

N, N'-Adipyl-bis- ϵ -caprolactam 과 KOH 에 의한 ϵ -Caprolactam 의 음이온 중합

徐 煥 奎 · 崔 三 權

한국과학원 화학 및 화학공학과
(1976. 1. 26 접수)

The Anionic Polymerization of ϵ -Caprolactam using Potassium-hydroxide as a Catalyst and *N, N'*-Adipyl-bis- ϵ -caprolactam as Initiator

Hwan-Kyu Shu and Sam-Kwon Choi

Department of Chemical Science, Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea

(Received Jan. 26, 1976)

요 약 *N, N'*-Adipyl-bis- ϵ -caprolactam 을 개시제로 potassium hydroxide 를 촉매로 하여 여러 가지 중합조건에서 ϵ -caprolactam 의 음이온 중합을 시도하였다. 중합최적조건은 촉매와 개시제의 농도가 각각 4.2와 1.6 mole %, 중합온도 130 °C, 중합시간 1.5시간 일때이었다. 얻어진 중합체의 intrinsic viscosity 는 0.9 dl/g, 분자량 12,000이상이었고 용점은 219 °C였다.

Acyl type 개시제의 반응성은 *N, N'*-adipyl-bis- ϵ -caprolactam 이 가장 크고 *N*-benzoyl- ϵ -caprolactam, *N*-acetyl- ϵ -caprolactam 의 순서로 감소하였다.

Intrinsic viscosity 와 중합변화율은 촉매와 개시제의 농도증가에 따라 증가하였으며 중합온도에 크게 의존하였다.

ABSTRACT The anionic polymerization of ϵ -caprolactam with *N, N'*-adipyl-bis- ϵ -caprolactam as an initiator and potassium hydroxide as a catalyst was studied under various conditions. It was found that concentration of catalyst and initiator was 4.2 and 1.6 mole %, and polymerization temperature of 130 °C, polymerization time of 1.5 hours was the optimum condition.

The intrinsic viscosity and molecular weight of the obtained polymer was over 0.9 dl/g and 12,000. The polymerization was carried out in the presence of *N*-acyl- ϵ -caprolactam as an initiator, it was observed that the reactivity of *N, N'*-adipyl-bis- ϵ -caprolactam was greater than both of the *N*-benzoyl- ϵ -caprolactam and *N*-acetyl- ϵ -caprolactam.

In general it was also observed that the intrinsic viscosity and yield of conversion was increased as an increasing of concentration of catalyst and initiator and also highly depend on temperature.

1. 서 론

ϵ -Caprolactam 의 음이온 중합반응은 1939년에 보고¹ 된 후 Joyce 와 Ritter², Hanford 와 Joyce³,

Goldstein⁴ 그의 여러 사람들⁵⁻⁹에 의해 연구되어 왔다. ϵ -Caprolactam 의 음이온 중합반응에 이용된 촉매로는 NaOH, CaH₂, K₂CO₃, NaCN, KOH, NaOH, CH₃MgBr, Na, Ca 와 같은 알카리 후

은 알칼리토금속의 수산화물^{2,8}, 탄산염¹¹, 시안화물⁸, Grignard reagent⁹, aluminum alkyls¹⁰ 와 alkali aluminum alkyls^{10,12}등이며 특히 Yumoto 와 Ogata⁸는 여러가지 알칼리 촉매인 NaOH, Na₂SO₃, NaCNO, CH₃COONa HCOONa, Na-ε-caprolactamate, KOH, K₂CO₃를 사용하여 ε-caprolactam 을 중합시킨 결과 촉매로서 KOH 와 NaOH 가 가장 반응성이 크다고 보고하였다.

1960년 개시제를 이용한 중합반응이 Wichterle¹³에 의해 처음 발견됨으로서 종전의 중합반응보다 중합온도가 약 100°C 정도 낮은 약 200°C 정도인 중합체의 용점이하에서 중합이 진행되고 중합유발기간이 없이 빠른 시간내에서 중합이 일어나는 이점이 있었다.

