

金屬킬레이트 化合物의 觸媒作用에 依한
Aminophenol 類의 酸化的 重縮合反應(II)*

Ligands 種의 效果, 混合錯物의 構造 및 副反應

漢陽大學校 工科大學

崔 奎 碩

(1968. 7. 25. 受理)

**Dehydropolycondensation of Aminophenols under the
Catalytic Action of Metallic Chelate Compounds (II)***

Effects of the Ligands, Structures of the Mixed
Complexes, and Side Reactions

by

KYU SUCK CHOI

College of Engineering, Hanyang University, Seoul

(Received July 25, 1968)

ABSTRACT

In the oligomerization of *p*-aminophenol under the catalytic action of the metallic complexes, the effects of the ligands are studied. When the initial velocity of O₂ uptake at pH 8 using Fe (III) as the central metal and N-hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CyDTA) as the ligands respectively are compared, the velocities are as the following order: HEDTA > EDTA > DTPA > CyDTA.

Further when the effect of the ligands, nitrilotriacetic acid (NTA), HEDTA, EDTA, and DTPA, on the yields of oligomers are compared, the result shows as the following order: NTA > HEDTA > EDTA > DTPA. These are nearly reverse order of the stability constants of the complexes.

In order to determine the composition of the mixed complexes at the initial step, the method of continuous variation is used, and it is found that the composition ratio of Fe-EDTA complex to monomer in the mixed complexes is one at pH 5-8 range.

It is also found that at pH 9 or in the more alkaline range, side reactions occur to form water soluble dimer of quinone type and the catalytic action of the metallic complex markedly decreases on account of the hydrolysis of the central metal by the OH⁻ ion.

* 日本化學會 第21回年會(1968. 4), 日本高分子化學會 第17回年會(1968. 5)에서 發表

序 論

Aromatic amines 이나 phenols 은 比較的 容易하게 酸化되어 free radical 을 生成하고, 이로부터 複雜한 中間體를 거쳐 酸化反應이 進行되나⁽¹⁻³⁾, 이 酸化中間體들의 大部分은 構造가 아직도 不明確하다⁽⁴⁻⁹⁾. Amino group 과 hydroxyl group 을 含有하는 aminophenol 은 이와같은 酸化過程에 있어, 먼저 脫水素로 free radical (semiquinone)이 生成되고, 다시 脫水素되어 quinonimine 이 生成, 加水分解되면 最終的으로 quinone 이 生成된다^(3,10).

그러나, 中心金屬을 Fe 로하고, 킬레이트劑로서 EDTA 를 使用하여 形成되는 Fe-EDTA 錯物과 같은 觸媒를 利用하면, 例로서 *p*-aminophenol 은 重合하여 *p*-aminophenol 의 oligomer 가 能率的으로 生成되며, 또 生成重合體는 quinone ring 과 amino 및 hydroxyl groups 을 含有하는 構造임을 前報⁽¹¹⁾에서 報告한바 있고, 아울러 이 重合反應은 有機溶媒보다는 오히려 水溶液中에서 더 有效하게 進行됨을 報告하였다. 그러나 本重合系에서 pH 8 인 弱알칼리 側에서 最高收率을 나타내고, pH 9 以上에서 酸素吸收가 相當히 있음에도 불구하고 收率이 減少되는 것은 副反應이 同伴됨이 豫測된다.

單量體가 갖는 두 基 즉 NH₂ 및 OH 基가 모두 配位 가능한 事實로부터, Fe-EDTA 型 錯物の 觸媒作用에서 먼저 單量體가 錯物에 接近하여 一種의 活性中間體를 形成하고, 이 中間體로부터 單量體가 活性化되는 것으로 推定되며 이 中間體는 錯物과 單量體로 이루어지는 中心金屬-ligand-單量體型的 混合錯物로 推定된다. 이와같은 混合錯物에 關하여는 中心金屬을 Fe 로 固定하고 ligand 를 變化시킴으로써 이루어지는 몇가지 相異한 錯物種의 觸媒作用으로 因한 重合反應系의 檢討 및 Warburg 檢壓計를 使用하여 錯物과 單量體의 全濃度를 一定히 하고 單量體對 錯物の 濃도를 變化시키는 連續變化法에 의한 檢討에서 解明될 수 있다.

