

비이온성 계면활성제의 합성에 관한 연구 (제 3 보). 슈크로오스에스테르의 합성에 관한 동력학적 고찰

南基大[†] · 孫周煥^{*}

충북대학교 공과대학 화학공학과

*인하대학교 공과대학 화학공학과

(1981. 2. 25 접수)

Studies on the Synthesis of Nonionic Surfactants (III). Kinetics of the Synthesis of Sucrose Esters

Kidae Nam[†] and Joohwan Sohn*

Department of Chemical Engineering, Choongbuk National University, Cheonju,
310, Korea

**Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 160, Korea

(Received Feb. 25, 1981)

요 약. N, N-디메틸포름아미드용매내 반응온도 50~90°C 범위에서 과량의 슈크로오스와 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 그리고 올레산등 5종의 지방산 메틸에스테르와의 에스테르교환반응에서 반응속도를 측정하여 반응속도정수, 활성화파라미터등을 구하여 고찰하였다. 이 반응은 본 실험범위내에서 유사 1차반응으로 진행하고 반응의 순서는 주로 메틸에스테르의 지방산기의 구조변화에 의존하며 라우르산메틸, 미리스트산메틸, 팔미트산메틸 올레산메틸 그리고 스테아르산메틸의 순으로 반응되기 힘들어지는 엔탈피조절반응이라 생각된다. 한편 이들 각각의 활성화에너지 는 9.3, 9.9, 10.3, 10.9 그리고 11.1 kcal/mole 이 얻어졌다.

ABSTRACT. The reaction rates for the transesterification reation were measured on the excess sucrose with the five fatty acid methyl ester systems such as methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate and methyl oleate at temperature range of 50 °C to 90 °C in N, N-dimethylformamide solvent and potassium carbonate as a catalyst.

Their activation parameters as well as rate constants were calculated from these measurements. And these reactions were found to be pseudo-first order and depended mainly on the structural changes in fatty acid residue of methyl esters.

Also their reactions were found to be of enthalpy-controlled, which were disfavored in the order of methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl oleate and methyl stearate. Correspondingly their activation energies were 9.3, 9.9, 10.3, 10.9, and 11.1 kcal/mole, respectively.

1. 서 론

슈크로오스의 지방산 에스테르는 계면활성제이

있어 여러 산업분야에 실용되는 것들이 많고 특히 독성이 없어 가식성 계면활성제(可食性界面活性劑), 식품의 LL화등에 이용하기에 알맞는

것이 있다. 또 세제로서 사용하기에 적합한 HLB 값을 가진 것을 경제적인 방법으로 합성할 수 있다면 환경오염의 방지에도 크게 도움이 될 것이다. 따라서 석유대체자원의 하나로 슈크로오스를 포함한 당질자원의 화학공업원료로서의 부가 가치를 높이기 위한 이론바 sucrochemistry에 대하여 관심을 가질만 하다. 슈크로오스의 화학 반응에서 합리적인 용매를 찾아내기 위한 많은 연구¹ 가운데 특히 Komonenko에 의하여 이루 어진 광범위한 연구²로 말미암아 N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸су포시드(DMSO)와 같은 물아닌 용매가 우수하다는 사실이 알려지자 슈크로오스에스테르의 합성방법으로 Snell 법³이 개발되었고 이 방법은 Zimmer 법⁴, Nebraska-Snell 법⁵, Nebraska-DKS 법⁶, 또는 USDA 법⁷ 등으로 개량되었으며 이 밖에도 많은 합성방법^{8,9}이 알려져 있으나 이것의 합성은 대개 에스테르교환반응에 의하여 합성되고 있다.

폴리올의 에스테르화반응에 관한 동력학적 연구는 일찌기 Menschutkin¹⁰에 의하여 시도되었고 그후 Rolfe, Flory, Tang 등의 연구를 비롯하여 많은 연구¹¹가 있으나 공업적 측면에서는 주로 식용유지의 가공 및 유지에 대한 물성의 개질수단으로 중요하게 다루어져 왔다¹².

