

광중합 개시제로서 Dione Monooxime Ester에 관한 연구 : II. Dione Monooxime Ester의 광분해 반응¹

채 규 호 · 박 광 명 · 최 화 춘 · 김 재 문
전남대학교 공과대학 고분자공학과
(1988년 7월 15일 접수)

Studies on Dione Monooxime Esters as an Initiator of Photopolymerization : II. Photodecomposition of Dione Monooxime Esters¹

Kyu Ho Chae, Kwang Myung Park, Wha Choon Choi, and Jai Moon Kim
Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received July 15, 1988)

요 약 : 광중합 개시제로서 oxime ester의 감광성을 증가시키기 위해 3종의 dione monooxime에 5종의 acyl halide를 반응시켜 dione monooxime ester를 합성하였다. 이 유도체들의 광분해 효율은 benzil monooxime ester 유도체보다 diacetyl monooxime, phenylpropane monooxime ester 유도체가 광분해 효율이 좋았고 *p-t*-butylbenzoyl, benzoyl기 등이 치환된 유도체가 acetyl, methoxybenzoyl, dimethoxybenzoyl기 등이 치환된 유도체보다 광분해 효율이 좋았다. biacetyl monooxime *p-t*-butylbenzoyl ester(BMTE)를 광분해한 결과, *p-t*-butylbenzoic acid, *p-t*-butylphenyl *p-t*-butylbenzoate, *p-t*-butylacetophenone, *p-t*-butylbenzaldehyde, methyl *p-t*-butylbenzoate, bi(*p-t*-butylphenyl), *p-t*-butylphenol 등이 얻어졌고 이를 기초로 하여 BMTE의 광분해반응 메카니즘을 제안하였다.

Abstract : Dione monooxime ester derivatives were synthesized by the reaction of three kinds of dione monooxime and five kinds of acyl halides in order to increase the photosensitivity of oxime esters as an initiator of photopolymerization. The relative photodecomposition efficiency of diacetyl monooxime and phenylpropane dione monooxime ester derivatives was better than that of benzil monooxime ester derivatives. *p-t*-Butylbenzoyl and benzoyl substituted monooxime ester derivatives were photodecomposed more easily than acetyl, methoxybenzoyl and dimethoxybenzoyl substituted ester derivatives. *p-t*-Butylbenzoic acid, *p-t*-butylphenyl *p-t*-butylbenzoate, *p-t*-butylacetophenone, *p-t*-butylbenzaldehyde, methyl *p-t*-butylbenzoate, bi(*p-t*-butylphenyl) and *p-t*-butylphenol were produced from photolysis of biacetyl monooxime *p-t*-butylbenzoyl ester (BMTE). A photodecomposition mechanism of BMTE was proposed.

서 론

광중합반응은 광경화성 수지의 제조에 이용되는 필수적인 구성요소로서 인쇄제판재료, 정보기록용 재료, 도료, 코팅, 잉크, 전자부품의 제조 및 가공 등에 이용하고 있으며 점차 그 응용분야가 확대되고 있다.²⁻⁵ 이러한 광중합반응에서는 중요한 구성요소의 하나인 광개시제를 잘 선택하여 적절히 사용해야 기대하는 효과를 얻을 수 있다. 현재 광개시제로 사용되고 있는 화합물은 주로 자외선을 받아 라디칼을 생성하는 화합물로서, 벤조인 에테르, 안트라퀴논류, 벤조페논류가 주로 공업적으로 사용되고 있으며 최근에는 양이온 광개시제도 개발되어 이용할 수 있는 범위가 더욱 넓혀지고 있다.⁶

