

## 내구성유연제에 관한 연구 (II)

-알킬이미다졸린 유도체의 내구성유연제로서의 응용-

김영근 · 박홍수 · 송갑준\*

명지대학교 공과대학 화학공학과

\*삼성종합화학(주)

(1990년 11월 29일 접수)

## Studies on the Durable Softners (II)

-Applications of Alkyl Imidazoline Derivatives as the Durable Softners-

Young-Geun Kim, Hong-Soo Park and Kab Jun Song\*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Myong Ji University, Seoul 120-728,  
Korea

\*Samsung General Chemicals Co., Ltd. Seoul 100-102, Korea

(Received November 29, 1990)

### 요 약

1, 2-Disubstituted imidazoline 화합물인 1-behenylaminoethyl-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride (BHIC), 1-behenoylbis(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BBIC) 및 1-behenyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BTIC)로부터 유연제 원액인 BHICS, BBICS, BTICS를 각각 제조하여 아크릴섬유에 유연처리를 한 후 유연성, 평활성 및 대전방지성을 측정한 결과 유연제 모두 유연성과 평활성이 양호하였으며 약간의 대전방지성도 보유하였다. 또한 BBICS와 BTICS의 초기강연도는 5 grade, 5회 세탁후는 3~4 grade로 각각 나타나 내구성을 지닌 양호한 유연효과를 나타내었다. 아울러 처리온도에 따른 촉감의 내세탁성 및 pH 변화에 따른 촉감의 내세탁성 시험결과 등을 통하여 제조된 유연제가 내구성 유연제임을 입증하였다.

**Abstract :** Softners-BHICS, BBICS, and BTICS were prepared from 1, 2-disubstituted imidazoline compounds, such as 1-behenylaminoethyl-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BHIC), 1-behenoylbis(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BBIC), and 1-behenyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride(BTIC), and treated to acrylic fiber. The measurements of softness, lubricating and antistatic properties showed that they have not only good softness and lubricating property but also a little antistatic property. Furthermore, the initial bending resistance for BBICS and BTICS was 5 grade, and remained 3~4 grade after 5 times washing. As results of these tests, they showed good softner effects having durability. The prepared softners were proved to be durable softner through a series of experimental results for washable properties of feeling by varying treating temperature and pH change.

## 1. 서 론

직물에 대한 수지가공[1, 2]은 섬유제품의 외관과 질을 향상시키는데 필요불가결한 공정이다. 수지가공 처리는 직물의 방축성과 방추성을 개선하고 부드러운 촉감을 얻는 것이 주 목적인데, 한편으로는 섬유를 취화시켜 직물의 인열강도와 내마모성을 저하시키고 염소가스 흡착, 포르말린 냄새 발생 등의 제반 문제점을 야기시킨다.

이러한 수지가공시의 단점을 최소한으로 줄이고 섬유의 품질을 고급화 시킬 목적으로 각종 유연제가 사용되는데 주로 수지와 일육으로 섬유에 처리된다. 유연제는 직물이나 편물을 구성하고 있는 섬유표면에 윤활성을 부여하고 국부적으로 집중되는 외력을 분산시킴으로서 강도저하를 방지하는데 유효하게 작용된다.

섬유용 유연제를 열거하면 다음과 같다. 실리콘형 유연제[3]는 종류가 다양한데 최근 일본의 Nippon Mektron 사에서 불소 함유 organo polysiloxane 류의 유연제[4~6]를 개발하였고, alkyl ketene dimer 형[7]과 octadecyl ethylene urea 형[8]의 유연제는 내구성유연제로서 유연효과와 더불어 발수효과도 지니고 있다.

이밖에 Hochreuter[9]는 폴리아미드 유기산염 형의 유연제를 셀룰로오스, 나일론 및 폴리에스테르 직물에 유연처리를 하여 인열강도와 방추도 향상 등의 좋은 결과를 얻었고, Katsumi 등[10]은 대전방지 윤활제를 함유하는 알킬이미다졸린 형을, McConnell [11]은 bis-imidazoline 화합물의 제 4급 암모늄염 형의 유연제를 각각 합성하였다.

저자들은 내구성유연제로서, behenic acid 와 polyalkylene polyamine 으로 부터 1, 2-이치환 이미다졸린을 합성하고 에피클로로히드린, 염화에틸 및 염화벤젠 등으로 양이온화시켜 1, 2-이치환 이미다졸린 염화물을 합성하는 합성법과 반응기구를 이미 전보 [12]에서 밝힌 바 있다.