한편 슈크로오스의 에스테르교환반응에 대한 동력학적 연구는 Lemieux¹³에 의하여 미리스트산 에스테르와의 반응에 대하여 약간 검토한 연구가 있을뿐 계통적으로 자세히 고찰한 문헌은 아직 찾아볼 수 없다.

저자들은 슈크로오스와 탄소수 12~18 범위의 지방산인 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 그리고 올레산등의 메틸에스테르류의 DMF 용매내에서의 반응에 대하여 몇가지 일정한 반응온도에서의 반응속도를 측정하여 속도정수, 활성화파라미터 등을 구하고 이 반응의 메카니즘에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

시약 및 장치. 슈크로오스는 JIS 특급 ($[\alpha]_D^{20} +66.5$)을 24시간 진공 전조하였고, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 그리고 올레

산등의 메틸에스테르는 Tokyo Kasei 특급을, DMF는 Moe의 방법¹⁴으로 정제하여 사용하였다. 이들의 녹는점 또는 끓는점은 문헌과 잘 일치한다.

반응장치는 Fig. 1에 도시한 바와 같고 비색정량에는 Perkin-Elmer 202 분광광도계를, 선광도는 ATAGO 편광계를, 항온조는 Yamato Scientific BKR 3A 형을 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 로 잘 조절할 수 있도록하여 사용하였다.

에스테르화반응. 잘 건조한 슈크로오스 미분말 13.7g(40.0 mmol)을 칭량하여 정제한 DMF 300 ml에 용해하여 반응용기에 넣고 탄산칼륨 0.4 g, 지방산 메틸에스테르를 가하여 반응시켰다. 이때 라우르산메틸은 4.3 g(20.1 mmole), 미리스트산메틸은 4.8 g(19.8 mmole), 팔미트산메틸은 5.4 g(19.9 mmole), 스테아르산메틸은 6.0 g(20.1 mmole) 그리고 올레산메틸은 5.9 g(19.9 mmole)을 사용하였고, 반응온도는 50, 60, 70, 80 및 90°C 에서 각각 일정시간 반응시켰다. 이 때 반응계에는 전조한 질소가스를 서서히 도입시키고 벤젠을 가하여 메탄올을 함께 끓는 혼합물로하여 증류하였고 반응액은 320ml가 되도록 주의하면서 반응시켰다.

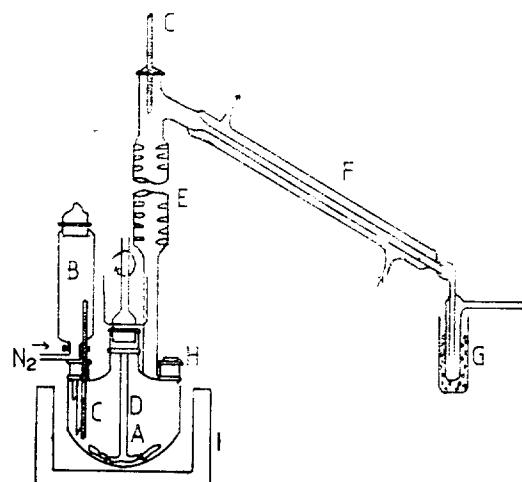


Fig. 1. Apparatus for the transesterification reaction of sucrose. A : reaction flask (500 ml), B : funnel, C : thermometer, H : Hirschberg stirrer, E : Vigreux column, F : condenser, G : receiver, I : silicon rubber seal.

메틸에스테르류의 정량. 슈크로오스와 메틸에스테르를 일정한 온도에서 일정시간 반응시킨 반응물질 2ml를 취하여 소금물 2ml를 가하고 석유에테르와 에테르혼합용매(1:1 v/v)로 추출하여 Goddu-LeBlanc-Wright의 방법¹⁵을 적용하여 λ_{max} 530 m μ 에서 분광광도법에 의하여 각각 정량하였다. 여기서 작성한 검량선은 본 실험범위내에서 Lambert-Beer의 법칙이 잘 성립하였다.

