

技術解説

## リビングカチオン重合による 種々の形態, 性質, 機能を有する高分子の合成

青島 貞人\*

Syntheses of Various Functional Polymers by Living Cationic Polymerization

Key Words : Living Cationic Polymerization, Block Copolymers,  
Graft Copolymers, Stimuli-Responsive Polymers

### 1. はじめに

Staudingerにより高分子の概念が提唱され、種々の合成高分子が作られるようになってから70年余りがたつ。その間合成高分子は、まず金属、木、紙などの代用品、すなわち軽くて腐らない新しい構造材料として市民権を得たのち、徐々に量、質共に改良が加えられ、最近では新しい機能を持った高付加価値の新素材として利用されている。しかし、我々のお手本であり、究極の目標である「生体」には、まだまだ性能面からも機能面からも遠く及ばない……というより、どのようにアプローチしたら良いかわからない状態である。緻密に制御された構造を有し、常温・常圧で、しかも高選択的な反応を高収率で行ってしまう「生体」は、相変らず我々の永遠の憧れである。しかし、ごく最近、「高分子合成法の急速な進歩」や「生体の構造や機能の解明」により、すなわち合成側と生物側からの少しずつの歩み寄りにより、ようやくわずかずつではあるが、設計の指針が見えてきたような気がする。ただし、キャッチボールしかさせてもらえなかった小学生が、ようやく練習試合に参加させてもらえるようになった程度であるが、

私の専門は高分子合成なので、今回は合成側からの検討例をあげさせていただく。最近、「高分子の

一次構造制御」に関して、多くの系で著しい進歩が見られている。重合しても、何となくネバネバした、分子量も構造も揃っていないポリマーしか得られなかった時代は、もう昔の話である。例えば、アニオン重合やカチオン重合、配位重合だけでなく、従来制御が極めて困難と思われてきたラジカル重合においても数年前にはリビング系が見つかり<sup>1)</sup>、さらに最近では、縮合系の重合でも分子量分布の狭いポリマーが得られつつある<sup>2)</sup>。また、モノマーの種類も増え、様々な形態(環状、グラフト、ブロック、デンドリマー等)のポリマーも新しい方法で次々と合成されている。この様に、重合反応を制御して構造や分子量の規制されたtailor-made polymerを作ることに限っては、かなり進歩しかつ理論的にも整備されてきたと感じる。今後はそれらを発展させ、いかに「組織的な集合体」を形成させ、高分子単独では見られなかった性質や機能を発現させるかを検討すべきである。すなわち、もう一歩進んだ分子設計や合成戦略が必要になってきている。

本稿では、モデルケースとして、カチオン重合を使ったブロックやグラフトコポリマーの合成を取り上げ、分子設計、新しい重合法、リビング重合、自己組織化や集合制御をキーワードに概説する。特に、ブロックコポリマーを中心に取り上げるが、その理由は以下の様である。例えば「赤」と「白」のモノマーをランダムで共重合すると、中間の「ピンク」の性質を持ったポリマーが生成する、というかそのようなポリマーしか生成しない。一方、「赤」と「白」のブロックコポリマーを合成すると、今度は「ピンク」ではなく、「赤」の性質と「白」の性質の両方をそれぞれポリマーに付与することができる。すなわち、ジブロックでは2種類の、トリブロックでは3種類の性質や機能を高分子に導入することが可能になる。



\* Sadahito AOSHIMA  
1959年2月25日生  
1987年京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻修了  
現在、大阪大学大学院・理学研究科・高分子科学専攻、教授、工学博士、高分子合成  
TEL 06-6850-5448  
FAX 06-6850-5448  
E-Mail aoshima@chem.sci.osaka-u.ac.jp

では、どんな性質を入りたいかということが分子設計になり、新しい合成戦略に結びつくわけである。

## 2. リビングカチオン重合による構造や分子量の制御された高分子合成

カチオン重合は様々な重合系の中で、最も古くから研究されている重合法の一つであり、利用可能なモノマーの種類が多いなど特徴のある重合法である<sup>3)</sup>。しかし、工業化されている例は少なく、ブチルゴムや種々のオリゴマーなどに限られている。その主な理由は、(1)重合中に副反応が頻発し、得られたポリマーの構造や分子量を制御することができない、(2)室温以上での重合が困難、(3)水系での重合が進行しないためである。そこで我々は、まず、(1)の問題解決のために、カチオン重合における生長種の性質を詳細に検討し、リビング重合の可能性を明らかにしようとした。その結果、元来活性ではあるが非常に不安定な生長炭素カチオンを安定化する方法が見いだされ、ポリマーの構造や分子量を制御することが可能になった<sup>1)</sup>。生長炭素カチオンの安定化の種類としては、いくつかの方法があるが、以下では最近用いている添加塩基系(図1)を紹介する。