本報에서는 副反應에서 生成되는 副生物의 構造推定 및 ligand 種 變化에 따른 影響, 連續變化法에 의한 混合錯物の 構造確認으로부터 錯物の 觸媒作用에 대한 反應機構를 論議하였다.

實驗方法

1. 原料

第 2 鐵鹽인 鐵암모늄白礬, EDTA, *p*-aminophenol (單量體) 및 純水는 前報의 方法에 準하여 精製한 것들 使用하였다.

Nitrilotriacetic acid (NTA), N-hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid (HEDTA), 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CyDTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA)는 Dotite chelate 滴定用 試藥을 使用 하였다.

2. 副生物의 分離 및 精製

反應完了後, 遠心分離器에서 傾斜法으로 生成重合體와 溶液을 分離한 후, 溶液을 濾過紙로서 일단 濾過하여, 微量의 浮遊物을 除去한 후, 鹽化나트륨으로 飽和시키고 methylethylketone (MEK)으로서 抽出한 후, MEK 를 減壓溜去시키고, 乾燥시켰다.

3. Ligand 種의 影響檢討

單量體(*p*-aminophenol)의 濃도가 0.0133 mole/l 가 되는 溶液을 調製하고, 錯物들은 鐵암모늄白礬과 各 ligand 를 使用하여 Fe(III)-HEDTA, Fe(III)-CyDTA, Fe(III)-EDTA, Fe(III)-DTPA 의 濃도가 各各 0.00133 mole/l 이 되도록 調製한 후, Warburg 檢壓計를 使用하여, 主室에는 單量體溶液을, 側室에는 錯物溶液을 注加하여 測定하되, 錯物/單量體의 濃도比는 0.1 이 되도록 一定히 하였으며, 이때 pH 는 測定하고자 하는 그 pH 가 되도록 錯物溶液과 單量體溶液을 各各 調製 (dil. HCl and dil. NaOH 溶液으로)하여 使用함으로써 調整하였다.

4. 混合錯物의 組成決定

混合錯物의 組成決定을 위해서는 前報에서 說明한바와 같은 Warburg 檢壓計를 使用하였고, 全濃度 즉 $[Fe-EDTA] + [M]$ 를 一定히 하고 (여기서 M는 單量體), $[M]/[Fe-EDTA] + [M] = R_c$ 에서, 이 組成比 R_c 를 0.85, 0.70, 0.60, 0.50, 0.40, 0.30, 0.20, 1.0 으로 變化시켜 이들 各各의 組成에 대한 酸素吸收速度로부터 求한다. 卽, 混合錯物形成이 重合反應의 初期段階일 것 같은 混合錯物組成과 같은 條件下에서 最大重合速度를 나타내게 된다. 따라서 各 R_c 에 대하여 酸素吸收速度를 plot 하여 速度가 最大值를 나타내는 R_c 를 求하면, 이 R_c 로부터 混合錯物의 組成이 決定된다.

5. 測定

赤外線스펙트럼, 元素分析 및 融點測定은 前報의 경우와 같은 裝置 및 方法으로 行했다.

結果 및 考察

1. Ligand 種의 効果

Fe-EDTA 錯物을 使用한 경우 *p*-aminophenol 은 pH 8 程度에서 最大收率을 나타내는 것은 弱 알칼리 側에 있어서 OH⁻ 이온에 의해서 重合反應이 促進됨을 뜻하며, 이는 前報에서 報告한바이나, EDTA 이외의 ligands

Table 1. Oxygen uptake in the Fe-EDTA system
in Warburg apparatus $[M]=0.0133$ mole/l, $[\text{Fe(II)-EDTA}]/[M]=0.1$ (mole) at 25°C
M=monomer, *p*-aminophenol

