Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers
Vol.10, No.5, pp.32~38(1998. 10)

〈研究論文(學術)〉

폴리에테르를 이용한 락톤의 개환중합

이찬우·오세화·배기서*

한국 화학연구소 염료염색가공센타
*충남대학교 공과대학 섬유공학과

(1998년 8월 24일 접수)

Ring Opening Polymerization of Lactone Using Polyethers

Chan Woo Lee, Sea Wha Oh, and Kie Seo Bae*

Korea Research Institute of Chemical Technology,
Senior Research Dyestuff, Dyeing and Finishing, Yusong, Taejon, Korea
**Dept. of Textile Engineering, Chungnam National University, Taejon, Korea*

(Received August 24, 1998)

Abstract-Glycolides were polymerized by PPG or Pluronic®(PN) to give A-B-A block copolyesters consisting of polyglycolide(A) and polypropylene glycol(B) or polyglycolide(A) and PN(B). Lactones were easily copolymerized with polyethers by ester interchange reaction even in the absence of catalyst. It is because PPG and PN are telechelic polyethers having hydroxy groups on their both ends. When the feed ratio of PPG(M_n=4,000) and PN(M_n=11,500) were over 5 and 10 wt% relative to glycolide, respectively, the polymerization of glycolide took place from the terminus hydroxy groups of PPG or PN to produce the desired A-B-A block copolymers in high yields. The molecular weights of the copolymers, which estimated from the monomer conversions and the feed ratios of PPG and PN, could be controlled by changing the kind of terminus hydroxy of polyether and the feed molar ratio of PPG and PN.

Ⅰ. 서 론

생체와 접촉하여 분해되는 고분자 재료를 생분해성 폴리머(biodegradable polymer)라 부른다. 현재, 생분해성 폴리머는 두 가지의 관점에서 주목받고 있다. 첫째는 생체내, 특히 인체내에서 분해·흡수되는 생체흡수성재료(bioabsorbable polymer)로서, 다른 하나는 자연환경에서 분해되어 무해화(無害化)되는 생분해성 플라스틱재료로서 이다. 전자는 주로 수술용 봉합사 등의 의료용 재료로 사용되고 20년 정도의 개발역사를 가지고 있으며[1], 후자도 역시 20여년 전에 개발 프로그램이 세워졌으나[2], 경제적인 면에서 실용화에는 미치지 못하였다. 그러나, 최근에 와서 다시 주목받게 된 이유는 지구환경의 보전이 세계의 긴급과제가 되면서 서둘러 플라스틱 공해를 경감해야할 필요성을 인식하기 시작하였기 때문이다.

본 논문에서는 생체와의 접촉에 의해 분해·흡

수되는 생체 분해 흡수성에 관하여 고찰하였다. 생체분해성 폴리머는 체내에서 분해되어 그 분해물이 대사에 의해 흡수되는 고분자를 말하는 것으로 이와같은 종류의 고분자는 체내에 잔류·축적되지 않으므로 생체의 일시적 보수제 및 약물의 운반제로서 이상적인 소재이다. 이 때문에 대사 중간체인 α-hydroxy acid을 구성단위로 하는 poly(α-hydroxy acid)가 각종 의료용 재료 및 장치로서의 응용이 시도되고 있으며 개발의 중심이 되고 있다. 이와 같은 poly(α-hydroxy acid)는 생체내에서 α-hydroxy acid로 가수분해되어 체외로 배출되고 독성 및 면역유발성이 없어서 생체적합성이 좋으며, 가공성이 뛰어나 성형물의 강도가 높고, 가수분해속도가 적당하므로 생체 흡수성 폴리머의 요건을 충분히 갖춘 많지않은 소재중의 하나이다. 이에 반해 장선(腸線), 코라겐[3] 등의 폴리펩티드는 생체 흡수성은 가지고 있으나 면역원성에 문제점을 내포하고 있다.