광개시제가 공업적으로 이용되기 위해서는 반응계의 중합조건, 광개시제의 열적 안정성, 광반응성, 최종제품의 변색성, 독성 등이 고려되어야 한다. 예를 들면 아조화합물은 분해될 때 질소가스가 발생하고 과산화물은 보존 안정성이 낮으며 양이온 광개시제는 대부분 디아조니움 염으로 되어 있어 역시 분해될 때 질소가스가 발생하는 단점이 있다. 본 실험실에서는 oxime ester류의 화합물이 열에 대한 안정성이 높고 독성이 적은 등, 광개시제로서의 이용가치가 높을 것으로 생각되어 이것을 기초로한 중합효율이 좋은 새로운 광개시제를 개발하기 위해 diacetyl monooxime ester 유도체의 광중합반응을 연구한 결과, benzoin, benzoyl peroxide, diacetyl 등과 같은 기존의 광개시제와 비교하였을 때 광중합 효율이 유사 또는 우수하였고 전형적인 라디칼 중합반응에 의한 분자량 특성 및 분포를 보임을 보고하였다.⁷ 본 연구는 dione monooxime ester 유도체들의 광분해 효율과 광분해반응 메커니즘을 알기 위해 세 가지 종류의 dione monooxime에 광분해 효율을 증가시킬 목적으로 5종의 치환기를 도입시켜 15종의 oxime ester유도체를 합성한 후, 이 유도체들의 상대적인 광분해 효율을 비교하였으며 대표적으로 새로

은 광개시제로서 유망한 화합물중의 하나인 biacetyl monooxime *t*-butylbenzoyl ester (BMTE)의 광분해반응을 연구하였다.

실 험

시 약 : 1-phenyl-1,2-propanedione monooxime, diacetyl monooxime, *p*-tert-butylbenzoyl chloride, 4-methoxybenzoyl chloride, 3, 4-dimethoxybenzoyl chloride는 미국 Aldrich 회사제를, acetyl chloride와 benzoyl chloride는 일본 Shinyo 회사제를 정제하지 않고 사용하였다. Benzil monooxime은 알칼리성 조건에서 benzil에 hydroxylamine·HCl를 반응시켜 얻었다.⁸ 또한 피리딘, 아세트니트릴은 일급시약을 증류하여 사용하였고 기타 일반적인 용매는 일급시약을 그대로 사용하였다.

기 기 : 자외선 흡수분광기는 Varian Superscan 3 model을, 적외선 흡수분광기는 Shimadzu model IR-430을, GC/Mass는 Anelva TE-600S 또는 Vacuum Generation사의 VG 12-250 model을 사용하였고, 핵자기공명 분석기는 Varian T-60A를 사용하였다. 자외선의 조사는 미국 New Southern California 회사의 Rayonet 광반응기 model RPR-100을 사용하였고 merry-go-round 장치를 사용하여 자외선을 균일하게 조사시켰다.

광개시제의 합성 : 0.01 mole의 dione monooxime을 8ml의 피리딘에 녹인 후, 얼음중탕에서 약 5℃로 유지하면서 0.01~0.012 mole의 acyl halide를 천천히 떨어뜨리면서 반응시켰다(단, 4-methoxybenzoyl chloride와 3, 4-dimethoxybenzoyl chloride는 피리딘에 녹여 반응시켰다). 반응 혼합물은 기름중탕 내에서 50~70℃ 정도로 2~3 시간동안 환류시킨 후 침전물은 제거하고 잔여 피리딘은 감압증발시켜 완전히 제거하였다. 반응 생성물은 hexan 또는 시클로헥산으로 2회 재결정하였으며 수율은 20~40%였다.

광분해 효율의 측정 : 합성한 광개시제를 석영관에 넣고 10ml의 메탄올에 잘 녹인 다음 254nm

에서의 흡광도를 균일하게 1.6으로 조절하였다. 질소가스를 15분 정도 불어넣어 용존산소를 제거한 다음 입구를 밀봉하고 254nm 자외선램프 2개를 사용하여 조사하였다. 광분해 효율은 조사시간에 따른 최대 흡수파장에서의 자외선 흡광도 변화를 측정하여 구하였다.

광분해 생성물의 분리 및 확인 : 0.5mole의 biacetyl monooxime *t*-butylbenzoyl ester (BMTE)를 아세토니트릴 50ml에 녹인 다음 20분 동안 질소가스를 불어넣고 밀봉한 후 254nm의 자외선을 쬐었다. 반응의 진행여부는 실리카겔 박막크로마토그래피로 관찰하였고 이때 용리액은 시클로헥산과 에틸 아세테이트 (75:25, v/v)를 사용하였다. 반응물은 기동 크로마토그래피로 네 부분인 A, B, C, D로 분리하였고 A, B, C 부분은 다시 Apiezon L 컬럼을 사용하여 GC/Mass로 분석하였다. 광분해 생성물은 GC/Mass에서 얻은 질량분석 스펙트럼을 해석하거나 또는 표준시료를 합성한 후, 스펙트럼을 서로 비교하여 확인하였다.