Time(min.)	pH										
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	11.5	
5	0.65	0.25	-0.17	0.37	1.11	1.86	2.95	3.70	5.00	4.50	
10	0.97	0.60	-0.05	0.60	1.37	2.85	4.70	5.80	9.95	8.70	
20	0.95	0.45	0.00	0.75	1.65	4.27	8.75	10.90	15.15	12.70	
30	0.88	0.48	0.08	1.08	2.08	5.20	12.58	17.40	27.60	25.80	
40	0.85	0.45	0.20	1.45	2.55	6.40	15.65	25.40	—	—	
60	0.80	0.30	-0.10	1.90	3.50	7.32	21.30	23.20	—	—	
90	1.60	0.30	-0.25	2.95	5.30	8.40	26.00	16.30	—	—	
120	1.20	0.10	-0.20	3.70	6.10	9.60	—	11.80	—	—	

N.B. Data in the table refer to the readings of the manometer in Warburg apparatus at the corresponding time.

Table 2. Oxygen uptake in the Fe(II)-HEDTA system

in Warburg apparatus, $[M]=0.0133$ mole/l,
 $[\text{Fe(II)-HEDTA}]/[M]=0.1$ (mole) at 25°C
M=monomer, *p*-aminophenol

Time (min.)	pH							
	3	5	7	8	9	10	11	
5	0.30	0.50	1.00	2.28	3.85	6.09	4.05	
10	0.10	0.65	1.60	3.70	7.20	11.80	7.20	
20	0.10	0.85	2.85	5.70	13.70	22.60	13.85	
30	0.15	1.20	4.25	7.75	18.30	28.25	19.80	
40	0.30	1.65	6.10	9.80	21.25	—	24.10	
60	0.20	2.02	7.70	13.50	26.60	—	32.00	
90	0.15	2.62	10.82	18.00	31.50	—	—	
120	0.20	3.40	3.30	22.00	—	—	—	

N.B. Data in the table refer to the readings of the manometer in Warburg apparatus at the corresponding time.

Table 3. Oxygen uptake in the Fe(II)-CyDTA system
in Warburg apparatus, $[M]=0.0133$ mole/l,
 $[\text{Fe(II)-CyDTA}]/[M]=0.1$ (mole) at 25°C ,
M=monomer, *p*-aminophenol

Time (min)	pH					
	5	7	8	9	10	11
5	0.50	0.36	0.75	3.15	4.10	3.65
10	0.60	0.40	1.22	6.20	8.40	7.10
20	1.00	1.20	1.50	14.25	22.15	14.35
30	1.10	1.60	2.10	20.70	24.03	20.70
40	1.00	1.70	2.55	25.45	28.60	26.10
60	1.00	2.55	3.60	29.10	32.20	31.50
90	0.85	3.85	4.95	—	—	—
120	2.35	5.05	6.35	—	—	—

N.B. Data in the table refer to the readings of the manometer in Warburg apparatus at the corresponding time.

Table 4. Oxygen uptake in the Fe(II)-DTPA system
in Warburg apparatus, $[M]=0.0133$ mole/l,
 $[\text{Fe(II)-DTPA}]/[M]=0.1$ (mole) at 25°C ,
M=monomer, *p*-aminophenol

Time (min)	pH					
	5	6	8	9	10	11
5	0.45	0.40	0.70	4.45	3.55	4.05
10	0.40	0.50	1.20	8.60	7.10	7.55
20	0.45	0.80	1.62	16.40	16.20	15.00
30	0.85	1.25	2.10	21.55	23.15	22.35
40	0.95	1.65	2.70	26.35	28.95	28.55
60	1.70	2.20	3.75	31.40	—	—
90	2.55	2.95	5.40	34.40	—	—
120	3.35	3.75	7.15	—	—	—

N.B. Data in the table refer to the readings of the manometer in Warburg apparatus at the corresponding time.