α-hydroxy acid 중에서도 현재 많이 사용되고 있는 것으로는 poly(glycolic acid)(PGA)와 poly(lactic acid)(PLA)가 대표적인 예라고 할 수 있으며[4~6], 최근에는 poly(malic acid)(PMA)도 크게 주목받고 있다[7]. 또 PLA 및 PMA는 광학이성질체가 존재하지만 통상적으로 자연계에 존재하는 L이성질체가 이용된다. 특히, PLA는 L체가 실온에서 결정성인데 반해 라세미체는 glass상으로 물성이 현저하게 다르다. 생체내 분해성 고분자에 있어 이와 같은 결정화도가 분해성과 관련되어 있는 것은 의심할 여지가 없다[8~10].

최근에는 PGA 및 PLA를 이용한 인공뼈 및 인공힘줄, 창상피복제도 검토되고 있으며 drug delivery system(DDS)에의 응용도 급속도로 진행되고 있다. PGA 및 PLA는 분자량이 큰 고분자가 얻어지므로 역학적 성질이 좋은 재료인 반면, 높은 결정성을 갖고 있어서, 연조직과의 적합성 및 친수성이 낮기 때문에, 분해성의 제어가 곤란한 결점이 있다. 그로 인해 보다 고차적인 분해제어 및 유연성, 기능성의 부여를 목표로한 생체 흡수성 폴리머의 개발이 요망되고 있다[11]. 그 문제점의 개선책으로써 블록공중합에 의한 소프트 세그멘트의 도입을 생각할 수 있다. 최근의 문헌에는[12~14] polyethylene glycols(PEG) 및 polypropylene glycols(PPG)와 같은 소프트 친수성 폴리에테르와 poly(α-hydroxy acid)의 블록 공중합이 보고되어 있으나 높은 분자량을 얻지 못하였다. 본 논문에서는 고분자량 및 용융방사성을 가진 중합체를 얻고 동시에 세그멘트의 분자량이 중합체에 미치는 영향을 검토하기 위하여 소프트 세그멘트로서 PPG(B) 또는 Pluronic (B)의 말단에 glycolide 또는 lactide를 중합하여 A-B-A형 블록 공중합을 시도 하였다. PPG 및 Pluronic (PN)는 양말단에 각각 2급 및 1급의 hydroxyl기를 가진 telechelic 폴리에테르이므로 촉매 없이도 에스테르 교환 반응에 의해 간단하게 락톤과 공중합이 이루어지리라고 생각되나 본 공중합에서는 $AlMe_3$-H_2O 및 $Sn(OCOR)_2$ 촉매계를 개시제로써 이용하였다. 도입한 PPG 및 PN은 glycolide에 대해 5, 10, 20 wt% 도입하였다.

2. 실 험

2.1 시약

합성에 사용한 glycolide 및 L-lactide는 Carothers 등[15,20]의 방법에 의해 합성한 후 각각 반복해서 ethyl acetate로 재결정화시켜 정제했다. 단분산 PPG (Mn=4,000) 및 PN(Mn=11,500)은 각각 Nacalai Tesque Ltd(일본), Asai Denca Co.(일본)로부터 제공받아 10^{-3}mmHg 이하의 진공으로 철저하게 건조하여 사용했다. 촉매로 사용한 Trimethylaluminium-H_2O은 Toyo-stauffer Chemical Corp.(일본)으로부터 제공받은 Trimethylaluminium(TMA) 20 mmol과 톨루엔 5.79ml을 충분히 교반한 혼합용액에 디옥산 3.42ml에 물 10mmol을 녹인 용액을 -30℃ 이하에서 천천히 첨가하여 얻었다. 첨가 종료후, 질소분위기의 실온에서 10시간 더 교반하였다. 이와 같은 촉매용액은 냉장고에 1달정도 보존하여도 촉매활성을 잃지 않았다. 그외의 촉매인 $Sn(OCOR)_2$는 시판품을 증류 정제한 후 0.1g을 톨루엔 1ml에 용해시켜 촉매용액(농도 : 0.1g/ml)을 만들어 사용하였다.