3. 실험결과 및 고찰

에스테르화반응의 결과. 슈크로오스의 에스테르 교환반응에서 수분의 존재는 반응속도에 영향을 끼친다는 Lemieux의 연구¹³와 반응온도 90°C 이하에서 모노에스테르가 우선적으로 생성한다는 Goryaev의 연구⁹가 있어 본 연구에서는 잘 건조된 슈크로오스와 DMF를 사용하고 50~90°C의 온도범위에서 과량의 슈크로오스 존재 하에 실험하였다.

이와 같이 일정한 온도에서 일정시간 반응시킨 반응물질의 메틸에스테르를 각각 정량하여서 $[M_t]$ 로 하고, 이것의 초기농도를 $[M_0]$ 로 하여 $[M_0]/[M_t]$ 를 반응시간에 따라 도시하면 Fig. 2~6과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 좋은 직선이 이루어졌다. 따라서 이 반응은 유사 1차반응이라는것을 알 수 있고 각각의 반응속도정수를

구하여 그 결과를 Table 1~5에 일괄하여 표시하였다.

활성화파라미터. 이 반응에서 각각의 반응속도정수와 반응온도에 따라 도시한 Arrhenius Plot는 Fig. 7과 같이 매우 좋은 직선관계가 얹어진다. 따라서 여기에서 활성화에너지를 구하고 또 활성화파라미터를 계산하여 그 결과를 Table 6에 표시하였다.

반응메카니즘. 활성화파라미터를 표시한 Table 6에서 보면 지방산 메틸에스테르의 탄소수가 증가함에 따라 ΔH^* 및 ΔS^* 값이 모두 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 활성화엔트로피값은 음의 값을 나타내어 이는 2분자반응의 전이상태에서 부피의 감소에 요구되는 일반적인 엔

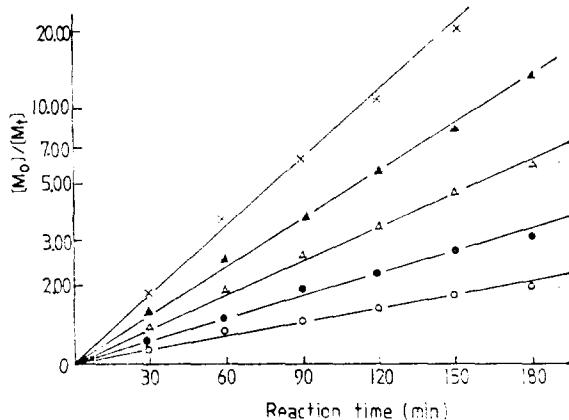


Fig. 3. Variation of $[M_0]/[M_t]$ with reaction time for the transesterification reaction of methyl myristate.
 ○ : 50°C, ● : 60°C, △ : 70°C, ▲ : 80°C, × : 90°C

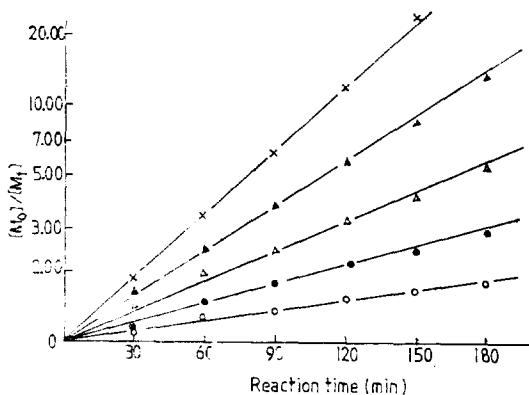


Fig. 2. Variation of $[M_0]/[M_t]$ with reaction time for the transesterification reaction of methyl laurate.
 ○ : 50°C, ● : 60°C, △ : 70°C, ▲ : 80°C, × : 90°C