로서 HEDTA, CyDTA, DTPA 등에 대하여 Warburg 檢壓計에서 測定한 初期段階에서의 酸素吸收量은 Table 1~4 에 나타내었다. 이들 Table 에서 알수 있는 바와같이 pH 5 以下에서는 거의 酸素吸收가 없으며, pH 9~10 領域에서 吸收량이 많고, 그 이상의 pH에서는 pH 9~10 보다 吸收량이 多少 減少하는 傾向을 나타내고 있다.

Fe-EDTA 系에서 pH 10 의 경우 反應時間 40 分에서 Warburg 檢壓計의 눈금이 最高值 (25.4)를 나타내고 시간이 經過함에 따라 눈금이 줄어드는 傾向이 觀測되는데, 이것은 部分的인 反應物의 分解現象으로 因한 結果라 생각된다.

이 ligand 種變化에 따른 酸素吸收速度를 最初期反應段階 (20 分 以內)에서 pH 에 대하여 plot 해보면 Fig. 1 과 같다. Fig. 1에서 點線으로 表示한, 觸媒없이 알칼리만을 添加한 경우와 比較하여 보면 弱알칼리側에서의 重縮合反應은 이들 錯物의 作用에 의해서 크게 促進되다

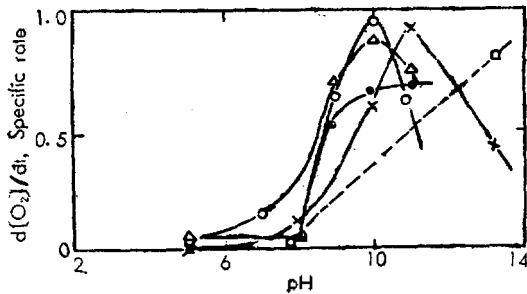


Figure 1. Comparison of reaction rates of several ligands to the pH change

○: HEDTA, ×: EDTA, △: CyDTA
●: DTPA, □: alkali only

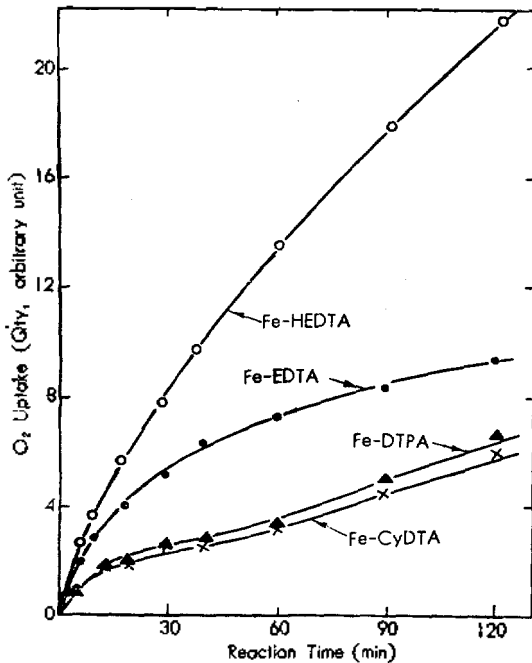
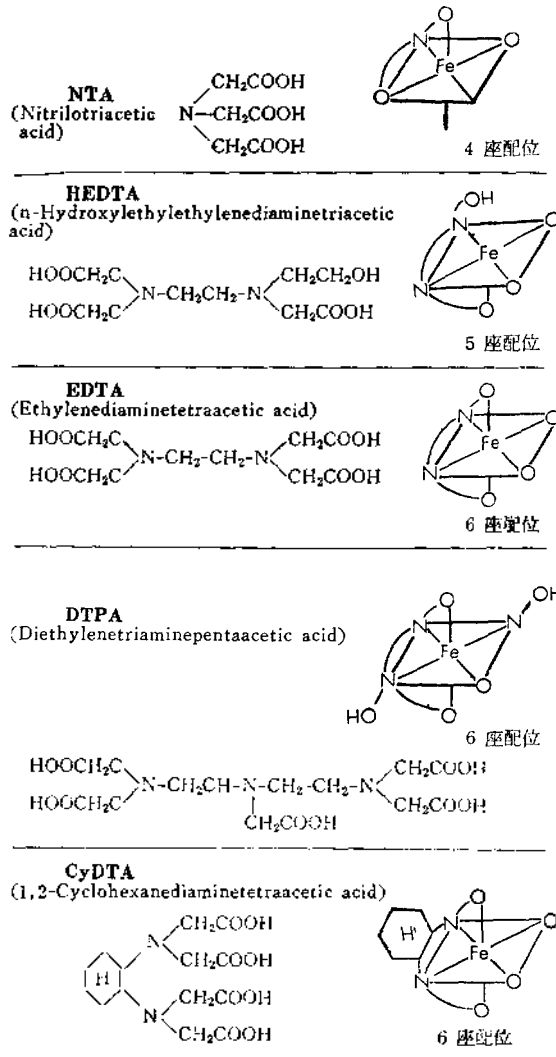


