

Acrolein-Glycerine 縮合物の 構造特性和 그 應用에 관한 研究 (I) —縮合 異性體와 그 重合物の 構造解析—

沈貞璧* · 安泰玩* · 金泰浩**

*서울대학교 工科大学 工業化學科

**成均館대학교 工科大学 化學工學科

(1980년 4월 22일 접수)

Studies on the Characterization of Structure for the Condensates of Acrolein with Glycerine and its Application (I) —Analysis of Structure on the Condensates and its Polymers—

Jung Sup Shim,* Tae Oan Ahn,* and Tae Ho Kim**

*Dept. of Chemical Technology, Seoul National University

**Dept. of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University

(Received April 22, 1980)

要約 : Acrolein 과 glycerol 의 축합물인 네개의 환상 acetal 기하이성체를 gas chromatography 및 分置장치로 분리회수하였다. 분리회수된 이성체의 조성은 1,3-dioxolane 환과 1,3-dioxane 환이 각각 58.0, 42.0%이었다. 이성체들은 기기분석에 의해서 확인하였고, 특히 60 MHz PMR 스펙트라의 해석을 위하여 model 화합물로서 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane 과 그의 dioxane 이성체를 합성하여 사용하였다.

한편 acrolein 과 glycerol 을 축중합시켰으며 이 중합물의 구조를 PMR 로 규명하였다.

중합반응기구는 우선 산성 촉매에서 환상 이성체가 형성되고 vinyl 기의 전개에 의한 축중합물이 얻어지는 것으로 추정되었다.

ABSTRACT : The glycerol acetal of acrolein is a cyclic acetal that exists as a mixture of 2-vinyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane and its dioxanyl isomer, each having two geometric isomers. Each of the four isomers was isolated by GL chromatographic method. Structural assignments of the four isomers and acrolein glycerol polymer were made on the basis of 60 MHz PMR and IR spectral data correlating with model compounds, 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane and its dioxanyl isomer.

The PMR spectra of the isomers are so complicated that the chemical shift values can only be detected. The orders from upfield were trans-dioxane, cis-dioxane, trans-dioxolane, cis-dioxolane.

The results of the GL chromatography indicated the percentage of the dioxolane and the dioxane isomers as 58.0 and 42.0 respectively. PMR spectra, elemental analysis and GL chromatography results showed that the polymerization of acrolein with glycerol followed the routes; firstly the formation of cyclic acetal and then, the propagation of the vinyl group.

1. 緒 論

Acrolein과 glycerol의 상호반응 및 acetal化는 Nef¹, Hibbert² 등에 의하여 연구되었고, Fischer³ 등은 반응생성물인 네개의 기하 이성체를 분별증류에 의하여 분리를 시도하였으나 성과를 보지 못하였다. Showler⁴ 등도 cyclic acetal의 구조에 관하여 概說하였으나 이성체의 분리는 여전히 어려웠다. 1970년 이후 preparative gas liquid chromatography의 도입으로 이성체들의 대량분리가 가능하게 되어 Lenz⁵ 등은 methyl azelaaldehyde glycerol acetal의 기하이성체를 분리하는데 성공하였다.

Acrolein 단중합물의 용제성 향상 및 수지특성의 향상을 위한 vinyl 화합물⁶, phenol 류⁷, 방향족 아민류⁸ 등과 acrolein의 共重合은 이미 이루어졌다.

본 연구에서는 우선 acrolein과 glycerol의 반응에 의하여 얻어지는 네개의 기하이성체를 GC 및 分置장치로 분리회수하여 구조를 IR 및 PMR로 해석하였다. PMR 해석을 위하여 model 화합물로서 4-hydroxymethyl-1, 3-dioxolane과 1, 3-dioxane-5-ol을 택하였고 그들의 chemical shift 및 coupling constant에 관하여 기술하였다. 그리고 이를 토대로하여 acrolein-glycerol 축중합물의 구조를 확인하였다.

2. 實 驗

2-1. 시약

Glycerol: 독일 Merk社製 glycerol (85%)에 1%의 활성탄을 가하여 70~75°C에서 가열한후 여과하여 여액을 모래조에서 170°C로 건조시켜 사용하였다.

Trioxymethylene: 시판 일급시약 formaldehyde (35%)를 가열판위에서 100°C 이하로 가열하여 얻은 결정을 분쇄하여 desiccator에 보관하여 사용하였다.

Acrolein: 일본 岸田社製 acrolein (1級시약) 500g을 포화 NaCl 수용액으로 3~4번에 걸쳐 inhibitor를 제거한 후 여과하여 여액은 무수 CaCl₂로 건조시킨 후 길이 0.8cm의 porcelein

raschig ring을 충전한 판에 길이 120cm의 liebig 응축기를 붙인 분별 증류 플라스크에서 52~53°C (760mmHg)의 유분을 얻어 -10°C에 저장하여 사용하였다. 그의 시약들은 시판 일급 시약을 그대로 사용하였다.

2-2. Model 화합물의合成

150g의 glycerol과 50g의 trioxymethylene을 플라스크에 넣고 4ml의 진한 염산으로 산성화시켜준 후 수조에서 100°C로 2시간 유지시켜 가끔 흔들어주어 맑은 용액이 된 것을 감압(12mmHg)하여 생성된 물을 제거하고 잔액은 100°C에서 12시간 반응시킨 후 다시 감압(10mmHg) 증류하여 80~90°C에서 acetal의 혼합물을 받았다. 얻은 혼합 acetal 이성체는 교반기와 적하 깔대기가 부착된 삼구 플라스크에 80g의 pyridine과 함께 넣고 교반하면서 136g의 benzoyl chloride를 60°C 이하에서 가하여 반응시킨 후 20°C에서 48시간 방치시켰다. 생성된 물질은 에테르에 의해 상온에서 -20°C까지에서 결정을 얻어 ligroin(bp 80~90°C)에서 재결정하여 순수한 침상의 1, 3-dioxane-5-benzoate (II)를 얻었다(수율: 50g). 잔액은 감압(15mmHg) 증류하여 172~175°C의 유분으로서 4-benzoxymethyl-1, 3-dioxolane (I)을 얻었다(수율: 40g). 40g의 (I)을 삼각플라스크에 넣고 20% KOH 용액 110g을 가하여 75°C에서 15분간 흔들어 주고 상온으로 냉각시킨 후 과량의 KOH는 탄산가스를 통과시켜 제거한 후 에테르로 추출하여 감압(11mmHg) 증류하여 80~85°C의 유분으로 (III)을 얻었다. 동일한 방법으로 (II)에서 (IV)를 얻었다(Fig. 1).

