アセチレンを主鎖に含む芳香族ポリエーテルの合成と性質

A. L. RUSANOV*¹・M. L. KESHTOV*¹・G. B. SARKISYAN*¹

左 敏*²・竹市 力*²

(受付 1999 年 1 月 18 日・審査終了 1999 年 3 月 19 日)

要 旨 アセチレンを含む新規なジフルオロ芳香族化合物を合成した。これらの求核置換反応性を半経験的分子軌道法の一つである PM3 法を用いて C-F 結合の炭素原子上の電荷を見積もることによって評価した。その結果、電荷と ¹⁹F NMR の化学シフト値との間に良い相関関係があることがわかった。これらのモノマーを種々のビスフェノール類と求核置換反応条件で反応させ、芳香族ポリエーテル類を得た。得られたポリマーは種々の溶媒に可溶であった。ポリマーのガラス転移温度は 145~280°C であり、10% 重量減少温度は空气中で 410~545°C であった。ポリマー中のアセチレン基は約 350°C で架橋反応することが DSC で示され、架橋反応後にポリマーは不溶となった。

1 緒 言

フッ素のパラ位に電子求引性基を有する活性化されたジフルオロ芳香族化合物は芳香族ポリエーテル類の合成に用いられる¹⁾²⁾。電子吸引性基としては、スルホン²⁾、カルボニル¹⁾³⁾⁴⁾などが代表的であるが、近年、エチニル⁵⁾あるいはキノキサリン^{6)~6)}その他のヘテロ環⁷⁾も利用されるようになった。

高分子量の芳香族ポリエーテルを合成するためには、モノマーの一成分であるジフルオロ化合物が高い反応性を有している必要がある。通常、ジフルオロ化合物の反応性は、量子化学的手法でフッ素と結合している炭素原子上の電荷 $q(\text{C}_\text{F})$ を計算するか^{3)8)~10)}、¹⁹F NMR の化学シフト値^{11)~14)}から推測されている。

主鎖にアセチレンを含むポリエーテル類⁵⁾は、他のアセチレン含有芳香族高分子^{15)~20)}と同様に、高温では架橋反応して耐熱性や耐溶媒性に優れた高分子材料を与えることから注目を浴びている。アセチレン含有ポリエーテルは、4,4'-ジフルオロジフェニルアセチレン (Table 1, B) と種々のビスフェノール類との芳香族求核置換反応によって得られている。この反応の問題は、カルボニル基、スルホン基、 α -ジケトン基などに比べてアセチレンがフッ素を活性化する効果がずっと小さいため、化

合物 B からのポリエーテルの合成が困難なことである。これは、フッ素に連結している炭素原子上の部分的な電荷を比較すれば明らかである。Table 1 は、半経験的分子軌道法の一つである PM3 法を用いて、¹⁹F NMR スペクトルのフッ素原子の化学シフトを基にして計算した結果である。C や D と比較して、B の炭素原子上の電荷が小さいことがわかる。B の合成が、他の多くの活性化ジフルオロ芳香族化合物と同様に簡単ではないことも問題である。

本報では、アセチレンを含み、B に比べて高い反応性を有する新規なジフルオロ芳香族化合物を容易に得る方法ならびにその重合反応について検討した。出発物質としては、安価で入手が容易なクロラルの誘導体である

Table 1. Chemical shifts of fluorine atoms in ¹⁹F NMR spectra and partially positive charges on carbon atoms linked to fluorine atoms

	Compound	δ_F (ppm)	δ^+ (arbitrary units)
A		-112.77	0.065
B		-110.13	0.070
C		-106.01	0.095
D		-101.443	0.103

*¹ A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (ul. Vavilov 28, Moscow, 117813 Russia)

*² 豊橋技術科学大学物質工学系 (☎441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

二臭素化芳香族化合物, 4,4'-ジブロモベンゾフェノンおよび 4,4'-ジブロモベンジルを用いた.

2 実験

2.1 試薬

出発物質と溶媒は試薬会社から購入し, 通常の方法で精製した.