2.2 공중합체의 합성

2.2.1 glycolide와 PPG(Mn=4,000)의 공중합

4g(34.5mmol)의 glycolide와 완전하게 건조한 정

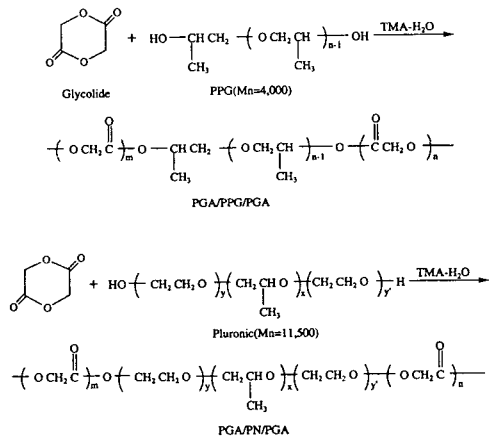
량(glycolide에 대한 5, 10, 20wt%)의 PPG를 50ml의 둥근 플라스크에 넣어, 수시간 감압건조한 후 질소치환하여 실온의 질소분위기에서 PPG와 같은 몰의 촉매(TMA-H_2O)를 각각 첨가하여, 실온에서 PPG와 충분히 반응시킨 후, 225℃의 열을 가해 glycolide와 30분 정도 반응시켰다. 반응종료 후 얻어진 생성물을 냉각시켜 40ml의 클로로포름용액으로 세정하여 미반응 모노머를 제거하고 그 용액을 여과한 후 공중합체를 진공에서 건조시켜 높은 수율의 황색재료를 얻었다. glycolide에 대한 PPG의 첨가비는 5, 10, 또는 20wt%로 하여 중합하였다. 비교하기 위하여 glycolide의 단독중합도 같은 방법으로 시행하였다. glycolide와 PN의 공중합도 같은 방법으로 시행하였다.

2.2.2 L-lactide와 PN의 공중합

4.0g(27.8mmol)의 L-lactide와 감압건조한 정량(L-lactide에 대한 5, 10, 20, 50wt%)의 PN을 50ml의 둥근플라스크에 넣어, 수시간 감압건조 후 질소치환하여 실온의 질소분위기에서 각각 PN와 같은 몰의 촉매〔$Sn(OCOR)_2$〕를 첨가하여 실온에서 PN와 충분히 반응시킨 후 160℃까지 가열, L-lactide와 30분간 반응시켰다. 반응종료 후 얻어진 생성물을 냉각시킨 후 40ml의 클로로포름으로 생성 폴리머를 용해한 후 과량의 메탄올로 재침전시켰다. 침전물을 여과하여 에테르로 세정한 후 진공건조하여 백색의 섬유상 생성물을 고수율로 얻었다. L-lactide에 대한 PN의 첨가비를 5, 10, 20wt%로 변화시킴으로써 조성이 다른 공중합체를 얻었다. L-lactide의 단독중합체도 glycolide와 같은 방법으로 얻었다. 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

2.3 공중합체의 분석

합성된 공중합체는 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol(HFIP)에 극소량 녹을 뿐 어떠한 유기용매에도 용해가 불가능하므로 농황산에 용해시켜 Hitachi R24B(60MHz)(일본) NMR을 사용하여 ^{1}H-NMR 분석을 하였다. DSC분석은 Mac Science Corp. Japan DSC 3100을 사용하여, 질소기류중에서 시료량 3.5mg, 승온속도 10℃/min로 측정분석하였고, 분자량측정 및 분자량 분포는 GPC(Shimazu사, LC-10A, 일본)를 사용하여 column온도를 35℃에 설정한 후 단분산 폴리스티렌을 표준물질로한 환산치를 사용하여 결정하였다.