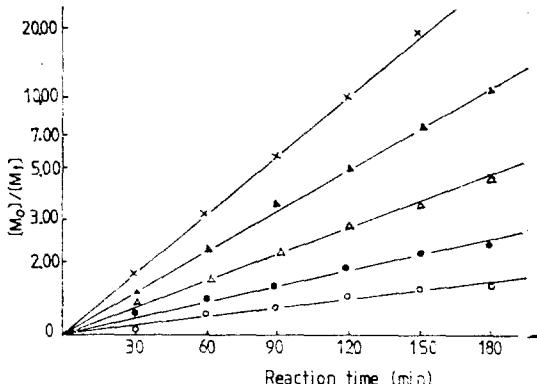


Fig. 4. Variation of $[M_0]/[M_t]$ with reaction time for the transesterification reaction of methyl palmitate.
 ○ : 50°C, ● : 60°C, △ : 70°C, ▲ : 80°C, × : 90°C

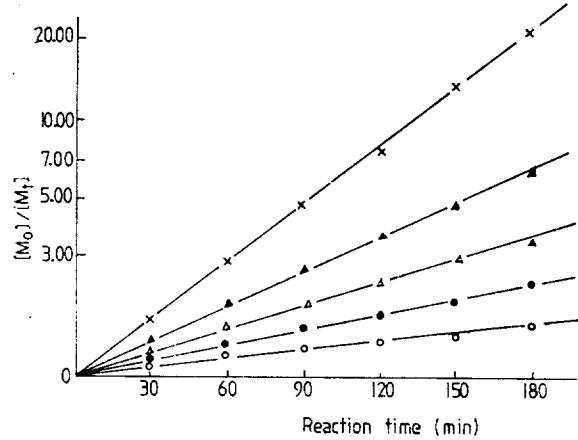


Fig. 5. Variation of $[M_0]/[M_t]$ with reaction time for the transesterification reaction of methyl stearate.
 \circ : 50°C, ● : 60°C, △ : 70°C, ▲ : 80°C, × : 90°C

트로피손실을 반영하고 있다. 또한 전이상태에서 전장의 증가로 말미암아 경전수축이 커짐에

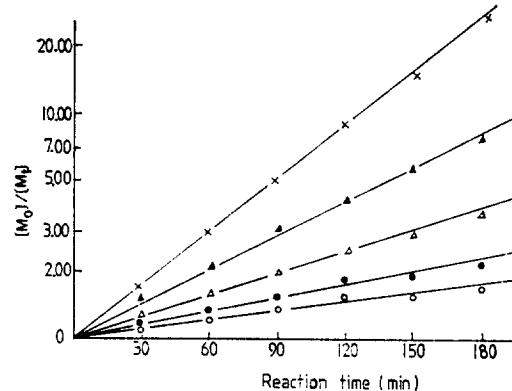


Fig. 6. Variation of $[M_0]/[M_t]$ with reaction time for the transesterification reaction of methyl oleate.
 \circ : 50°C, ● : 60°C, △ : 70°C, ▲ : 80°C, × : 90°C

Table 1. Observed pseudo-first order rate constants (sec^{-1}) for the transesterification reaction of methyl laurate with sucrose at various temperature.

Time (min)	50 °C		60 °C		70 °C		80 °C		90 °C	
	$(M_t) \times 10^3$	$k \times 10^4$								
30	17.09	0.895	15.88	1.287	14.17	1.976	12.41	2.678	9.65	4.078
60	15.58	0.796	12.66	1.258	10.25	1.856	9.93	2.584	5.01	3.856
90	13.27	0.745	9.90	1.308	7.57	1.807	5.28	2.475	2.73	3.698
120	12.26	0.685	8.44	1.186	6.62	1.768	3.47	3.437	1.64	3.479
150	10.65	0.743	7.44	1.076	4.32	1.707	2.31	2.403	0.92	3.427
180	9.92	0.654	6.23	1.061	3.27	1.680	1.52	2.393	—	—
mean	0.753		1.196		1.799		2.495		3.708	

Table 2. Observed pseudo-first order rate constants (sec^{-1}) for the transesterification reaction of methyl myristate with sucrose at various temperature.