지금까지 알려진 중합개시제로서는 N-acyl lactams^{10,12,14} esters^{12,15,16}, carbonates^{17,18}, lactones^{12,15,19}, imides²⁰ 등이 있고 최근에는 isocyanate, ε-thiolactone²¹ 까지 사용되고 있다. Konomi 와 Tani¹²는 80°C 와 170°C 중합온도에서 ε-caprolactam 을 NaAlEt₄ 촉매로 중합시킨 결과 개시제의 반응성은 ε-caprolactone 이 β-propiolacton 보다 크며 N-acetyl-ε-caprolactam 이 이들중에서 가장 적은 것을 밝혔다.

ε-Caprolactam 의 음이온 중합반응 기구는 Ney 와 Carothers²²가 α-pyrrolidone 중합시 제안한 중합반응 기구와 관련시켜 Hall²³, Mothus²⁴ 등 많은 연구자들^{3,5,6,13,14,25-27}에 의해 연구되어 왔다.

본 연구는 ε-caprolactam 단량체에 KOH 와 N, N'-adipyl-bis-ε-caprolactam (NACAP), N-benzoyl-ε-caprolactam (NBCAP), N-acetyl-ε-caprolactam (NCCAP)등을 개시제로 사용하여 촉매와 개시제의 농도 및 중합온도를 변화시켜 중합한 결과를 관찰하여 중합반응 기구를 검토하는데 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 시 료

(1) ε-Caprolactam (99.5% 이상, BASF·German 융점 69~70°C)은 사용하기 직전에 감압하에서 완전히 물을 제거하였다.

(2) 개시제의 합성

(가) N, N'-adipyl-bis-ε-caprolactam 은 adipic acid 1 mole 과 thionyl chloride 3 mole 을 얼음중탕 위에서 가하고 N, N'-dimethyl formamide 를 몇 방울 가한 다음 50~60°C 의 물중탕 위에서 4시간 동안 반응시켜 노란색의 불순한 adipyl chloride²⁸ 117.6 g 을 얻었다. (수득률 64.2%, 끓는점 112~115°C/10mmHg) ε-Caprolactam 0.40 mole 을 N, N'-dimethyl aniline(D. M. A). 0.44 mole 에 완전히 녹인후 0.22 mole 의 adipyl chloride 를 서서히 가하면 반응온도는 92~96°C 까지 올라간다. 반응온도를 90°C 로 유지하여 4시간 동안 반응시켜 생성물을 얻고 0.1 NHCl, diethyl ether, H₂O 로 차례로 씻은 후 NACAP 를 얻고 다시 무수 MgSO₄ 로 탈수한 후 benzene-hexane 혼합용매로 재결정시켜 순수한 NACAP 62.0 g 을 얻었다. (수득률 83.9% 융점 72~75°C).

(나) N-Benzoyl-ε-caprolactam¹⁰ 은 ε-caprolactam 0.40 mole 과 0.44 mole 의 DMA 혼합물에 benzoyl chloride 0.44 mole 을 서서히 가하고 90°C 에서 3시간 반응시켜 NBCAP 를 얻었다. (수득률 95%, 융점 69~72°C).

(다) N-Acetyl-ε-caprolactam²⁹은 ε-caprolactam 1 mole 과 acetic anhydride 3 mole 의 반응물을 4시간동안 140°C 로 환류시킨 후 분별 증류하여 90.4 g 의 NCCAP 를 얻었다. (수득률 80%, 끓는점 134~136°C/26~27 mmHg).

2.2. 중 합

500 ml 의 3-necked flask 에 온도계, Y자 연결관, 냉각기를 장치하고 flask 에 ε-caprolactam 0.35 mole 과 KOH 를 가하여 감압하에서 90°C 에서 2시간 동안 반응시켜 ε-caprolactam 의 K-salt 를 만든 다음 반응물을 75°C 로 유지시키며 질소 분위기하에서 개시제를 가하여 잘 교반시킨후 적은 유리병에 넣고 밀봉한 후 항온조에서 중합시켰다.