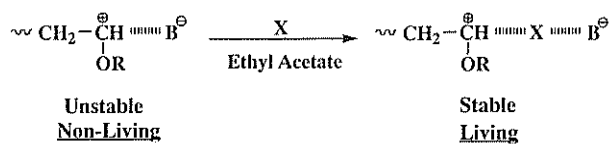


図1 添加塩基存在下でのリビングカチオン重合の概念図

ビニルエーテル類のカチオン重合を無極性溶媒中、EtAlCl<sub>2</sub>等のハロゲン化金属を用いて行くと、通常は移動反応などの様々な副反応が起こるため、分子量分布の広いポリマーしか得られない。この系に、添加塩基として酢酸エチルやTHF等の弱い塩基を添加すると、生長種が安定化され、極めて狭い分子量分布のポリマーが得られるようになった(図2参照)<sup>5,6)</sup>。得られたポリマーの分子量分布は、通常、標準サンプルなどで用いられるポリスチレン(リビングアニオン重合により合成)とほぼ同程度の単分散に近い分子量分布であり、分子量も数百から十数万まで制御可能であることがわかった。また、従来のカチオン重合で高分子量体を合成するためには、副反応を抑制するために-100℃程度の低温が必要であったが、本系では室温程度の比較的高温の条件でも重合可能であり、なおかつ得られた活性種はリ

ビング性を有していた(図2)。すなわち、(2)の問題も同時に解決することができたわけである。将来の工業化などを考える上で非常に重要なポイントであり、この系の大きな特徴の一つでもある。さらにこの系において、重合終了時に第二のモノマーを添加すると、選択的にブロックコポリマーが合成できた。ブロックコポリマーの分子量や組成比は、仕込み比等で容易に制御可能であった。以上の結果、モノマーの添加方法等を変えることにより、ジブロックポリマーだけでなく、トリブロック、グラフト、ランダム、グラジエント型のポリマーが合成可能になった(グラジエント型ポリマー：一本のポリマール鎖の中で片末端から徐々に組成が変化していくようなポリマー)。これらは、分子量、組成(比)分布その他すべて同一でも、シーケンス(連鎖構造)の違

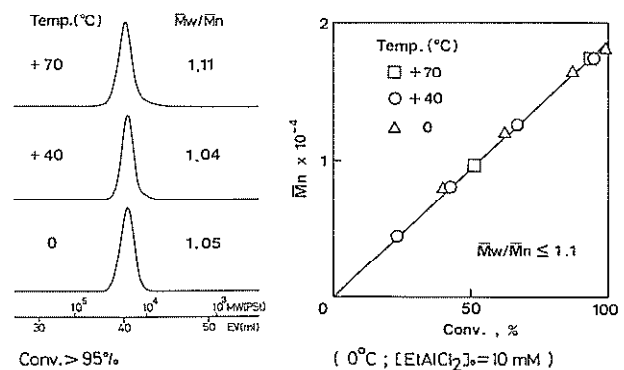
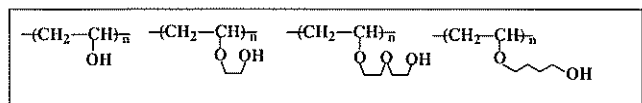
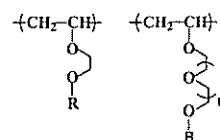


図2 添加塩基(酢酸エチル)を用いたイソブチルビニルエーテルのリビングカチオン重合の例(ヘキサン中、EtAlCl<sub>2</sub>開始剤、重合温度：0°~70℃)

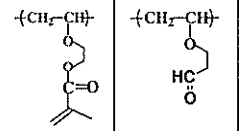
### 水溶性ポリアルコール



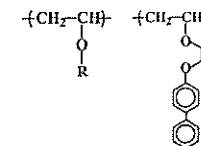
### 刺激応答性(Δ, pH)