Figure 2. Comparison of the catalytic action of the several complexes at pH 8.

pH 10 程度에서 最大値를 나타내지만, 反應時間經過와 더불어 速度는 降下한다(Table 1). 이는 pH 10 以上에서는 中心金屬이 점차로 加水分解되어 活性이 減少되는 때문이라 推測된다. 더욱이 이 重合系에서는 pH 가 9 또는 그 以上이 될수록 副反應이 優勢하게 된다.

酸素氣流下, Fe-EDTA 錯物系에서 最高收率을 나타낸(前報) pH 8에 있어서 ligand 種에 따른 影響을 酸素吸收量으로부터 比較해 보면 Fig. 2와 같다. Ligand의 配位座數와 形成된 錯物의 安定度定數는 混合錯物形成과 關連된다. 本實驗에서 使用한 ligands의 構造, Fe (■)와 形成된 錯物의 構造 및 配位座數는 다음과 같다.



金屬과 N와의 配位는 比較的 強하나, O와의 配位는 弱하기 때문에, 結合이 形成되었다가 떨어져나가 하는 事實은 一般的으로 認定되어 있다. 따라서 溶存狀態에서는 pH에 의해서 形態가 變化하고 carboxyl group의 電子狀態가 變化하기 때문에 酸性錯物이나 鹽基性錯物의 形成이 可能함도 잘 알려져 있는 事實이나, pH 7附近에서는 이들 ligands는 上記型과 같은 錯物을 각각 形成한다. 本重合系에 있어서 初期段階에 이들 錯物과 單量體가 混合錯物을 形成한다는 豫測은 實驗結果와 一致하고 있다. 卽 混合錯物形成의 경우 킬레이트劑의 配位座數와 關聯되며, 빈(空)座의 存在는 混合錯物形成을 容易하게 할것이다. EDTA, DTPA, CyDTA 등은 Fe와 6座配位를 하고 있기 때문에 單量體와 混合錯物을 形成할때는 O(酸素)가 Fe로 부터 脫離되고, 그자리에 單量體가 配位하게 될 것이나, 빈座가 있는 HEDTA에서는 Fe와 5座配位를 하고 있기

Table 5. Effect of chelates on yield

p-aminophenol: 200mg
 [Fe(III)-Chelate]/[*p*-Aminophenol]=0.1
 H₂O: 40ml, at pH 8.0, 21°C.
 Reaction time: 22hrs.

Chelates	Yield (%)			log K _{MA} *
	Acetone sol. fraction	Acetone insol. fraction	Total	
NTA	75.7	24.3	100.0	15.9
HEDTA	45.0	48.6	93.6	19.8
EDTA	36.2	50.6	86.8	25.1
DTPA	30.0	53.5	83.5	27.5
CyDTA	39.2	50.5	89.7	29.3

*K_{MA} refers to the stability constants of the complexes.