2.2 ジフルオロ芳香族化合物の合成

ジフルオロ芳香族化合物の合成の代表例として, 4,4'-ビス(4-フルオロフェニルエチニル)ベンゾフェノン (**2a**) の例を示す.

臭素化合物 **1a** (3.68 g, 10 mmol) をジメチルアセトアミドとトリエチルアミン (1:1) 160 mL に溶かし, アルゴン気流中で *p*-フルオロフェニルアセチレン (2.4 g, 20 mmol), トリフェニルホスフィン (0.066 g, 0.25 mmol), CuI (0.067 g, 0.35 mmol) を加えて 15 分間かくはんした. ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド (0.07 g, 0.1 mmol) を加え, 80°C で 10 時間加熱した. その後, 約 20°C に冷却し, 生成した沈殿を濾別し, 10% 塩酸で洗い, ついで中性になるまで水洗し, 100°C で真空乾燥した. 化合物 **2a** が 3.89 g (収率 93%) 得られた. 融点は 267~269°C であった. 化合物 **2b~f** も同様にして得られた.

2.3 芳香族ポリエーテルの合成

芳香族ポリエーテルは以下のようにして合成した. **3Ib** の合成を例にして示す. スターラー, アルゴン注入口, Dean-Stark トラップを付けた三つ口フラスコに 0.8929 g (2 mmol) の 4,4'-ビス(4-フルオロフェニルエチニル)ベンジル (**2b**), 0.4566 g (2 mmol) のビスフェノール A (**I**), 0.29 g (2.6 mmol) の K₂CO₃, 5.6 mL のスルホラン, 4 mL のトルエンを入れた. 混合液を 130°C まで加熱し, 2 時間その温度でかくはんした. トルエンと水の共沸混合液を蒸留除去し, さらに 170°C まで加熱し, 10 時間保った. 反応液を冷却し, 10 倍量の 10% 塩酸を含むメタノールに注いだ. 沈殿したポリマーを濾過し, 水中で中性になるまで洗浄し, 乾燥した. ポリマーをクロロホルムに溶かし, メタノールに沈殿させて精製した. 他の芳香族ポリエーテルも同様にして合成した.

2.4 測定

Raman スペクトルは U-1000 スペクトロメーター (Perkin Elmer 社製) を用い, Ar レーザー ILA-2 (100 mW) の 5145 Å 線で励起させて得た. IR スペクトルは UR-20 (Perkin Elmer 社製) で測定した. IR および Raman スペクトルの試料は文献記載の方法に従い調整した²¹⁾. ¹⁹F NMR は DMSO-*d*₆ を溶媒に, CCl₃F (δ 0.0) を内部標準に用いて, Bruker AC-200 スペクトロメーター (188.3 MHz) で測定した. 得られた高分子の粘度はウペローデ型粘度計を用い, 25°C で *m*-クレゾールを

溶媒に用いて測定した. 熱重量減少温度および示差走査熱量計はそれぞれ TGA-7 および DSC-7 (Perkin Elmer 社製) を用いて毎分 20°C および毎分 10°C の昇温速度で測定した. PM3 の計算は, 計算プログラム GAMESS を使って行った.

3 結果と考察

3.1 モノマーの合成

新規なジフルオロ芳香族化合物 (**2**) を, Scheme 1 に示すように, クロラルの誘導体であるジブロモ芳香族化合物 (**1a, b**) と 2 倍モルの 4-フルオロフェニルアセチレンとから, Pd 錯体触媒存在下でのクロスカップリング反応で合成した.

ジブロモ芳香族化合物としては, C=O (**1a**) および α-ジケトン誘導体 (**1b**) だけでなく, α-ジケトン誘導体 (**1b**) をキノキサリン, 6-カルボキシキノキサリン, 2-フェニルイミダゾール, 2,3-ジシアノピラジン誘導体などの複素環に変換して, 同様のクロスカップリングでジフルオロ芳香族化合物 (**2c~f**) を得た. α-ジケトン誘導体 (**1b**) から複素環 (**1c~f**) への変換はほぼ定量的にかつ高純度で得られた²²⁾.