본 연구에서는 합성한 1, 2-이치환 이미다졸린 염화물을 물에 용해시켜 처리액을 만든 다음 아크릴 섬유에 유연처리한 후 유연성, 평활성 및 대전방지성을 측정하여 유연, 평활, 대전방지 효과를 검토하였고 강연도 시험, 적정 처리온도에 따른 촉감의 내

세탁성 및 pH 변화에 따른 촉감의 내세탁성 시험 등을 통하여 제조된 유연제가 내구성유연제임을 입증하는데도 중점을 두고 연구하였다. 또한 사용농도에 따른 시판용 내구성유연제와의 성능비교 시험을 통하여 제조된 유연제의 촉감성능을 비교검토 하였으며, 유연제와 아크릴 섬유와의 반응메카니즘도 아울러 고찰해 보았다.

## 2. 실 험

### 2. 1. 유연제 원액의 조제

저자들이 전보[12]에서 합성한 1, 2-이치환 이미다졸린 화합물을 사용하여 Table 1을 기준으로 하여 유연제 원액(이하 유연제라 함)을 조제하였다.

Table 1. Preparation of Softner

Exp No.	Products	Materials		Temp (°C)	Time (min)
		g	ml		
1	BHICS	BHIC-4 <sup>a)</sup> 20	water 80	70	40
2	BBICS	BBIC-4 <sup>b)</sup> 20	water 80	80	50
3	BTICS	BTIC-4 <sup>c)</sup> 20	water 80	80	50
4	BEICS	BEIC-1 <sup>d)</sup> 20	water 80	70	30
5	BCICS	BCIC-2 <sup>e)</sup> 20	water 80	70	30

- a) 1-behenylaminoethyl-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride
- b) 1-behenylbis(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride
- c) 1-behenyltris(aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazolium chloride
- d) 1-behenylaminoethyl-1-ethyl-2-heneicosylimidazolium chloride
- e) 1-behenylaminoethyl-1-benzyl-2-heneicosylimidazolium chloride

### 2. 2. 유연성과 평활성 측정

유연제 BHICS, BBICS, BTICS, BEICS 및 BCICS를 Cashimilon non-bulky yarn[13]에 5% (owf)로 50°C에서 20분간 침적시키고 80°C에서 40분간 송풍

건조시킨 후 Stick slip method[14]로서 섬유와 섬유간의 정마찰계수  $\mu_s$ 와 섬유와 금속간의 동마찰계수  $\mu_d$ 를 측정하여 유연성과 평활성을 조사하였다.

Stick slip 법의 측정기기, 측정방법 및 Gralén의 계산식[14] 등은 이미 전보[12]에서 밝혔으므로 본 연구에서는 생략하였다.

### 2. 3. 대전방지성 측정

2.2의 각종시료를 Exlan non-bulky yarn에 3% (owf)로 40°C에서 20분간 침적시키고 75°C에서 40분간 송풍건조시킨 후 Fiber conductance tester (일본 대기공업사제, model Texor-23)로서 실내용도 30°C, 상대습도 55% 조건하에서 전기저항을 측정하였다[15].

### 2. 4. 강연도 시험

각종 시료를 Cashimilon jersey (high bulky 형)[16]와 Exlan jersey (high bulky 형)에 2% (owf), 4% (owf)로 60°C에서 20분간 침적한 후 80°C에서 30분간 송풍건조시켰으며 판정은 Handling 법[17] (JIS L-1009)으로 하였다.

### 2. 5. 적정 처리온도에 따른 촉감의 내세탁성 시험

BHICS, BBICS, BTICS를 Cashimilon jersey (high bulky 형)에 4% (owf)로 30~100°C에서 20분간 침적한 후 80°C에서 30분간 송풍건조 시켰다.

### 2. 6. pH 변화에 따른 촉감의 내세탁성 시험

모든 조작방법은 2.3과 같은 방법으로 하였고 80°C에서 30분간 송풍건조 시켰다. pH 변화는 산성에서는 아세트산을, 염기성에서는 가성소다를 각각 사용하였다.