Scheme 1. Block copolymerization of lactone and polyethers.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 소프트 세그멘트로써 PPG와 PN을 선택한 이유는 첫째, PPG와 PN는 생체적합성이 있고, 조직에 독성이 없는 것으로 보고되어 있으며[16~17], 최근 이와 같은 세그멘트는 각종의 흡수성 외과봉합사의 계면윤활제로써 이용되고 있다[18]. 둘째, PPG와 PN는 뛰어난 고무탄성을 지니고 있으므로 여러 종류의 블록 폴리머의 소프트 세그멘트로 이용되며[17], 그 외에 강한 친수성을 가지므로 생성된 블록 폴리머의 친수성이 증가할 것으로 예상된다[17,19]. 셋째, PPG 및 PN의 양말단의 2급 및 1급의 hydroxyl기는 glycolide말단의 hydroxyl기와 비슷한 반응성을 나타내 glycolide와의 반응이 가능하여 블록 공중합체를 형성할 수 있으리라 생각되기 때문이다. PPG를 첨가하여 얻은 공중합체의 특성을 Table 1에 정리하였다.

공급조성에서 PGA 반복 단위와 PPG 반복 단위의 비는 ( )에 나타낸 값이다. 한편 ^{1}H-NMR에서 산출한 공중합체의 단위조성비는 오른쪽 끝에 나타낸 것으로 양자를 비교했을 때, PPG 첨가비의 증가에

따라 PPG 조성이 조금씩 증가하는 경향을 보이고 있으나 첨가비가 작은 5wt% 의 경우 첨가한 PPG가 모두 공중합체의 조성에 참여하나 10, 20wt% 의 첨가비에서는 PPG의 일부밖에 공중합에 관여하지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 PPG 말단이 2급의 hydroxy기 이므로 개시 반응이 일어나기 어려운 것이 원인이라 생각된다.

Fig. 1은 생성 폴리머를 농황산에 용해하여 얻은 ^{1}H-NMR 스펙트럼이다. PGA 단위의 oxymethylene기 및 PPG 단위의 methyl기의 피크가 관측되었으며 이 적분비에 의해 조성비를 구하였으나 Table 1에서 언급한 것과 같이 PPG의 첨가비를 증가시켜도 조성비는 그다지 변화가 없는 것을 알 수 있다. 각 피크의 귀속은 다음과 같다. π($CDCl_3$), δ 1.4~1.6 (CH_3 for PPG), 3.3~3.7(CH_2CH for PPG), 4.5~4.7 (CH_2 for PGA).

Fig. 2에 각 공중합체 및 PGA의 DSC곡선을 나타내었다. PGA 단독 및 첨가비가 5wt% 인 공중합체에서는 융해피크(Tm)의 직전에 나타난 피크이외에 결정화 피크는 관측되지 않았으며, PPG의 첨가비가 10, 20wt% 의 공중합체에서는 결정화피크가 70℃부근에서 관측되었다. 또한 유리 전이온도(Tg)는 단독 중합체와 비교하여 공중합체가 2~3℃ 정도 저하된 것을 알 수 있다. 그러나 어떠한 공중합체에 있어서도 PGA단위를 기본으로한 Tm은 217℃ 부근에 나타나, PPG의 첨가비가 변해도 PGA의 결정에는 영향이 거의 없는 것을 알 수 있다. 이것은 공중합체가 상분리구조로써 존재할 가능성을 시사[21] 하고 있으나 더욱더 검토가 필요하다. 이상과 같이 glycolide에 대한 PPG의 첨가비를 증가시킴에도 불구하고 그 조성비에 큰 변화가 없는 것은 PPG 말단이 2급의 hydroxyl기 이므로 입체적 장애와 함께 basicity가 낮은 것이 원인으로 생각되어 1급의 hydroxy