일정한 시간이 경과한 후 중합물에 소량의 증류수를 가하여 중합을 정지시켰다. 중합물을 전기밀로 분쇄한 후 끓는 물에 넣어 미반응의 단량

체와 oligoma를 제거하고 감압하에서 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

중합체의 분자량은 점성도를 측정하여 Huggins 식³²과 Mark-Howink 식을 이용하여 구하였다.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K[\eta]^2C$$

상기 Huggins 식으로 부터 25°C, 95% H₂SO₄ 용액에서 중합체의 Huggins 상수는 개시제로 NACAP, NBCAP와 NCCAP를 사용하였을 때 각각 0.367, 0.352, 및 0.366을 얻었다. 이 값은 25°C, 100% H₂SO₄ 용액에서 보고된 Huggins 상수³¹ 0.35와 잘 일치하였다. 또한 Mark-Howink 식으로 부터 유도된 식²⁰

$$\bar{M} = 13,000 [\eta]^{1.021}$$

을 이용하여 분자량을 측정하였다. 이식을 적용하기 위하여 25°C, 93.5% H₂SO₄ 용액을 사용

하였다. 여기서 η_{sp}/c 는 reduced viscosity, $[\eta]$ intrinsic viscosity 이고 c 는 중합체의 농도이다.

3.1. 중합조건에의 검토

중합은 촉매농도, 개시제농도, 중합온도, 중합시간등에 따라 중합속도, 중합변화율, 중합도가 크게 다른데 KOH를 촉매로 하였을 때 ϵ -caprolactam의 중합속도, $[\eta]$, 분자수를 검토하여 최적조건을 구하였다.

(1) 중합개시제의 농도, KOH의 농도를 4.2 mole%로 고정시키고 개시제의 농도를 0.8 mole%에서 2.4 mole%까지 0.4 mole% 간격으로 변화시키며 90°C에서 6시간, 110°C에서 4시간 130°C에서 2시간 150°C에서 1시간 중합시킨 결과 중합체의 값이 0.33 dl/g이었고 개시제의 농도가 1.6, 2.0, 2.4 mole%일 때 중합온도와 시간에 관계없이 25% 이상의 중합변화율을 얻었다. 결과는 Table 1에 요약하였다.

(2) 중합시간과 중합온도 변화, KOH 농도가 4.2 mole% NACAP 농도가 1.6, 2.0, 2.4 mole%

Table 1. The conversion of ϵ -caprolactam to polymer and intrinsic viscosity, using 4.2 mole% KOH as catalyst and various concentrations of initiators at constant temperatures and polymerization time (polymer is not obtained 0.8, 1.2, 1.6 mole % of initiator at 90°C, and insoluble 0.8 mole% at 150°C).

Temp. (°C)	Initiator(mole %)	Time (hrs.)	Conversion (%)	$[\eta] \left(\frac{dl}{g} \right)$	$\bar{M}_{v,1} \times 10^3$
90	1.6	4	16.4	0.4112	5.2
	2.0	7	3.9	0.3214	4.1
	2.4	5	10.9	0.5986	7.7
110	0.8		5.7	0.8301	10.7
	1.2		30.0	0.1001	—
	1.6	4	93.0	0.6091	7.9
	2.0		27.4	0.759	12.7
	2.4		40.0	0.3376	4.3
130	0.8		5.6	0.4208	5.4
	1.2		84.0	1.091	14.2
	1.6	2	85.9	0.8738	11.2
	2.0		90.0	0.9940	12.9
	2.4		88.5	1.4678	19.3
150	0.8		—	—	—
	1.2		92.0	1.3420	17.5
	1.6	1	90.4	1.5231	20.0
	2.0		50.0	1.1385	14.9
	2.4		80.8	1.3701	17.9

일때 중합시간과 온도에 따르는 중합변화율을 조사한 결과는 Fig. 1, 2, 3과 같다. Fig. 1, 2, 3에서 보는 바와 같이 KOH/NACAP 를 사용하여 ϵ -caprolactam 을 중합시킨 결과 induction period 는 거의 볼수 없었고 중합변화율은 중합온도와 중합시간에 비례 하였으며 중합평형에 도달한후

일정하게 되었다. 그림으로 부터 중합최적 조건을 구하기 위해 apparent polymerization rate 를 평행중합변화율에 이르는 속도로 정의하고 최대 중합변화율을 최대 중합변화율에 도달시간으로 나누어서 구하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. Apparent polymerization rate 는 촉매의 농도가 일정할때 중합온도와 개시제의 농도에 의존하며 중합온도의 증가에 따라 속도는 증가하며 개시제의 농도가 2.0 mole % 이상 일때 중합속도가 감소하는 것은 중합반응 동안에 일부 해중합이 일어나기 때문이라고 생각된다. 그리고 $[\eta]$ 와 증감은 중합온도에 크게 좌우된다는 것을 알 수 있었다.