(I)은 무색의 투명한 판상 결정(mp=26°C)이고 (II)는 무색투명한 침상의 결정(mp=72°C)이었다. (III)과 (IV)는 점성이 있는 무색 액체로 에테르, 알코올, 물, 더운 벤젠등에 잘 녹았다. (III) 및 (IV)의 IR 스펙트라는 Shimadzu 제 IR-400, single beam spectrometer를 사용하여 사염화탄소 20% (W/V) 용액을 만들어 얻었다. PMR 스펙트라는 JNM-C-60, nuclear magnetic resonance spectrometer (JEOL)를 사용하였다. 시료는 20% (W/V) 사염화탄소 용액을 만들었다. 조작온도는 20°C, 적분곡선을 함께 얻었

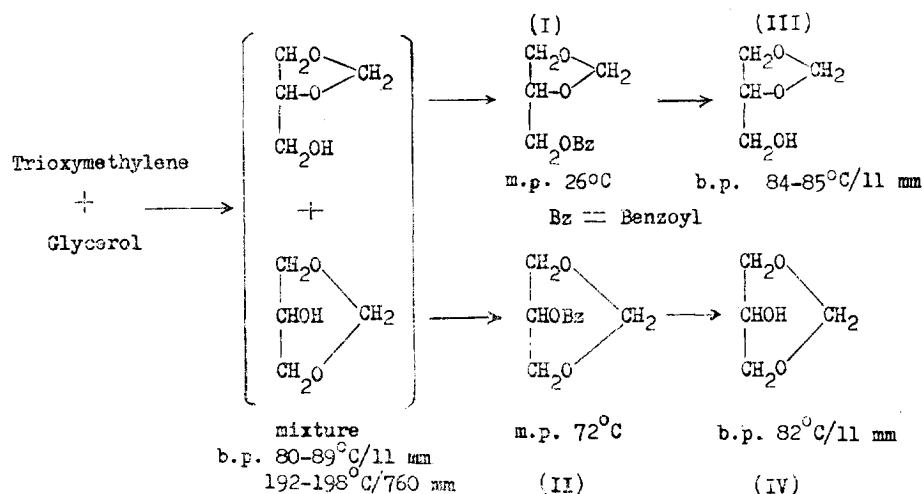


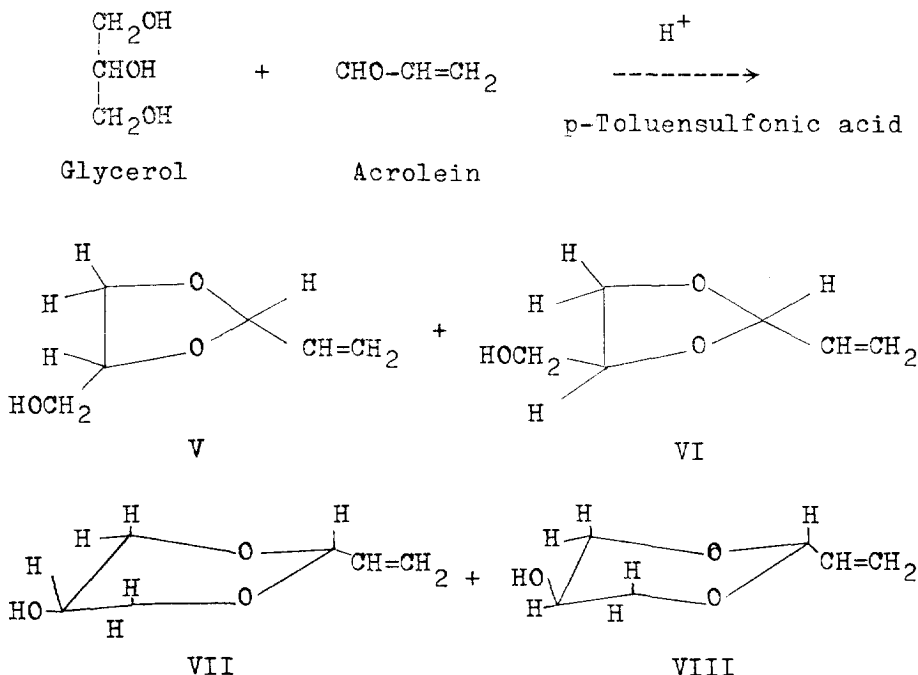
Figure 1. Scheme on the synthesis and the separation of the model compound.

다.

2-3. 2-Vinyl-4-Hydroxymethyl-1,3-Dioxolane 과 2-Vinyl-1,3-Dioxane-5-ol의 合成

교반기와 적하 깔대기 및 상분리관 끝에 환류
응축기를 연결한 삼구 플라스크에 228ml (3.2mol)

의 acrolein 과 276g (3.0mol)의 glycerol, 600ml
의 벤젠과 0.6g의 p-toluenesulfonic acid를 넣
고 3시간 교반 환류시켰다³. 그동안 생성된 물
15ml를 제거하고 잔액은 감압하여 벤젠 및 미반
응의 acrolein을 제거하고 증류하여 90~130°C (5
mmHg)에서 유분 236g (59%)을 얻었다(Fig. 2).



V: cis-2-vinyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane, VI: trans-2-vinyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane
VII: cis-2-vinyl-1,3-dioxane-5-ol, VIII: trans-2-vinyl-1,3-dioxane-5-ol

Figure 2. Scheme on the acetal formation through condensation.