표준시료의 합성 : Methyl *p*-*t*-butylbenzoate는 *p*-*t*-butylbenzoyl chloride에 메탄올을 반응시켜 얻었다.¹¹ : 끓는점 : 237°C (10mmHg), H-NMR (CDCl₃) : δ 1.33(s, 18H, *t*-butyl), 7~8 (m, 8H,

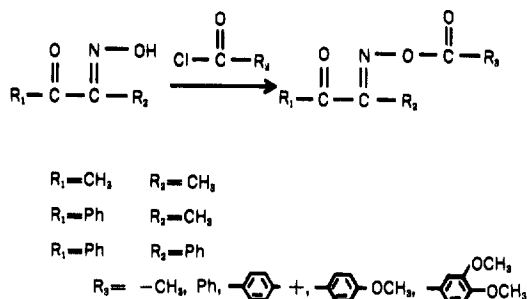
방향족). IR(in KBr) : 1720, 1270, 1200cm⁻¹.

p-*t*-butylphenyl *p*-*t*-butylbenzoate는 *p*-*t*-butylphenol과 *p*-*t*-butylbenzoyl chloride를 NaOH 존재하에 반응시켜 얻었다.¹⁰ : 녹는점 : 120°C, H-NMR(CDCl₃) : δ 1.33(s, 9H, *t*-butyl), 3.85(s, 3H, -OCH₃), 7.3~8.0(q, 4H, 방향족).

결과 및 고찰




광개시제의 합성 및 분광학적 성질

3종의 dione monooxime에 광분해 효율을 증가시킬 목적으로 5종의 ester 치환기를 도입시켜 (Scheme I)과 같이 15종의 dione monooxime ester를 합성하였다.



(Scheme I)

Table 1. Absorption Maximum, ε_{max} and Melting Points of Dione Monooxime Ester Derivatives.

Formula	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \end{array} $			$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{C}-\text{Ph} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \end{array} $				
	λ _{max} (nm)	ε _{max}		m.p. (°C)	λ _{max} (nm)	ε _{max}		m.p. (°C)
R		(π-π)*	(n-π)*			(π-π)*	(n-π)*	
CH ₃	260	13,000	100	30	257	21,000	130	70-72
Ph	238 260(sh)	21,000	90	108	254	29,000	140	75
 -C(CH ₃) ₃	252	28,000	150	50-53	255	38,000	140	128-132
 -OCH ₃	255	30,000	80	115-120	259	36,000	160	115
 -OCH ₃ -OCH ₃	263 296	19,000 11,000	420	83	262 296	32,000 16,000	320	123

Diacetyl monooxime ester 유도체들의 합성 및 분광학적 성질에 관해서는 이미 보고한 바 있고⁷ phenyl propanedione monooxime ester, benzil monooxime ester 유도체들의 경우에도 녹는점, UV, IR, 그리고 NMR 등의 분광학적 방법에 의해 구조를 확인하였다. 이 유도체들의 자외선 흡수스펙트럼은 Table 1에 보인 바와 같이 240~260nm에서 ($\pi-\pi^*$) 전이의 최대 흡수파장을 갖고 있으며 이 파장에서의 최대 흡광계수는 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^4$ 정도였다. 또 Fig. 1에서 350 nm 부근에서 ($n-\pi^*$) 전이의 흡수띠를 볼 수 있는데, 이때의 최대흡광계수는 80-400 정도였다. 이 유도체들의 자외선 흡수스펙트럼의 특성은 페닐기의 수가 증가할수록 흡광계수가 증가하고 있으며 t-butyl benzoyl, methoxybenzoyl 그리고 dimethoxybenzoyl 기들이 치환되면 보다 더 장파장 쪽으로 이동하며 흡수띠가 넓어지고 흡광계수가 더 증가함을 알 수 있다. 이 유도체들의 적외선 스펙트럼의 공통적인 특성은 1760cm^{-1} 부근에서 ester의 C=O 이중결합의 신축운동 흡수띠가 나타났으며, 1660cm^{-1} 부근에서는 ketone의 C=O 및 oxime의 C=N 신축운동의 흡수띠가 나타났다. 또 $1200 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 부근에서는 ester의 C-O 신축운동의 흡수띠