Table 2의 Apparent number of molecules (A^*) 는 중합변화율을 intrinsic viscosity 로 나눈 값으로 정의한다. Apparent polymerization rate 가 빠르고 apparent number of molecules 가 많고 intrinsic viscosity 가 높은 조건은 Table 2에서 보

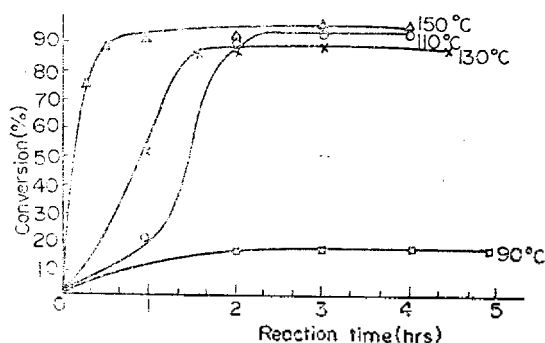


Fig. 1. The dependence of conversion of monomer to polymer initiated by NACAP (1.6 mole %) and KOH (4.2 mole %) on various temperatures and time.

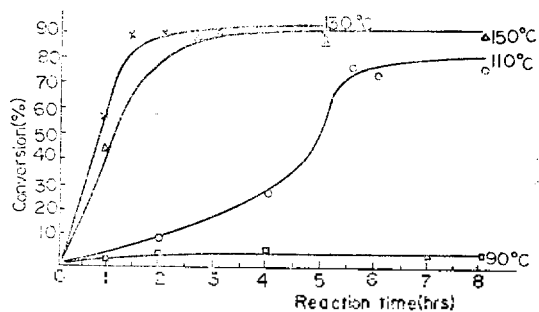


Fig. 2. The dependence of conversion of monomer to polymer initiated by NACAP 2.0 mole % and KOH 4.2 mole % on various temperature and time.

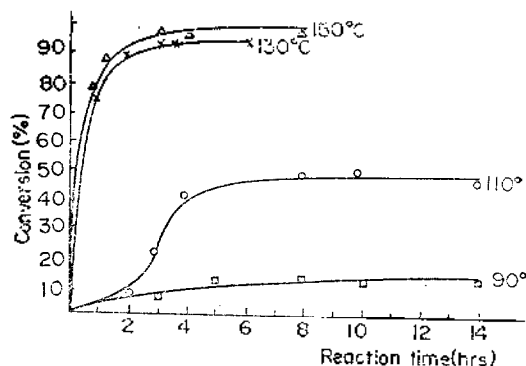


Fig. 3. The dependence of conversion of monomer to polymer initiated by NACAP, 2.4 mole %, and KOH, 4.2 mole % on various temperatures and time.

Table 2. The rate of conversion of ϵ -caprolactam to polymer intrinsic viscosity and apparent number of polymer molecules (A^*), using 4.2 mole % KOH as catalyst and various concentrations of initiators at different temperatures.

Initiator (mole %)	1.6				2.0				2.4			
	Temp. (°C)	Rate (g/hr $\times 10^{-3}$)	$[\eta]$ (dl/g)	$M \times 10^3$	A^*	Rate (g/hr $\times 10^{-3}$)	$[\eta]$ (dl/g)	$M \times 10^3$	A^*	Rate (g/hr $\times 10^{-3}$)	$[\eta]$ (dl/g)	$M \times 10^3$
90	6.2	0.3260	4.2	0.4	0.9	0.4561	5.9	0.2	1.7	0.4120	5.2	0.8
110	39.6	1.6995	22.4	0.5	12.4	1.4992	19.6	0.5	10.0	0.3376	4.3	1.1
130	57.9	0.9507	12.3	0.9	29.3	0.9940	12.9	0.9	30.0	1.3872	18.2	0.6
150	180.0	1.3646	17.8	0.7	45.0	0.8720	11.2	1.0	31.4	1.2853	16.9	0.7

Table 3. Comparison of catalyst efficiency of KOH in the polymerization of ϵ -caprolactam. NACAP 1.6 mole % at equilibrium conversion.