### 2. 7. 시판 유연제와의 촉감 비교시험

BHICS, BBICS, BTICS와 시판용 내구성유연제 Bicron 88 (일본, Ipposha Oil 사제, 특수폴리아민의 제 4급 암모늄형, 양이온성)과 Bicron AC-20 (일본, Ipposha Oil 사제, 폴리아미드 혼합물, 양이온성)을 택하여 사용농도는 1~7% (owf)로서 하였으며 처리 직물은 Exlan jersey (high bulky 형), 기타 처리조건은 모두 2.4와 동일한 방법으로 하였다.

## 2. 8. 세탁시험

Marseilles soap 0.5g, 탄산나트륨 0.2g 및 물 100g으로 이루어진 세정액을 사용하여 70±2°C에서 45분간 S. J. K. laundry tester (일본, 소화중기사제)로 세탁한 것을 세탁 1회로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 유연성과 평활성 거동

유연성과 평활성에 대해서는 이미 Röder[18]가 마찰계수와 촉감에 대한 이론을 정립한 바 있다.

Table 2에 각종 유연제의 유연성과 평활성 측정치를 나타냈는데 유연성은

Table 2. Softening and Lubricating Effects of the Softeners by the Friction Coefficient Test

Frictional coefficient Softners	Between yarn and steel			Between each yarn		
	a) $\mu_s$	b) $\mu_d$	c) $\Delta\mu$	$\mu_s$	$\mu_d$	$\Delta\mu$
Blank	0.748	0.655	0.093	0.830	0.519	0.311
BHICS	0.676	0.556	0.120	0.720	0.560	0.160
BBICS	0.678	0.560	0.118	0.715	0.557	0.158
BTICS	0.683	0.568	0.115	0.701	0.545	0.156
BEICS	0.742	0.638	0.104	0.819	0.529	0.290
BCICS	0.714	0.620	0.094	0.795	0.584	0.211

a)  $\mu_s$  : static friction coefficient

b)  $\mu_d$  : dynamic friction coefficient

c)  $\Delta\mu$  : difference between  $\mu_s$  and  $\mu_d$

BTICS > BBICS > BHICS > BCICS > BEICS 순으로, 평활성은 BHICS > BBICS > BTICS > BCICS > BEICS 순으로 각각 나타났다.

BHICS, BBICS, BTICS 중 유연성은 BTICS가, 평활성은 BHICS가 가장 우수한 점으로 미루어 유연성과 평활성은 서로 상관관계에 있음을 알았고 이러한 현상은 Röder[18]의 이론과 잘 일치하고 있다.

한편 BEICS와 BCICS는 유연성과 평활성이 불량한 점으로 보아 유연제로서는 적합치 못함을 알 수 있었다.

3. 2. 대전방지성 거동

제조된 유연제들의 대전방지 성능을 조사하기 위하여 폴리아크릴계 Exlan non-bulky yarn 에 단독으로 유연처리한 후의 대전방지 성능시험 결과를 Table 3 에 나타내었다.

Table 3. Antistatic Effect on Exlan Non-bulky Yarn

Softners	Surface resistance ( $\Omega$ )
Blank	$1.0 \times 10^{12} <$
BHICS	$5.4 \times 10^9$
BBICS	$5.0 \times 10^9$
BTICS	$4.8 \times 10^9$
BEICS	$3.7 \times 10^{10}$
BCICS	$6.5 \times 10^{10}$

표에서와 같이 공시험 때의 전기저항 값이  $1.0 \times 10^{12} \Omega$  이상에서, 유연제 BHICS, BBICS, BTICS 처리시에는  $4.8 \times 10^9 \sim 5.4 \times 10^9 \Omega$  범위였으며, BEICS 와 BCICS 는  $3.7 \times 10^{10} \Omega$ ,  $6.5 \times 10^{10} \Omega$ 으로 각각 나타났다.

따라서 염화메틸과 염화벤질에 의해 양이온화 시킨 BEICS 와 BCICS 는 대전방지 효과가 거의 없었고, 에피클로로히드린에 의한 양이온화물 BHICS, BBICS, BTICS 는 약간의 대전방지 성능을 보유한 점으로 보아 양이온화 매개체의 종류에 따라 대전방지 효능에 다소 차이가 있음을 알 수 있었다.

3. 3. 강연도 거동

제조된 유연제를 Cashimilon jersey 와 Exlan jersey 에 농도 2% (owf) 와 4% (owf) 처리시의 초기와 3회 및 5 세탁후의 촉감의 시험결과를 Table 4 와 Table 5 에 각각 나타내었다.

