

카르복실레이트 염 촉매를 사용한 폴리이소시아누레이트의 합성시 용매에 포함된 수분과 부탄올의 영향

이 숙 정 · 양 현 수* · 최 광 식 · 이 영 철

(주) 애경화학 기술연구소

*충남대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 3월 11일 접수, 1992년 8월 31일 채택)

The Effect of Water and Butanol of Solvent on the Synthesis of Polyisocyanurate in the Presence of Carboxylate Salt Catalyst

Suk-Jeong Lee, Hyun-Soo Yang*, Kwang-Sik Choi, and Young-Chul Lee

R&D Center, Aekyung Chemical Co., Ltd.

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National Univ.

(Received March 11, 1992, Accepted August 31, 1992)

요 약 : Potassium octoate 촉매 존재하에 toluene diisocyanate(TDI)를 사용하여 polyisocyanurate를 합성할 때 용매에 포함된 수분과 부탄올이 반응물의 점도 변화율, 반응시간(생성물의 점도가 5 poise가 될 때까지의 반응시간), 생성물의 분자량 분포 및 TDI전환율에 미치는 영향을 고찰하였다. Butyl acetate용매에 포함된 수분의 양이 0.1%인 반응 조건에서 uretidione이 생성되었으며 이때 가장 높은 TDI전환율이 얻어졌다. Uretidione은 butanol을 용매에 첨가할 때는 생성되지 않았다. 첨가된 butanol양이 증가할수록 TDI전환율은 증가하고 분자량 분포도 넓어졌다.

Abstract: Polyisocyanurate has been obtained from toluene diisocyanate(TDI) in the presence of potassium octoate catalyst and the effects of water and butanol in solvent were studied for the determination of the change of viscosity, the reaction time (length of time required for 5 poise of viscosity of product), molecular dispersity of product, and TDI conversion. When butyl acetate contains 0.1% of water by weight, uretidione was formed and a higher conversion was obtained at the condition. The uretidione was not formed by adding butanol to the solvent. At a higher concentration of butanol, a higher TDI conversion and a wider molecular dispersity were obtained.

1. 서 론

Polyurethane수지는 2개 이상의 isocyanate기를 갖는 polyisocyanate화합물과 2개 이상의 활성수소를 함유한 화합물이 반응하여 얻어진 고분자 물질로써 내후성, 내마모성 및 접착력 등의 물성이 우수하고 그 용도 및 응용분야가 다양한 것으로 알려져 있다[1, 2]. 그중

도료로서의 polyurethane은 Hofmann[3]이 diisocyanate를 부가중합하여 polyisocyanurate를 합성한 것을 시초로 Otto Bayer와 E. Müller 등[4]이 2액형 도료를 개발함으로써 현저한 발전을 이루어왔다.

주제인 polyol과 경화제인 polyisocyanate의 반응으로 형성되는 2액형 도료는 polyol의 분지도, 중합도 및 종류에 따라 도막의 황변도, 경도 및 건조성 등이 조절

됨으로써[5] 모든 분야에 도장이 가능하고 우수한 도막물성을 제공한다. 이러한 polyisocyanate중 polyisocyanurate는 3개의 isocyanate monomer가 반응하여(3량화) 형성된 isocyanurate중합에 의해서 생성되기 때문에 열적 안정성, 내후성 및 빠른 건조성을 지니고 있다[6, 7].

현재까지 polyisocyanurate 합성에 사용되는 촉매로서는 친핵성을 지닌 amine계[8, 9], phosphine계[10], alkoxide계[11], metal salt계[12, 13], carboxylate salt계[14-16] 등이 있으며 Sayigh[17]는 이들 3량화 촉매중에서 alkoxide와 carboxylate salt 계가 비교적 우수한 촉매임을 발표하였다.