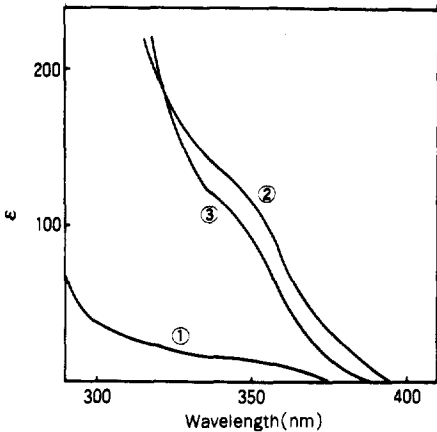


Fig. 1. UV absorption spectra of dione monooxime ester derivatives. 1, diacetyl monooxime ester; 2, phenylpropanedione monooxime ester; 3, benzil monooxime ester.

가 나타났다. 핵자기공명 스펙트럼의 특성은 1.2 ppm에서는 t-butyl 기가, 2.3ppm 부근에서는 O=C-CH₃기, 그리고 4.0ppm 부근에서는 -OCH₃, 또 7-8ppm 부근에서는 방향족의 흡수 피크가 나타났다. 이러한 분광학적 성질로부터 이 유도체들이 합성되었음을 확인하였다.(data는 생략함)

Dione Monooxime Ester 유도체들의 광분해 효율

Oxime ester 유도체들을 메탄올에 녹여 254nm의 자외선을 쬐었을 때의 광분해반응은 반응초기에 급격한 광분해가 일어났으며 2분내에 90% 정도가 분해되었다. 광개시제 종류에 따라 조사시간에 따른 자외선 흡광도 차이에 의한 상대적인 광분해도는 Fig. 2, 3, 4와 같다. 대체적으로 t-butylbenzoyl, phenyl 그리고 acetyl기 등이 치환된 경우가 광분해 효율이 좋았으며 methoxybenzoyl, dimethoxybenzoyl기가 치환된 경우는 좋지 않았다. 또한 빛의 흡광도가 높은 benzil monooxime ester 유도체 보다는 diacetyl monooxime, phenyl propanedione monooxime ester 유도체들이 비교적 광분해 효율이 좋았다. 이것은 benzil monooxime

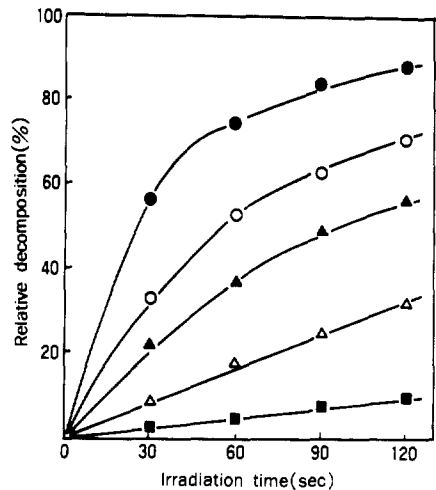


Fig. 2. Relative photodecomposition of diacetyl monooxime ester derivatives: p-methoxybenzoyl ester (○), benzoyl ester (▲), p-t-butylbenzoyl ester (●), dimethoxybenzoyl ester (△), acetyl ester (■).

ester 유도체가 빛의 흡광도는 높지만 광분해반응의 양자수득율이 낮기 때문에 생각된다. 이와같이 화합물의 종류에 따라 광분해 효율이 서

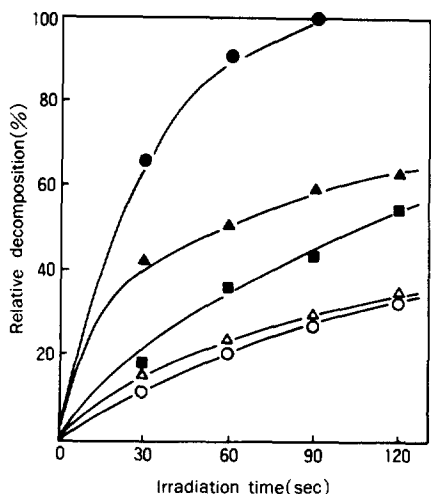


Fig. 3. Relative photodecomposition of phenylpropanedione monooxime ester derivatives : *t*-butylbenzoyl ester (●), benzoyl ester (▲), acetyl ester (■), *p*-methoxybenzoyl ester (△), 3,4-dimethoxybenzoyl ester (○).