### 種々の官能基



### 疎水性、液晶性



### スチレン誘導体

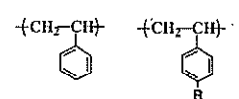


図3 リビングカチオン重合により得られた種々の官能基を有するポリマー

いで様々な物性が異なる非常に興味深いポリマーである。

この重合系のもう一つの特徴は、生長種を安定化している反応機構のため、極性置換基を有していてもリビング性を失わないことである。その結果、図3に示すような様々な性質(刺激応答性, 親水性, 疎水性, 反応性等)を有するリビングポリマーやこれらをセグメントとするブロックコポリマーが得られるようになった<sup>7)</sup>(図3中枠内のポリマーは、シリル基等の保護基を有するモノマーを使用して合成)。

### 3. 新規刺激応答性ポリマーの分子設計と高感度な物理ゲル化

低温の水に溶解しているポリマーが、ある温度以上で析出する相分離現象は、1930年代にセルロース誘導体で見い出されて以来<sup>8)</sup>, PEO(ポリエチレンオキシド), PVA(ポリビニルアルコール)の部分けん化物, PNIPAM [ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)], PMVE [ポリ(メチルビニルエーテル)]等種々のポリマーを用いて検討されてきた。しかし, PNIPAMを除くと、一般には鈍い感度, ヒステシス, 低再現性等の理由で利用範囲は限られていた。また, これらのポリマーの多くは, 極性置換基を側鎖に有しているためリビング重合することが難しく, 構造や分子量の制御されたポリマーやブロックコポリマーを選択的に合成することもできなかった。そのため, 基礎的な溶液物性の検討から応用まで系統的な検討が困難であった。

一方我々は, オキシエチレン鎖やアルコキシ基を有する種々のビニルエーテルのポリマー(図3参照)を合成し, その感熱応答性を検討した。この系の特徴としては, (1)PEOをくし型にした比較的簡単な構造を有し, (2)側鎖のオキシエチレン鎖のユニット数や $\omega$ -アルキル基の種類を自由に換えられるだけでなく, リビングカチオン重合により, (3)構造や分子量の規制された分子量分布の非常に狭いポリマーや, ブロックコポリマーの合成が可能なことである。まず, 上述のリビングカチオン重合で得られたPoly(EOVE) [ポリ(2-エトキシエチルビニルエーテル)]の水溶液(1wt%)の感熱応答挙動を検討した。低温では透明な均一溶液であったが, 昇温していくと20℃付近で急激に系全体が白濁した(図4)<sup>9)</sup>。図4に示す様に, 昇温による脱水和及びそれに伴う疎水性相互作用により, 相分離が起ったと考えられる。

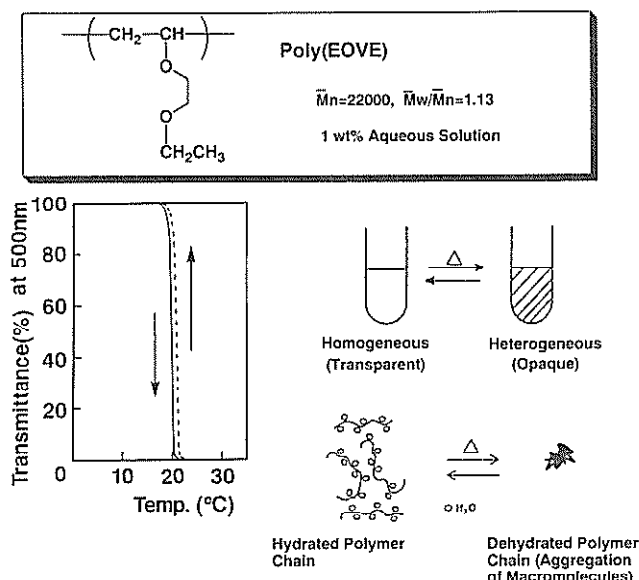


図4 Poly(EOVE)水溶液の感熱応答性

この挙動は極めて高感度(約0.3℃)かつ可逆的であり, 温度変化により何回でも相分離を繰り返すことがわかった。また, 感度の良い相分離を得るためには狭い分子量分布が必要であることもわかった。さらに, 種々のポリマーをリビング重合により合成し, 側鎖置換基の影響を検討したところ, 側鎖のオキシエチレン鎖や $\omega$ -アルキル基の種類(親水部/疎水部のバランス)及びそれらのランダム共重合により相分離温度を自由に設定できることもわかった。

