$ 分布を仮定してもほぼ同様である^{11), 13), 23)}。

分布を考慮することは、相関関数 $G_k(\tau)$ が single exponential decay ではないことに対応する。本質的に同じ立場に立つものとして、いわゆる crankshaft モデルによる取り扱いも試みられており、実験結果をよく説明する場合もある^{11), 12), 14), 23), 49), 50)}。

これらのモデルの中でどれが適当かについてはまだ曖昧さが残る。

この任意性を取り除くのに二つ以上の周波数での測定が最近提唱されている^{18), 20), 21), 31)}。すなわち、二つ以上の周波数での結果を同時に満足させるモデルを選択すればよいわけであり、今後、この方面での研究が期待される。

5. 内部回転運動と核磁気緩和^{9), 4), 17), 23), 24), 26)~35)}

上で述べた取扱いは、高分子に結合しているすべての ^{13}C - ^1H 対について可能であって、例えば、flexible な側鎖の運動性が主鎖とどの程度異なるかも定性的に議論される。しかし、側鎖の運動は主鎖の運動とそれ自身の内部回転運動との重ね合わせであると考えた場合、4. および 5. の取り扱いでは後者について

第2図 ジャンプモデル 6) の模式図

の詳しい情報が得られない。そこで内部回転がある場合の核磁気緩和が最近調べられるようになり、高分子についても適用されるようになってきた。まず最初に、内部回転の軸が一つの場合を考えてみよう。この時、スペクトル密度は

$$J_h(\omega) = r^{-6} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{s, m, r, a, b} e^{-E_s \tau} T_m(s) T_r(s) d_{m,a}^{(2)}(\beta_0) \times d_{r,b}^{(2)}(\beta_0) d_{a,0}^{(2)}(\beta_1) d_{b,0}^{(2)}(\beta_1) \times \langle e^{-i[a\gamma_1(0) - b\gamma_1(\tau)]} \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (12)$$

と書ける³⁰⁾。ここで、 $E_s = 6D_{\perp} + s^2(D_{\parallel} - D_{\perp})$ 、また $T_m(s)$ と $T_r(s)$ は定数。この場合、 β_0 は回転楕円体の長軸に対する内部回転軸の角度で時間に依存しない。 β_1 は回転軸に対するスピン対の角度、 $\gamma_1(0)$ 、 $\gamma_1(\tau)$ は、スピン対の回転軸のまわりの時刻0、時刻 τ における内部回転角である。 $\langle \dots \rangle$ は内部回転についてのアンサンブル平均であり、回転のモデルに依存する。これまでに調べられたモデルを列記すると次のようになる。

- 1) 自由な回転拡散モデル^{24), 28), 44)}
- 2) 束縛された回転拡散モデル⁴³⁾
- 3) 二つの等価な site 間のジャンプモデル^{17), 28), 45)}
- 4) 120°離れた三つの等価な site 間のジャンプモデル⁴⁴⁾
- 5) 120°離れた三つの非等価な site (このうち二つは等価) 間のジャンプモデル³⁰⁾
- 6) site 間の角度が可変の三つの非等価な site (このうち二つは等価) 間のジャンプモデル⁸¹⁾

例えば、1) のモデルを使うと主鎖が等方的な運動をし、かつ側鎖の一番目のボンドまわりの回転が、回転拡散の場合を取り扱うことができる。また 6) は、離散的な site 間のジャンプモデルで、例えば、アルキル鎖に対しては、より現実的なモデルといえる。site 数は最大三つまで考慮できる。第2図にその模式図を示した。ここで、角度 ϵ は site 1の位置、 W_i は各 site 間のジャンプ速度である。このように W_i を定義すると site 2, 3 は平衡状態で等しい重みを持つことになる。通常の飽和炭素結合では、 $\Omega = 120^\circ$ であり、site 1をトランス (*t*) とすると、site 2, 3 はゴーシュ (*g*⁺,

g⁻) となる。これはモデル 5) に対応する。さらに、 $W_1 = W_2 = W_3$ とするとモデル 4) であり、 $W_1 \gg W_2$ ではモデル 2) を得る。また $\Omega = 0^\circ$ とおくと、180°離れた二つの非等価な site 間のジャンプモデルとなる。