이외에 Yutaka 등[18]은 4차 암모늄 hydroxide와 alcohol을 조합 사용하여 polyisocyanurate를 합성하였으며 이 생성물을 IR spectrum으로 분석한 결과 isocyanuric 피크와 urethane 결합 피크를 확인하였다. 또한 Broda등[19]은 4차 암모늄염과 metal salt를 조합 사용하였으며 이때 4차 암모늄염으로서 methyltriocetyl ammonium chloride인 Aliquat 336이 90% 이상의 수율로 polyisocyanurate를 생성시킴으로써 Aliquat 336이 다른 4차암모늄염에 비하여 비교적 우수한 촉매효과가 있음을 보고하였다. 또한 benzene 중의 phenylisocyanate와 수용액상의 KCN을 triethylbenzyl ammonium chloride를 사용하여 반응시켰을 때 최종 반응 생성물의 IR spectrum에서 NH피크와 amide피크를 발견하였는데 이는 Argabright와 Phillips[20]가 phenylisocyanate화합물을 가수분해시켜 얻은 biuret화합물과 일치하였다. 그러나 원료 자체에 포함된 수분 및 alcohol이 polyisocyanurate 합성에 미치는 연구 결과는 아직 미비한 상태이다.

본 연구는 carboxylate salt계 촉매인 potassium octoate 존재하에서 polyisocyanurate를 합성시 butyl acetate용매에 포함된 수분 및 부탄올이 생성물의 점도 변화, 반응 시간, 생성물의 분자량 분포 및 전환율에 미치는 영향을 고찰함으로써 polyisocyanurate를 합성시 불순물인 수분 및 alcohol 등이 반응에 영향을 끼치지 않는 제한 농도를 결정하는데 도움이 되고자 한다.

2. 실험

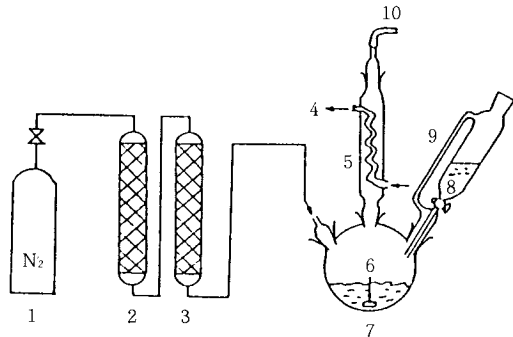
2.1. 시약 및 용매

본 연구에서 사용된 80% 2, 4-toluene diisocyanate(이하 TDI로 칭함)는 Fine Chem. 사의 제품을

사용하였고 용매로 사용한 butyl acetate(이하 BA로 칭함)는 순정사의 특급 시약용, 공업용 및 공업용을 염화칼슘으로 처리한 후 증류하여 사용하였다. 또한 촉매로 사용한 19% potassium octoate(이하 K-Oct로 칭함)는 신일 화학 제품을 사용하였으며 반응 중지제로 사용한 염산은 순정사의 특급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응을 질소분위기에서 수행하고 외부로부터 유입된 수분에 의한 부반응을 막기위하여 칼슘관을 통과시킨 질소를 반응기로 도입하였으며 재순환 응축기 입구에도 칼슘관을 부착하였다. 반응기는 300ml 삼구 플라스크를 사용하였으며 여기에 환류 응축기, 질소 도입 튜브, 그리고 촉매를 넣어주는 장치를 연결하였으며 이외에도 반응이 끝난 후 고상의 polyisocyanurate를 얻기위하여 회전 증발기를 사용하여 유기 용매를 제거하였다.