Time (min)	50 °C		60 °C		70 °C		80 °C		90 °C	
	$(M_t) \times 10^3$	$k \times 10^4$								
30	17.27	0.758	16.23	1.105	14.36	1.785	12.37	2.613	10.44	3.558
60	15.36	0.706	11.39	1.087	10.76	1.695	7.80	2.588	5.65	3.484
90	13.81	0.667	10.97	1.093	7.75	1.736	5.37	2.416	3.18	3.388
120	12.78	0.608	9.41	1.034	6.13	1.628	3.82	2.285	1.76	3.358
150	11.98	0.558	8.06	0.998	5.12	1.503	2.35	2.368	0.91	3.425
180	11.27	0.552	7.31	0.923	4.24	1.427	1.80	2.220	—	—
mean	0.638		1.040		1.629		2.415		3.442	

Table 3. Observed pseudo-first order rate constants (sec^{-1}) for the transesterification reaction of methyl palmitate with sucrose at various temperature.

Time (Min)	50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
	$(M_t) \times 10^3 k \times 10^4$									
30	17.33	0.768	16.66	0.988	14.96	1.586	13.02	2.357	10.65	3.475
60	15.85	0.632	14.35	0.909	11.78	1.456	8.69	2.301	5.86	3.395
90	14.93	0.526	12.46	0.867	9.10	1.448	5.91	2.251	3.34	3.303
120	14.44	0.448	10.50	0.888	7.28	1.396	4.18	2.168	1.99	3.195
150	13.83	0.404	9.34	0.834	5.64	1.406	2.72	2.213	1.08	3.243
180	12.75	0.412	8.72	0.764	4.56	1.363	1.90	2.174	—	—
mean		0.565		0.875		1.442		2.244		3.322

Table 4. Observed pseudo-first order rate constants (sec^{-1}) for the transesterification reaction of methyl stearate with sucrose at various temperature.

Time (min)	50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
	$(M_t) \times 10^3 k \times 10^4$									
30	18.00	0.613	17.21	0.863	15.64	1.398	14.11	1.964	11.36	3.168
60	16.46	0.555	14.94	0.824	12.47	1.326	10.27	1.865	6.67	3.063
90	15.66	0.462	13.16	0.784	10.38	1.223	7.59	1.803	4.16	2.915
120	15.02	0.405	12.09	0.706	8.87	1.136	5.65	1.763	2.51	2.887
150	14.60	0.348	11.06	0.664	7.50	1.095	3.40	1.795	1.62	2.796
180	13.44	0.373	9.13	0.731	6.21	1.088	3.38	1.652	0.98	2.799
mean		0.456		0.762		1.211		1.807		2.938

Table 5. Observed pseudo-first order rate constants (sec^{-1}) for the transesterification reaction of methyl oleate with sucrose at various temperature.

Time (min)	50°C		60°C		70°C		80°C		90°C	
	$(M_t) \times 10^3 k \times 10^4$									
30	17.67	0.654	16.81	0.937	15.39	1.426	13.37	2.208	10.85	3.368
60	16.01	0.604	14.47	0.886	12.08	1.387	8.64	2.136	6.29	3.197
90	15.14	0.506	12.89	0.803	9.84	1.305	6.66	2.027	3.88	3.026
120	14.31	0.458	11.55	0.756	7.94	1.276	4.58	2.039	2.08	3.316
150	13.47	0.434	10.16	0.474	6.60	1.225	3.48	1.936	1.37	2.976
180	12.78	0.410	9.22	0.713	5.33	1.216	2.55	1.896	0.84	2.927
mean		0.511		0.807		1.306		2.032		3.105

따라 엔트로피의 감소를 예상케 한다. 따라서 극성을 띠운 전이상태는 쌍극성 물아닌 용매에 속하는 DMF 내에서는 전이상태착물이 용매화되기 힘들기 때문에 칼륨이온에 의하여 이온쌍구조가

이루어질 것으로 생각된다. 이 반응에 대한 활성화파라미터는 많은 에스테르 교환반응에서 볼 수 있는 바와 같이 전형적인 친핵성 2분자반응을 나타내는 음의 ΔS^\ddagger 값과 비교적 작은 ΔH^\ddagger

Table 6. Activation parameters for the transesterification reaction of methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate and methyl oleate at 50°C.