次に, これらの特徴を有するポリマーをセグメントにした数種類のブロックコポリマーを合成し, その水溶液の挙動を調べた<sup>7)</sup>。すると, ポリマー構造により, 図5に示すような様々なパターンで高感度

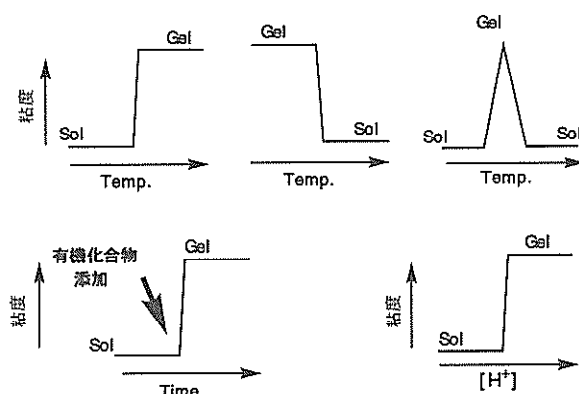


図5 ジブロックコポリマー溶液の刺激応答物理ゲル化の例(刺激:加熱, 冷却, pH変化, 有機化合物添加, 選択溶媒等)

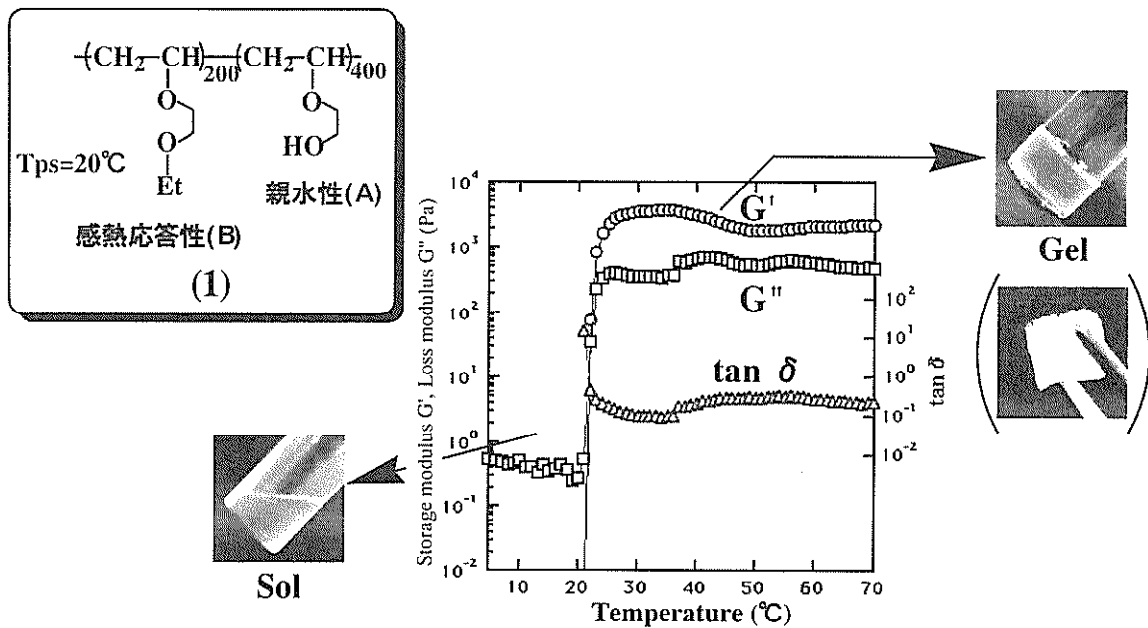


図6 ジブロックコポリマー(1)水溶液の感熱応答物理ゲル化(10wt%)

に系全体が物理ゲル化することがわかった。例えば、上述の疎水性相互作用を利用した系では、温度を上げたり、下げることによって物理ゲル化したり、またはある温度範囲でのみ選択的に物理ゲルが生成することがわかった。また、同様なゲル化はある特定構造を有する有機化合物の添加や他の分子間力(ファンデアワールス力や水素結合)を利用することによっても可能になった。

