

아자크라운에테르포스피닉산에 의한 알카리 금속이온의 경쟁용매추출

남 종 우 · 정 영 진 · 양 일 우*

인하대학교 공과대학 화학공학과

*육군사관학교 교수부 화학과

(1992년 1월 8일 접수, 1992년 3월 19일 채택)

Competitive Solvent Extraction of Alkali Metal Ions with Azacrown Ether Phosphinic Acids

Chong-Woo Nam, Yeong-Jin Chung and Il-Woo Yang*

Dept. of Chemical Engineering, In-Ha University, Incheon, 402-751 Korea

*Dept. of Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 139-799, Korea

(Received January 8, 1992, Accepted March 19, 1992)

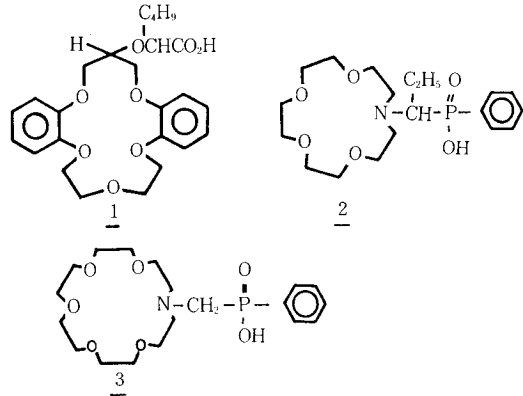
요 약 : 아자크라운에테르가 부착된 알킬 페닐포스피닉산을 합성하여 수용액층으로부터 클로로포름층으로 알카리금속이온의 경쟁용매추출 특성을 조사하였다. 연구된 포스피닉산들은 phenylphosphinate, aldehyde 그리고 monoazacrown ether의 한 단계 반응에서 생성되는 포스피네이트 에스테르를 알카리성 가수분해시켜 좋은 수율로 합성할 수 있었다. 합성된 포스피닉산 시약을 착물화제로 사용하여 pH에 따라 수용액층으로부터 클로로포름층으로 알카리 금속이온의 경쟁용매추출 특성을 조사한 결과 이 시약들은 넓은 pH 영역에서 금속 이온을 유기용매층으로 추출해냄을 확인하였으며, pH 11인 알카리성 용액에서의 총금속이온부하는 약 75%였다. 이온의 선택성은 아자크라운에테르의 공동크기에 주로 의존하여, monoaza-15-crown-5 기를 갖는 알킬 페닐포스피닉산, **2**, 에서는 $\text{Na}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ 순이며 monoaza-18-crown-6 작용기가 있는 알킬 페닐포스피닉산, **3**, 에서는 $\text{K}^+ \gg \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ 이온의 순으로 나타났다. 아자크라운에테르포스피닉산들은 유사한 이온선택성을 지닌 크라운에테르카르복실산에 비해 보다 넓은 영역의 pH에서 알카리금속이온의 용매추출이 가능하며, 약한 산성이나 중성 수용액에서도 상당한 정도의 금속이온부하를 나타내었다.

Abstract : Azacrownalkyl phenylphosphinic acids were synthesized and their competitive solvent extraction characteristics from water to chloroform layer were investigated. Phosphinic acids were synthesized in good yields by one step reaction of phenylphosphinate, aldehyde, and monoazacrown ether and then basic hydrolysis of the resulting phosphinate esters. These complexing agents revealed a wide effective pH range in extraction of alkali metal ions from water to the organic phase and total metal ion loading at pH 11 was about 75%. The selectivity of the cation extraction was determined mainly by the cavity size of the azacrown ethers, showing $\text{Na}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ for the alkyl phenylphosphinic acid, **2**, containing monoaza-15-crown-5 and $\text{K}^+ \gg \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ for the alkyl phenylphosphinic acid, **3**, containing monoaza-18-crown-6 moiety. Applicable pH range of these azacrown ether phosphinic acids in solvent extraction of alkali metal cations was wider than a crownether carboxylic acid with similar selectivity, showing considerable amount of metal ion loading in slightly acidic or neutral media.