Compounds	E_a (kcal/mole)	ΔH^\ddagger (kcal/mole)	ΔS^\ddagger (eu)	ΔF^\ddagger (kcal/mole)
methyl laurate	9.3	8.7	12.3	12.7
methyl myristate	9.9	9.3	12.0	13.1
methyl palmitate	10.3	9.7	11.7	13.4
methyl stearate	11.1	10.5	11.2	14.1
methyl oleate	10.9	10.2	11.3	13.9

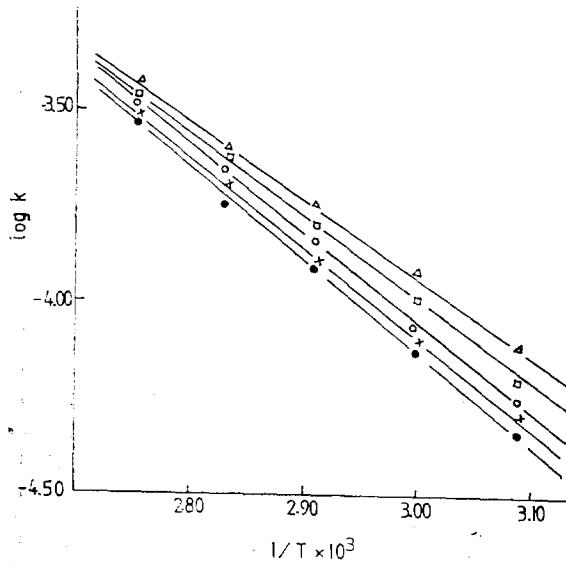


Fig. 7. Arrhenius plot of Tables 1(methyl laurate), 2(methyl myristate), 3(methyl palmitate), 4(methyl stearate) and 5(methyl oleate). \triangle : methyl laurate, \square : methyl myristate, \circ : methyl palmitate, \bullet : methyl stearate, \times : methyl oleate.

값을 보이고 있다. 따라서 슈크로오스의 농도를 과량으로 한 유사 1차반응의 속도상수를 구한 위에 적은 바와 같은 반응속도론적 연구로부터 쌍극성 물아닌 용매는 탄산칼륨에 의하여 생성된 슈크레이트이온의 친핵성도를 증가시켜 반응속도를 촉진시킬 것이고 칼륨양이온과 이온쌍을 형성하는 극성 전이상태착물의 모델을 가능하게 할 것이다.

상쇄효과를 살펴보기 위하여 ΔS^\ddagger 에 대하여 ΔH^\ddagger 를 도시하면 Fig. 8과 같이 좋은 직선관계가 이루어져 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이에 1차 비례관계가 성립된다는 것을 알 수 있다. Leffler¹⁶는 반응

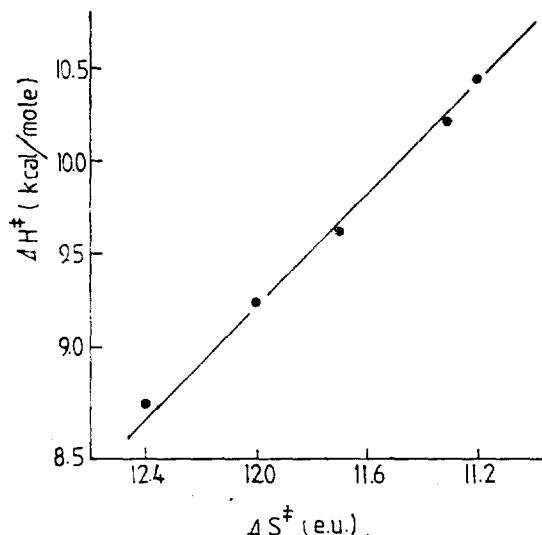


Fig. 8. Plot of entropy-enthalpy correlation for the transesterification reaction ($\beta=1530^{\circ}\text{K}$).

