新しい電子伝達系の開発とその高分子膜への応用

遠 藤 剛

東京工業大学資源化学研究所 〒227 横浜市緑区長津田町4259

Development of New Redox Systems and Their Application to Polymeric Membranes Takeshi Endo

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 227

New redox systems by use of electron transfer catalysts (ETC) such as alloxans (vicinal tricarbonyl compound), viologens (1, 1'-dialkyl-4, 4'-bipyridinium), and lipoic acid (coenzyme) were described.

In the reduction of viologens, lipoic acid, quinone, and water with 1-alkyl-1, 4-dihydronicotinamides (model of NADH), alloxans acted effectively as ETC. Further, alloxans mediated the reduction of the insoluble quinone polymer with the insoluble polymer containing dihydronicotinamide moiety and of viologen containing membrane by membrane having dihydronicotinamide in the heterophases.

It was found that viologens acted as ETC in the reduction of carbonyl compounds such as aldehydes and ketones, azobenzenes, vic-dihalides with sodium dithionite or zinc. Cross-linked membranes containing viologen units were also prepared by the reaction of copoly [acrylonitrile-(chloromethyl) styrene] or poly (γ -methyl-glutamate) with 4, 4'-bipyridyl. Electron transport from $S_2O_4^{2-}$ to $Fe(CN)_6^{3+}$ was achieved with the resultant membranes. Electron transport in the membranes proceeded smoothly by electron diffusion between the viologen units.

Dihydrolipoic acid derivatives were found to be an effective reagent for the reduction of nitrobenzene derivatives in the presence of a catalytic amount of ferrous ion. Based on a redox function of 1, 2-dithiolane $\rightleftharpoons$ 1, 3-dithiol, lipoic acid derivatives or lipoamide immobilized on hydrophobic polymers such as polyacrylamide, polyethyleneimine, and chitosan were also found to work as catalysts for the reduction of hydroxylamines with sodium borohydride in the presence of ferrous ion.

Key words: Electron transfer catalyst, Alloxan, Viologen, Lipoic acid,

1-Alkyl-1, 4-dihydronicotinamide, Dihydrolipoic acid

-
1. はじめに
 2. アロキサンが関与する redox 系
 3. ビオロゲンが関与する redox 系
 4. リポ酸が関与する redox 系
 5. おわりに
-

1. はじめに

有機化合物の中で可逆的に酸化還元挙動をする化合物はかなり知られており、たとえばキノン系、チオール系、ビリジン系、フェロセン系、ポルフィリン系、フラビン

系、チオン類のような複素環系などがある¹⁾。この小文では、著者らが開発した隣接トリカルボニル化合物であるアロキサン類、水 (H^+) の光還元で水素発生の特媒として知られるビオロゲン類、補酵素であるリポ酸の関与した新しい redox 系を紹介し、さらにこれらの機能団をもつ高分子膜の合成とその酸化還元反応への応用について簡単に述べる。

2. アロキサンが関与する redox 系

アロキサン (A) は尿素と マロン酸ジエチルから容易に合成される隣接トリカルボニル化合物の一つで、中心

のカルボニル基は活性化されており、通常は水和物として存在し、熱によってもとの脱水状態にもどることが知られている (式1)。

A は 1 電子還元されてアロキサンラジカルアニオン (A^-) (二量化してアロキサンチン (AT) になる)。さらに 1 電子還元されてジアル酸 (D) になる (式2)。

たとえば A を NADH のモデル化合物である 1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (BNAH) で還元すると、1 電子還元されたアロキサンラジカルアニオン (A^-Py^+) とジアル酸 (D) が分離され、 A^-Py^+ を塩酸水溶液で処理すると AT と BNA^+Cl^- になり、また D を O_2 で酸化すると AT になる (式3)²⁾。