計算の詳細は省略するが、 T_1 、 T_2 、NOE はジャンプ速度 W_i と角度 Ω の関数として表わされ、内部回転に関するさらに詳しい情報を与える。

次に、いくつかの内部回転軸を持つ flexible な側鎖の場合を考えてみる。 N 番目の回転軸に結合したスピン対について (12) 式は拡張されて、次のように書ける。

$$J_h(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} \sum_s \frac{a_0 a_1 \dots a_N}{b_0 b_1 \dots b_N} e^{-E_s \tau} T_{a_0}(s) T_{b_0}(s) \times \left[\prod_{j=0}^{N-1} d_{a_j, a_{j+1}}^{(2)}(\beta_j) d_{b_j, b_{j+1}}^{(2)}(\beta_j) \right] \times \prod_{j=1}^N \langle e^{-i[a_j \gamma_j(0) - b_j \gamma_j(\tau)]} \rangle d_{a_N, 0}^{(2)}(\beta_N) d_{b_N, 0}^{(2)}(\beta_N) \times (\beta_N) e^{-i\alpha_N(a_N - b_N)} d\tau \quad (13)$$

ここで、 $\beta_1 - \beta_{N-1}$ は、回転軸間の角度、 β_N は N 番目の回転軸とスピン対ベクトル間の角度である。 $\langle \dots \rangle$ は、各回転軸のまわりの運動についての平均を表わす。

1) ~ 6) のモデルに対応させて、(13) 式の $\langle \dots \rangle$ を計算するわけだが、ここでは省略する。一方、主鎖の相関時間に分布がある場合には複雑となり、数値的に計算されている^{20), 81)}。

測定結果を検討するにあたり、どのモデルを選択するかについてはかなりの任意性がある。この任意性は単一周波数での、測定ではとり除くことが困難であるが、二つ以上の周波数および他核 (例えば、 ^1H) の測定をも併せて行なうことにより、ある程度モデルをしぼれる^{20), 81)}。

以上の内部回転についての取り扱いでは、回転軸のまわりの回転が、互いに独立であると仮定されているが、最近より現実的なものとして格子モデル、あるいはモンテカルロ法などによる側鎖全体の可能な conformation 間のジャンプを考慮した取り扱いもなされていることをつけ加えておく^{82), 83), 46)}。

6. Poly (N^5 -(3-hydroxypropyl L-glutamine)) 側鎖の内部回転

終りに、以上の取り扱いの応用例の一つとして、最近筆者が行なった Poly (N^5 -(3-hydroxypropyl L-glutamine)) (PHPG) の核磁気緩和について簡単に紹介する⁴⁷⁾。

測定は D_2O 中で、 ^{13}C については 62.86、22.63 MHz、 ^1H については 250 MHz スペクトロメータで

行なった。水溶液中で PHPG は、ランダムコイルであることが知られているので⁴⁸⁾、主鎖の運動は、等方的であるとみなした。さらに、この運動の相関時間の分布が Cole-Cole 分布であると仮定すると、主鎖の C^γ の T_1 温度依存性より分布幅のパラメータとして $\gamma=0.7$ を得る。この分布を考慮し、すべての ^{13}C 、 ^1H の T_1 を検討した結果、側鎖の各ボンドのまわりの内部回転として、 $\text{C}^\alpha\text{-C}^\beta$ 、 $\text{C}^\beta\text{-C}^\gamma$ については、モデル 6)、 $\text{C}^1\text{-C}^2$ 、 $\text{C}^2\text{-C}^3$ についてはモデル 4)、 $\text{C}^\gamma\text{-C}^\delta=\text{O}$ については、モデル 1) が適当であることがわかった。なお、ここでは、 $\text{O}=\text{C}^\delta\text{-N}^\epsilon$ は rigid なトランスであるとし、また、 $\text{C}^\gamma\text{-C}^\delta=\text{O}$ と $\text{N}^\epsilon\text{-C}^1$ はほぼ平行なので ($\beta=0$)、ペプチドグループの内部回転は、 $\text{C}^\gamma\text{-C}^\delta=\text{O}$ で代表できるとした。30°C で得られた内部回転についてのパラメータ値を第 1 表に示す。 $\text{C}^\alpha\text{-C}^\beta$ 、 $\text{C}^\beta\text{-C}^\gamma$ については site 2, 3 間のジャンプは、他の site 1, 2, site 1, 3 間のジャンプに比べ、非常に小さいことがわかる。一方、 $\text{C}^1\text{-C}^2$ 、 $\text{C}^2\text{-C}^3$ についてみると、より回転自由度が増加 ($W_3 \neq 0$) しており、側鎖ペプチドグループを境にして、内部回転の性質が多少変化している。ジャンプ速度の値から各 site の存在比^{31), 45)}

$$P_1 = \frac{W_2}{2W_1 + W_2}, \quad P_2 = P_3 = \frac{W_1}{2W_1 + W_2}$$

を求めると第 2 表のようになる。これらの値は () 内に示した ^1H スピン結合定数から得られたものと非常によく対応しており、内部回転についてのモデルが妥当であることを示している。