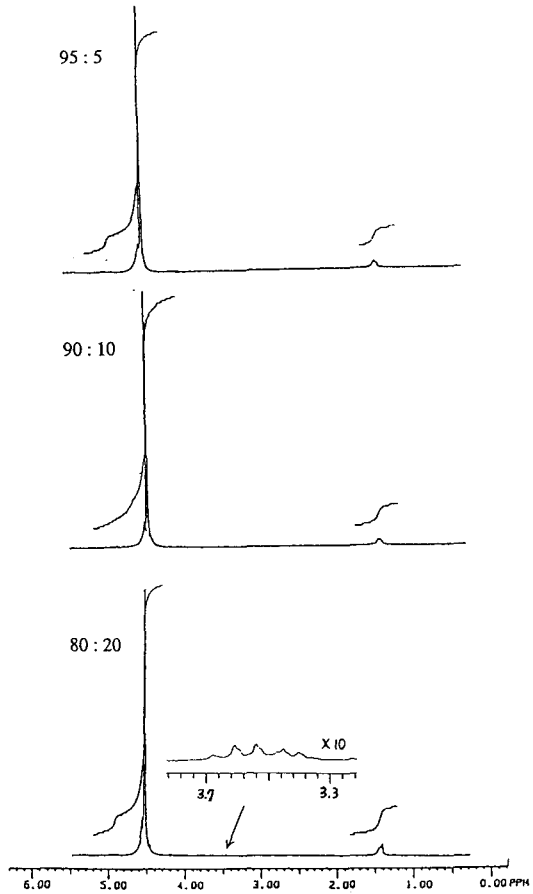


Fig. 1 60MHz ^{1}H-NMR spectra of PGA-PPG-PGA prepared at different feed ratios.

Table 1. Typical results of the block copolymerization[a)] of glycolide and PPG

Run No.	PPG (Mn)	Feed ratio		Polymeric products	
		Parts(wt%)	Unit ratio[b)]	Yield(%)	PGA/PPG[c)]
1	4,000	100/0		95	
2		95/5	(98/2)	92	98/2
3		90/10	(95/5)	88	97/3
4		80/20	(89/11)	78	96/4

a) Catalyst : Trimethylaluminium-H_2O, Conditions : 225℃, 30min.

b) PGA/PPG which indicates the unit ratio of [glycolide unit]/[PPG unit] incorporated.

c) By ^{1}H-NMR spectra.

기를 가진 PN(Mn=11,500)을 사용하여 공중합을 검토하여, 그 결과를 Table 2에 정리하였다.

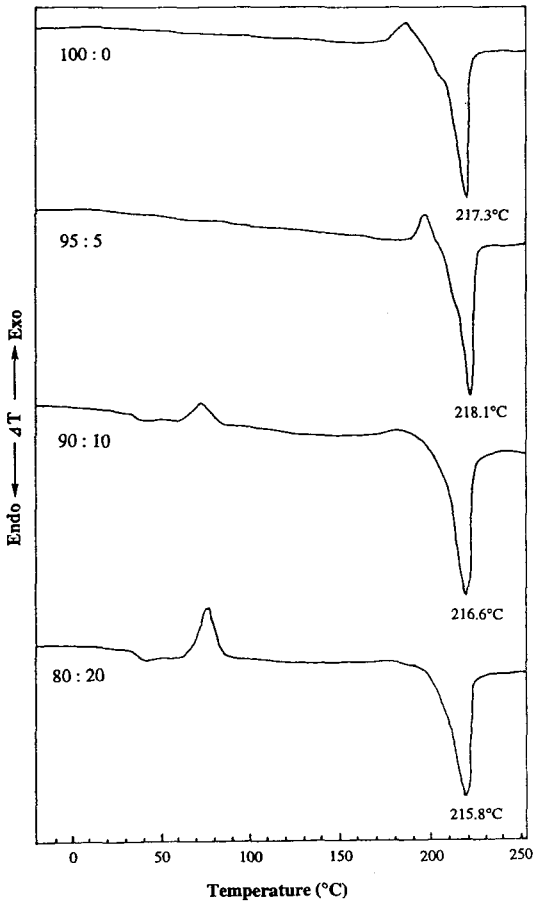


Fig. 2 DSC curves of PGA and PGA-PPG-PGA prepared at different feed ratios.