이것을 다시 감압증류하여 100~110°C(5mmHg)의 유분 100g을 얻어 원소분석을 하고 GC에 의한 분리를 시도하였다. 이 혼합물은 무색의 액체로 Coleman社製 coleman carbon and hydrogen analyser로 분석한 결과 C : 51.1, H : 7.5%이었다. (계산치 ; C : 55.4, H : 7.7%)

2-4. GL Chromatography에 의한 이성체의 분리회수

이성체의 분리에 Varian Aerograph, Model 202 gas chromatograph(thermal conductivity detector)를 사용하였다. Peak 면적은 3角圖법으로 계산하였다. 조작조건은 bridge current 150 mA, block temp. 240°C, column temp. 175°C(isothermal), column packing 10% Carbowax 20M on gas chrom Q (30~60mesh), carrier gas는 helium, 출구유속 60ml/min. column 길이 20 ft $\times$ $\frac{1}{4}$ in aluminum tubing, 시료 주입온도 220°C 등이었다. 시료 1회 주입량이 20 μ l로서 십여회 주입하여 모두 375 μ l를 주입하였다. 각 주입때마다 하나의 이성체 peak가 나온 바로 뒤에 分置장치를 맞추고 단추를 눌러 액체질소 trap에 꽂은 관에 받아 내었다. 네개 이성체의 각각 얻은 양이 약 30mg 정도 되었다. 이것을 사염화

탄소에 녹여내고 PMR 스펙트라를 얻은 뒤 tetramethyl silane (TMS)을 날려보낸 후 용매를 농축시켜 IR 스펙트라를 얻었다.

2-5. Acrolein과 Glycerol의重合

반응장치에 정제된 acrolein 56.06g(1mol)과 glycerol 92g(1mole)을 취하여 1 NHCl 수용액으로 반응물질의 pH를 6에 맞추었다⁹. pH조절이 끝난 후 소정시간, 소정온도에서 반응시켜 갈색의 수지를 얻었다. 이 반응중 생성된 물은 상분리관으로 받아 내었다. 수지를 4~5배 양의 dioxane에 용해시킨 후 다량의 n-hexane중에 침전시켰다. 같은 방법으로 2회 재침전시켜 정제된 수지를 40°C(20mmHg)에서 72시간 이상 건조시켜 갈색의 투명한 중합물을 얻었으며 중합물의 분자량은 빙점강하법으로 구하였으며, 원소분석 결과는 C : 52.0, H : 8.3%였다. (계산치 ; C : 55.4, H : 7.7%) 또한 중합체를 시험관에 0.1g 취하고 여러 용제를 각각 10ml씩 가한 후 실온에서 가끔 흔들어 주면서 24시간 방치하여 그 중합체의 용해여부를 판단하였다. 중합물을 chloroform 및 pyridine에 녹여 IR 스펙트라를 얻었으며 PMR 시료는 deuterio chloroform(CDCl₃)으로 약 5% (W/V) 용액을 만들었

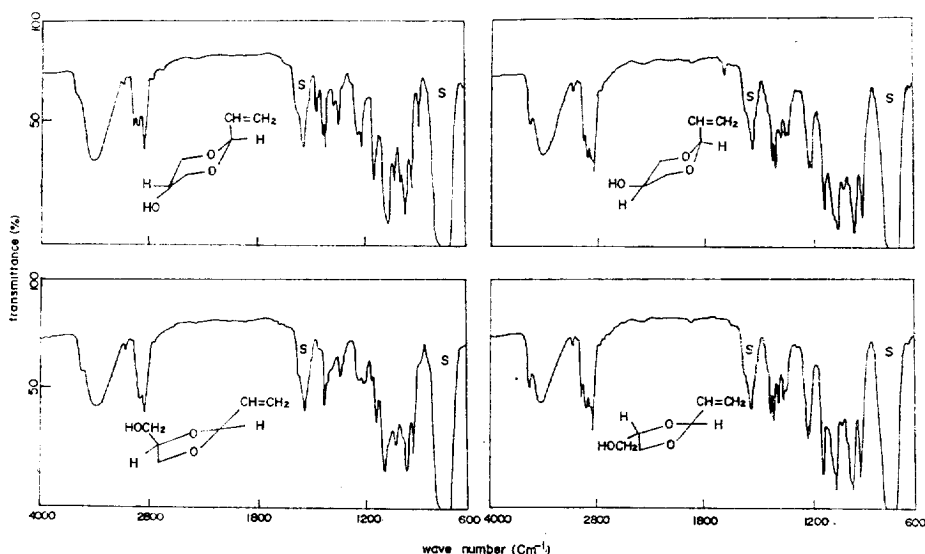


Figure. 3. Infrared absorption spectra of the four geometric isomers of acrolein-glycerol condensates in carbon tetrachloride(20% w/v).

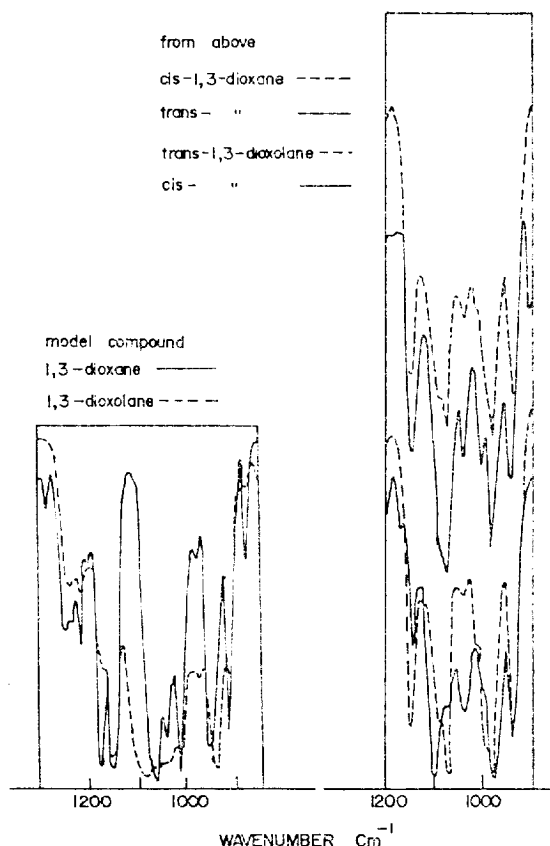


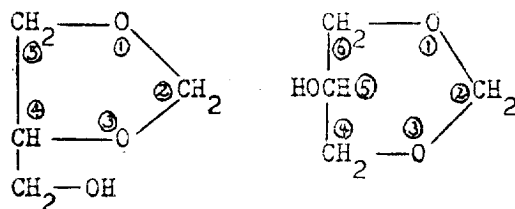
Figure 4. Parts (900–1200 cm^{-1}) of the infrared absorption spectra showing the C—O—C—O—C acetal ring stretching vibrations.