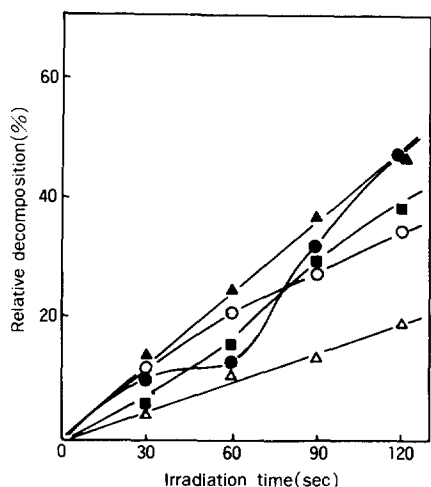


Fig. 4. Relative photodecomposition of benzil monooxime ester derivatives : benzoyl ester (▲), *p*-methoxybenzoyl ester (○), *p*-*t*-butylbenzoyl ester (●), acetyl ester (■), 3,4-dimethoxybenzoyl ester (△).

로 다른 이유는 254nm에서의 빛의 흡수율 및 분절반응이 일어나는 들뜬상태의 양자수율과 관련이 있을 것으로 생각된다.

광분해 생성물들의 구조 확인

Dione monooxime 유도체의 광분해반응 메카니즘을 연구하기 위해 BMTE에 자외선을 조사하여 광분해한 후 생성된 화합물의 구조를 확인하였다. BMTE의 조사시간에 따른 생성물의 변화는 박막 크로마토그래피로 확인하였는데, 조사시간이 길어질수록 생성물의 수와 양이 증가하였고 반응물인 BMTE 외에 약 8가지의 생성물이 얻어졌다. 반응 혼합물은 다시 기동 크로마토그래피에 의해 각 부분별로 분리한 결과는 Fig. 5와 같다. D 부분에서 가장 많은 양의 결정 생성물을 얻었으며 용점, 자외선 흡수 및 적외선 흡수분광법으로 *t*-butylbenzoic acid 임을 확인하였다. 이와같이 *t*-butylbenzoic acid가 가장 많이 생성된 것은 oxime ester의 N-O 결합이 가장 분절되기 쉬운 결합임을 의미한다. 나머지 A, B, C 부분은 GC/Mass에 의해 각 피이크의 질량 분석 스펙트럼을 해석하거나 표준시료를 합성하여 비교, 확인하였다.

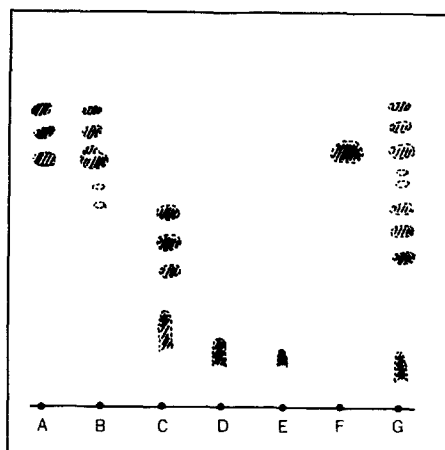


Fig. 5. Silicagel thin layer chromatogram of photolysed BMTB after column chromatography. Spot A-D corresponds to fraction A-D and spot E : *t*-butylbenzoic acid, spot F : BMTB, spot G : photolysis mixture.

Fig. 6은 A, B, C 부분의 가스크로마토그램인데, A 부분에서는 3가지 주생성물과 미량의 7가지 물질이 분리되었고 B에서는 한가지 주생성물과 미량의 4가지 물질이 분리되었으며 C에서는 한가지 주생성물과 약 7가지의 미량성분이 분리되었다. 각 피이크의 질량분석 스펙트럼의 결과는 Fig. 7, 8과 같다. C 부분의 주생성물(C-293)은 질량분석 스펙트럼으로부터 *t*-butylbenzoic acid임을 확인하였다. B 부분의 주생성물(B-564)은 분자량이 310이고 토막이온의 분자량은 161, 149, 146, 118, 105였는데 161은 *p*-*t*-butylbenzoyl 이온의 분자량이고 149는 *p*-*t*-butylphenoxy 이온의 분자량과 일치하였다. 또 표준시료로서 *p*-*t*-butylphenyl *p*-*t*-butylbenzoate를 합성한 후 스펙트럼을 비교한 결과 서로 일치하였다.