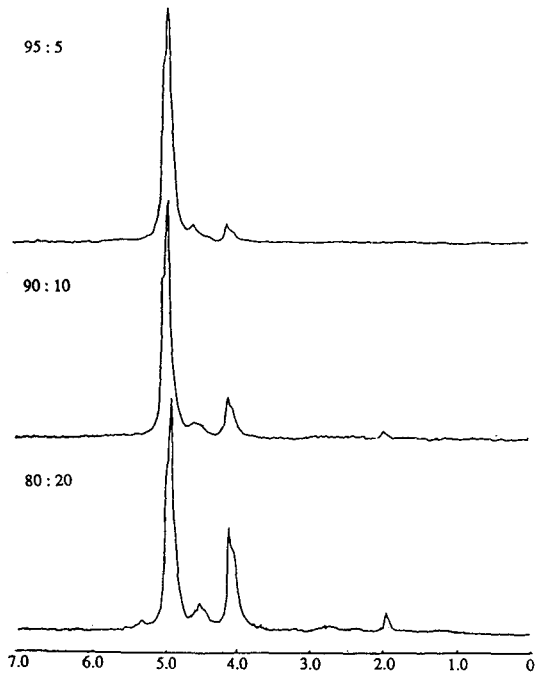


Fig. 3 60MHz ^{1}H-NMR spectra of PGA-PN-PGA prepared at different feed ratios.

Table 1과 같이 PGA 및 PN의 모노머 단위의 비를 ( )내에 나타내었고 오른쪽 끝의 공중합체에 관여한 단위 조성비는 ^{1}H-NMR에 의해 구한 값이다. PN도 PPG와 마찬가지로 첨가비의 증가에 따라 PN의 조성이 증가하나 그 경향이 PPG와 비교하여 현저하게 상승하였고 첨가비가 10wt%는 물론 20 wt%의 경우에도 상당부분 공중합에 관여하는 것을 알 수 있다. 또한 PPG를 사용한 경우와 그 수율면을 비교해 보면 같은 첨가비에 있어서 PN을 사용했을

Table 2. Typical results of the block copolymerization[a)] of glycolide and PN

Run No.	PN (Mn)	Feed ratio		Polymeric products	
		Parts(wt%)	Unit ratio[b)]	Yield(%)	PGA/PN[c)]
1	11,500	100/0		95	
2		95/5	(98/2)	93	98/2
3		90/10	(95/5)	91	95/5
4		80/20	(89/11)	86	91/9

a) Catalyst : Trimethylaluminium-H_2O, Conditions : 225℃, 30min.

b) PGA/PN which indicates the unit ratio of [glycolide unit]/[PPG unit] incorporated.

c) By ^{1}H-NMR spectra.

경우가 조성비에 비례하여 증가하는 경향을 알 수 있으며 공중합체를 세정한 클로로포름에 용해되어 있는 PPG 및 PN의 양으로도 그 결과를 확인하였다. 이것은 glycolide의 빠른 반응속도에 대하여 말단에 hydroxy기를 가진 PN이 glycolide의 호모폴리머의 형성에 앞서 도입됨을 확인하였다.

Fig. 3에 생성된 폴리머의 농황산중의 ^{1}H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. Scheme 1에 나타낸 구조식과 같이 PN은 oxyethylene과 oxypropylene이 70 : 30으로 이루어진 공중합체로써 3.8~4.5ppm부근에 oxyethylene단위의 피크가, 1.8~2.0ppm부근에 oxypropylene단위의 피크가 PN의 첨가량에 따라 PPG를 사용하였을 경우와 비교하여 뚜렷하게 증가하는 것을 알 수 있으며 이 적분비에 의한 조성비를 Table 2의 끝에 나타내었다. 각 피크의 귀속은 다음과 같다. $\pi(CDCl_3)$, δ 1.8~2.0(CH_3 for PO), 4.2~4.6(CH_2CH for PO), 3.7~4.3(CH_2CH_2 for EO), 4.7~5.1(CH_2 for PGA).

Fig. 4에 나타낸 각공중합체의 DSC 곡선에서는 결정화 피크 및 PN의 조성에 의한 피크가 첨가비가 증가함에 따라 50~70℃ 부근에 뚜렷하게 나타나고 또한 Tm도 PN의 조성에 의해 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 PGA 결정에 PN 세그멘트가 도입됨에 의해 결정구조에 영향을 주어 Tm이 감소하는 것으로써 즉, 유연성을 부여하는 이상적인 세그멘트 도입 효과를 확인하였다. 이상의 결과로 glycolide에 대한 소프트 세그멘트의 도입은 양말단에 2급보다는 1급 알콜을 갖는 폴리에테르가 도입이 용이하였다. 그러나 glycolide의 높은 중합도 및 빠른 반응성에 의해 공중합의 진행을 촉진시키는 말단으로의 chain transfer가 일어나기 어렵고 첨가비의 10~15wt%가 한계임을 알 수 있었고 블록 공중합체의 구조제어가 상당히 곤란한 것을 알 수 있었다. 이와 같은 이유로 glycolide보다 반응성이 느리고 인체에 무해한 L-lactide[11]를 $Sn(OCOR)_2$를 촉매로 사용하여 PN과 공중합을 실시, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