1. 서 론

크라운에테르의 착물형성 성질을 이용하여 수용액으로부터 유용한 금속이온을 선택적으로 추출하고자 하는 시도는 많이 이루어지고 있다 [1]. 친유성 크라운에테르는 물로부터 클로로포름 층으로 금속양이온의 용매추출에 대한 좋은 착물화제이며 특히 카르복실기 등 이온성인 작용기를 가지는 크라운에테르가 중성인 단순한 크라운에테르보다 이러한 목적에 많이 사용되고 있는데 [2], 이는 이러한 이온성 작용기를 가지는 크라운에테르들은 다음과 같은 몇 가지 장점을 가지고 있기 때문이다. 첫째로 착물화제 자체가 알카리성 수용액에서 음이온성을 띠어 양이온 추출시 수반되는 counter anion의 문제를 해소할 수 있으며(통상 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 등의 hard anion을 포함하는 염은 수용액과 유기용매층 간의 분배계수가 매우 낮음으로 추출이 비효율적임), 둘째로 음이온성인 팔이 추가적인 이온-이온 상호작용을 일으켜 크라운에테르 자체의 착물형성능력을 상당한 정도로 제고시키며, 셋째는 추출후 착물화제인 이온성 크라운에테르는 용액을 산성화하여 착화된 양이온과 분리시킬 수 있음으로(stripping) 회수가 용이하기 때문이다.

수용액으로부터 금속 양이온을 추출하는데 유용한 이온성 작용기로 카르복실산기를 사용한 연구는 많이 이루어져 왔으나 [2], 유사한 기능을 지닐 것으로 기대되는 유기포스포닉산, 포스포닉산, 히드록시, 아황산기 등에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 근래에 이르러 Takagi 등은 히드록시기가 달려있는 페놀릭크라운에테르 유도체와 [3] 아자크라운포스포닉산의 합성을 보고한 바 있으며 [4], Bartsch와 저자 등은 팔길이를 달리하는 수종의 크라운에테르 포스포닉산 모노에틸 에스테르를 합성하여 이온-이온 상호작용에 따른 용매추출 특성을 조사, 보고한 바 있다 [5]. 이어서 본 연구에서는 친유성 페닐기 및 이온성 포스포닉산기를 분자내에 갖는 새로운 아자크라운에테르 포스포닉산, 2와 3을 합성하고, 합성된 화합물들에 의한 알카리 금속이온의 경쟁용매추출에서의 효율성, 금속이온 부하, 선택성 등의 특성을 고찰하였다.



Scheme 1

2. 실험

2. 1. 기기

적외선흡수분광분석은 Perkin Elmer Model 467 Spectrophotometer를 이용하여 실시하고 흡수값은 파수(cm^{-1})로 보고하였고, 핵자기공명분광분석은 Bruker FT-NMR 80 및 200을 이용하여 TMS에 대한 델타값으로 보고하였다. 원소분석은 기초과학지원센터 (서울, E. A. 1108)에 의해 수행되었다.

수용액의 알카리금속이온 농도는 Dionex 220-33081 양이온분리관과 비전도도 검출기가 부착된 Dionex Model 10 이온크로마토그래피를 사용하여 측정하였다. 용리액(0.005M HCl)의 유속은 1.53ml/min을 유지하였다. 클로로포름 층에 있는 착물화제의 농도는 Perkin-Elmer Lamda-5 UV-VIS 분광분석기를 이용하여 측정하였다. 수용액의 pH 측정은 Fisher Accu-met Model 620 pH meter에 Corning Combination X-E1 전극을 사용하여 측정하였다. 용매추출을 위해서는 25ml 분별깔대기와 Burrel Wrist Action Shaker, Model 75를 사용하였다.

2. 2. 시약

Phenylphosphonous dichloride는 phosphorus trichloride(Aldrich)로부터 문헌에 의거 [6] 합성하여 사용하였으며, tri- 또는 tetraethylene glycol di(toluene-p-sulfonate)도 알려진 방법으로 [7] 합성하여 사용하였다. 화합물 1은

Bartsch 그룹에서 합성한 것을[2], 2와 3은 저자가 합성하여 사용하였다. MCB에서 구입한 클로로포름은 탈이온수(demineralized water)로 5회 씻어 에탄올을 제거하고 물을 포화시켰다. 그 밖의 시약은 Aldrich 및 Fluka사에서 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였다.

2. 3. 아자크라운에테르포스포닉산의 합성

Octyl phenylphosphinate(4) : 반응플라스크에 phenylphosphonous dichloride(0.20 mol, 35.79g)을 넣고 n-octyl alcohol(0.40mol, 52.09g)을 부가팔데기를 통하여 적가하였다. 이 때 부산물로 생성되는 염화수소를 제거하기 위하여 건조한 질소기체를 약하게 bubbling하였다. 반응완료 후 감압증류하여(165-6°C/2mmHg, 문헌치 b.p.[8] : 155°C/1mmHg) 75% (38.14g) 수득률로 생성물을 얻었다. IR(neat) : 2360(P-H), 1235(P=O). ¹HNMR(CDCl₃) : 0.90(t, 3H), 1.26-1.71(m, 12H), 4.07(t, 2H), 7.72(q, 5H), 8.96(s, 1H).