- | | |
|---------------------|---------------------------|
| 1. gas cylinder | 6. magnetic stirring bar |
| 2. gas flowmeter | 7. three necked flask |
| 3. demister | 8. catalyst |
| 4. cooling water | 9. dropping funnel |
| 5. reflux condenser | 10. calcium chloride tube |

Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

2.3. 실험 방법

2.3.1. Polyisocyanurate 합성

세척 건조시킨 삼구 플라스크에 질량 기준으로 BA 500g을 넣어 교반하면서 TDI 500g을 넣고 질소 분

위에서 50°C의 온도를 유지시킨다. K-Oct 촉매 0.2g은 BA에 용해시켜 깔대기를 통하여 서서히 가했다. 촉매를 넣은 수분 후에 열이 발생했으며 이때 냉각수를 이용하여 반응온도를 일정하게 조절하였다. 반응이 진행되는 동안 점도변화를 관찰하였으며 반응기에 있는 생성물의 점도가 도막 작업에 유용한 점도인 5poise가 될 때 BA에 용해시킨 염산 0.1g을 첨가시켜 반응을 중지시켰다.

2.3.2. TDI 순도 측정

세척 건조시킨 500ml 삼각 플라스크에 40 ml의 건조한 toluene을 가한 후 2 N di-n-butylamine 용액 (toluene 용액) 50 ml를 첨가하여 고루 혼합시킨다. 시료 6.5-7g을 취하여 서서히 적하시키며, 이때 온도가 상승할 경우 냉각 후 다시 적하시킨다. 시료 적하 후 10ml의 건조한 toluene으로 플라스크 가장자리를 씻어 주면서 고루 혼합하여 실온에서 약 15분간 방치시킨다. 실온 방치 후 225ml의 isopropyl alcohol로 희석하고 bromocresol green을 지시약으로 하여 1 N HCl로 적정하여 측정한다. 결과 Fine Chem.사의 TDI (80% 2, 4-TDI)의 순도는 99% 이상이었다.

2.3.3. BA 함량 측정

시료 1.0-1.5g을 300ml삼각 플라스크에 가한 후 알콜성 1/2 N KOH용액 25ml를 첨가하고 환류 냉각기를 부착하여 가열 수조에서 1시간 가열한다. 반응 후 플라스크를 냉각시키고 냉각기를 제거한 후 페놀 프탈레인 지시약을 사용하여 1/2 N HCl로 적정한다. 본 실험에서 얻은 에스테르기를 사용하여 BA 함량을 계산한 결과 공업용 BA의 경우에는 98±0.5%, 시약용 BA의 경우엔 99±0.5%를 얻었다.

2.3.4. BA의 수분 함량 측정(Karl-Fisher법)

Karl Fisher용 메탄올 약 25ml를 Karl Fisher 전 기적정 장치의 적정 플라스크에 취하고 미리 표정된 Karl Fisher시약으로 적정하여 플라스크를 무수상태로 하여 영점으로 조정한다. 다음 적정 플라스크에 시료 0.2-0.3g을 정확히 취하여 교반하면서 Karl Fisher시약을 1-2방울씩 적하하여 종말점을 읽어 수분양을 계산한다. 수분 측정결과 시약용 BA는 0.1±0.05%, 공업용 BA는 0.5±0.05%, 그리고 공업용 BA를 증류한 경우 0.007±0.0005% 였다.

2.3.5. 생성물의 점도 측정

세척 건조후 점도관에 시료를 채우고 25±0.5°C의 항온수조에서 시료의 온도가 25±0.2°C로 일정하게 되면 spindle No. 2, 60rpm으로 측정하였다. 이때 점도계는 Brook Field사의 BM형 점도계 LVT DV-II를 사용하였다.

2.3.6. 분석기기

(1) IR Spectrum

합성된 polyisocyanurate의 구조 및 TDI는 PU 4550 Infrared spectrometer를 사용하여 그 구조를 확인하였다. 이때 고체인 polyisocyanurate는 고체 KBr법을, 액상의 TDI는 NaCl cell을 사용하여 분석하였으며 이때 분석이 행해진 파장 범위는 4000cm⁻¹-600cm⁻¹이다.

(2) Gel Permeation Chromatography

합성된 polyisocyanurate의 분자량을 확인하기 위하여 THF를 유동상으로 하여 Shim-Pack GPC 805, 804, 803, 802 column을 통과시킨 후 RID로 감지하였으며 이때 GPC는 Shimadzu C-R4A를 사용하였다.