典型的な例として、温度上昇による物理ゲル形成の例を示す(図6)<sup>10)</sup>。用いたブロックコポリマー(1)は、親水性ポリアルコール(A, 400mer)と感熱応答性のセグメント(B, 200mer)を有する、分子量分布の狭いポリマーである。このジブロックコポリマーの水溶液(≥5wt%)を昇温させると、Bの相分離温度(20°C)で急激に粘度が上昇し、比較的硬い透明な物理ゲルが生成した。このゲルは熱可逆性を有し、20°C以下では元の低粘度溶液に戻った。これらの変化は極めて高感度で、昇温/降温に対し可逆的に繰り返し起こった(一方、Bの代わりに30°, 41°Cの相分離温度を有する感熱応答性セグメントを用いると、それぞれに対応する相分離温度でゲル化が起こった)。この現象は、分子量、組成の同じランダムコポリマーでは全く起こらず、ブロック的な連鎖が重要であることがわかった。この系では約20°C以上でセグメントBをコアに、セグメントAをコロナにした数十nm程度の大きさの揃った球状ミセルが形成するこ

とが、SANS(小角中性子散乱)やDLS(動的光散乱)、フリーズフラクチャ法によるTEM測定の結果等から示された。ゲル化機構の詳細は現在検討中であるが、生成したミセルのパッキング又はミセル間の相互作用が系全体に広がり、ゲルが形成されたと推定している。特に高濃度状態(~20wt%)におけるSANSの結果は、生成したミセルが規則正しく配列した超格子ができている様子を示唆していた<sup>11)</sup>。これらの機構を詳細に検討することは、今後の分子設計を検討するためにも重要なキーポイントになる。

上述以外の組み合わせで、種々の性質のセグメントを有するブロックコポリマーを設計し、その水溶液の物理ゲル化挙動を調べた。例えば、2つの異なる温度(41°, 70°C)で感熱応答性を示すセグメントを有するブロックコポリマー(2: 図7)を用いると、ある限られた温度範囲(42°~55°C)でゲル化が起こっ

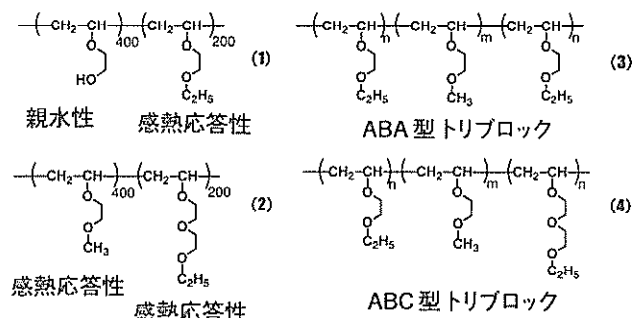


図7 様々なブロック共重合体(1~4)の構造

た<sup>12)</sup>。この温度範囲付近では、系は透明なまま高感度、可逆的にゾル-ゲル-ゾル転移を示した。また、ゲル化する温度やその範囲は、感熱応答性セグメントの組み合わせを変えることにより、自由に設定できた。トリブロックコポリマーを用いると、さらに複雑な分子設計も可能になり、ジブロックコポリマーとは異なった性質のゲルが得られるようになった。例えば、ABA型トリブロックコポリマー(3: 図7)では、ジブロックに比べ、硬い架橋型物理ゲルを形成した、一方、「ミセルの形成」及び「ミセル間の物理架橋」を二段階で選択的に行うために、3種類の異なる相分離温度を有するABC型トリブロックコポリマー(4, 相分離温度:  $A < C < B$ )を合成した。これらは、天然のアミロイドやカゼインの凝集機構を参考にして設計した。その結果、昇温により各段階の状態変化がそれぞれ独立して見られるようになり、かなり硬いゲルが生成することがわかった。

温度変化による物理ゲル形成と同様な自己組織化を、他の刺激を用いて行うことも可能である。詳細は省略するが、特定の有機化合物の添加や選択溶媒中<sup>13)</sup>、pH変化等でも同様に高感度で物理ゲルが生成した。応用例として、複数の刺激(熱, pH)の順序を認識して異なる挙動(分子集合体の形成)を示す系の設計を試みた。例えば、ABA型トリブロック