으며 pyridine 에 의한 실험도 병행하여 실온에서 조작하였다.

3. 結果 및 考察

Fig. 3에 분리한 네개의 이성체들의 IR 스펙트라를 표시하였다. 모두가 파수 950~1200 cm^{-1} 에서 뚜렷한 acetal 환의 stretching 진동에 의한 흡수대를 나타냈으며 intermolecular 수소결합에 의한 강하고 넓은 흡수대는 3400 cm^{-1} 에서 vinyl 기에 의한 약한 흡수대는 3080 cm^{-1} 과 1640 cm^{-1} 에서 보였다.

Barker^{10,11} 등이 보고한 1,3-dioxolane, 2,2-dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane의 흡수대와도 비교하여 역시 cyclic acetal 임이 확인되었다. 분리된 이성체들의 미약한 차이를 검토하기 위하여 Fig. 4에 acetal 환의 흡수대를 중심으로 model 화합물과 함께 비교하였다.



(a) dioxolane

(b) dioxane

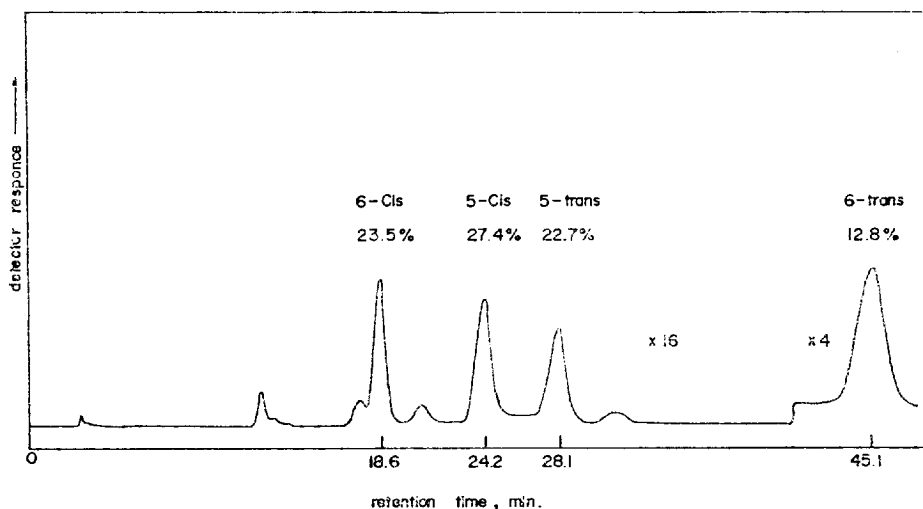


Figure 5. GL chromatogram of the acrolein glycerol acetal obtained with the column of 10% carbowax 20M on 30–60 mesh gas chrom Q.

Fig. 4의 acetal 환 흡수대들의 비교로부터 1,3-dioxolane 환이 더 장파장 쪽으로 이동하는 것을 알수 있었다.

GC에 의한 이성체 분리현상은 Fig. 5와 같다. Fig. 위에 전체 주입된 시료에 대한 acetal의 量을 백분율로 표시하였다.

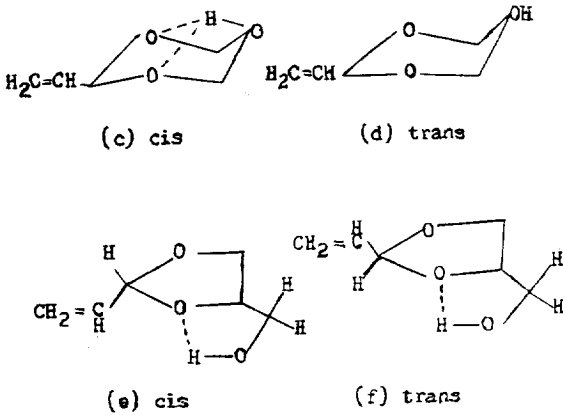


Fig. 5에서 보는 바와 같이 뚜렷한 네개의 peak를 얻었으며 IR 및 PMR 스펙트라는 cyclic acetal임을 입증하였다. 그 분리된 pattern을 보면 trans-1,3-dioxane 이성체(d)의 경우 즉, -OH가 equatorial에 있게 될 때는 intramolecular 수소결합이 되기 힘들고, cis-1,3-dioxane 이성체(c)는 비극성 용매에서는 chair conformation으로 거의 존재하고 -OH는 axial의 상태로 intramolecular 수소결합을 형성하여 잠겨져 있다. 다시 말하여 (c)는 GC column 속의 고정상에 흡착되기 어렵고 (d)는 쉽다. 한편, cis-1,3-dioxolane(e)이나 trans-1,3-dioxolane(f)은 거의 한 평면에 환이 존재하며 같은 intramolecular 수소결합을 형성할 것이 예측되어 (c), (d)보다 차이는 작지만 (e)의 경우 수소결합 바로 옆에 vinyl기가 있어 (f)보다 steric hindrance를 더 많이 줄 것으로 보인다. 이 해석은 Lenz⁵ 등의 methyl