AT は第3アミンのような塩基で解離し A^- を生成し、これはポリクロロメチルスチレンから合成したニコチンアミド構造をもつポリマーや4級化したポリビニルピリ

ジンでトラップすることができる (式4, 5)³⁾。

一方、A は電子伝達剤としての可能性も考えられ、たとえば補酵素であるリボ酸 (LA) や電子伝達剤として知られているビオロゲン (V^{2+}) は BNAH で還元されにくい、A を触媒量を添加するとスムーズに還元が進行し、それぞれジヒドロリボ酸 (DHLA)、ビオロゲンラジカル ($\text{V}^\cdot$) を与える (式6)⁴⁾。

アロキサン水和物に紫外線を照射すると H_2 の発生ともとの A にもどる。また中間に生成したアロキサンラジカルの二量化によって AT も生成する (式7)⁵⁾。

一方、A 構造をもつポリマーに光照射すると二量化 (架橋) は起こらず、安定なアロキサンラジカルが生成する (式8)⁶⁾。

著者らは AT がキノン類を還元し A とヒドロキノンを生成することに着目し、式 9 に示すように A を触媒とする見かけ上 H_2O によるキノン類の還元を報告した⁷⁾.

Kosower ら⁸⁾は 1-エチル-4-カルボメトキシピリジニウム塩を Zn や Na で還元すると 1-エチル-4-カルボメトキシピリジニルラジカルを与えることを報告してい

るが (式10), 著者らも BNAH を還元剤として N, N-ジシクロヘキシルアロキサン (DCA) を触媒に用いると上記の還元が進行することを見出した (式11)¹¹⁾.

さらに、式 12 で示すルートで合成したポリマーを BNAH-DCA で還元すると 3 ヶ月も安定なラジカルが得られる。

BNAH や 1-プロピル-1,4-ジヒドロニコチンアミド (PrNAH) は P^+ 触媒存在で H^+ を還元することが報告されているが¹⁰⁾ (式13, Table 1). これにアロキサン類 (A, DCA) を添加すると Table 2 で示すように H_2 の

BNAH ; $R = CH_2C_6H_5$

PrNAH ; $R = CH_2CH_2CH_3$

Table 1 1-アルキル-1, 4-ジヒドロニコチンアミド (RNAH) からの水素発生¹⁾

RNAH	溶 媒	水素発生量 (μmol)	
		3 時間	24 時間
BNAH	H_2O	0.67	1.18
BNAH	MeOH- H_2O (1 : 1)	1.16	2.88
PrNAH	H_2O	8.69	11.20
PrNAH	MeOH- H_2O (1 : 1)	5.17	8.17

1) RNAH, $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$; Pt $0.5 \times 10^{-6} \text{ mol}$. 溶媒 10ml (pH 7.0, 0.1M phosphate buffer), 30°C

発生量が増加することが認められ, その活性種は 2 電子還元されたジアル酸 (D) であることが明らかにされた¹⁰⁾ (式14).

アロキサン (A) を Mediator とする固相間の電子伝達も検討された¹¹⁾. すなわち BNAH 構造をもつ不溶性

Table 2 アロキサン (A) 存在下での RNAH からの水素発生¹⁾

RNAH (μmol)	アロキサン (μmol)	水素発生量 (μmol)	
		3 時間	24 時間
BNAH	0	1.16	2.88
	A(10)	—	4.37
	A(50)	1.55	4.56
	DCA(50)	1.32	3.26
PrNAH	0	5.17	8.17
	A(10)	13.6	15.0
	A(100)	—	18.0
	DCA(50)	7.16	10.7

1) Pt, $0.5 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 溶媒 10ml (MeOH- H_2O ; 1 : 1), pH 7.0, 0.1M phosphate buffer, 30°C