コポリマー(3)とポリメタクリル酸の混合水溶液に、pH→熱の順序で刺激を与えると(pH: 7.0→4.6; 10°→30℃)透明な比較的硬いゲルが得られたが、逆(熱→pH)の順序では白濁した低粘度溶液となり、全く異なる応答を示すことがわかった。

以上のように、構造の明確な高分子を合成することにより、刺激応答挙動や自己組織化が徐々に設計可能になってきたことがわかる。

#### 4. リビング重合を利用した新規 PVAグラフトコポリマーの合成

グラフトコポリマーは、主鎖と異なるポリマー鎖(セグメント)を側鎖に有する枝分かれ型の構造である。前章までのブロックコポリマーとは異なるタイプの連鎖形態(シークエンス)であるが、実際に検討してみると、ブロックコポリマー同様、高分子に新しい性質や機能を導入できる効果的な方法であることがわかった。これまでに、種々のグラフトコポリマーの合成が多くの研究者により検討されているが、一般には副反応を抑制することが困難で、多くのホモポリマーの副生やその除去などが問題になっていた。本章では、これまで検討してきたリビング重合を利用して、種々のグラフトコポリマーの定量的な合成を試みた。すなわち、リビングカチオン重合の

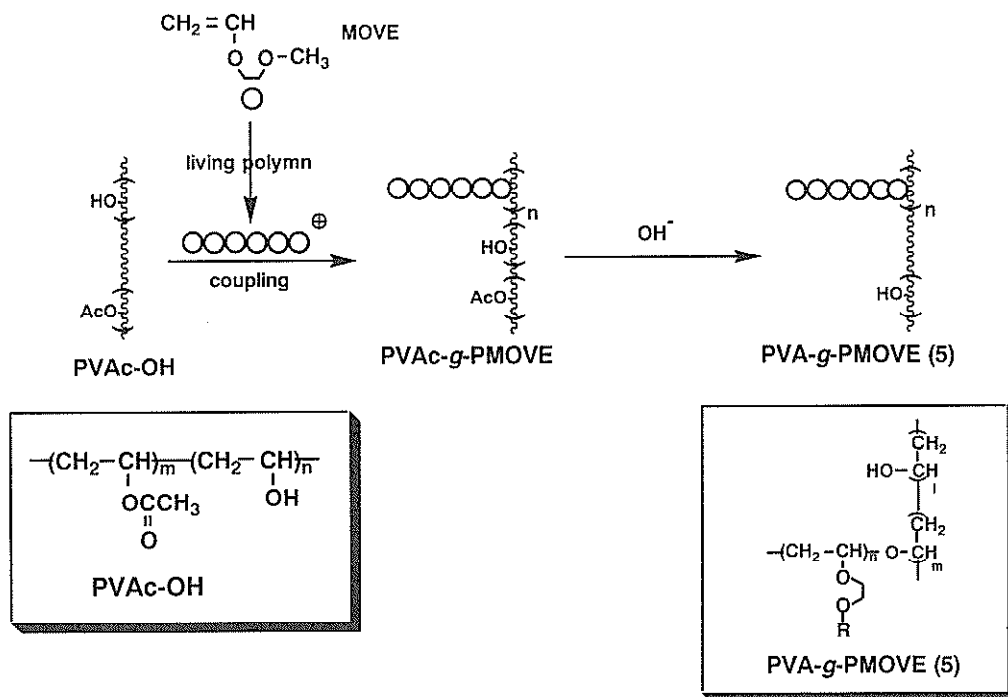


図8 リビングカチオン重合を用いたPVAグラフトコポリマーの合成経路

機構を検討したところ、重合終了時において生長末端が適当な(求核的)カップリング試薬と定量的に反応することがわかったので、官能基を多数有する高分子試薬を新たに設計し、リビングポリマーとの定量的なカップリング反応を行った(図8)。その結果、条件を選べば、長さの揃った枝を、ホモポリマー等の副生なく定量的に導入できることがわかった<sup>14)</sup>。