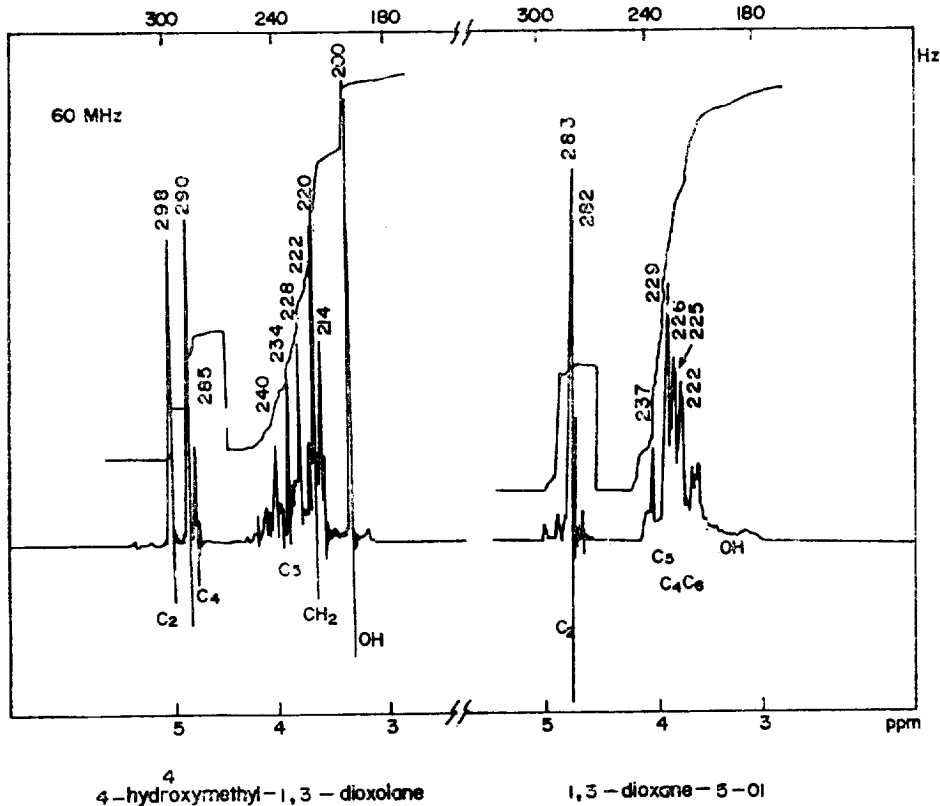
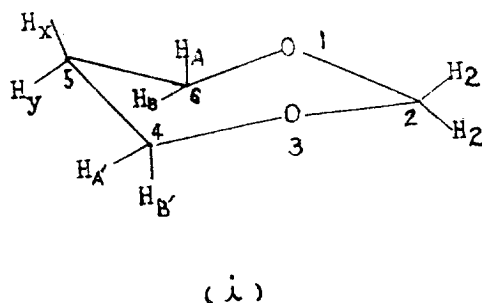


Figure. 6. NMR spectra of model compound in carbon tetrachloride (20% w/v).
Internal reference: TMS (<10% w/V)



1,3-dioxolane 및 1,3-dioxane 환의 A_2B_2 계열의 coupling constant 값이 여러 보고가 일치되어 나타났다^{12, 13, 14}. 1,3-dioxolane 환에서 $J_{cis}(J)$ 는 7.3cps, $J_{trans}(J')$ 는 6.0cps($J+J'=13.3$ cps,

공명 흡수 peak 의 chemical shift 는 Ramey¹⁶ 등이 보고한 4-phenyl-1, 3-dioxane 에서의 순서와 Delman^{17, 18} 등의 4-methyl-1, 3-dioxane 등에서의 H_{2e}, H_{2a} 의 순서와 비교하여 해석하였다. O₁—C₆ 및 O₃—C₄ 결합의 deshielding cone 에 존재하는

4-hydroxymethyl-1, 3-dioxolane			1, 3-dioxane-5-ol		
Proton	δ (ppm)	J (cps)	Proton	δ (ppm)	J (cps)
H _{2e}	4. 97	—	H _{2e}	4. 71	—
H _{2a}	4. 83	—	H _{2a}	4. 70	—
H ₄	4. 75	—	H ₅	3. 95	—
H _{5a}	3. 70	J _{5a4} =6. 0	H _{4a} =H _{6a}	3. 68	J _{4a5a} =J _{6a5a}
H _{5e}	3. 95	J _{5e4} =6. 0			=J _{4e5e} =J _{6e5e}
OH	3. 35	—			=3. 0
					J _{4e5a} =J _{6e5a}
CH ₂ OH	{ 3. 57	—	H _{4e} =H _{6e}	3. 73	=J _{4a5e} =J _{6a5e}
	{ 3. 63				=6. 0
			OH	3. 50	—

H_{2e}가 H_{2a}보다 downfield 쪽으로 shift 되어 나타나야 하는 등의 점도 고려하여 해석한 값을 Table I 에 나타내었다.

Acrolein acetal 들의 PMR 스펙트라는 대단히 복잡하여 대략적인 위치만 확인되었으며 Fig. 7 에 표시하였다. Coupling constant 의 관측은 불가능하였다. Model 화합물 (Fig. 6)과 비교하여 5~6ppm에서의 복잡한 peak는 C₂의 vinyl기 에 의한 것이며 3~4ppm에서의 peak는 acetal 환에 의한 것이다. Metacrolein (2, 4, 6-trivinyl-

1, 3, 5-trioxane)¹⁹을 A₂B계로 본 PMR 스펙트라에서의 vinyl 기에 의한 chemical shift 를 비교하여 보면 upfield에서 downfield 쪽으로 =CH₂, $\begin{matrix} O \\ \diagup \\ CH- \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$, $\begin{matrix} H \\ | \\ -C= \end{matrix}$ 의 순서로 나타날 것이 예측 되는데 =CH₂에 의한 peak는 4.7~5.2ppm에서 구별되어 나타났다. 또한 -OH에 의한 peak는 3ppm 근처에서 동떨어져 나타났다. 네개의 이성체는 upfield 쪽으로 cis-dioxolane→trans-dioxolane→cis-dioxane→trans-dioxane의 순으로