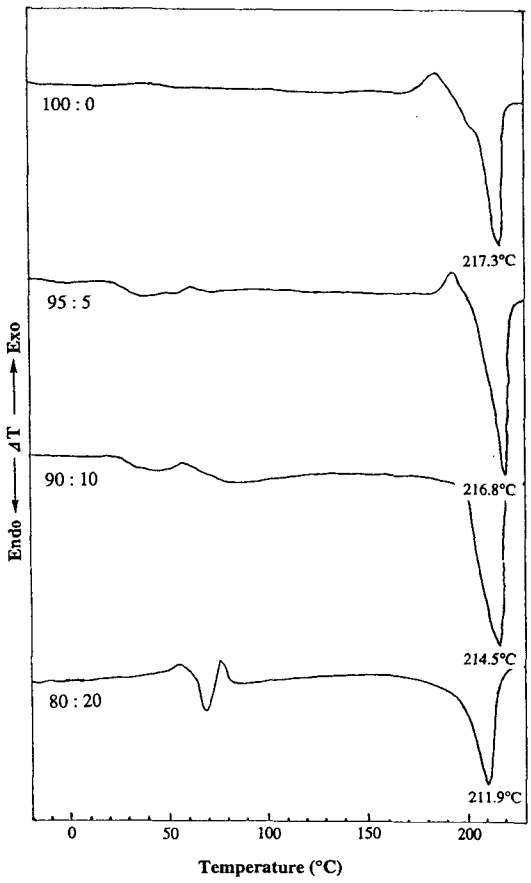


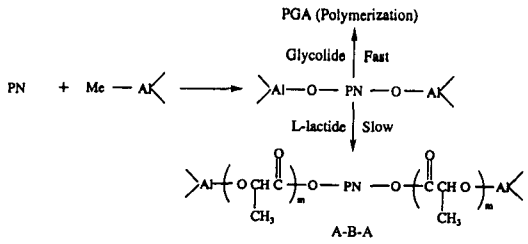
Fig. 4 DSC curves of PGA and PGA-PN-PGA prepared at different feed ratios.

Table 3. Typical results of the block copolymerization[a] of glycolide and PN

Run No.	PPG (Mn)	Feed ratio		Polymeric products		
		Parts(wt%)	Unit ratio[b]	Yield(%)	PGA/PN[c]	Mw×10^{-4}[d]
1	11,500	100/0		96		
2		95/5	(98/2)	96	98/2	7.2
3		90/10	(90/10)	93	95/5	5.1
4		80/20	(89/11)	93	89/11	4.3
5		50/50	(58/42)	90	60/40	2.7

[a] At 160℃ with 0.045mol% of tin(II) octanoate relative to L-lactide.
[b] PLLA/PN which indicates the unit ratio of (L-lactide unit)/(PN unit) incorporated.
[c] By ^{1}H-NMR spectra. [d] Molecular weight by GPC.

L-lactide의 경우에는 첨가비를 50wt%까지 증가시켜 검토하였다. 그 결과 첨가비가 20wt%는 물론 50wt%까지도 대부분의 PN가 블럭공중합에 참여하여 A-B-A형의 공중합체를 형성하는 것을 알 수 있었으며 수율 또한 95%에 가까워 glycolide를 사용한 각종 세그멘트 도입효과와는 현저한 차이를 나타내었다. 이것은 앞에서도 언급한 바와 같이 L-lactide의 중합성이 glycolide보다 낮기 때문에 개시반응과 중합반응이 서로 우열이 없기 때문이라 생각된다. 이와 같이 고분자량을 요하는 블록공중합에서는 도입하고자 하는 세그멘트의 선택 및 주를 이루는 모노머의 반응성 및 반응속도가 세그멘트의 도입량에 크나큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.