クロスカップリング反応は試薬のモル比, 触媒, 溶媒にかなり依存した. ジブロモ化合物, *p*-フルオロフェニルアセチレン, 触媒の最適モル比は 100:200:2.5 で, 溶媒と塩基との最適比は 1:1 (v/v) であった. しかし, ジブロモ芳香族化合物 (**1**) 中の官能基 X の種類がクロスカップリング反応の速度や収率に最も大きな影響を与えた. カルボニル基は有効な活性化グループであり, Table 2 に示すように高収率で生成物 (**2a, b**) が得られた. 複素環が臭素を活性化する効果はずっと小さく, 目標とするジフルオロ化合物 (**2c~f**) の収率はかなり低かった.

得られたジフルオロ化合物の構造は元素分析と IR お

Scheme 1. Preparation of dibromoaromatic compounds.

Table 2. Preparation and characteristics for a series of difluoroaromatic compounds

Compounds	Yield (%)	Melting points (°C)	Raman spectra	Raman spectra	Found Calcd. (%)				Molecular formula
			ν (C≡C) (cm ⁻¹)	ν (C=O) (cm ⁻¹)	C	H	N	F	
2a	93	275~277	2218	1645	82.94	3.68		8.98	C ₂₉ H ₁₆ F ₂ O
					83.24	3.82		9.08	
2b	83	227~229	2214	1680~1660	80.03	3.48		8.48	C ₃₀ H ₁₆ F ₂ O ₂
					80.70	3.61		8.51	
2c	42	215~216	2221	—	83.33	4.06	5.26	6.51	C ₃₆ H ₂₀ F ₂ N ₂
					83.38	3.88	5.40	6.64	
2d	39	305~306	2219	1688	79.17	3.48	4.84	6.84	C ₃₇ H ₂₁ F ₂ N ₂ O ₂
					78.99	3.58	4.98	6.75	
2e	32	237~239	2217	—	78.55	3.03	10.01	7.18	C ₃₄ H ₁₆ F ₂ N ₄
					78.75	3.11	10.80	7.32	
2f	31	295~296	2220	—	83.71	3.91	4.98	7.09	C ₃₇ H ₂₂ F ₂ N ₂
					83.43	4.16	5.26	7.13

Fig. 1. FT-IR (A) and FT-Raman (B) spectra of compound **2b**.

よび Raman スペクトルで確認した。Fig. 1 に化合物 **2b** の FT-IR (A) と FT-Raman (B) スペクトルを例として示す。FT-Raman については拡大したスペクトルも示した。すべてのジフルオロ化合物は、容易に同定可能な C-C 三重結合 (2214~2221 cm⁻¹) の伸縮振動と芳香環の伸縮振動 (1300~1610 cm⁻¹) を有している。カルボニル基を含むジフルオロ芳香族化合物はケトン (1645 cm⁻¹), α -ジケトン (1660~1680 cm⁻¹), そしてカルボキシル (1688 cm⁻¹) に典型的な強い吸収を示した。得られるジフルオロ化合物の融点や元素分析値も Table 2 に示した。

3.2 モノマーの反応性

モノマー (**2a**~**f**) の反応性、すなわちフッ素原子に結合している炭素原子上の部分的な電荷を PM3 法で計算した。計算結果と、¹⁹F NMR のフッ素の化学シフトの値を Table 3 にまとめた。Table 1 にまとめたフルオロベンゼン (**A**) および単純なジフルオロ化合物である

Table 3. Chemical shifts ($\delta(^{19}\text{F})$) and atomic charges ($q(\text{C}_\text{F})$) for a series of fluoroaromatic compounds

Compounds	$\delta(^{19}\text{F})$ (ppm)	δ^+ (Charge on atom C _F)
		Arbitrary units
2a	-109.722	0.071
2b	-109.691	0.072
2c	-109.640	0.069
2d	-109.828	0.069
2e	-109.677	0.074
2f	-109.745	0.070