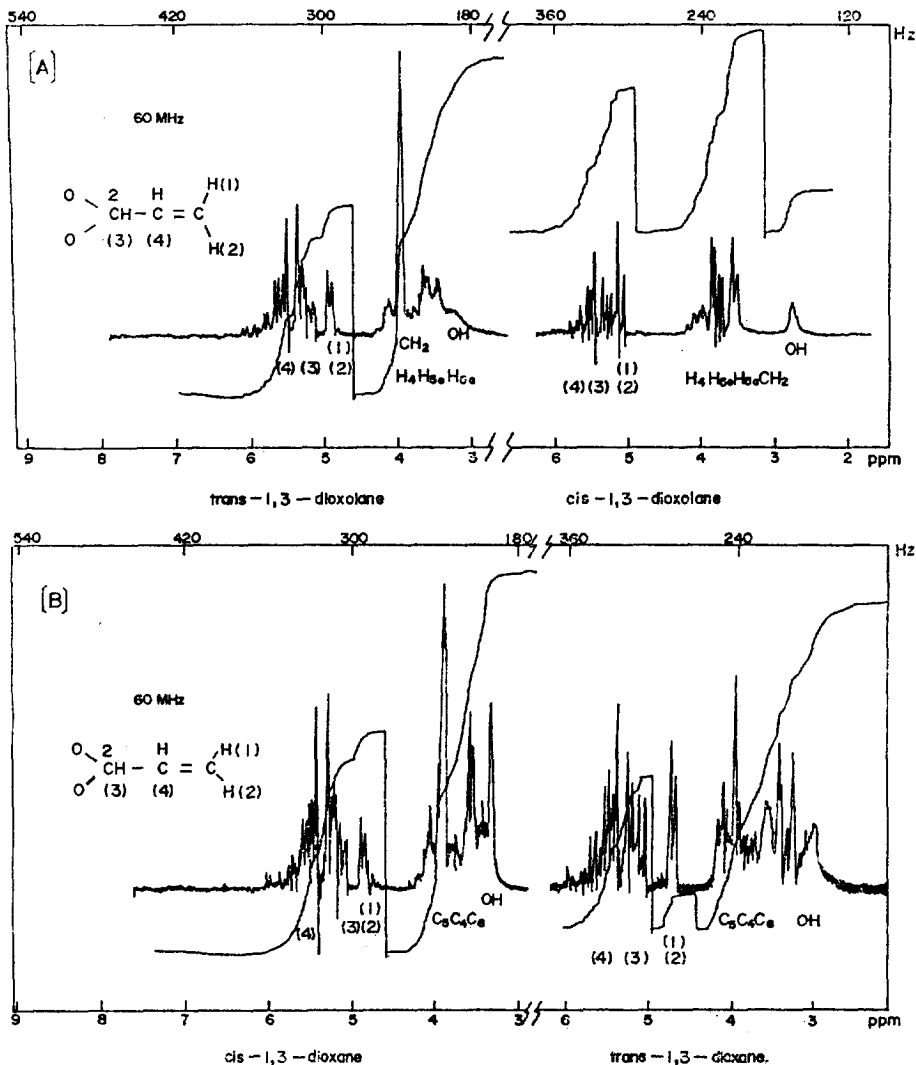


Figure. 7. NMR spectra of the isomers in carbon tetrachloride (10%w/v). Internal reference: TMS (<10%w/v). A:1,3-dioxolane, B:1,3-dioxane

Table II. Polymerization of Acrolein with Glycerol

Polymer No.	Reactants		Reaction conditions			Product	
	Acrolein (mole)	Glycerol (mole)	time (hrs)	temp. (°C)	pH	Molecular* weight	State
A	1.3	1.0	48	68-73	6	1,800	semisolid
B	1.0	1.0	8	68-73	6	500	oil

*obtained by cryoscopic method using dioxane as a solvent

Table III. Solubility of Acrolein-Glycerol Polymer

Solvents	Solubility		Solvents	Solubility	
	Polymer A	Polymer B		Polymer A	Polymer B
Pyridine	++	++	MEK.	—	—
DMSO	+	+	CCl ₄	—	—
Dioxane	+	+	CS ₂	—	—
Water	△	+	Benzene	—	—
Methanol	△	+	Xylene	—	—
Ethanol	△	△	n-Hexane	—	—
n-Buthanol	△	△	Cyclohexane	—	—
Acetone	△	+	Toluene	—	—
Chloroform	+	+			

+ Soluble

△ Partly soluble

— Insoluble

약간씩 이동되었다. Cis-, trans-dioxolane 혼합물의 스펙트라와 cis-, trans-dioxane의 혼합물 스펙트라는 chemical shift의 변화가 없었다.

Acrolein-glycerol 축중합물의 대표적인 반응조건과 고분자상태 및 분자량을 Table II에 나타내었으며, 용제에 대한 성질은 Table III과 같다.

Table III에서 알 수 있는 바와 같이 이 중합물은 pyridine, DMSO, dioxane, chloroform과 같은 용매에 잘 용해하나 기타 용매에서는 잘 용해되지 않았다.

Fig. 8에 중합물의 IR 스펙트라를, Fig. 9, 10에 PMR 스펙트라를 나타내었다. Fig. 8에서 보면 중합물 B의 1640cm⁻¹에서 약한 흡수대가 있는 것은 acrolein의 2중결합이 존재하고 있다고 보아지며 중합체 A에서는 그 흡수가 더욱 약하게 나타났다. 여전히 -OH의 흡수대가 강하고 넓게 3400cm⁻¹에 나타나며 acetal의 C—O—C—O—C의 stretching 진동에 의한 흡수대가 1000~1200cm⁻¹ 사이에서 보였다. 이것은 중합체내

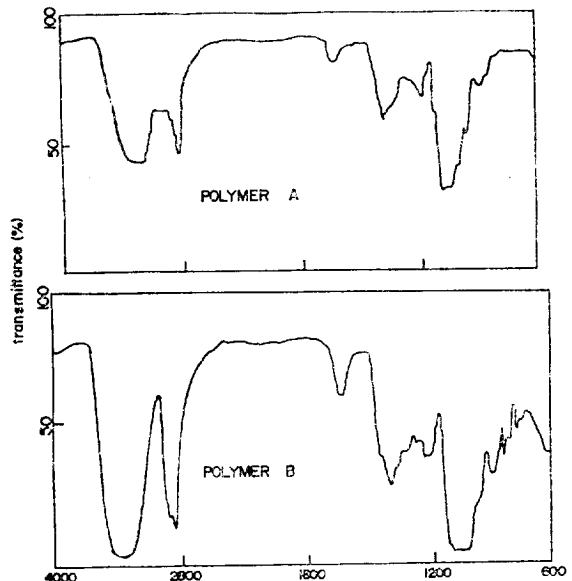


Figure 8. Infrared absorption spectra of polymers. (polymer A: pyridine 5% w/v, reference pyridine polymer B; neat)