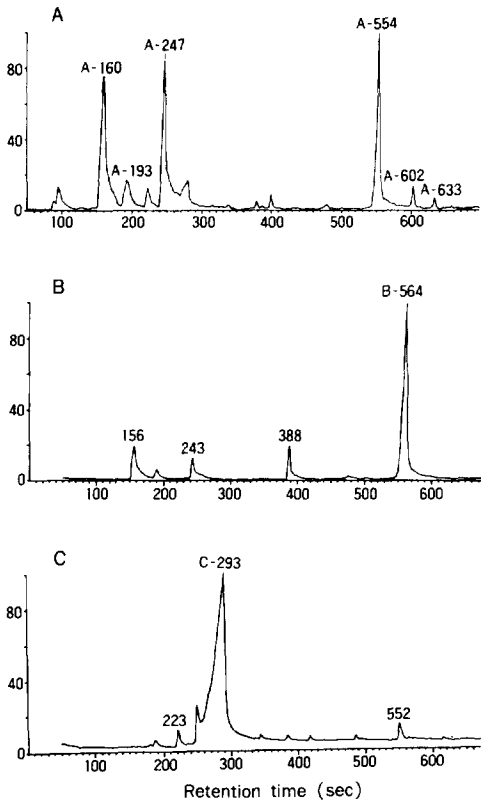


Fig. 6. Gas chromatogram of fraction A, B and C.

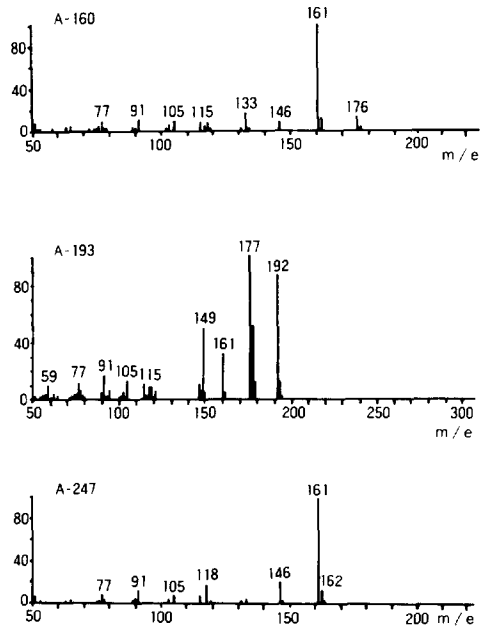


Fig. 7. Mass spectra of peak A-160, A-193 and A-247.

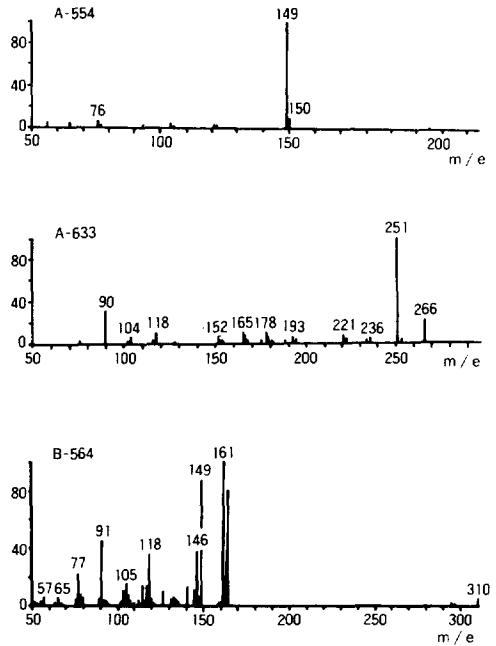
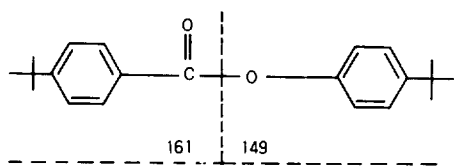
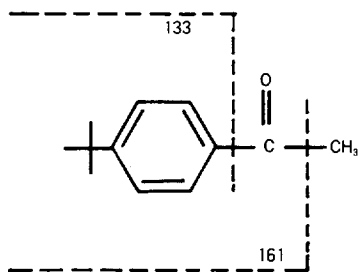


Fig. 8. Mass spectra of peak A-554, A-663 and B-564.