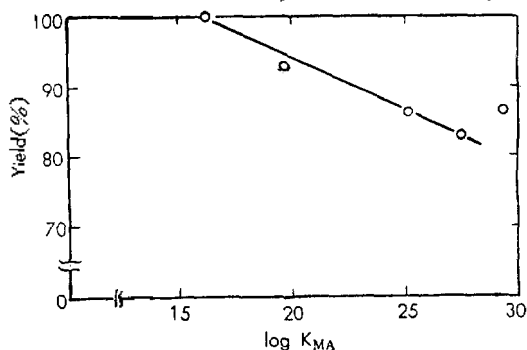


Figure 3. Relation between stability constant and yields

때문에 1개의 空座에 限量體가 容易하게 配位하게 될 것인므로 混合錯物의 形成이 容易할 것이 豫測되는데, 이것은 Fig. 2에서의 結果와 잘 一致하고 있다.

또한 pH 8, 21°C에서 22時期間동안 空氣를 送入시켜 反應시켰을 때의 收率을 그 觸媒錯物의 安定度定數와 比較한 結果는 Table 5에 나타낸다. 安定度定數가 類似한 EDTA, DTPA, CyDTA 등에서는 收率 역시

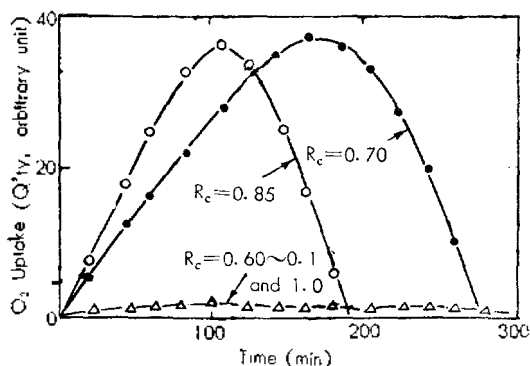


Figure 4. Oxygen uptake with time for various monomer concentration, [Monomer]/[Fe-EDTA]+[Monomer], (Rc) at pH 3 in Fe-EDTA system (Continuous variation method)

近似한 값을 나타내고 있으나, 이들보다 安定度定數가 極저히 작은 HEDTA에서 거의 95% 程度의 收率을, 또한 더 작은 NTA에서는 100%의 收率을 나타내고 있다(Fig. 3). 이 結果는 錯物의 安定度定數가 커질수록 混合錯物의 形成이 困難해질것이므로 收率이 低下하는 結果가 되며, 上述한 配位座數와 함께 混合錯物形成의 妥當性을 提示하고 있다.

2. 混合錯物의 組成決定

나아가서 이와같이 重縮合反應初期에 있어서 形成되는

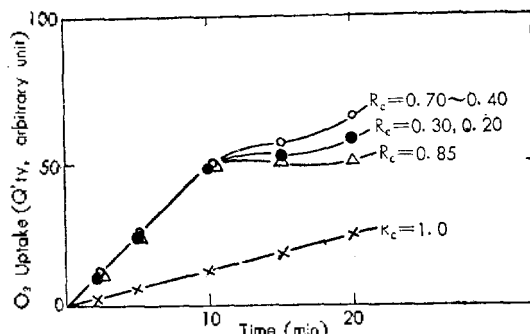


Figure 5. O₂ uptake with time for various Rc values at pH 9 in *p*-aminophenol-Fe-EDTA system (Continuous variation method)

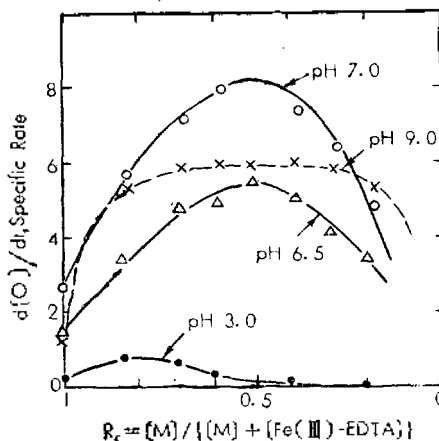


Figure 6. Relationship between the rate and Rc at constant pH in *p*-aminophenol(M)-Fe-EDTA system