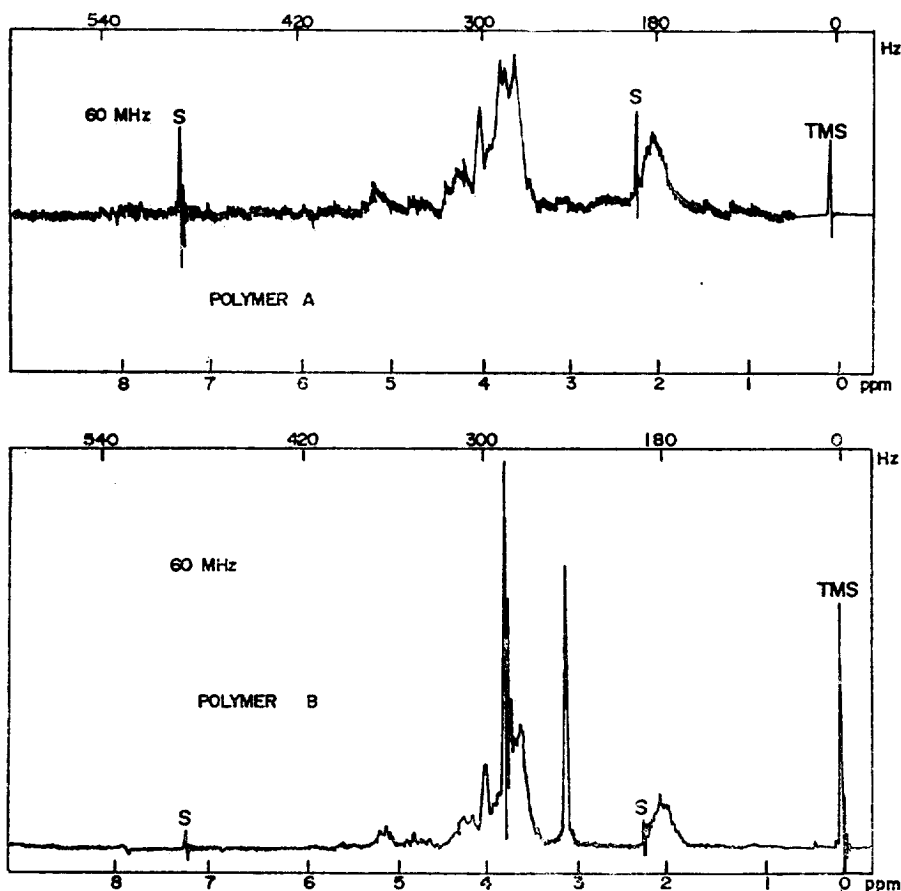


Figure 9. NMR spectra of polymers in deuterio chloroform. (polymer A, 5% w/v, polymer B, 10% w/v).

에 $-OH$ 기와 acetal 환의 존재를 의미하는 것으로 해석된다. 이러한 현상은 원소분석 및 PMR 스펙트라에서 더욱 잘 보여주었다. Fig. 9, 10에서 나타난 것을 보면 acetal proton에 의한 peak는 3.5~4ppm, 단량체 cyclic acetal에 존재하였던 $-OH$ 에 의한 흡수 peak는 3ppm 근처에 여전히 존재했다. Methylene과 methine($\{CH_2-CH\}$)에 의한 peak가 2 ppm 근처에서 나타난 것은 Fig. 7에서 C_2 group의 5~6ppm에서의 peak가 Fig. 9, 10에서 거의 없어진 것과 관련된 것

으로 믿을 수 있고 2-vinyl-1,3-dioxolane의 중합에서 관측된 결과²⁰와도 일치하였다. 또한 중합물 B에서 두개의 뛰어난 peak(3.7, 3.2ppm in $CDCl_3$) (4.0, 3.6ppm in pyridine)는 1,3-dioxolane 환의 $-CH_2OH$ 에 의한 것으로 추정되며 이것이 중합체 A에서는 거의 없어진 현상은 IR 스펙트라에서와 같이 PMR 스펙트라에서도 중합도가 높아질수록 흡수대가 넓고 완만하게 나타나는 것으로 해석된다.