Table 4. Washing Effect on the Feeling of Cashimilon Jersey treated by Synthesized Softners

Treating cond.	Initial		After 1 time of washing		After 3 times of washing		After 5 times of washing	
	2 %	4 %	2 %	4 %	2 %	4 %	2 %	4 %
Conc.(owf) Softners								
Blank	—	—	—	—	—	—	—	—
BHICS	4~5	5	4	4~5	3	3~4	3	3~4
BBICS	4~5	5	4~5	4~5	3	4	3	3~4
BTICS	4~5	5	4~5	4~5	3~4	4	3	4
BEICS	3	3~4	2~3	3	2	3	2	2~3
BCICS	3~4	4	3	3~4	3	3	2~3	3

Table 5. Washing Effect on the Feeling of Exlan Jersey treated by Synthesized Softners

Treating cond.	Initial		After 1 time of washing		After 3 times of washing		After 5 times of washing	
	2 %	4 %	2 %	4 %	2 %	4 %	2 %	4 %
Conc.(owf) Softners								
Blank	—	—	—	—	—	—	—	—
BHICS	4	5	3	4	2~3	3~4	2~3	3
BBICS	4	5	3~4	4	3	3~4	2~3	3~4
BTICS	4	5	4	4~5	3	3~4	3	3~4
BEICS	2~3	3	2	2~3	2	2	2	2
BCICS	3	3~4	3	3	2~3	3	2~3	3

Table 4, 5 에서와 같이 BHICS, BBICS, BTICS 경  
우는 아크릴 jersey 에 대한 초기촉감이 모두 우수하  
였고, 3 회 세탁후 촉감효과가 다소 저하되었으나 5 회  
세탁후는 3 회 세탁후와 거의 비슷한 촉감을 나타내어  
내구성을 보유하고 있음을 알았고 강연도는 대체적  
으로 3~4 급 정도로서 양호한 촉감을 나타내었다.

한편 BEICS 와 BCICS 는 BHICS, BBICS, BTICS 와  
비슷한 양상을 나타냈으나 이들 유연제 보다 강연도가  
1~2 급 정도 저하되어 촉감이 불량하였다.

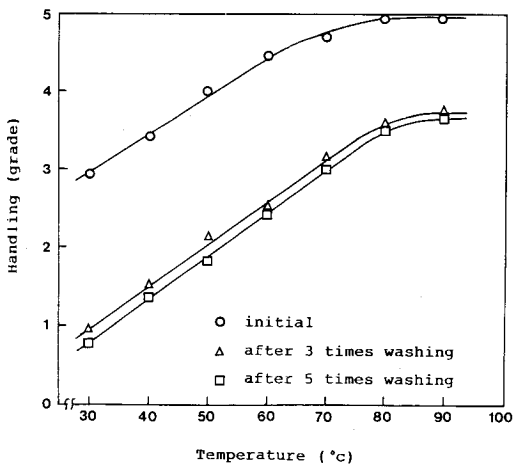


Fig. 1. Feeling change initial and after washing according to treating temperature of BHICS.

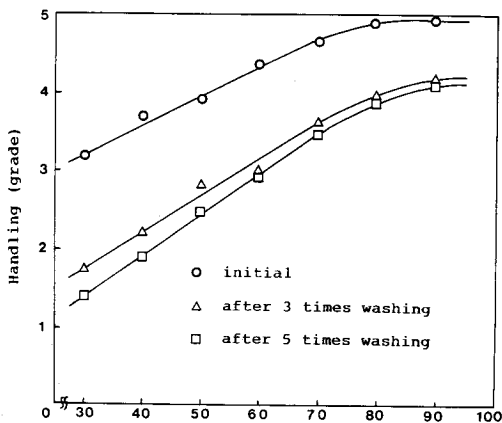


Fig. 2. Feeling change initial and after washing according to treating temperature of BBICS.

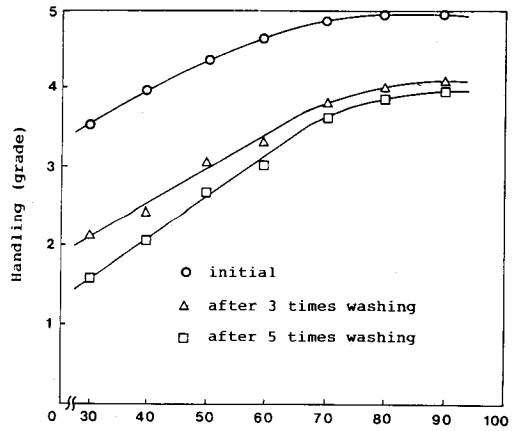


Fig. 3. Feeling change initial and after washing according to treating temperature of BTICS.