Table 3 アロキサンを電子伝達剤とする不溶性 BNAH ポリマーから不溶性キノンポリマーへの電子伝達

P-BNAH ^{a)} (meq)	P-Q ^{b)} (meq)	A (mmol)	溶 媒 (EtOH/H ₂ O)	温度 (C°)	時間 (h)	P-HQ (meq/g)
0.4	0.4	0	50/50	50	12	0
0.5	0.5	0.5	50/50	室温	24	0.46
0.5	0.5	0.05	50/50	室温	48	0.11
1.0	0.5	0.5	50/50	50	8	0.58
1.0	0.5	0.05	50/50	50	12	0.50
1.0	0.5	0.05	20/80	50	12	0.64
1.0	0.5	0.05	20/80	50	48	3.02
1.0	0.5	0.5	20/80	50	12	0.71
1.0	0.5	0.5	20/80	50	48	2.92
1.0	0.5	0.5	95/5	50	48	0.01
1.0	0.5	0.5	ジオキサン	50	48	0.01

a) 1.5meq/g, 200~400mesh

b) 4.3meq/g, 30~60mesh

ポリマーからキノン構造をもつ不溶性ポリマーへの電子伝達反応はAが存在しない場合は全然起こらないが、A存在では反応はスムーズに進行し(式15), Table 3に示すようにキノンポリマー(P-Q)は還元されてビトロキノンポリマー(P-HQ)になる。

著者らは以前ポリ(γ-メチルグルタマート)の化学的改質とその機能化を検討したが¹²⁾, このポリマーが製膜性にすぐれた点に着目して, BNAH, ビオロゲン構造をもつ膜を式16に示すルートで合成して, AをMediatorとした膜間の電子伝達を検討した(式17)¹³⁾。

3. ビオロゲンが関与する redox 系

ビオロゲン類 (V^{2+}) は式18に示すように 1 電子還元されてビオロゲンラジカル (V^+), 2 電子還元されてキノイド化合物 ($V^{\cdot}$) を与え, しかも可逆的挙動をする酸化還元系を形成する.

特に H_2O (H^+) の光還元における電子伝達触媒として注目され、多くの研究がなされてきた¹⁴⁾ (式 19).

ビオロゲン誘導体は数多く合成されており、たとえば長鎖アルキル基をもつもの（ミセル）¹⁵⁾、側鎖にビオロゲン構造をもつビニル型のも^{16,17)}、Menshutkin 反応を利用した主鎖型のも¹⁸⁾、アルキレンピリジウム塩の還元-酸化反応による合成法（式 20）が報告されている。¹⁹⁾

ビオロゲン誘導体の 1 電子還元体 (V^+) は Pt ある
いはヒドロゲナーゼの触媒存在下で H^+ を還元して H_2
発生する研究が活発に行われてきたが、著者らはビオロ

ゲンを有機合成における電子伝達剤 (Electron Transfer Catalyst; ETC) としてとらえ, その応用を検討してきた. たとえば亜二チオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) で還元されないカルボニル化合物が V^{2+} を触媒量添加する

ことによって温和な条件で還元されることを見出した (Table 4). この反応で V^{2+} の還元種は V^+ , $\text{V}^\cdot$ が考えられるが, カルボニル化合物の還元種は $\text{V}^\cdot$ であることが明らかにされた²⁰⁾(式 21).

Table 4 ビオロゲン類存在下での亜二チオン酸ナトリウムによるカルボニル化合物の還元

カルボニル化合物	生成物	V^{2+} (x=mole%)	$\text{V}^{2+}/>\text{C}=\text{O}$	収率 (%)
none	0.	trace
		MV^{2+}	0.01	61.9
		"	0.02	78.9
		"	0.05	15.0
		P-MV ²⁺ (22)	0.01	75.0
		P-BV ²⁺ (8.4)	0.01	85.7
		" (39)	0.01	92.3
		" (68)	0.01	60.0
		" (100)	0.01	21.2
		Pc-BV ²⁺ (11)	0.01	72.7
none	0.	trace
		MV^{2+}	0.01	37.5
		P-MV ²⁺ (22)	0.01	53.6
		P-BV ²⁺ (39)	0.01	56.3
		Pc-BV ²⁺ (11)	0.01	74.7
none	0	trace
		MV^{2+}	0.01	34.8
		P-BV ²⁺ (39)	0.01	62.5
		Pc-BV ²⁺ (11)	0.01	64.5
none	0	trace
		MV^{2+}	0.01	21.7
		P-BV ²⁺ (39)	0.01	42.3
		Pc-BV ²⁺ (11)	0.01	34.0
none	0	trace
		MV^{2+}	0.01	32.5
		P-BV ²⁺ (39)	0.01	56.8
		Pc-BV ²⁺ (11)	0.01	45.8