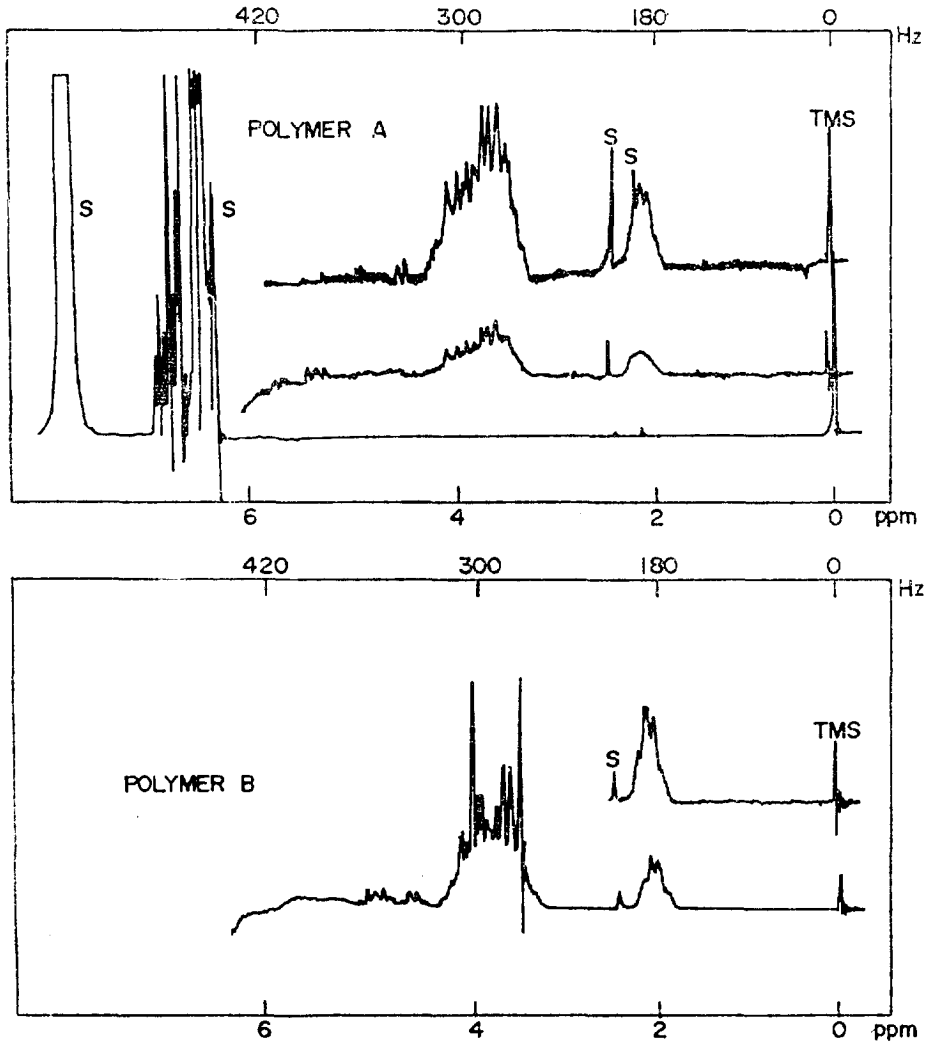


Figure. 10 NMR spectra of polymers in pyridine. (polymer A, 10% w/v, polymer B, 20%, w/v)

4. 結 論

1. Acrolein 과 glycerol 축합물의 네개의 기하 이성체들은 GC 및 분치장치에 의하여 분리회수가 가능하였으며 각 이성체의 함량은 주입된 시료에 대해 cis dioxolane 27.4%, trans-dioxolane 22.7%, cis-dioxane 23.5%, trans-dioxane 12.8% 이었다. Retention time 은 cis-dioxane, cis-dioxolane, trans-dioxolane, trans-dioxane 의 순으로 길어졌다.

2. Model 화합물의 chemical shift 및 coupling

constant 값은 4-hydroxy methyl-1, 3-dioxolane 일 때 H_{2e} (4.97ppm) H_{2a} (4.83ppm) H_4 (4.75 ppm) H_{5a} (3.70ppm) H_{5e} (3.95ppm) OH (3.35 ppm) CH_2OH (3.57 및 3.63ppm), $J_{5a4}=6.0$ cps, $J_{5e4}=6.0$ cps 이었고, 1, 3-dioxane-5-ol 에서는 H_{2a} (4.71ppm) H_{2e} (4.70ppm) H_5 (3.95ppm) $H_{4a}=H_{6a}$ (3.68ppm) $H_{4e}=H_{6e}$ (3.73 ppm) OH (3.50 ppm), $J_{4a5a}=J_{6a5a}=J_{4e5e}=J_{6e5e}=3.0$ cps, $J_{4e5a}=J_{6e5a}=J_{4a5e}=J_{6a5e}=6.0$ cps 이었다.

3. Acrolein-glycerol 축합 이성체들의 적외선

흡수 스펙트라는 거의 비슷하였고 acetal 환에 의한 신축진동은 dioxane 환보다 dioxolane 환이 장파장 쪽으로 이동하였다.

4. 이 이성체들의 PMR 스펙트라는 대단히 복잡하였으며 그 chemical shift를 대략 표시할 수 있었다. 네개의 이성체는 스펙트라상 차이는 별로 없었고 chemical shift는 upfield 쪽으로 cis-dioxolane, trans-dioxolane, cis-dioxane, trans-dioxane의 순으로 이동하였다.

5. PMR 스펙트라, 원소분석 및 GC 데이터상의 dioxane 및 dioxolane 이성체의 성분비 등이 나타내는 것으로 미루어 acrolein이 glycerol과 산성촉매에서 우선적으로 축합하여 acetal 환을 형성하고 다음에 vinyl기가 떨어져 전개되는 중합과정을 갖는 것으로 추정되며 중합체 중에는 1,3-dioxolane, 1,3-dioxane 환이 혼합되어 나타날 것이 예상된다.

이 논문은 1979년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 연구된 것임.

参 考 文 獻

1. C. Nef, *Ann. Chem.*, **335**, 224 (1904).
2. H. Hibbert et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3115 (1929).
3. R. F. Fischer et al., *J. Org. Chem.*, **25**, 319 (1960).
4. A. J. Showler et al., *Chem. Rev.*, 427 (1967).
5. R. W. Lenz et al., *J. Poly. Sci. PA-1*, **8**, 429 (1970).
6. 沈貞燮, 全榮升, *대한화학회지*, **13**, 373 (1969).
7. 沈貞燮, 全榮升, *化學工學*, **10**, 301 (1972).
8. 沈貞燮, 全榮升, *化學工學*, **10**, 317 (1972).
9. 韓貞璉, *工學博士學位論文*, 단국대학교 大學院 (1974).
10. S. A. Barker et al., *J. Chem. Soc.*, 802 (1959).
11. S. A. Barker et al., *ibid.*, 807 (1959).
12. N. Sheppard et al., *Proc. Royal Soc. London SA*, **252**, 506 (1959).
13. R. U. Lemieux, *Can. J. Chem.*, **40**, 1955 (1962).
14. R. J. Abraham, *J. Chem. Soc.*, 256 (1964).
15. M. Barfield, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3825 (1964).
16. K. C. Ramey, *Tetrahedron Letters*, **49**, 4423 (1965).
17. J. Delmau et al., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1106 (1964).
18. J. Delmau, *Tetrahedron Letters*, **6**, 559 (1966).
19. B. Pasce, "Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry" Academic Press, (1965).
20. J. M. Madrid et al., *Makromol. Chemie*, **136**, 113 (1970).