3. 4. 적정 처리온도에 따른 촉감의 내세탁성 효과

Fig. 1, 2, 3 은 유연제 처리온도를 변화시키면서 Ca-  
shimilon jersey 에 유연처리 했을 때의 초기 촉감과  
3 회 및 5 회 세탁후의 촉감의 변화를 plot 한 것이다.

처리온도가 증가함에 따라 초기와 3 회 및 5 회 세  
탁후의 촉감의 등급이 상승하였는데 일반적으로 촉  
감등급이 3 급 이상이 되어야 양호함으로 결국 70~80  
°C가 적정 처리온도임이 밝혀졌다.

3. 5. pH 변화에 따른 촉감의 내세탁성 효과

유연제를 직물 또는 편물에 처리시 단독처리 뿐만  
아니라 수지병용처리[19] 혹은 염색병용처리[20] 등  
다양한 방법으로 유연처리를 행한다. 수지병용 처리  
시에는 염색과 동시에 유연처리를 함으로써 염색시의  
pH 저하 조건에 따른 유연제의 안정성 문제가 대두  
된다. 또한 유연제 처리후 강산과 강염기 하에서는  
세탁횟수에 따른 촉감저하 현상이 급격히 일어나는  
경향도 있다.

Figs. 4, 5, 6 은 pH 변화에 따른 초기, 1 회, 3 회,  
5 회 세탁후의 촉감의 변화를 나타낸 것이다. 그림에  
서와 같이 초기 및 1 회 세탁까지는 pH 2~11 범위에  
걸쳐 양호한 촉감을 유지하고 있으나, 3~5 회 세탁  
후에는 pH 2~4 범위 내에서 BHICS 와 BBICS 의  
촉감이 다소 저하되었다. 또한 3 회와 5 회 세탁후의  
촉감저하도를 비교해 보면 큰 차이가 없는 점으로 보아

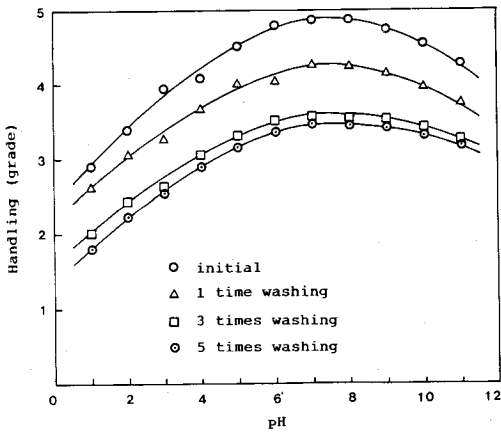


Fig. 4. Washing change of feeling according to pH of BHICS.

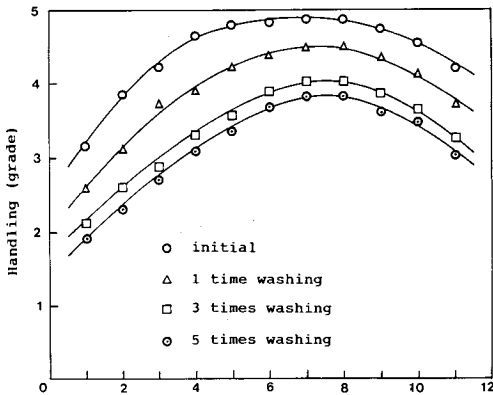


Fig. 5. Washing change of feeling according to pH of BBICS.

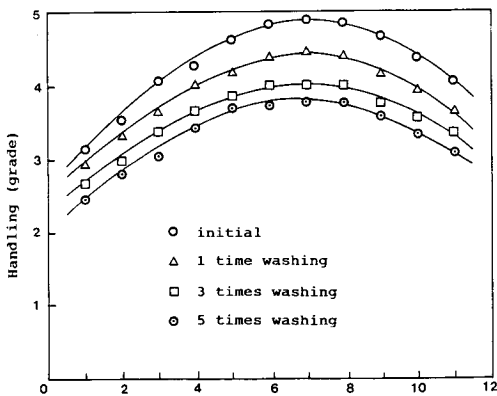


Fig. 6. Washing change of feeling according to pH of BTICS.