4,4'-ジフルオロベンゾフェノン (**C**), 4,4'-ジフルオロトラン (**B**), 4,4'-ジフルオロベンジル (**D**) の値と合わせ、Table 3 の $q(\text{C}_\text{F})$ と $\delta(^{19}\text{F})$ 値を Fig. 2 にプロットした。 $q(\text{C}_\text{F})$ 値と $\delta(^{19}\text{F})$ 値の間に良い相関があることがわかる。すべてのジフルオロ化合物がフルオロベンゼン (**A**) より高い反応性を有していることがわかる。また、ジフルオロ化合物間での反応性の差は、F とパラ位にあるグループの性質にかなり依存することがわかる。すなわち、カルボニル基を含むモノマー (**C**, **D**) はアセチレン基を含むモノマー (**B**) よりもかなり反応性が高い。

アセチレン基を F のパラ位に含むモノマーの間では、電子求引性のグループを中心に導入した一連の新規なモノマーの反応性は、4,4'-ジフルオロトラン (**B**) に比べいくらか高くなっていることがわかる。特に、2,3-ジシアノピラジン-5,6-ジイル基が中心にある **2e** では最も高くなった。一般に、 $\delta(^{19}\text{F})$ が -107 より大きいモノマーは十分に活性化されているために高分子量ポリマー

Fig. 2. Correlation between charges $q(C_F)$ and chemical shifts $\delta(^{19}F)$ in ^{19}F NMR spectra of difluoroaromatic compounds.

Scheme 2. Preparation of aromatic polyethers.

テルが得られるが、逆に、 -109 より小さいと十分には活性化されていないので、長い反応時間と高い反応温度が必要である。

3.3 ポリエーテルの合成

ジフルオロ芳香族化合物と種々のビスフェノール類との反応から、芳香族ポリエーテル類を Scheme 2 に従って合成した。重縮合反応は均一系で進行した。得られた高分子の粘度は必ずしも高くはなかったが、比較的高い粘度を有するものもあった (Table 4)。ビスフェノール類の構造が分子量に及ぼす影響は小さかった。ジフルオロ芳香族化合物の構造の影響も大きくはないが、**2c**、**2d**、**2e** の中では Table 3 の反応性に対応し、**2c** および **2e** からの分子量が **2d** からのものより大きかった。また、目標とする芳香族ポリエーテルがアモルファス高分子として得られたことを X 線回折で確認したが、これはビスフェノール類の構造の影響と考えられる。

重縮合反応を粘度と IR で追跡した。すべての出発フッ素化合物の IR (Fig. 3B) は 1230 cm^{-1} 付近に吸収を示す。これは末端芳香環の C-F フラグメントの振動で

Fig. 3. FT-IR spectra of polymer **3Ia** (A) and corresponding starting difluoroaromatic monomer **2a** (B).

Fig. 4. FT-IR (A) and FT-Raman (B) spectra of polymer **3Ia**.

あるが、このバンドは生成ポリマーの IR (Fig. 3A) の Ar-O-Ar グループの振動に基づく 1240 cm^{-1} と重なってしまい、 1230 cm^{-1} のバンドの消失で重縮合反応を追跡することはできなかった。しかし、 1034 cm^{-1} 付近に新しいバンドが出現することで、ポリマーの生成は間違いなくわかる。Fig. 4 にはポリマーの IR (A) と Raman (B) スペクトルの代表例としてポリマー **3Ia** のスペクトルを示すが、アセチレン (2217 cm^{-1}) とエーテル (1033 cm^{-1}) に特徴的な吸収バンドが見られる。

3.4 生成ポリマーの性質、架橋反応性と耐熱性

すべての芳香族ポリエーテルはクロロホルムや非プロトン性溶媒に可溶であった。芳香族ポリエーテルのガラス転移温度 (T_g) はモノマーの構造に依存し、 $145 \sim 280^\circ\text{C}$ と幅広い値を示した。ビスフェノール類の中では **II** が最も高い T_g を与え、**III**、**IV**、**I** の順に低くなった。主鎖の硬さがおもに効いていると考えられる。一方、ジフルオロ芳香族化合物では **2d** が最も高い T_g を与え、**2e**、**2c**、**2b**、**2a** の順に低くなった。こちらでは、主鎖の硬さ以外に高分子の極性も効いている。

得られた芳香族ポリエーテルの 10% 重量減少温度はアルゴン中で $420 \sim 610^\circ\text{C}$ 、空気中で $410 \sim 545^\circ\text{C}$ であ