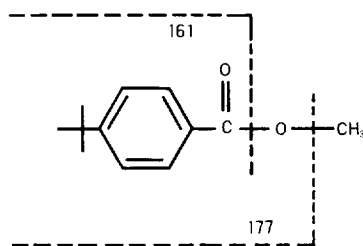
A 부분의 주생성물 중 머무름시간이 160초인 화합물(A-160)은 어미이온의 질량이 176이었고 토막이온들의 질량은 각각 161, 146, 133, 115, 105, 91, 77로 얻어졌다. 질량이 161인 것은 *p-t*-butyl benzoyl 이온에 해당되고 133은 *p-t*-butylphenyl 이온에 해당되며 146은 어미이온으로부터 두개의 메틸기가 떨어져 나온 이온에 해당된다. 또 91은 알킬기가 치환된 벤젠고리 화합물에서 전형적으로 나타나는 benzil 이온에 해당되고 77은 phenyl 기에 해당된다. 이와같은 결과를 종합할 때 이 화합물은 *p-t*-butyl acetophenone 임을 알 수 있었다.



머무름시간이 247초인 화합물(A-247)은 분자량이 162였고 토막이온들의 분자량은 각각 161, 146, 118, 105, 91, 77이었다. 이 화합물의 질량분석 스펙트럼에서 어미이온의 상대적인 세기가 M-1 이온에 비해 1/5 정도 적었는데, 이것은 알데히드류의 화합물에서 나타나는 일반적인 현상이다. 또 benzaldehyde의 질량분석 스펙트럼과 비교한 결과 이 화합물이 *p-t*-butylbenzaldehyde 임을 알 수 있었다. 한편, 머무름시간이 554초인 화합물(A-554)은 분자량이 150이고 토막이온의 분자량은 149, 77인데, 그 구조는 *p-t*-butylphenol로 생각된다.

광분해 생성물의 미량성분은 모두 확인할 수는

없었고 머무름시간이 193초와 602, 633초인 경우에만 확인할 수 있었다. 머무름시간이 193초인 화합물(A-193)은 어미이온의 질량이 192이고 토막이온의 질량은 각각 177, 161, 149, 115, 105 등이었다. 분자량이 177인 피이크는 *p-t*-butylbenzoyloxy 이온이고 161은 *p-t*-butylbenzoyl 이온의 분자량과 일치한다. 이 화합물은 표준시료로서 methyl *p-t*-butylbenzoate를 합성하여 질량 분석 스펙트럼을 비교한 결과 서로 일치하였다.

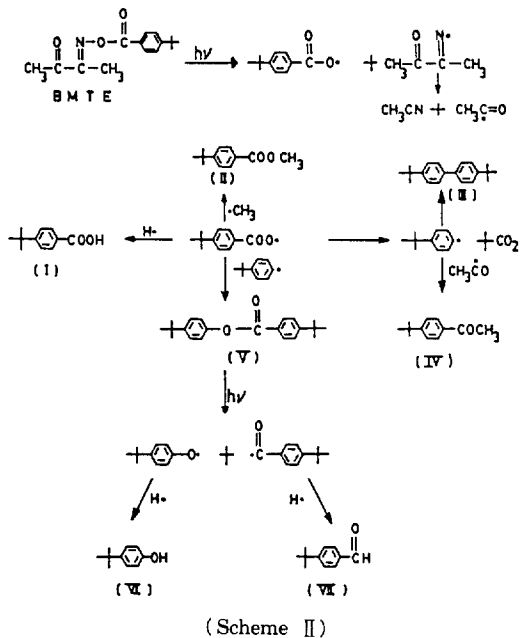


머무름시간이 602, 633인 화합물(A-602, A-633)은 모두 분자량이 266이었고 토막이온들의 분자량은 각각 251, 236, 221, 193, 178, 165, 90등으로 나타났다. 이러한 분절증식으로 보아 이 두 화합물은 bis(*t*-butylphenyl)의 이성질체로 생각된다. 광분해반응 메카니즘

BMTE의 광분해 생성물의 구조는 *p-t*-butylbenzoic acid (I), methyl *p-t*-butylbenzoate (II), bis(*p-t*-butylphenyl) (III), *p-t*-butylacetophenone (IV), *p-t*-butylphenyl *p-t*-butylbenzoate (V), *p-t*-butylphenol (VI), *p-t*-butylbenzaldehyde (VII) 등이었다. 이러한 화합물의 구조를 토대로 (Scheme II)와 같은 광분해반응 메카니즘을 제안하였다.