Scheme 2. Copolymerization of PN and glycolide or L-lactide by Me_3Al-H_2O

4. 결 론

Scheme 2에 나타낸 것과 같이 glycolide를 사용한 공중합에 있어서는 glycolide의 빠른 반응성 및 높은 중합도의 영향에 의해 사용한 세그멘트의 구조 및 성질이 도입량에 크게 영향을 미친다. 즉, PPG와 같이 말단에 2급의 hydroxyl기를 가진 것은 도입되기전에 단독중합이 우선적으로 일어나는 경향이 크게 나타나고, PN와 같이 1급의 말단 hydroxyl기를 가진 것도 도입량의 어느정도까지는 증가하나 전부가 반응에 참여하지는 않는 것을 알 수 있다. 그러나 L-lactide를 사용한 공중합에 있어서는 glycolide보다 늦은 반응성으로 인하여 단독중합보다 chain transfer가 우선적으로 일어나 블록 공중합(block polymerization)체가 형성가능한 것을 확인하였고, 세그멘트 도입량을 증가시킴에 따라 그 공중합체의 분자량 및 역학적 성질(T_m, T_g 등)이 서로 달라지므로 그 물성에 적합한 여러 방면의 고분자 재료로써 사용이 가능할 것으로 크게 기대된다.

REFERENCES

1. E. J. Frazza and E. E. Schmitt, *J. Biomed. Mater. Res. Symposium,* **1,** 43 (1971).
2. 山下岩男："生分解性プテスチック" 加工技術研究會 (1990).
3. 新機能繊維活用ハンドブック, p217, 工業調査 (1988).
4. D. K. Gilding and A. M. Reed, *Polymer,* **20,** 1459 (1979).
5. S. Gogolewski and A. J. Pennings, *Makromol. Chem. Rapid. Commun,* **4,** 213 (1983).
6. R. J. Fredericks, A. J. Melveger and J. J. Dolegiewitz, *Polym. Sci, Polym. Phys. Edn.* **22,** 57 (1984).
7. 筏義人, *高分子加工,* **30,** 208, 255 (1981).
8. H. Sah, R. Toddywala and Y. W. Chiem, *J. Controlled Release,* **30,** 201 (1994).
9. J. M. Ruiz and J.P.Benoit, *J. Controlled Release,* **16,** 177 (1991).
10. T. G. Park, M. J. Alomos and R. Langer, *J. Applied Polym. Sci.,* **52,** 1797 (1994).
11. Y. Kimura, Y. Matsuzaki, H. Yamane and T. Kitao, *Polymer,* **30,** 1342 (1989).
12. D. J. Casey and K. R. Huffman(Am. Cyanamid Co.) US. 253, 4438 (1984).
13. E. A. Vitalis, *Chem. Abstr.* **54,** 7173d (1960).
14. T. Kitao, Y. Kimura, N. Otani, Y. Matsuzaki and K. Yabuuchi, *Jpn. Kokai Tokyo Koho, Applied* (1986).
15. W. H. Carothers, G. L. Dorough and F. J. V. Natta, *J. Am Chem Soc.,* **54,** 761 (1932).
16. D. A. Herold, G. T. Rodeheaver, W. T. Bellamy, L. A. Fitton, D. E. Bruns and R. F. Edlich, *Toxicol. Appl. Pharmacol,* **65,** 329 (1982).
17. I. Yamashita, *Hyomen,* **17,** 776 (1979).
18. D. Cohn and H. Younes, '*Transactions of the 3th World Biomaterials Congress*', Kyoto, Japan, 278 (1988).
19. E. Nyilas, *Blood Vessels,* 165 (1976).
20. H. R. Kricheldorf, T. M. Jonte and M. Berl, *Makromol. Chem. Suppl,* **12,** 25 (1985).
21. C. W. Lee and Y. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **69,** 1787 (1996).