(3) Gas Chromatography

합성된 polyisocyanurate중의 미반응 TDI(%)함량은 chromosorb T를 담체로 한 Thermo 1000 column을 사용하여 FID를 사용하여 분석하였으며, BA중의 butanol함량은 chromosorb W(AW, DMCS)를 담체로 한 DEG-SA column을 사용하여 FID로 분석하였다. 이때 GC는 Shimadzu GC 9A를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분의 영향

Fig. 2는 수분 함량이 다른 공업용 BA, 시약용 BA 및 공업용을 증류한 BA를 각각 용매로 사용하였을 때 시간에 따른 점도 변화와 반응 시간을 나타내었다. 이때 GC분석으로 얻은 BA중의 butanol함량은 공업용 BA의 경우 0.05%, 시약용의 경우 0.01%, 공업용을 증류한 경우 0.05%로 얻어졌다.

반응시간은 앞절에서 언급한 바와 같이 생성물의 점도가 5 poise가 될 때 까지의 시간을 말하며 종료점을 5 poise로 제한한 것은 이점도에서 polyurethane도료의 경화제로 사용될 때 도막의 양호한 물성

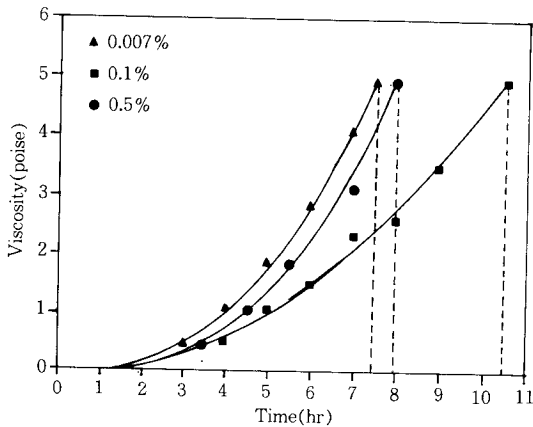


Fig. 2. The effect of water content on the reaction rate of polyisocyanurate.

을 제공하기 때문이다.

Figure 2에서 알수 있듯이 반응시작 후 4시간 동안은 수분의 함량에 관계없이 점도변화율은 0.4~0.5 포이즈로 비슷하게 나타났다.

그러나 수분함량이 0.1%인 시약용 BA를 사용하였을 때 반응시작 후 약 4시간 동안 생성물중 흰색 고체가 관찰되었으며 4시간 이후에 점차 사라지면서 점도 변화율이 감소하여 가장 느린 반응 종료시간을 얻었다. 그 흰색고체는 적외선 스펙트럼 분석과 용점 시험[22]에 의하여 uretidione임을 확인하였다. 이와 같이 uretidione이 생성된 시약용 BA를 용매로 사용시 늦은 반응 종료시간이 얻어지는 것은 uretidione이 개환되면서 반응이 서서히 진행되기 때문으로 사료된다. 이러한 실험적 결과를 Sayigh의 3량화 메카니즘[17]에서 살펴볼 때 특정한 반응온도와 수분함량을 갖는 조건(본 실험의 경우 반응 온도 50°C, 수분 함량 0.1%)에서는 isocyanurate의 생성이 uretidione의 개환 반응에 의해서도 이루어짐을 알 수 있었으며 이에 대한 원인은 향후 검토되어야 하겠다.

또한 isocyanate 화합물을 사용시 작업 환경문제상 isocyanate monomer는 허용농도가 규제되고 있으며 본 실험에서 사용한 TDI의 위험한계농도는 0.02ppm으로서 polyisocyanurate중의 TDI monomer 함량은 작업자의 건강에 큰 영향을 끼친다. Table 1은 점도 5 poise에서 반응을 종료시켜 얻어진 생성물을 GC로 분석하여 얻은 미반응된 TDI monomer 함량(Free TDI) 및 TDI 전환율로서 수분함량에 관계없이 TDI의 전환율은 유사하였으나 그중 비교적 높은 TDI의

Table 1. TDI Conversion at Different Water Contents

Water Content (%)	Results	
	Free TDI (%)	Conversion (%)
0.5	4.55	90.9
0.1	3.87	93.2
0.007	4.25	91.5

전환율은 반응 도중 uretidione이 생성되었던 0.1%의 수분 함량의 시약용 BA를 사용하였을 때 얻어졌다.