反応条件; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4=24\text{mmol}$, $\text{K}_2\text{CO}_3=65\text{mmol}$
 $>\text{C}=\text{O}=20\text{mmol}$, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}(1:1)=80\text{ml}$
 25°C , 48時間

さらに V^{2+} の 2 電子還元体である $V^{\cdot-}$ を単離し、それらによるカルボニル化合物の還元を検討した結果を Table 5 に示す。

さらに可溶性、不溶性 V^{2+} 誘導体を触媒に使い、異相間での電子伝達が検討された²¹⁾。 $Na_2S_2O_4$ を還元剤とする系では可溶性であるプロピルビオロゲン (PrV^{2+}) を用いた場合、液-液相間で (式 22)、不溶性ビオロゲ

ンポリマー ($P-V^{2+}$) を用いた場合、液-固-液相で電子伝達が進行し (式 23)、アゾベンゼンが好収率でビドラゾベンゼンに還元される。

同様に Zn を還元剤に用いた場合、 PrV^{2+} では固-液相間で (式 24)、不溶性ポリマーを用いた場合、固-固-液相間 (式 25) で電子伝達が進行した。

Table 5 V^{2+} の 2 電子還元体 ($V^{\cdot-}$) によるカルボニル化合物の還元

$V^{\cdot-}$	$V^{\cdot-}$ の含有量* (mol%)	$>C=O$	アルコールの収率 (%)
$CH_3-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -N-CH_3$ Q	94	PhCHO	72.5
			66.6
		PhCOPh	60.5
		PhCOCH ₃	40.0
			31.4
$-(CH_2-CH \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array})_n$ $\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -CH_2-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -N-CH_2Ph$ (V^{2+} : 100mole%) P-BQ	85	PhCHO	43.0
			48.0
		PhCOPh	47.2
		PhCOCH ₃	23.3
			28.9
$\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -CH_2-N \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} -N-CH_2Ph$ (V^{2+} : 85mole%) Pc-BQ	78	PhCHO	45.2
			41.0
		PhCOPh	57.2
		PhCOCH ₃	43.6
			25.2

反応条件; $V^{\cdot-}$ = 22mmol, $>C=O$ = 10mmol, MeOH/ H_2O (5 : 1) = 60ml, 25°C, 48時間

* 沃度滴定による評価

で示した膜を通した $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ による Fe^{3+} の還元反応を検討した結果、DABCO で架橋した膜 (MP-D $^{2+}$) はかなり効率よく $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ から Fe^{3+} へ電子伝達されることがわかった²⁴⁾。

その結果の一部を Table 7 に示した。また Fig. 1 に示すように電極から膜中の V^{2+} に電子を送り込み、膜を通して電子が Fe^{3+} に伝達されることが cyclic voltammogram によっても示唆された。

Table 7 高分子膜 (MC-V²⁺, MP-V²⁺) を隔膜とする S₂O₄²⁻ による Fe³⁺ の還元

高分子膜	PrP mol%	DABCO mol%	膜 厚 μm	k×10 ³ min ⁻¹
MC-V ²⁺	25	—	36	0.78
MP-V ²⁺	25	40	32	0.40
MP-V ²⁺	50	40	40	2.00
MP-V ²⁺	75	40	28	3.50
MP-V ²⁺	100	40	30	6.25
MP-V ²⁺	50	15	25	0.22
MP-V ²⁺	50	25	23	0.48

4. リポ酸が関与する redox 系

リポ酸 (LA) は Fig. 2 に示すように生体内でピルビン酸から脱炭酸をとめないながらアシル基を補酵素CoAに transfer する補酵素として知られ, NAD⁺ でもとにもどることが知られている. また LA は式 30 に示す酸化還元系を形成し, その還元体であるジヒドロリポ酸 (DHCA) は比較的強い還元剤として働き, それは五員環ジスルフィド生成に起因するとされている.