Temp. ($^{\circ}$ C)	Catalyst					
	4.2			8.4		
	Rate (g/hr $\times 10^{-2}$)	$[\eta]$ (dl/g)	$M \times 10^3$	Rate (g/hr $\times 10^{-2}$)	$[\eta]$ (dl/g)	θ^8
90	6.2	0.3260	4.2	0.7	0.4320	5.4
110	33.6	1.6995	22.4	8.3	0.9319	11.1
130	57.9	0.9507	12.3	18.3	0.9311	11.1
150	180.0	1.3646	17.8	23.2	1.3068	17.1

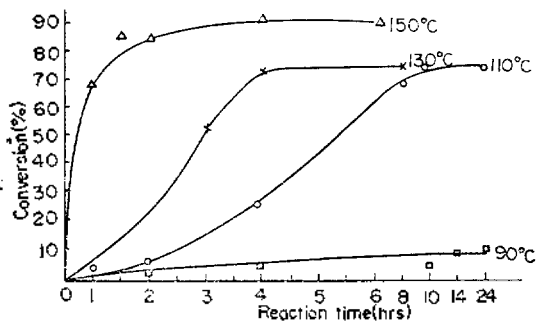


Fig. 4. The dependence of conversion of monomer to polymer initiated by NACAP 1.6 mole % and KOH 8.4 mole % on various temperatures and time.

는 바와 같이 KOH농도가 4.2 mole %, NACAP의 농도가 1.6 mole % 중합온도 130 $^{\circ}$ C, 반응시간 1.5시간 일때라고 볼수 있다.

(3) 중합촉매의 농도. Fig. 4는 개시제 NACAP의 농도를 1.6 mole %로 고정시키고 KOH의 농도를 8.4 mole %로 증가시켰을 때 중합변화율과 중합시간에 대한 결과를 나타낸 것이다. Table 3은 개시제농도가 1.6 mole % 촉매의 농도가 4.2 mole %에서 8.4 mole %로 증가하였을 때 중합속도, 중합변화율, 중합도가 감소하였다. 이 결과는 성장되어가는 고분자 사슬의 amide carbonyl carbon에 lactamate 음이온이 nucleophilic attack를 하여 transinitiation에 의한 unzipping 현상이 일어나기 때문이라고 생각된다.

중합조건을 확인하기 위하여 KOH 4.2 mole % 중합온도 130 $^{\circ}$ C 중합시간 1.5시간에서 개시제의 농도를 변화시켜 caprolactam을 중합시킨 결과는 Fig. 5에 요약되어 있다. Fig. 5에서(촉매

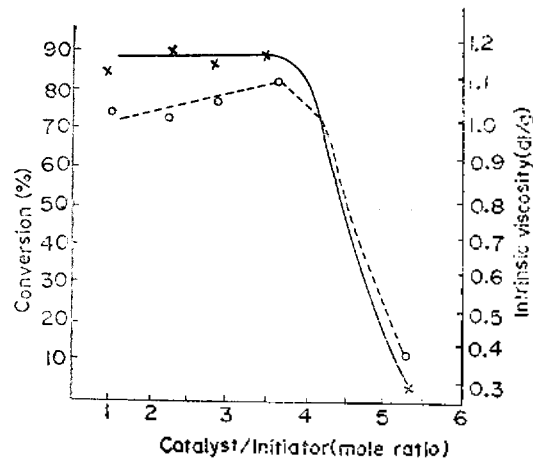


Fig. 5. Effect of the molar ratio of catalyst to initiator (NACAP) on the intrinsic viscosity(---) and conversion(—) of polymer. Polymerization temperature and time 130 $^{\circ}$ C, 1.5 hrs.

농도)/개시제농도)비의 증가는 intrinsic viscosity와 중합변화율이 감소하고 중합변화율과 $[\eta]$ 가 큰 중합조건은 촉매의 농도 4.2 mole % 개시제농도 1.2 mole %와 1.6 mole % 때이나 apparent number of molecules가 각각 0.84, 0.92로서 개시제의 농도 1.6 mole % 때가 1.2 mole %보다 적합하였다.

3.2. DTA 분석

Fig. 6은 최적조건인 KOH(4.2 mole %), NACAP (1.6 mole %) 중합온도 130 $^{\circ}$ C 중합시간 1.5시간에서 ϵ -caprolactam을 중합시킨 결과 얻어진 중합체를 differential thermal analysis (DTA)로 측정한 thermal property의 결과를 표시하였다. Hydrolytic ring opening process에

의하여 중합한 nylon-6 의 용융온도 215°C 에 비해 약간 높은 용융온도인 219°C 를 나타내며 용융범위가 비교적 좁은 범위인 200~226°C 이고 peak 가 sharp 한 것으로 보아 이 polymer 의 결정성이 높다는 것을 의미한다. 그리고 360°C 에서 부터 서서히 열분해가 시작되는 것을 알수 있었다.