다소의 내세탁성을 보유함을 알 수 있었다.

일반적으로 가정용 세탁은 강산과 강염기 하에서 시행되지 않으므로 본 실험결과로 미루어 유연제 처리후 내세탁성에 큰 문제점은 없는 것으로 사려된다.

### 3. 6. 사용농도에 따른 시판유연제와의 성능 비교

Figs. 7, 8은 본 실험에서 제조된 유연제와 시판 아크릴 섬유용 내구성유연제의 사용농도에 따른 초

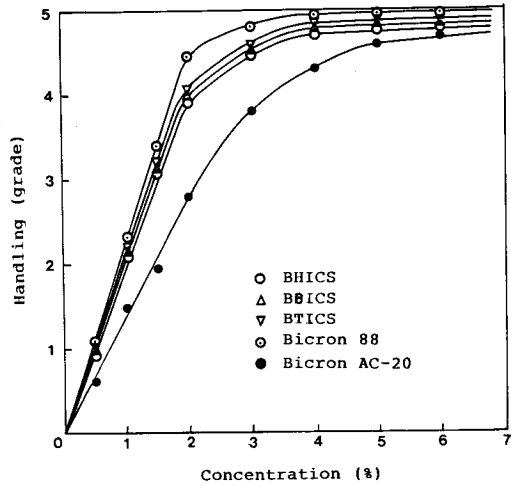


Fig. 8. Relation between treating concentration and feeling of softners after 5 times of washing.

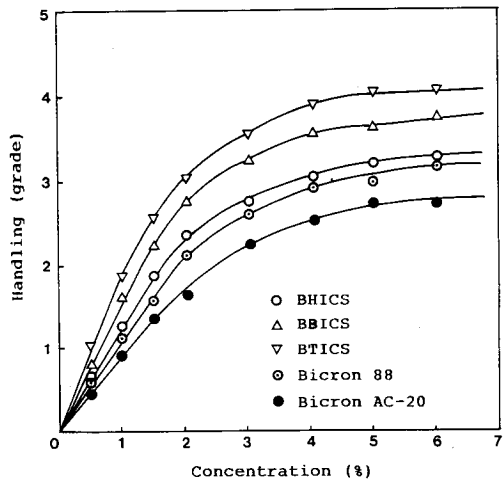


Fig. 7. Relation between treating concentration and feeling of softners in initial treatment.

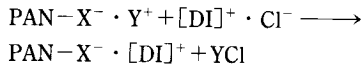
기와 5 회 세탁후의 강연도 시험을 통하여 촉감의 성능을 비교한 결과를 나타낸 것인데, 적정 사용농도는 4% (owf) 선이었다.

세탁전에는 Bicron 88 이 농도 1~4% (owf) 범위 내에서는 제조된 유연제보다 0.5 급 정도 더 양호한 촉감을 나타냈으나, 5 회 세탁후에는 오히려 제조된 유연제의 촉감이 더 좋게 나타난 점으로 미루어 본 실험에서 제조된 유연제는 상당한 내구성을 지님을 알 수 있었다.

### 3. 7. 유연제와 아크릴 섬유와의 반응메카니즘

본 실험에 사용한 Cashimilon 이나 Exlan yarn 은 Orlon 형[21] 에 속하는 아크릴 섬유로서, 본래 염색성이 나쁘고 fibril 화 하는 결점이 있기 때문에, 아크릴 섬유를 개질화 시켜 분자말단에 황산기, 술폰산기 혹은 아크릴산기 등의 산성기를 도입시켜 염기성염료와 이온결합 시켜 아크릴염색이 잘 되도록 변형시킨형이다[22].

따라서 아크릴섬유의 일반식은  $PAN-X^- \cdot Y^+$  로서 표시되며 유연제와의 반응메카니즘은 다음과 같다.



여기서 PAN 은 polyacrylonitrile,  $X^-$  은 산성기이고,  $[DI]^+ \cdot Cl^-$  은 유연제의 주성분인 1, 2-이치환 이미다졸린 염화물이다.