1-Aza-4, 7, 10, 13-tetraoxacyclopentadecane(monoaza-15-crown-5, 5)[9] : Diethanol amine(0.04mol, 4.2g)과 sodium metal(0.12 mol, 2.76g)을 t-butanol(333ml) 속에서 mechanical stirrer로 교반하면서 용해시켰다. 여기에 dioxane(200ml)에 녹인 triethylene glycol di(toluen-p-sulfonate)(0.04mol, 18.27g)을 3시간에 걸쳐 40°C에서 적하시킨 후 12시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 노란색의 반응혼합물을 여과하고, 용매는 rotary evaporator를 이용(20°C/15mmHg)하여 진공에서 증발시켰다. 증발후 잔여물질에 물(33ml)을 가하고 hexane에 의해 추출되는 불순물을 추출해서 제거한 뒤(66ml × 2), 수용액층을 dichloromethane으로 4번 추출하였다(66ml × 4). Dichloromethane층을 증발시킨 후 n-hexane에서 재결정하여 생성물 4.03g(수득률 : 50.0%)을 얻었다. ¹HNMR(CDCl₃) : 2.74(t, 4H), 3.02(s, 1H), 3.43-3.83(m, 16H).

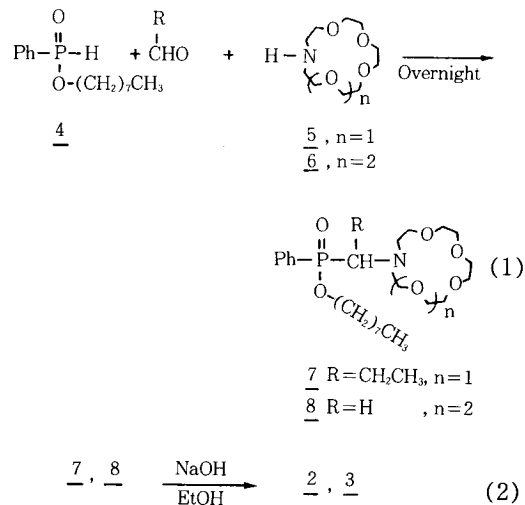
1-Aza-4, 7, 10, 13, 16-pentaoxacyclooctane(monoaza-18-crown-6, 6)[9] : Diethanolamine(0.04mol, 4.2g)과 potassium metal(0.12mol, 4.7g)을 t-butanol(333ml)에 녹인 용액에 di-

oxane(200ml)에 녹아있는 tetraethylene glycol ditosylate (0.04mol, 20.1g)을 화합물 5에서와 같은 방법으로 반응시켜 얻었다. 조생성물은 n-hexane에서 재결정하였다. 수득률 : 40.8% (4.29g), m.p. : 49-51°C, ¹HNMR(CDCl₃) : 2.74(t, 4H), 3.02(s, 1H), 3.43-3.83(m, 20H).

(Monoaza-15-crown-5)propyl phenylphosphinic acid(2) : 25ml의 반응플라스크에 16mmol (3.50g)의 monoaza-15-crown-5와 octyl phenylphosphinate(16 mmol, 4.06g)을 넣고 온도를 90-95°C로 유지하면서 propionaldehyde(99.0 wt%, 1.23g)을 적하하였다. 반응혼합물을 12시간 동안 저어주며 반응시킨 후 생성된 갈색 용액을 감압하에 증발시켜 용매를 제거하였다. 갈색의 잔여물을 클로로포름 50ml에 녹이고 물로 세척한 후 (25ml × 2), MgSO₄로 건조하고 증발시켰다. 갈색의 고체를 크로마토그래피법(alumina : 350g, ethyl acetate/ethanol; 20:1, v/v, 혼합 용리액)으로 분리하여 oil형의 octyl (monoaza-15-crown-5)propyl phenylphosphinate(7)을 72.0% (5.91g)의 수율로 얻었다. IR(neat) : 1200(P=O), 1120(C-N), 1015(P-O-C). ¹HNMR(CDCl₃) : 0.93(t, 3H), 1.03(t, 3H), 1.90(t, 1H), 1.63(m, 2H), 1.7-2.4(m, 12H), 2.79-3.68(m, 2OH), 4.00(t, 2H), 7.50(q, 5H). Anal. Calc. for C₂₇H₄₈O₅NP · 3H₂O : C, 58.78; H, 9.87; N, 2.54. Found : C, 58.53; H, 9.87; N, 2.46. 에스테르의 가수분해는 화합물 7(1.0 mmol)을 50ml의 에탄올에서 0.25g의 NaOH와 12시간 환류시킨 후 상온에서 산성화(6N HCl, pH 1)하여 실시하였다. 용매를 감압하에 제거하고, 30ml의 물을 가한 후 CH₂Cl₂로 추출, 건조(MgSO₄)하여 얻은 oil을 크로마토그래피법으로 분리하여(alumina, ethyl acetate/ethanol; 1/1, v/v 혼합 용리액) 화합물 2를 89.0% (0.34g) 수율로 얻었다. IR(neat) : 3377(O-H), 1200(P=O), 1120(C-N). ¹HNMR(CDCl₃) : 1.03(t, 3H), 1.63(m, 2H), 1.90(t, 1H), 2.79-3.68(m, 2OH), 7.50(q, 5H).