Table 4. Preparation and properties of aromatic polyethers containing acetylene groups in the backbone

Polymer	Ar	X	η_{red} (dL g ⁻¹)	T_g (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	T_{max}^a (°C)
			<i>m</i> -Cresol, 25°C		Air/Argon	
3Ia	I	a	0.35	190	490/535	409
3Ib	I	b	0.28	185	420/455	373
3Ic	I	c	0.21	160	530/596	390
3Id	I	d	0.18	190	525/540	387
3Ie	I	e	0.27	200	480/510	381
3IIa	II	a	0.30	150	435/455	380
3IIb	II	b	0.31	220	410/475	340
3IIc	II	c	0.21	240	520/610	380
3IId	II	d	0.17	280	545/560	390
3IIe	II	e	0.32	270	490/515	378
3IIIa	III	a	0.31	160	425/510	391
3IIIb	III	b	0.27	185	410/420	323
3IIIc	III	c	0.61	205	450/550	390
3IIId	III	d	0.20	260	525/540	385
3IIIe	III	e	0.30	251	490/505	380
3IVa	IV	a	0.18	215	525/530	392
3IVb	IV	b	0.18	145	410/440	378
3IVc	IV	c	0.30	235	520/575	401
3IVd	IV	d	0.22	230	475/515	388
3IVe	IV	e	0.25	218	485/530	385

^{a)} Temperature of the exotherm maximum on DSC. Heating rate, 20°C min⁻¹.

Fig. 5. DSC curves of polymer 3Ia upon first (A) and second (B) heating of the sample. DSC was measured at a heating rate of 10°C min⁻¹.

り、熱安定性が高いことがわかる。ビスフェノール類の間には熱安定性に有意の差は認められない。しかし、ジフルオロ芳香族化合物では **2c** が最も高い熱安定性高分子を与え、ついで **2d**、さらに **2a** と **2e** で、**2b** からの高分子が最も熱安定性に劣っていた。

芳香族ポリエーテルの DSC を 25°C から 500°C の温度範囲で測定した。すべてのポリマーがアセチレンの架橋反応に基づく強い発熱ピークを示した。代表的な DSC をポリマー **3Ia** を例にして Fig. 5A に示す。アセチレンの架橋反応に基づく発熱ピークが 350°C 付近から現れ、発熱最大は約 400°C に見られた。500°C までの熱処理をしたサンプルを 2 回目に測定すると、Fig. 5B に示すように発熱は見られなくなった。また、この熱処

Fig. 6. FT-Raman spectra of polymer 3IVa before (A) and after (B) heating. Heating of the polymer was conducted at a heating rate of 10°C min⁻¹ up to 500°C.

理でポリマーは *N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、クロロホルムなどの有機溶媒に不溶になった。これらの事実から、架橋が進行したことがわかる。発熱最大温度 T_{max} はビスフェノールの種類にはほとんど影響を受けない。しかし、ジフルオロ芳香族化合物の種類の影響を受けた。**2b** のときに最も低くなり、 α -ジケトンを含むフラグメントが芳香族ポリエーテルの三重結合の架橋反応を最も活性化していることを示唆している。**2e** でも架

橋反応が少し低い温度で起こった。

30～500℃の熱処理前と熱処理後で得られるポリマー3IVaのFT-RamanスペクトルをFig. 6に示す。熱処理は、毎分10℃の昇温速度で500℃まで加熱し、すぐに冷却する方法をとった。加熱前のスペクトル(Fig. 6A)には三重結合の振動に基づく2220 cm⁻¹の非常に強い吸収が見られるのに対し、加熱後(Fig. 6B)には2220 cm⁻¹付近に吸収がなくなったことから、熱処理で三重結合がほとんどなくなったことが示される。

4 結 論

アセチレン基を含む新規なジフルオロ芳香族化合物を合成し、ビスフェノール類と反応させることにより、アセチレン基を主鎖に有する新規な芳香族ポリエーテル類を合成した。芳香族ポリエーテルの耐熱性は高分子の構造でかなりの範囲で制御でき、ガラス転移温度は145～280℃、空気中での10%重量減少温度は410～545℃であった。アセチレン基は約350℃以上の熱処理で架橋反応することがDSCで明らかになった。架橋前の芳香族ポリエーテルは種々の溶媒に可溶であったが、架橋熱処理後には不溶となった。