윗 식에서와 같이 유연제는 아크릴섬유의 섬유내부에 침입해서 섬유의 산성기  $X^-$  과 이온결합을 행하는 것이다. 그러나 본 연구 3.3 의 내세탁성 시험 결과에서와 같이 아크릴염색시와 같은 완전한 이온결합을 형성치 못하는 것으로 생각된다. 즉, 유연제의 입자는 염기성 염료 입자보다 훨씬 크기 때문에 유연제 입자가 섬유내부에 깊숙히 침투되지 못해서 아크릴 섬유와 완전한 이온결합을 형성치 못하고, 일부 입자는 정전기적인 인력에 의해 PAN 의 니트릴기와 수소결합[23] 등의 형태를 취하기 때문인 것으로 추측되며, 이로 인하여 세탁초기 즉, 1, 3 회 후의 내세탁성이 다소 저하되는 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

1, 2-이치환 이미다졸린 화합물인 1-behenoylaminoethyl-1-glycidyl-2-heneicosylimidazoline 계 유연제

(BHICS), 1-behenoylbis (aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazoline 계 유연제 (BBICS) 및 1-behenoyl tris (aminoethyl)-1-glycidyl-2-heneicosylimidazoline 계 유연제 (BTICS) 를 제조하여 아크릴섬유에 유연처리하여 내구성유연제로서 공업적인 응용에 관한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 유연제 BHICS, BBICS, BTICS 는 유연성과 평활성이 좋았으며, 약간의 대전방지성도 보유하고 있었다.

2. BBICS 와 BTICS 로서 유연처리한 초기강연도는 5 급, 3 회 세탁후는 4 급, 5 회 세탁후는 3~4 급으로 나타나 내구성을 지닌 양호한 유연효과를 나타내었다.

3. 적정 유연처리 온도는 70~80 °C, 적정 사용농도는 4% (owf) 였으며, pH 5~11 범위에서의 촉감의 안정성과 내세탁성이 대체적으로 양호하였다.

## 감사의 말

본 연구는 1987 년도 문교부 자유공모과제 학술연구조성비 지원과 관련한 연구로 이에 감사를 표하는 바입니다.

## 참 고 문 헌

1. T. Kariyone, "Properties and Applications of Surfactants", 1st ed., p. 120, Saiwai Shobo, Tokyo (1980).
2. S. Sakagami, "Yearbook of Dyeing and Finishing", 1st ed., p. 609, Sen-i Sha, Osaka (1980).
3. K. Miyada, *Kako Gijutsu*, **21**(7), 40 (1986).
4. Nippon Mektron KK., Jap Kokai 89, 40,677 (1989).
5. Nippon Mektron KK., Jap Kokai 89, 40,679 (1989).
6. Nippon Mektron KK., Jap Kokai 89, 40,680 (1989).
7. J. C. Sauer, U.S. Patent, 2, 268,169 (1941).
8. Hoechst KK., Brit. Patent, 795,380 (1958).
9. R. Hochreuter, U. S. Patent, 3,793,352 (1974).
10. M. Katsumi and H. Kawanaka, U. S. Patent, 3, 522,175 (1970).
11. R. B. McConnell, U.S. Patent, 3,887,476 (1975).
12. H. S. Park, M. S. Pyoun, and Y. G. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **2**, in press.

13. Y. Minabe and H. Kanebo, *Jap Kokai* 70, 12,537 (1970).
14. N. Gralén and B. Oloffson, *Text. Res. J.*, **17**, 488 (1947).
15. M. Hayek, *Am. Dyest. Repr.*, **40**, 164 (1951).
16. H. Wieden, A. Noga, and H. Morzolph, U. S. Patent, 3,739,054 (1973).
17. I. H. Kindou, "Senshoku Kako Kankei JIS Kigakushu", 3rd ed., pp. 402~403, Sen-i Kenkyu Co., Tokyo (1972).
18. H. L. Röder, *J. Text. Inst.*, **44**, T247 (1953).
19. B. G. Simpon, *Am. Dyest. Repr.*, **46**, 991 (1957).
20. O. C. Bacon, J. E. Smith, and L. E. Hughes, *Am. Dyest. Repr.*, **47**, 259 (1958).
21. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., pp. 335~341, John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
22. I. Z. Onuma and K. H. Aku, "Shinpen Sensyoku", 1st ed., pp. 184~186, Tokyo Denki Daigaku, Tokyo (1969).
23. H. Umeyama and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1,316 (1977).