3.3. NBCAP 와 NCCAP 에 의한 축합

Table 4는 ϵ -caprolactam 을 KOH 로 음이온 중합할때 개시제로 NACAP, NBCAP 및 NCCAP 를 사용하여 얻은 결과를 요약한 것이다. 여기서 NACAP에 의해 ϵ -caprolactam 을 중합할때는 성장이 양쪽에서 일어나므로 NBCAP 와 NCCAP 의 농도는 NACAP 농도의 2 배로 사용하였다. Table 4로 부터 NACA 개시제는 NBCAP 나 NCCAP 를 사용할 경우보다 중합체의 분자량이 약 두배정도 크며 이것은 NACAP 의 경우 개시 반응이 양쪽에서 일어난다는 증거이며 또한 acyl type 개시제 보다 *trans*-initiation 현상이 적다는

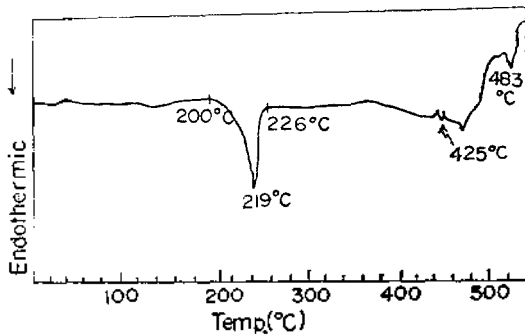
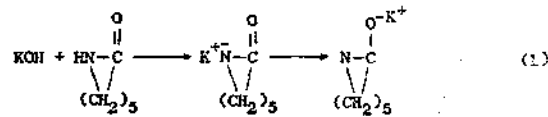


Fig. 6. The differential thermal analysis of poly- ϵ -caproamide; sampling, 5 mg; heating rate, 10°C/min.

것을 의미한다. 개시제의 효과는 NACAP 의 경우가 NBCAP 및 NCCAP 보다 컸으며 NBCAP 가 NCCAP 보다 중합개시 효과가 좋다는 것은 phenyl기가 electron withdrawing group 이므로 중합개시 단계에서 activation 되나 methyl기는 electron donating group 이므로 deactivation 되기 때문이다.

4. 반응기구

KOH-NACAP 에 의한 ϵ -caprolactam 의 음이온 중합반응 기구는 다음과 같이 설명할 수 있다. 단량체인 ϵ -caprolactam 이 KOH 와 반응하



potassium ϵ -caprolactanate salt

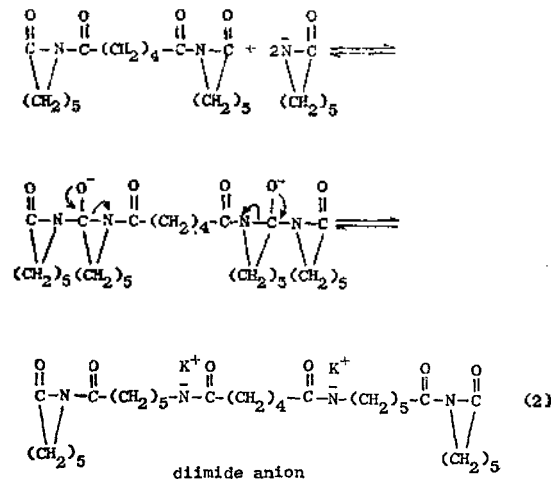


Table 4. Polymerization of ϵ -caprolactam initiated by initiators, NACAP, NBCAP, NCCAP and catalyst KOH 4.2 mole %.

Temp. (°C)	Time (hours)	NACAP		NBCAP		NCCAP	
		Conversion (%)	$[\eta]$ (100 cc/g)	Conversion (%)	$[\eta]$ (100 cc/g)	Conversion (%)	$[\eta]$ (100 cc/g)
90	6	89.1	0.5600	89.2	0.3352	83.7	0.3136
110	3	92.7	0.6106	88.1	0.5977	—	—
130	1.5	86.9	0.3873	89.3	0.2093	88.9	0.3265
150	3	90.8	1.4763	89.7	0.6927	89.7	0.6307

Concentration of initiators, 1.6 mole % for NACAP, 3.2mole % for NBCAP, NCCAP.