主鎖に用いたPVA(ポリビニルアルコール)は構造の単純な水溶性ポリマーであり、その特徴的な結晶性やフィルム形成能、生分解性などのため、汎用高分子として広く一般に用いられている(最近では、環境に優しい非含ハロゲンポリマーとしても注目されている)。しかしその一方、共重合可能なモノマーの少なさ、リビング重合の困難さなどの理由で利用範囲が限られており、ブロックやグラフトコポリマーの合成例も極めて少ない。そこで、まずPVAグラフトコポリマー合成のための高分子カップリング試薬を探索した。条件としては、(1)リビング生長末端の炭素カチオンと定量的に反応する水酸基を多数有すること、(2)それ以外の部位(置換基)がグラフト反応時に炭素カチオンと副反応を起こさないこと、(3)グラフト反応後、脱保護により容易にPVAに変換できることが必要であった。様々なポリマーを検討した結果、低ケン化率(10~20%)、アタクチックな立体構造、重合度の大きな( $\overline{DP}_n=180\sim 500$ )ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物(PVAc-OH)が適していることがわかった。

まず、感熱応答性モノマーMOVE(2-メトキシエチルビニルエーテル)を用い、グラフト反応の最適条件及び生成ポリマーの構造を検討した。重合条件としては、MOVEのリビング重合が進行するだけでなく、PVAc-OHが重合系と均一に混合し、かつ活性化剤と錯体を生成しない条件(トルエン中、活性化剤:  $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、添加塩基: 酢酸エチル)を選んだ。さらに反応の後処理も、グラフト鎖のアセタール部の加水分解等が起こらない条件を探索した。その結果、上記条件下、 $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ に対するPVAc-OH中のOH基の割合を2以上にすると、MOVEのホモポリマーの副生なく、定量的にPoly(MOVE)を主鎖に導入できることがわかった<sup>14)</sup>。さらに、生成ポリマーのアルカリ加水分解により、主鎖をPVAに変換した。得られたPVAグラフトコポリマーは、PVAが不溶な多くの有機溶媒(トルエン、ジクロロメタン等)に可溶となった。また、水への溶解性は、

感熱応答性の水溶性セグメントを枝に有するため、温度により大きく変化することがわかった。これは、従来なかった様な新しいPVA材料である。これらのPVAグラフトポリマーはキャスト法によりフィルムに成型可能であり、その特異的な性質は現在検討中である。以上の結果、主鎖のPVAに基づく性質(親水性、フィルム形成能、 $T_g$ )と側鎖のPOEVEセグメントの性質(親油性、感熱応答性、pH応答性、リビング重合による設計)を両方有する新しいポリマーを設計通り作成することが可能になった。

この合成法を応用することにより、(i)様々な性質(親水性、疎水性、感熱応答性等)のグラフト鎖の導入、(ii)図中に示すさらに異なるタイプ6~9、(iii)ポリスチレンを有するPVAグラフトポリマーが合成できた。(ii)の二種類のグラフト鎖を有するポリマー(6)は、PVAc-OHをMOVEの重合系と反応させた後、次いでEOVEの重合系と連続的に反応させることにより合成した。一方、MOVEとEOVEのブロック共重合系をPVAc-OHと反応することにより、2種類のブロック型グラフト鎖を有するポリマー(7, 8)を得た。興味深い点は、図9に示すこれら4種のグラフトコポリマー(6~9)がいずれもほぼ同じ分子量、組成、狭い分子量分布ながら、溶解性、UV(濁度)変化、相挙動(相分離やゲル化)等の性質に大きな違いが見られたことである。今後の分子設計が楽しみである。

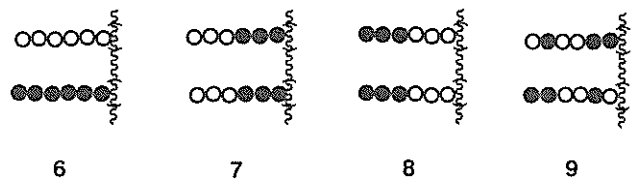


図9 枝のシーケンスの異なる4種類のグラフトコポリマー(組成、分子量は同じ)

一方、(iii)のPVAへのポリスチレン鎖の導入は、各セグメントの性質が非常に異なり(結晶性/非晶性、親水性/疎水性)興味を持たれるが、これまで合成法は非常に限られていた。合成戦略としては、上述の方法を応用したが、最も重要な点は、スチレンのカチオン重合においてアルコールと反応可能なリビング又は長寿命生長種を作り出すことであった。そこでまず、種々の添加塩基存在下でのスチレンのリビングカチオン重合の検討を行った。その結果、電子供与性の置換基を持たないスチレンにおいても、