おわりに

以上、数式的になりすぎたが、高分子の ^{13}C の核磁気緩和に関して、現在まで検討されている種々の運動モデルについて、理論的立場から簡単に紹介した。なお紙数の都合で、実験結果の紹介はできなかった。また、文献は、必要最小量におさえたことをご了解願いたい。

文 献

- 1) A. Allerhand : *Pure and Appl. Chem.*, **41**, 247 (1975)
- 2) J.D. Cutnell, J.A. Glasel : *Macromolecules*, **9**, 71 (1976)
- 3) Y. Inoue, T. Konno : *Polym. J.*, **8**, 457 (1976)

第 1 表 PHPG 側鎖の内部回転パラメータ

($\tau_0 = 7.9 \times 10^{-10} \text{sec}$, $\gamma = 0.7$ at 300°K)

Bond	Model	W_1	W_2	W_3
$\text{C}^\alpha\text{-C}^\beta$	6)	8.0×10^8	4.8×10^8	≈ 0
$\text{C}^\beta\text{-C}^\gamma$	6)	1.4×10^9	7.0×10^8	≈ 0
$\text{C}^\gamma\text{-C}^\delta$	1)	$3.0 \times 10^{9*}$		
$\text{C}^1\text{-C}^2$	4)	4.5×10^9	4.5×10^9	4.5×10^9
$\text{C}^2\text{-C}^3$	4)	3.0×10^9	3.0×10^9	3.0×10^9

* 回転拡散係数 (rad/sec)

第 2 表 PHPG 側鎖の回転異性体存在比

Bond	P_1	P_2	P_3
$\text{C}^\alpha\text{-C}^\beta$	0.75 (0.63)	0.125 (0.24)	0.125 (0.13)
$\text{C}^\beta\text{-C}^\gamma$	0.20 (0.20)	0.40 (0.40)	0.40 (0.40)
$\text{C}^1\text{-C}^2$	0.333 (0.333)	0.333 (0.333)	0.333 (0.333)
$\text{C}^2\text{-C}^3$	0.333 (0.35)	0.333 (0.35)	0.333 (0.30)

- 4) Y. Inoue, T. Konno, K. Nakajima : *ibid.*, **9**, 127 (1977)
- 5) J. Schaefer : *Macromolecules*, **6**, 882 (1973)
- 6) J.R. Lyerla, T.T. Horikawa, D.E. Johnson : *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2463 (1977)
- 7) V.A. Schevelev : *Vysokomol. Soyed.*, **A 17**, 396 (1975)
- 8) G. Hermann, G. Weill : *Macromolecules*, **8**, 171 (1975)
- 9) S. Sase, Y. Suzuki, Y. Inoue, R. Chujo : *Biopolymers*, **16**, 95 (1977)
- 10) M. Mauzac, J.P. Vairon, F. Laupretre : *Polymer*, **20**, 443 (1979)
- 11) F. Heatley, A. Begum : *ibid.*, **17**, 399 (1976)
- 12) F. Heatley, M.K. Cox : *ibid.*, **18**, 225 (1977)
- 13) F. Heatley, A. Begum, M.K. Cox : *ibid.*, **18**, 637 (1977)
- 14) F. Heatley, B. Wood : *ibid.*, **19**, 1405 (1978)
- 15) C. Price, F. Heatley, T.J. Holton, P.A. Harris : *Chem. Phys. Lett.*, **49**, 504 (1977)
- 16) R.E. Cais, F.A. Bovey : *Macromolecules*, **10**, 169 (1977)
- 17) A.A. Jones : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 863 (1977)
- 18) G.C. Levy, D.E. Axelson, R. Schwartz, J. Hochmann : *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 410 (1978)
- 19) Y. Hirai, T. Ito, Y. Imamura : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 677 (1978)
- 20) D. Ghesquiere, C. Chachaty, A. Tsutsumi : *Macromolecules*, **12**, 775 (1979)
- 21) A. Tsutsumi, B. Perly, A. Forchioni, C. Chachaty : *ibid.*, **11**, 977 (1978)
- 22) H. Saito, E. Miyata, T. Sasaki : *ibid.*, **11**, 1244 (1978)
- 23) D. Ghesquiere, BuuBan, C. Chachaty : *ibid.*,