Fig. 3은 반응시작 후 점도 5 poise가 될 때 반응을 종료시켜 얻은 생성물의 GPC결과이며 이중 BA를 제외한 polyisocyanurate의 크로마토그램만을 Deitorituhidung[10]이 보고한 Fig. 4의 polyisocyanurate혼합물의 분자량에 따라 5부분으로 나누어 각각의 함량을 Table 2에 나타내었다. Fig. 3과 Table 2에 나타난 바와 같이 uretidione이 생성되었던 0.1%의 수분함량에서 가장 적은 양의 3량화 isocyanurate와 가장 많은 양의 n=3이상의 polyisocyanurate가 얻어졌다. 이러한 현상은 uretidione이 서서히 개환되면서 저분자량의 polyisocyanurate와 반응함으로써 고분자량의 polyisocyanurate를 생성시키기 때문으로 사료된다.

3.2. Butanol의 영향

Fig. 5는 각기 다른 양의 butanol을 첨가한 시약용 BA를 용매로 사용하여 polyisocyanurate를 합성시 시간에 따른 점도변화와 반응시간을 나타내었다.

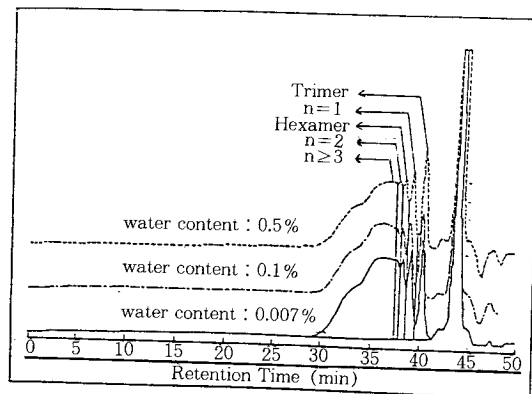


Fig. 3. Molecular dispersity of polyisocyanurate with water content.

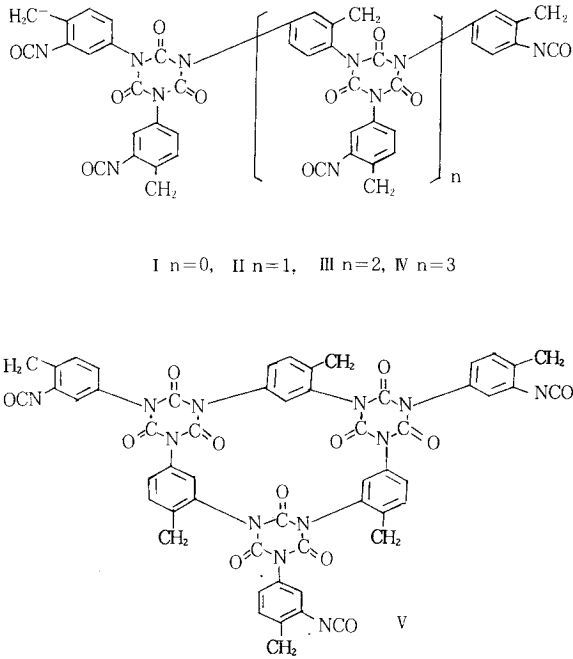


Fig. 4. Structures of polyisocyanurate.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 시간에 따른 점도변화는 butanol의 사용량에 따라 달라졌으며 약 10000 ppm을 첨가하여 사용하였을 때 가장 빠른 종료시간이 얻어졌다. 이러한 현상은 butanol의 hydroxide기와 촉매중의 비공유전자쌍을 함유하는 산소와 hydrogen-bonding을 형성하여 촉매의 용해를 도움으로써 촉매 활성도를 증가시키기 때문으로 사료된다.