ジクロロ酢酸エチルのような弱い塩基を用い、溶媒・条件等を選んで重合を行うと、分子量分布は若干広いものの( $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1.4\sim 1.5$ ), リビング的な長寿命生長種が生成することがわかった。この重合系を用い、PVAc-OHとのカップリング反応を行ったところ、まだ定量的ではないものの、比較的高収率(50~70%)で反応が進行することがわかった<sup>15)</sup>。得られたグラフトコポリマーの性質は、設計通り溶解性、熱的性質ともに両セグメントの性質を有していることがわかり、例えばクロロホルムやトルエン等にも溶解するようになっただけでなく、溶媒キャスト法によりフィルムに成型可能であった。また、リビング的な反応を用いているため、グラフト鎖の数や長さある程度制御することも可能であり、それらの物理的性質を変化させることができた。

## 5. 最後 に

以上示してきたように、まだ道は遠く険しいものの、「生体」のように極めて優れた材料を目指して、高分子合成が徐々に動き始めていることがおわかりいただけたかと思う。最後に、今後の大きな展開が期待できる流れとして、生体をさらに意識して設計を行い、高分子合成を検討している例をあげて結びとしたい。

Tirrellらは、組換えDNA法による合成例として、両末端にロイシンジッパーを、中央にフレキシブルな高分子電解質[(Ala-Gly)<sub>3</sub>PEO]<sub>10</sub>を有するABA型トリブロック共重合体を合成した<sup>16)</sup>。このトリブロック型人工タンパク質は、両末端のセグメント間がコイルドコイル型で可逆的に結合可能であり、ある特定pHや温度条件下で三次元網目を形成した。これらの結果は、この様な分子設計がバイオエンジニアリングにも有効であることを示している。

一方吉田らは、金属触媒の存在下でマロン酸等が酸化されるBelousov-Zhabotinsky(BZ)反応を利用すると、刺激のon/offを与えない閉鎖系でも自立的に高分子ゲルが膨潤/収縮の振動を起こすことを見出した<sup>17)</sup>。この系では、BZ反応の触媒であるルテニウム触媒を共重合したPNIPAMゲルを用い、触媒が酸化状態と還元状態の間を周期的に変化する化学振動を利用し、ポリマー鎖を周期的に親水/疎水変化させている。考え方によっては、刺激を与えないのに勝手に膨潤/収縮と応答している系とも考えられ、生体中での様々な周期的リズム(脳波、拍動

等)にも似た系として注目を集めている。

## 文 献

- 1) 総説として, "Controlled/Living Radical Polymerization", K. Matyjaszewski Ed., ACS Symp. Series, 768 (2000).
- 2) 総説として, 横澤 勉, 高分子, 49, 849(2000).
- 3) 例えば, 東村敏延, 「カチオン重合」, 化学同人(1971).
- 4) T. Higashimura, S. Aoshima, M. Sawamoto, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 13/14, 457 (1988).
- 5) S. Aoshima, T. Higashimura, Macromolecules, 22, 1009 (1989).
- 6) S. Aoshima, E. Kobayashi, Macromol. Symp., 95, 91 (1995).
- 7) 青島貞人, 杉原伸治, 日本油化学会誌, 49, 1061 (2000).
- 8) E. Heymann, Trans. Faraday Soc., 31, 846 (1935).
- 9) S. Aoshima, H. Oda, E. Kobayashi, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 30, 2407 (1992): 高分子論文集, 49, 933, (1992).
- 10) S. Aoshima, K. Hashimoto, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 39, 746 (2001).
- 11) M. Shibayama, S. Okabe, N. Masui, S. Takata, S. Sugihara, S. Aoshima, unpublished data.
- 12) S. Aoshima, S. Sugihara, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 38, 3962 (2000).
- 13) S. Sugihara, S. Matsuzono, H. Sakai, M. Abe, S. Aoshima, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., in press.
- 14) S. Aoshima, M. Ikeda, K. Nakayama, E. Kobayashi, H. Ohgi, T. Sato, Polym. J., in press.
- 15) S. Aoshima, Y. Segawa, Y. Okada, J. Polym. Sci., A: Polym. Chem., 39, 751 (2001).
- 16) W. A. Petka, J. L. Harden, K. P. MacGrath, D. Wirtz, D. A. Tirrell, Science, 281, 389 (1998).
- 17) R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo, J. Am. Chem. Soc., 118, 5134 (1996).