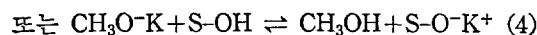
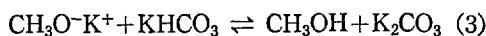
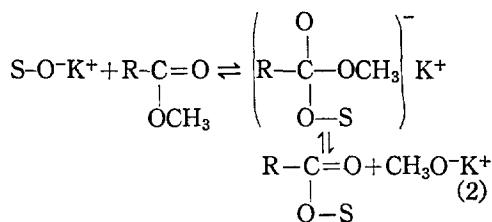
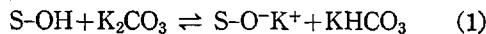
속도에 미치는 ΔH^\ddagger 항과 ΔS^\ddagger 항의 서로 반대되는 기여에 대하여 등속관계를 제안하였다. 본 연구에서의 등속온도는 $\beta=1530^{\circ}\text{K}$ 로 구하여졌다. 이와 같이 등속온도가 실험온도보다 훨씬 높을 경우에는 반응속도는 주로 엔탈피조절반응으로 나타난다. 이는 Table 6으로부터 볼 수 있는 반응속도는 ΔH^\ddagger 값이 커질수록 느리게 진행되는 사실로 부터 확인할 수 있다.

일반적으로 반응속도에 미치는 기질의 구조변화에 대한 효과는 엔탈피항에 포함되며 용매효과는 엔트로피인자에 기인되는 것으로 알려져 있다. 반응속도가 ΔH^\ddagger 에 의존한다는 사실은 슈크로오스와 지방산 메틸에스테르와의 계열반응에서 반응속도는 탄소수가 달라지는 구조변화에 의존하게 된다는 사실을 반영한다.

이러한 효과가 비록 작은 것이기는 하지만 탄소수가 증가함에 따라 ΔH^\ddagger 값이 증가한다는 사실은 결합절단이 일어나는 정도가 커진다는 정성적인 해석을 할 수 있다. 다시 말하여 지방산 메틸에스테르의 탄소수가 증가하면 탄소수가 작은 에스테르의 전이상태보다 탄소수가 큰 것의 극성 전이상태착물이 용매인 DMF에 의하여 더욱 탈용매화 됨으로서 용매의 자유도가 증가함에 따라 ΔS^\ddagger 는 증가하게 될 것이고, 이에 따라 전이상태착물의 해리가 증가하여 결합절단이 더욱 크게 진전되기 때문에 ΔH^\ddagger 는 증가하는 결과로 나타나는 것이라 생각할 수 있겠다.

탄산칼륨존재하 지방산 메틸에스테르와 슈크로오스의 화학양론적 반응에서 일반적으로 다음과 같은 반응메카니즘을 고려함에 모순이 없다.

지금 슈크로오스를 S-OH로 표시하면



여기서 슈크로오스를 1몰 추가하면 슈크로오스는 칼륨메톡시드와 반응하여 메탄올과 슈크레이트이온이 형성될 것이나 반응계에서 메탄올을 효과적으로 제거함으로써 (4)식에서 보는 바와 같이 가역반응의 평형을 정반응쪽으로 유리하게 해준다. 따라서 결과적으로 슈크레이트이온의 농도가 증가되어 전체적으로는 슈크레이트이온의 농도를 일정하게 할 수 있다. 이와 같은 반응 조건을 통하여 본 연구에서의 슈크로오스의 에스테르교환반응은 1차반응으로 일어질 수 있으며 또 슈크로오스분자가 물아닌 용매내에서는 슈크레이트 칼레이트착물이 형성된다는 사실이 재확인 되었다.

4. 결 론

본 연구에서 얻어진 결과를 종합하면 다음과 같다.

(1) DMF 용매내에서 과량의 슈크로오스와 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 및 올레산등의 메틸에스테르와의 에스테르교환반응은 반응온도 50~90°C 범위내에서 유사 1차반응으로 진행되며 이 반응은 에스테르의 지방산기의 탄소수 증가에 따라 힘들어지는 경향이 관찰되었다.