이와 같이 butanol이 높은 농도 범위일 때는 butanol농도의 증가가 생성물의 점도 변화율을 상승시키는 역할을 한다고 볼 수 있으며 이는 Yutaka 등

Table 2. Molecular Dispersity of Polyisocyanurate Obtained at Different Water Contents

water content molecular distribution	0.007%	0.1%	0.5%
Trimer (I)	11.60	9.87	10.51
n=1 (II)	9.99	10.23	9.65
Hexamer (V)	8.04	6.73	8.91
n=2 (III)	6.88	7.01	7.12
n≥3 (IV)	63.48	66.14	63.79

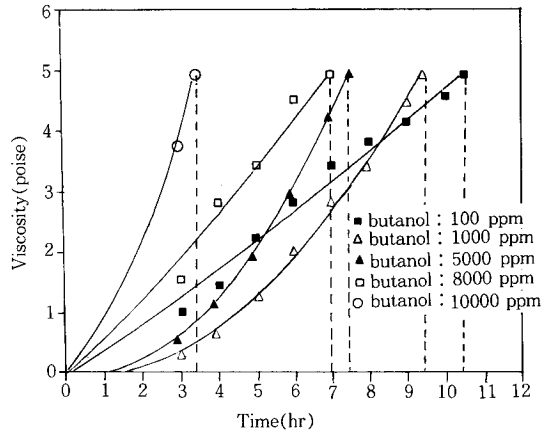


Fig. 5. The effect of butanol content on the reaction rate of polyisocyanurate.

[18]이 4차 암모늄 hydroxide와 1%의 alcohol을 조합하여 사용시 alcohol을 사용하지 않고 4차 암모늄 hydroxide를 단독으로 사용한 경우보다 반응이 빨리 진행된다는 보고와 일치한다.

Table 3은 점도 5 poise에서 반응을 종료시켜 얻어진 생성물을 GC분석하여 얻은 미반응 TDI monomer 함량 및 TDI 전환율로써 butanol 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 반응중 butanol이 촉매와 hydrogen bonding을 이루어 촉매 활성을 증가시키고 반응 종료시에는 반응 중지제로 인하여 촉매로부터 해리된 butanol이 미반응된 TDI monomer와 반응을 함으로써 TDI전환율을 높히는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 반응 종료 후 점도 5 poise에서 얻어진 GPC분석 결과이며 이중 BA를 제외한 polyisocyanurate의 크로마토그램만을 Fig. 4에 나타난 polyisocyanurat 혼합물의 분자량에 따라 5부분으로 나누어 각각의 함량을 Table 4에 나타내었다.

Table 3. TDI Conversion at Different Butanol Contents

Butanol Content (ppm)	Results	
	Free TDI(%)	Conversion(%)
1000	3.84	92.3
5000	3.74	92.5
8000	3.51	93.0
10000	3.24	93.5

Table 4. Molecular Dispersity of Polyisocyanurate Obtained at Different Butanol Contents

butanol content molecular distribution	100ppm	1000ppm	5000ppm	10000ppm
	Trimer (I) n=1 (II)	9.87 10.23	10.00 9.64	9.39 9.36
Hexamer (V) n=2 (III) n≥3 (IV)	6.73 7.01 66.14	8.35 6.93 65.08	8.80 7.08 65.36	8.12 6.98 67.62

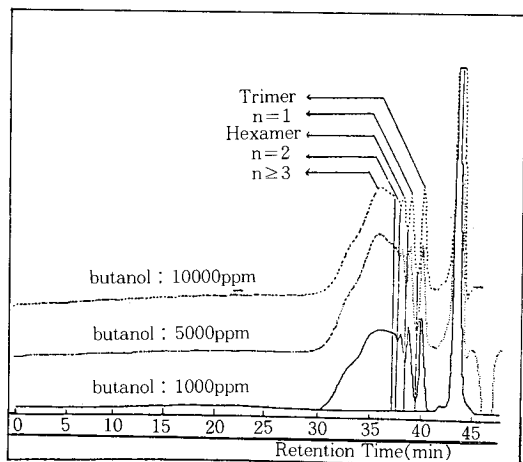


Fig. 6. Molecular dispersity of polyisocyanurate with butanol content.