混合錯物의 組成을 決定하기 위해서, Warburg 檢壓計를 使用하여 全濃度 즉 [Fe-EDTA]+[M]를 一定히 하고 $[M]/\{[Fe-EDTA]+[M]\}$ (Rc)의 比를 變化시키면서 (여기서 M=*p*-aminophenol), 連續變化法의 原理에 의거하여, 各 pH에 대하여 檢討한 結果는, ① pH 5~8의 領域에서는 Rc의 各 값들에 있어서 時間과 酸素吸收量과는 完全히 直線關係가 成立되며, ② pH 4以下에서나, pH 9以上에서는 不規則的인 副反應이 일어난다. 後者의 경우 pH 3 및 pH 9에서의 時間에 따

본 酸素吸收量關係를 Fig. 4 및 Fig. 5에 各各 나타낸다. Fig. 4에서 알수 있는 바와같이 $R_c=0.85, 0.70$, 의 경우에 있어서 pH 3에서는 酸素吸收량이 一定時間後 減小하는 傾向을 나타내며, 이는 가스의 發生을 뜻하고 따라서 反應物의 分解로 推定된다. pH 9에 있어서는 (Fig. 5) 多少 不規則의 副反應이 일어남을 提示하고 있다. 以上을 綜合하여 R_c 와 酸素吸收速度와 의 關係를 보면, Fig. 6에서 알수 있는바와 같이, $R_c=0.5$ 에서 最大値를 나타내며, pH 6.5나 7의 경우 明白하다. 이 事實은 連續變化法에서 時間과 酸素吸收量間에 直線關係가 成立되는 pH 5~8 領域에서는 Fe, EDTA 및 單量體인 *p*-aminophenol은, Fe-EDTA-monomer型 錯物을 形成함을 提示하고 있다.

이로부터 pH 3程度 및 pH 9 또는 그 以上에서는 反應物의 部分的인 分解가 일어나는 것으로 推定되고, 不規則의 副反應이 일어나지만, pH 5~8 領域에서는 副反應이 없는 重合反應이 일어나며, 混合錯物은 Fe-EDTA-M 型의 構造임이 明白하다. 따라서 本 重合反應은 다음과 같은 式으로 要約할 수 있다.

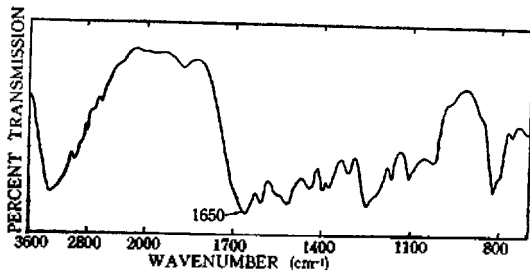
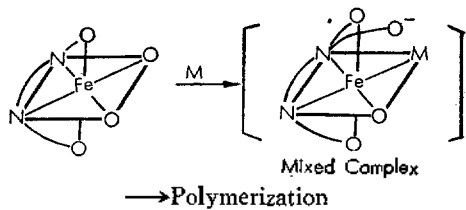
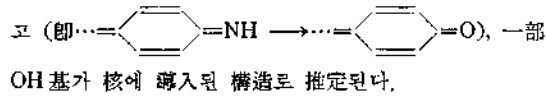


Figure 7. IR spectrum of the water soluble by-product

3. 副反應生成物의 特性

알칼리側에서 일어나는 副反應生成物은 水溶性이며 赤褐色을 띤 固體로서 融點이 94°C, 270m μ 에서 λ_{max} 가 觀測되며 元素分析結果는 C 63.25%, H 4.05%, N 5.98%이다. 赤外線스펙트럼(Fig. 7)에서 1650cm⁻¹에 quinone의 $\nu_{C=O}$ 에 歸屬되는 強한 吸收^(12,13)가 觀測(重合體에 比하여 더 強함) 되는것 등으로 부터 quinone核을 가진 2量體程度의 것으로 推定되나, 元素分析結果(實驗式 C₁₂H₉NO₄) 및 酸素吸收量으로부터 생각하면 quinoxaline核이 水分加 解로 quinone核으로 變하