- 10, 743 (1977)
- 24) D. Doddrell, V. Glusko, A. Allerhand : *J. Chem. Phys.*, **56**, 3683 (1972)
- 25) A.A. Jones, W.H. Stockmayer : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 847 (1977)
- 26) D. Wallach : *J. Chem. Phys.*, **47**, 5258 (1967)
- 27) Y.K. Levine, P. Partington, G.C.K. Roberts : *Mol. Phys.*, **25**, 497 (1973)
- 28) Y.K. Levine, N.J.M. Birdsall, A.G. Lee, J.C. Metcalfe, P. Partington, G.C.K. Roberts : *J. Chem. Phys.*, **60**, 2890 (1974)
- 29) R.E. London, J. Avitabile : *ibid.*, **65**, 2443 (1976)
- 30) R.E. London, J. Avitabile : *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7765 (1977)
- 31) A. Tsutsumi, C. Chachaty : *Macromolecules*, **12**, 429 (1979)
- 32) R.J. Wittebort, A. Szabo : *J. Chem. Phys.*, **69**, 1722 (1978)
- 33) Y.K. Levine : *J. Mag. Res.*, **11**, 421 (1973)
- 34) R. King, R. Mass, M. Gassner, R.K. Nanda, W.W. Conover, O. Jardetzky : *Biophys. J.*, **6**, 103 (1978)
- 35) T.E. Bull : *J. Mag. Res.*, **31**, 453 (1978)
- 36) A. Abragam : Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press (1961)
- 37) D.M. Brink, G.R. Satchler : Angular Momentum, 2nd Ed, Clarendon Press (1968)
- 38) M.E. Rose : Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley (1957)
- 39) W.T. Huntress : *J. Chem. Phys.*, **48**, 3524 (1968)
- 40) D.E. Woessner : *ibid.*, **37**, 647 (1962)
- 41) J. Schaefer : in "Topics in C-13 NMR Spectroscopy", vol. 1, Wiley-Interscience (1974)
- 42) T.M. Conner : *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1574 (1964)
- 43) W. Gronski, N. Murayama : *Makromol. Chem.*, **197**, 1521 (1978)
- 44) D.E. Woessner : *J. Chem. Phys.*, **36**, 647 (1962)
- 45) A. Tsutsumi : *Mol. Phys.*, **37**, 111 (1979)
- 46) T. Yasukawa, D. Ghesquiere, C. Chachaty : *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 279 (1977)
- 47) B. Perly, C. Chachaty, A. Tsutsumi : *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 48) F.J. Joubert, N. Lotan, H.A. Scheraga : *Biochemistry*, **9**, 2197 (1970)
- 49) B. Valeur, J.P. Jarry, F. Geny, L. Monnerie : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 667 (1975)
- 50) B. Valeur, L. Monnerie, J.P. Jarry : *ibid.*, **13**, 675 (1975)

(129 頁より続く)

- Polymerization, Marcel Dekker (1969)
- 4) E.J. Vandenberg 編: Polyethers, ACS Symposium Series No.6 (1975)
- 5) T. Saegusa, E. Goethals 編: Ring-Opening Polymerization, ACS Symposium Series No. 59 (1977)

総 説・解 説

- 6) 向山光昭, 藤沢 有: 化学増刊 13 巻, 化学同人 (1964) 第 8 章
- 7) 山下雄也: 化学増刊 33 巻, 化学同人 (1968) 第 6 章
- 8) 山下雄也: 化学工業, No.8 (1977) p 25
- 9) 三枝武夫, 小林四郎: 高分子合成の新領域, 井本稔監修, 地人書館 (1973) 第 4 章

- 10) T. Saegusa, S. Kobayashi: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Suppl. Vol. 1, John Wiley (1976) p. 220
- 11) T. Saegusa, S. Kobayashi: Progress in Polymer Science Japan, Vol.6, Kodansha (1973) p.107
- 12) 住友 宏: 高分子, **27**, 749 (1978)
- 13) 住友 宏, 岡田鉦彦, 小林一清, 橋本和彦: 新実験化学講座, 19 巻, 高分子化学, [I], 丸善 (1978) p.160
- 14) 小林四郎, 三枝武夫: 油化学, **28**, 141 (1979)
- 15) 村山和雄, 三井 中: 水溶性高分子, 中村亦夫監修, 化学工業社 (1973) p. 117
- 16) 駒澤啓泰: 高分子, **27**, 514 (1978)
- 17) 三枝武夫, 小林四郎: 高分子, **22**, 159 (1973)
- 18) 遠藤 剛: 高分子, **27**, 108 (1978)
- 19) T. Saegusa: *Angew. Chem.*, **89**, 867 (1977)
- 20) S. Inoue: *Chem. Tech.*, **6**, 588 (1976)