즉 BMTE가 빛을 받아 들뜬상태가 되고 가장 약한 N-O 결합이 끊어져 *p-t*-butylbenzoyloxy 라디칼과 diacetyl monoiminyl 라디칼이 생성된다. 이 두 라디칼 중 diacetyl monoiminyl 라디칼은 다시 아세토니트릴과 acetyl 라디칼로 된다. 한편, *p-t*-butylbenzoyloxy 라디칼은 다른 화합물로 부터 수소를 추출하여 *p-t*-butylbenzoic acid (I)가 되거나 메틸 라디칼과 결합하여 methyl

p-t-butylbenzoate (II)가 되며 탈탄산반응이 일어나 *p-t*-butylphenyl 라디칼이 생성된다. 이때 생성된 *p-t*-butylphenyl 라디칼은 재결합이 일어나 bi(*p-t*-butylphenyl) (III)이 생성되고 또 acetyl 라디칼과 결합하여 *p-t*-butylacetophenone (IV)이 생성된다. 또한, *p-t*-butylphenyl *p-t*-butyl benzoate (V)는 *p-t*-butylphenyl 라디칼과 *p-t*-butylbenzoyloxy 라디칼과의 결합으로 생성되며 이것은 다시 자외선을 흡수하여 photo-Fries 자리유킴 반응의 전단계인 α -분해반응이 일어나¹¹ *p-t*-butylbenzoyl 라디칼과 *p-t*-butylphenoxy 라디칼이 생성된 후 각각 수소를 추출하여 *p-t*-butylphenol (VI)과 *p-t*-butylbenzaldehyde (VII)로 광분해되는 반응으로 설명할 수 있다.



결 론

3종의 dione monooxime에 5종의 치환기를 도입시켜 15종의 dione monooxime ester 유도체를 합성하고 이들의 광분해 효율을 비교한 결과 benzil monooxime 유도체 보다는 diacetyl monooxime,

phenyl propanedione monooxime ester 유도체가 광분해 효율이 좋았으며 *p-t*-butylbenzoyl, benzoyl 기 등이 치환된 경우가 광분해 효율이 좋고 acetyl, methoxybenzoyl, dimethoxybenzoyl 기가 치환되었을 때는 좋지 않았다. 이 화합물들의 광분해반응 메카니즘을 알기위해 biacetyl monooxime *p-t*-butylbenzoyl ester의 광분해반응을 연구한 결과 *p-t*-butylbenzoic acid, *p-t*-butylphenyl *p-t*-butylbenzoate, *p-t*-butylacetophenone, *p-t*-butyl benzaldehyde, methyl *p-t*-butylbenzoate, bi(*t*-butylphenyl), *p-t*-butylphenol 등이 얻어졌고 이를 기초로하여 (Scheme II)와 같은 광분해반응 메카니즘을 제안하였다.

감사의 말 : 이 논문은 1987년도 문교부 자유공모 과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사한다.

참 고 문 헌

1. Photopolymer. 2.
2. 永松元太郎, 乾英夫, "感光性 高分子", 講談社, 東京 1977.
3. E. D. Feit and C. W. Wilkins, Jr., "Polymer Materials for Electronic Applications", ACS Symposium Series 184, American Chemical Society, Washington, D. C., 1982.
4. T. Davidson, "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, American Chemical Society, Washington, D. C., 1984.
5. C. G. Roffey, "Photopolymerization of Surface Coatings", John Wiley & Sons, New York, 1984.
6. K. D. Ahn, Y. Y. Kim, and N. K. Park, *Polymer(Korea)*, **6**, 370(1982).
7. K. H. Chae, K. M. Park, C. S. Kim, and K. D. Ahn, *Polymer(Korea)*, **12**, 263(1988).
8. R. Adams, J. R. Johnson, and C. F. Wilcox,

- Jr., "Laboratory Experiments in Organic Chemistry", 7th ed., Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 1979.
9. B. J. Hazzard, "Organicum", Addison-Wesley Publishing Co. Inc., p426 (1973).
10. E. C. Horning, "Organic Synthesis Collective Volume III", John Wiley & Sons, p714 (1955).
11. N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry" Benjamin / Cummings Publishing Co. Inc., p542 (1978).