總 括

水溶液中에서 Fe-EDTA 錯物의 觸媒作用에 의한 *p*-aminophenol의 重合反應系에 대한 反應機構解明을 위해서, EDTA를 使用하여 酸素存在下 6時間 反應시킨 最高收率을 나타내는 pH 8에서 킬레이트劑로서 EDTA 以外の HEDTA, DTPA, CyDTA 등을 使用했을 때 Warburg 檢壓計에 의한 酸素吸收量 및 吸收速度로부터 檢討한 結果, ligand種의 變化에 따른 影響이 顯著하다. 觸媒錯物이 6座配位를 한 EDTA, DTPA, CyDTA의 경우보다 5座配位를 한 HEDTA 錯物의 경우가 酸素吸收速度가 더 빠르다. 한편 같은 條件下에서 一定時間 反應시킨 結果의 收率에 있어서도 6座配位를 한 EDTA, DTPA, CyDTA의 경우보다 5座配位를 한 HEDTA의 경우가, 또 HEDTA의 경우보다 NTA의 경우가 각각 收率이 더 높아지는 結果를 招來하고 있으며, 이 結果는 安定度定數가 높을수록 收率이 낮아지는 傾向을 나타낸다. 이 事實은 重合反應 初期에 있어서 觸媒錯物과 單量體가 混合錯物을 形成하고 이로부터 單量體가 活性化되어 감을 提示한다고 하였다.

混合錯物의 組成은, 連續變化法으로 檢討한 結果, 規則的인 重合反應이 일어나는 pH 5~8 領域에서는 單量體와 錯物이 1:1의 比率로 即 Fe-EDTA-monomer型으로 形成되어 있다.

pH 9 또는 그 以上에서는 OH⁻ 이온의 影響으로 觸媒錯物이 不安定하게 되어 活性이 低下하고, 同時에 副反應이 優秀하게 되며, 副反應에서는 水溶性인 quinone核을 含有하는 2量體로 推定되는 物質이 生成된다.

끝으로 本研究를 遂行함에 있어서 實驗의 便宜를 提供하여 주신 日本 早稻田大學 當局, 많은 指導와 實驗에 대한 便宜提供 및 後援을 하여 주신 同大學 高分子化學研究室 主任教授 篠原 功博士 및 助教授 土田 英俊博士와 Warburg 檢壓計에 대한 便宜提供 및 錯物에 관한 論議를 하여 주신 日本 茨城大學 教養學部 栗村 芳實博士께, 또한 結果檢討에 대하여 많은 論議를 하여 주신 漢陽大學校 教授 安東赫博士 및 原子力廳長 成佐慶博士들께 深深한 謝意를 表하는 바입니다.

引用 文 獻

- 1) J. E. LuValle, D. B. Glass and A. Weissberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2224-5 (1948)
- 2) J. E. LuValle, A. Weissberger, *ibid*, **69**, 1576 (1947)

- 3) J. B. Conant, M. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 3182-85(1926)
- 4) L. Horner, J. Dehnert, *Chem. Ber.*, **96**, 786 (1963)
- 5) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2652 (1962)
- 6) A. P. Terentjew, *J. Allg. Chem. (USSR)*, **28**, 1959 (1958)
- 7) V. A. Simanov. et al, *Zh. Obsh. Khim.*, **32**, 9, 2914 (1962)
- 8) A. S. Hay, H. S. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959)
- 9) G. F. Endres, A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **28**, 1300 (1963)
- 10) L. F. Fieser, M. Fieser, *Advanced Organic Chemistry* (Reinhold Pub. Co. 1961), p. 852
- 11) 崔奎碩, 本誌, **12**, No. 3, (1968)
- 12) Y. V. Kissin, G. M. Pshenitsyna, *Vysokomolckul. Soedin.*, **5**, 1069 (1963)
- 13) B. I. Liogonkii, A. V. Ragimov, Y. G. Ascev and A. A. Berlin, *Vysokomolekul. Soedin.*, **7**, 663-8 (1965)