文 献

- 1) J. B. Rose, *Polymer*, **15**, 456 (1974).
- 2) S. Maiti and B. K. Mandal, *Prog. Polym. Sci.*, **12**, 111 (1986).
- 3) M. Strukeij, J. Hamier, E. Elce, and A. S. Hay, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 193 (1994).
- 4) N. E. Brandukova and Y. S. Vygodskii, *Macromol. Rep., A*, **32**, 941 (1995).

- 5) M. Strukelj, M. Paventi, and A. S. Hay, *Macromolecules*, **26**, 1777 (1993).
- 6) J. L. Hedrick, R. J. Twieg, T. Matray, and K. R. Carter, *Macromolecules*, **26**, 4833 (1993).
- 7) J. W. Labadie and J. L. Hedrick, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **54/55**, 313 (1992).
- 8) R. Singh and A. S. Hay, *Macromolecules*, **25**, 1033 (1992).
- 9) K. A. Yeomans and A. S. Hay, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **69**, 241 (1993).
- 10) M. Strukeli, J. F. Hedrick, J. L. Hedrick, and R. J. Twieg, *Macromolecules*, **27**, 6277 (1994).
- 11) R. Singh and A. S. Hay, *Macromolecules*, **25**, 1025 (1992).
- 12) K. R. Carter, R. D. Miller, and J. L. Hedrick, *Macromolecules*, **26**, 2209 (1993).
- 13) K. R. Carter, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **69**, 432 (1993).
- 14) K. R. Carter, *Macromolecules*, **28**, 6462 (1995).
- 15) T. Takeichi, H. Date, and Y. Takayama, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 1989 (1990).
- 16) T. Takeichi, A. Kobayashi, and Y. Takayama, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **30**, 2645 (1992).
- 17) T. Takeichi, S. Ogura, and Y. Takayama, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 579 (1994).
- 18) T. Takeichi and K. Nakajima, *Reactive and Functional Polymers*, **30**, 75 (1996).
- 19) T. Takeichi and M. Tanikawa, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 2205 (1996).
- 20) T. Takeichi, M. Tanikawa, and M. Zuo, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **35**, 2395 (1997).
- 21) A. N. Schchegolikhin, *Internet Journal of Vibration Spectroscopy*, Vol. 2, 4th ed.
- 22) A. L. Rusanov, M. L. Keshtov, N. M. Belomonina, A. K. Mikitaev, G. B. Sarkisyan, and S. V. Keshtova, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, 810 (1997).

Preparation and Properties of Aromatic Polyethers Containing Acetylene Groups in the Backbone

A. L. RUSANOV^{*1}, M. L. KESHTOV^{*1}, G. B. SARKISYAN^{*1}, M. ZUO^{*2}, and T. TAKEICHI^{*2}

^{*1}A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (ul. Vavilov 28, Moscow, 117813 Russia)

^{*2}School of Materials Science, Toyohashi University of Technology (Tempaku-cho, Toyohashi, 441-8580 Japan)

Novel difluoroaromatic compounds containing acetylene groups were prepared. The reactivity of the monomers in nucleophilic substitution was evaluated from the positive charges on the carbon of C-F bonds calculated using the semiempirical PM3 method. It was found that there is a good correlation between the charge calculated and the chemical shifts in the ¹⁹F NMR spectra. Reactions of the monomers with various bisphenols under the nucleophilic substitution reaction conditions gave aromatic polyethers. The glass transition temperatures of the polyethers were in the range of 145～280℃, and the temperature at 10% weight loss were in the range of 410～545℃ in the air. DSC revealed that acetylene groups in the polyether backbone reacted to crosslink at ca. 350℃ to give solvent resistant polymers.

KEY WORDS Polyether / Acetylene / Cross-Linking / Monomer / Reactivity /

(Received January 18, 1999; Accepted March 19, 1999)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **56**(7), 434—439 (1999)]