N-Benzoyl-ε-caprolactam 혹은 N-acetyl-ε-caprolactam 을 사용했을 때에 비하여 개시효과는 NACAP 가 NBCAP 혹은 NCCAP 의 약 2배정도 빠르다는 것을 관찰할 수 있었다.

또한 anionic polymerization 의 경우에는 hydrolytic process 와는 달리 중합이 진행됨에 따라 intrinsic viscosity 의 급격한 증가와 변화는 중합과 해중합이 계속일어난 결과이며 해중합은 unzipping 현상이 지배적인 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. V. V. Korshak, and T. M. Frunze, "Synthetic Hetero-Chain Polyamides", P. 185~193. The Israel Program for Scientific Translations, 1964.
2. R. M. Joyce, and D. M. Riiter, *U. S. Pat.*, 2, 251, 519 (1941).
3. W. E. Hanford, and R. M. Joyce, *J. Polym. Sci.*, 3, 167~172 (1948).
4. K. Goldstein, *Angew. Chem.*, 54, 540 (1941).
5. W. Griehl, *Faserforsch Textiltech.*, 7, 207~212 (1956); *C. A.*, 49, 15, 245 (1956).
6. J. Saunders, *J. Polym. Sci.*, 30, 479~492 (1958).
7. Králicék, J. Sebenda, *J. Polym. Sci.*, 30, 493~499 (1958).
8. H. Yumoto, and N. Ogata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 31, 913~917 (1958).
9. S. Schaaf, *Faserforsch. Textiltech.*, 10, 224~231 (1959). *C. A.*, 54, 5435f (1959).
10. T. Konomi, and H. Tani, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 4, 301~318, Japan (1966).
11. Y. Yumoto, and N. Ogata, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 31, 907~913 (1958).
12. H. Tani, and T. Konomi, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 7, 2255~2267 (1969).
13. O. Wichterle, *Makromol. Chem.*, 35, 174 (1960).
14. H. Sekiguchi, and B. Coutin, *J. Polym. Sci.*, 11, 1601~1614 (1973).
15. J. Stěhlicék, J. Sebenda, and O. Wichterle, *Collection Czech. Chem. Comm.*, 29, 1230~1258 (1964); *C. A.* 60, 14, 636 (1963).
16. A. Matthes, K. Zimmermann and R. Glasmann, *GER. (EAST)*, 19, 839; *C. A.*, 60, 14, 636 (1963).
17. F. Bayer. A-G., *Brit.*, 945, 218; *C. A.* 60, 14, 636 (1963).
18. *Brit.*, 931, 013 (1963); *C. A.* 59, 10, 262 (1963).
19. N. R. Hurworth, *Brit. Part.*, 1, 098, 093 (1968); *C. A.*, 68, 50, 342 n (1968)
20. C. V. Goebel, P. CeFelin, J. Stěhlicék and J. Sebenda, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 10, 1411~1427 (1972).
21. M. Mazner, J. E. Mcgrath, S. W. Chow, J. V. Koliske and L. M. Robenson., *J. Applied, Polym. Sci.*, 17, 983~986 (1973).
22. W. O. Ney and Crowthers, *U. S. Pat.*, 2, 739, 959 (1959).
23. H. K. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 6404~6400 (1958).
24. E. H. Motthus, R. M. Hedrick, and J. M. Butler, *U. S. Pat.*, 3, 017, 391 (1962).
25. N. Yoda and A. Miyake, *J. Polym. Sci.*, 43, 117 (1960).
26. K. C. Frisch, and S. L. Reegen, P. 303~323. Marcel Dekker N. York (1969).
27. S. Barzakey, M. Levy, and D. Vofsi, *J. Polym. Sci., Part-1*, 1, 2211 (1966).
28. E. C. Horning, "Organic Synthesis" Vol. 2. P. 169~171, John Wiley and Sons, Inc., New. York
29. R. E. Benson, and T. L. Cairns, "*J. Amer. Chem. Soc.*", 70, 3115~2118 (1949).
30. M. L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2716~2718 (1942).
31. J. R. Schaeffgen and F. Trinrissones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 4580~4585 (1951).