南部らはこれらの挙動に着目し, LA 誘導体, その構造をもつポリマーによるアシル基 transfer について詳細に検討した. たとえば式 31 で示すジアシル体, モノアシル体からのアミンへのアシル基 transfer について高分子効果, 隣接する SH 基の効果を明らかにした²⁵⁾.

Fig 1 Pc-V²⁺/Pt 膜 (15.5mol% V²⁺, 膜厚 11 μm) の cyclicvoltammogram
K₃Fe (CN)₆ 存在しない場合
 ——0.2mM K₃Fe(CN)₆ 存在, scan 速度 100 mV sec⁻¹

Fig 2

またモノアシル体のアミンへの酸化的アシル基 transfer も検討された²⁶⁾(式 32)。

さらにジヒドロリポ酸誘導体は Fe^{2+} 触媒存在でヒドロキシルアミン類²⁷⁾, アゾ化合物, アゾキン化合物²⁸⁾, ニトロソ化合物, ニトロベンゼン類²⁹⁾を温和な条件で還元することが見出された(式 33)。

ヒドロキシアミン ($\text{PhCH}_2\text{ONH}_2$) は $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 中, NaBH_4 で還元されないが, LA 誘導体- Fe^{2+} を触媒量添加すると還元が進行し(式 34) 相当するアルコールが好収率で得られる³⁰⁾。

この反応をリポ酸構造をもつポリマーを用いて検討した結果, 疎水性の大きいポリマー (P-I) では反応はほとんど進行しないが, 親水性であるポリアクリルアミドから誘導したポリマー (P-II), ポリエチレンジアミンからのポリマー (P-III), キトサンからのポリマー (P-IV) ではほぼ定量的に進行した³⁰⁾。

チオールとジスルフィドは式35に示す交換反応が容易に起こることが報告されている³¹⁾。これに着目してポリ

(γ -メチルグルタマート) を出発ポリマーとして式36に示すルートでリポ酸構造をもつ架橋膜 (M-LAm) を合成し, リークしない $\text{Me}_4\text{N}^+\text{BH}_4^-$ (あるいは Bu_3P) を還元剤にしてメチレンブルー (MB) の隔膜還元反応を検討した結果, MB は還元されて Leuco MB になることが見出された³²⁾(式 37)。

5. おわりに

この小文で著者らが検討してきた電子伝達機能を有するアロキサン, ビオロゲン, リポ酸が関与する redox 系についての一部を紹介した。これらの化合物は有機合成における電子伝達触媒としての可能性を秘め, またこれらの機能団を高分子に導入し, 高分子の工夫によっては新しい高分子電子伝達触媒として期待をもたせてくれ

P-I

P-II

P-III

P-IV

るだろう。さらにこれらの構造を導入した膜は電子伝達機能をもつ膜として、たとえば電荷分離、電極への応用、さらに物理的機能の付与によって新しい電子材料としての応用が開拓できる期待もある。

最後にこれらの研究を御指導していただいた大河原信教授に心から感謝いたします。

文 献

- 1) 小島邦 晴, 岩淵 晋, 鴨川博美: 酸化還元樹脂, 講談社(1976)
- 2) T. Endo, M. Okawara: *Chem. Lett.*, **1977**, 1487
- 3) T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*

Ed., **18**, 2121 (1980)

- 4) T. Endo, M. Okawara: *J. Org. Chem.*, **45**, 2663 (1980)
- 5) T. Matsuura, R. Sugae, R. Nakashima, K. Omura: *Tetrahedron*, **24**, 6149 (1969)
- Y. Otsuji, S. Wake, E. Incoto: *Tetrahedron*, **26**, 4139 (1970)
- 6) T. Endo, E. Fujiwara, M. Okawara: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1091 (1981)
- 7) T. Endo, M. Okawara: *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3301
- 8) E. M. Kosower, E. J. Poziomek: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5515 (1964)
- 9) T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*