(2) 활성화파라미터를 계산한 결과 메틸에스테르의 구조변화에 따른 일련의 에스테르교환반응에서 ΔH^\ddagger 와 ΔS^\ddagger 사이에 상쇄효과가 관찰되었고 이 반응은 엔탈피조절반응임을 알았다. 한편 메틸에스테르의 탄소수증가에 따라 ΔH^\ddagger 및 ΔS^\ddagger 는 모두 증가하며 이것은 탄소수증가에 따라 전이상태에서 결합절단정도가 유리해지는 결과와 일치되는 경향을 나타내고 있다.

(3) DMF 용매내에서 슈크레이트이온의 친핵성도는 더욱 커지게 될 것이고 전이상태에서 슈크레이트 칼레이트가 형성되는 반응메카니즘을 제안할 수 있고 이 메카니즘에 따라 이 반응은 슈크로오스의 농도에 무관한 유사 1차반응으로 진행된다는 것을 설명할 수 있다.

인 용 문 헌

- N. Schiff, *Ann.*, **244**, 20 (1888); C. A. Lobry de Bruyn, *Z. Physik. Chem.*, **10**, 789 (1892); F. Plato, J. Domke und H. Harring, *Z. Verduet. Zuckerind.*, **30**, 1009 (1900); R. H. Sherry, *J. Phys. Chem.*, **11**, 559 (1907); H. Grossman, *Z. Verduet. Zuckerind.*, **62**, 57 (1912); C. D. Hudson and E. Yanowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **39**, 1038 (1917); B. Helferich und H. Masamune, *Bericht.*, **64B**, 1257 (1931).
- O. Komonenko and K. M. Herstein, *Chem. Eng. Dataseries*, **1**, 87 (1950).
- L. Osipow and F. D. Snell, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1459 (1956); L. Osipow, F. D. Snell and A. Finchler, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **34**, 185 (1957).
- R. M. Ismail und H. Simonis, *Fette. Seifen*

- Anstrichmittel*, **66**, 214 (1964).
5. L. Oaipow and W. Rosenblatt, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **44**, 307 (1967).
 6. D. H. Wheeler, D. Potente and Harold Wittcoff, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **48**, 125A (1971).
 7. R. O. Feuge, H. J. Zeringue Jr., T. J. Weiss and Mona Brown, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **47**, 56 (1970); G. R. Hennessy, *Food Eng.*, **43**, 71 (1971).
 8. H. B. Hass, "Sugar Esters", P. 1, Noyes Develop. Corp., London, England, 1968; T. Suzuki, H. Tanaka and S. Itoh, *Agr. Biol. Chem.*, **36**, 557 (1974); J. C. Cobbert, "Sugar Esters, Preparation and Application", P. 64, Noyes Data Corp., London, England, 1974; M. Raphael Munavu, *POST Kenya*, **2**, 15 (1977).
 9. M. I. Goryaev, A. F. Artomonov, L. P. Petelina and B. Bektursynov, *Vestn. Akad. Nauk. Kaz. USSR.*, (12), 31 (1978) [C.A., **90**, 20487z (1979)].
 10. N. N. Menschutkin, *Bericht.*, **15**, 162 (1882).
 11. A. C. Rolfe and C. N. Hinshelwood, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 935 (1934); P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 3334 (1939); **62**, 2261 (1940); M. Davies and D. R. J. Hill, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 395 (1953); A. C. Tang and K. S. Yao, *J. Polymer Sci.*, **35**, 219 (1959).
 12. W. Q. Braun, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **37**, 598 (1960); L. H. Going, *ibid.*, **44**, 414A (1967); H. H. Hustedt, *ibid.*, **53**, 390 (1976); B. Steenivasan, *ibid.*, **55**, 796 (1978).
 13. R. U. Lemieux and A. G. McInnes, *Can. J. Chem.*, **40**, 2376 (1962).
 14. N. S. Moe, *Chem. Scand.*, **21**, 1389 (1967).
 15. R. F. Goddu, N. F. LeBlanc and C. M. Wright, *Anal. Chem.*, **27**, 1251 (1955).
 16. J. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).