Fig. 6과 Table 4에서 알 수 있듯이 butanol이 증가할수록 3량화의 분자량을 갖는 isocyanurate의 함량은 감소하고 n=3이상의 분자량을 갖는 polyisocyanurate함량은 증가하였다. 이러한 현상은 alcohol이 촉매의 용해를 도와 촉매능력을 향상시킴으로써 빠른 속도로 고분자량의 polyisocyanurate가 생성되기 때문으로 사료된다.

3. 3. Uretidione의 생성과 구조 확인

K-oct를 촉매로 polyisocyanurate를 합성시 BA 용매중의 수분이 0.007%인 종류 BA와 0.5%인 공업용 BA를 용매로 사용하였을 경우 Sayigh [17]의 삼량화 메카니즘에서 제시한 직접 삼량화 반응 방식 이외에 본 실험의 조건중 수분 함량이 0.1%인 시약용 BA를 용매로 사용하였을 경우 uretidione이 생성

Table 5. Formation of Uretidione at Butanol Contents

Butanol Content (ppm)	Butyl Acetate		Uretidione Formation (at 50°C)	m. p.(°C)
	water(%)	assay(%)		
100	0.1	99	1 hr ^{b)}	150-152
1000	0.1	99	n. d. ^{c)}	—
5000	0.1	99	n. d.	—
8000	0.1	99	n. d.	—
10000	0.1	99	n. d.	—

a) Literature[28] value of the m. p. of uretidione is 150-151°C.

b) Uretidione was detected at a reaction time of 1 hour

c) not detected

된 후 이 uretidione의 개환에 의해서도 삼량화 반응이 일어났다. 그러나 수분함량이 0.1%인 시약용 BA에 butanol을 첨가하여 반응시 uretidione은 생성되지 않았다.

Table 5는 수분함량이 0.1%인 시약용 BA에 첨가한 butanol량에 따른 uretidione의 생성여부를 나타내었으며 이로써 반응물중 butanol이 1000ppm이상 존재할 경우 isocyanurate의 생성은 Sayigh의 삼량화 메카니즘중 직접 삼량화에 의해서만 이루어지는 것으로 사료된다.

3. 4. 반응물 및 생성물의 구조 분석

Fig. 7은 TDI, 합성된 uretidione 및 polyisocyanurate의 IR 스펙트럼으로서 특성 피크를 살펴보면 TDI는 2275-2250cm⁻¹에서 NCO 특성 피크가 강하게 나타났으며 uretidione의 경우 2275-2250cm⁻¹의 NCO 피크는 줄어들고 1400-1410cm⁻¹에서의 C-N stretch피크와 1750-1770cm⁻¹에서의 =C=O stretch 피크가 나타났다. 또한 polyisocyanurate의 경우 1410-