- Ed.*, **19**, 1591 (1981)
- 10) T. Endo, K. Ageishi, K. Furusawa, M. Okawara: *J. Mol. Catal.*, **18**, 351 (1983)
 - 11) N. Tsubokawa, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2205 (1982)
 - 12) 田中浩雄, 遠藤剛, 大河原信: **1973**, 1770, 1775, 1780
A. Kudo, T. Endo, Y. Tosabayashi, M. Okawara: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 789 (1979)
 - 13) T. Endo, Y. Takiguchi, M. Okawara: unpublished
 - 14) たとえば: K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel: *Helv. Chim. Acta*, **16**, 2720 (1978)
I. Okura, N. Kim-Thuan: *J. Mol. Catal.*, **5**, 311 (1979)
T. Kawai, K. Tanimura, T. Sakata: *Chem. Lett.*, **1979**, 137
K. Ageishi, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1085 (1981)
 - 15) K. Takuma, T. Sakamoto, T. Nagamura, T. Matsuo: *Chem. Lett.*, **1981**, 815; *J. Phys. Chem.*, **85**, 1277 (1981)
 - 16) M. Okawara, T. Hirose, N. Kamiya: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 927 (1979)
 - 17) K. Kamogawa, H. Misuno, Y. Todo, N. Nanazawa: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3149 (1979)
K. Ageishi, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1085 (1981)
 - 18) A. Factor, G. E. Heinson: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **9**, 289 (1971)
M. S. Simon, P. T. Moore: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1 (1975)
 - 19) K. Ageishi, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 293 (1983)
 - 20) K. Ageishi, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 175 (1983)
 - 21) Y. Saotome, T. Endo, M. Okawara: *Macromolecules*, **16**, 881 (1983)
 - 22) T. Endo, Y. Saotome, M. Okawara: *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1124 (1984)
 - 23) K. Ageishi, T. Endo, M. Okawara: *Macromolecules*, **16**, 884 (1983)
 - 24) Y. Nambu, T. Endo, K. Tashiro, M. Okawara: Submitted
 - 25) Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2793 (1980); *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **1**, 603 (1980); *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1937 (1981); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3433 (1981)
 - 26) Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 815 (1983)
 - 27) Y. Nambu, M. Kijima, T. Endo, M. Okawara: *J. Org. Chem.*, **47**, 3066 (1982)
 - 28) M. Kijima, Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara: *J. Org. Chem.*, **48**, 2407 (1983)
 - 29) M. Kijima, Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara: *J. Org. Chem.*, in press
 - 30) M. Kijima, Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, in press
 - 31) P. C. Jocelyn: *Biochemistry of the SH Group*, Academic Press, London, p. 121 (1972)
R. P. Szajewski, G. M. Whitesides: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2011 (1980)
 - 32) Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, in press

第1回 日欧膜会議 Membrane Tour

日本膜学会会員の方には、先に日本交通公社京都支店（〒600 京都市下京区東塩小路町 担当奥田・後藤）より御案内したとおり、6月22日に第1回日欧膜会議の日程が終了した後、イタリア国内を巡る Membrane Tour が行われます。日程は6月22日午前中で膜会議が終了したあと、バスを利用しノヴァーラ、ミラノ、フローレンス、シエナ、ボローニアおよびベニスを訪ねて6月29日まで行われ、6月30日ベニスにて終了、ベニス発13:

45でパリへ向います。パリ泊、7月2日成田着 14:10。
費用は次のように知らせてきました。

2人部屋	493,000リラ
1人部屋	589,000リラ
3人部屋	467,000リラ
(1リラは0.17円程度です)	

お申込は、日本交通公社京都支店（電話、075-341-6331）まで。