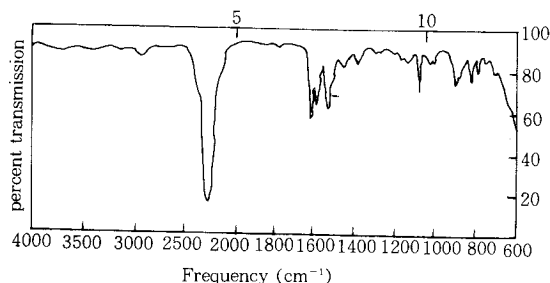
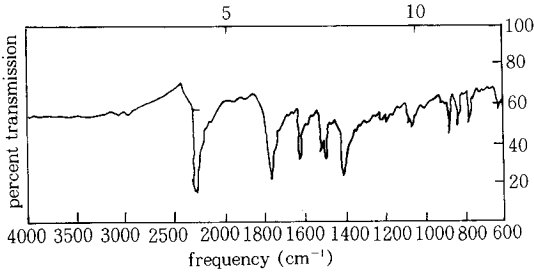
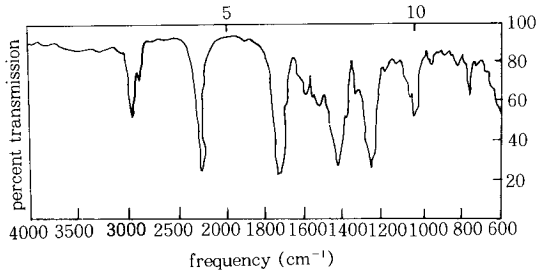


Fig. 7. a. IR spectrum of 2, 4-toluene diisocyanate,



b. IR spectrum of uretidione,



c. IR spectrum of polyisocyanurate.

1430 cm^{-1} 에서의 C-N stretch 피크와 1720~1730 cm^{-1} 에서 =C=O stretch 피크가 나타났다.

4. 결 론

Potassium octoate를 촉매로 하여 toluene diisocyanate로부터 polyisocyanurate를 합성할 때 용매에 포함된 수분과 부탄올의 영향을 고찰하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험중 0.1%의 수분함량을 포함한 시약용 BA를 용매로 사용시 반응초기에 uretidione이 생성되었으며 높은 TDI 전환율과 넓은 분자량 분포를 얻었다. 그러나 butanol을 첨가할 때 uretidione은 생성되지 않았다.
2. 용매중 butanol의 증가는 TDI 전환율 및 분자량 분포를 증가시켰다. 또한 고농도 범위에서 butanol의 증가는 반응물의 반응 속도를 증가시켰다.

참고문헌

1. J. H. Sander and K. C. Frich, "Polyurethane

- Chemistry and Technology", Interscience, New York(1962).
2. K. C. Frich and S. L. Reegen, "Advances in urethane science and Technology", Technomic, Westport (1976).
3. A. W. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **18**, 764 (1985).
4. 김홍채 역, "폴리우레탄 수지", 대광 서림, 서울 (1979).
5. 坂田, *Rubber Digest.*, **34**, (1962).
6. ドナルド, リース, 特許 公報 昭 38-13235.
7. G. G. Greth, R. G. Smith, and G. O. Rudkim, *J. Cellular Plastics*, **1**, 159(1965).
8. J. Barkus, U. S. Patent, 2,979,485 (1961).
9. I. E. Jones and N. G. Savill, *J. Chem. Soc.*, 4392 (1957).
10. テイトリツヒ, リーブツコ, 特許公報 昭 42-11652.
11. A. Michael, *Ber.*, **38**, 22(1905).
12. S. R. Sandler, *J. Polym. Sci.*, **5**, 1482(1967).
13. S. R. Sandler, F. Berg, and G. Kitazawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1944(1950).
14. I. C. Kogon, *J. Chem. Soc.*, **78**, 4911(1948).
15. J. W. Britian and P. G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 207(1960).
16. I. C. Kogon, *J. Org. Chem.*, **24**, 83(1959).
17. A. A. R. Sayigh, "Advances in Urethane Science and Technology" Vol. III, Technomic Press, Westport(1971).
18. Yutaka, Matusi, Hyogo, and Jugo Goto, U. S. Patent, 3,487,080(1969).
19. W. Broda, E. V. Dehmlow, and H. J. Schulz, *Isr. J. Chem.*, **26**, 222(1985).
20. P. A. Argabright and B. L. Phillips, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 999(1970).
21. Victor E. Shashoua, Wilfred Sweeny, and Raymond F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**(1960).
22. R. G. Arnold, J. A. Nelson, and J. J. Verbanc, *Chem. Revs.*, **57**, 47(1957).