(Monoaza-18-crown-6)methyl phenylphosphinic acid(3) : 25ml 반응플라스크에 monoaza-18-crown-6(16 mmol, 4.21g)과 octyl phenylphosphinate(16 mmol, 4.06g)을 넣고 90-95

℃에서 formaldehyde(37 wt%, 2.0g)를 적가하여 화합물 7의 합성법과 유사하게 반응시키고 크로마토그래피법으로 분리하였다. Octyl(monoaza-18-crown-6)methyl phenylphosphinate, 8은 oil형으로서 69.0%(5.84g)수율로 얻어졌다. IR(neat) : 1200(P=O), 1120(C-N), 1065(P-O-C). ¹HNMR(CDCl₃) : 0.87(t, 3H), 1.19-1.25(m, 12H), 1.65(s, 2H), 2.85-3.69(m, 24H), 4.04(t, 2H), 7.60(m, 5H). Anal. Calcd. for C₂₇H₄₈O₆NP · 2H₂O : C, 58.99; H, 9.53; N, 2.54. Found : C, 58.79; H, 9.52; N, 2.56. 생성된 에스테르는 전술한 방법으로 가수분해, 분리하여 수율 87.0%(0.35g)로 oil형의 포스포닉산 3을 얻었다. IR(neat) : 3377(O-H), 1200(P=O), 1120(C-N). ¹HNMR(CDCl₃) : 1.65(s, 2H), 2.85-3.69(m, 24H), 7.60(m, 5H).



Scheme 2

2. 4. 경쟁용매추출실험

25ml 분별깔대기에 0.05M의 착물화제를 녹인 클로로포름용액 4ml와 정해진 농도(각각 0.25M)와 pH를 가지도록 만들어진(0.20M CsOH 용액으로 조절) 다섯 종류의 알카리금속 양이온들(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)의 수용액 4ml를 넣고 실온에서 30분간 흔들었다. 30분 후 흔들기를 멈추고, 두 혼합물이 평형을 이루고 분리되도록 12시간을 실온에서 방치하였다. 수용액층을 분리하여 평형에서의 pH를 측정하였다. 2.0ml의 0.20N HCl 수용액에 넣고 30분간 잘 흔들어주면 금속이온이 수용액층으로 이동하고 (stripping), 이 시료를 이온크로마토그래피로 분석하였다. 소량의(통상 5-30μl)유기용매층을 10.0ml 용량플라스크에서 묽혀 UV의 흡수극대값을 측정하여 표준용액(0.05M)의 그것과 비교함으로써 크라운에테르의 회수율(또는 총금속이온부하; total metal ion loading)을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 아자크라운에테르포스포닉산의 합성

아자크라운에테르의 phosphonoalkylation에 의한 아자크라운포스포닉산 시약의 합성은 일반적인 유기합성의 과정을 따랐으며 개요를

Scheme 2에 요약하였다. 합성에 사용된 octyl phenylphosphinate(4)는 phenylphosphonous dichloride에 n-octyl alcohol을 반응시켜 수득률 75%로 얻었으며, 아자크라운 에테르 5와 6은 Okahara 방법을 이용[9], 적절한 크기의 금속이온(Na⁺ 또는 K⁺)을 주형(template)으로 사용하여 tri 혹은 tetraethylene glycol ditosylate와 ethanolamine을 한 단계로 반응시켜 40-50% 수율로 얻었다. 아자크라운포스포닉산 모노에스테르 7과 8은 알데히드를 phosphite diester 및 이차아민과 반응시켜 aminoalkylphosphonate를 생성하는 Fields의 방법을 [10] 준용하여 각각 72 및 69%의 높은 수율로 합성하였으며(반응식 1), 생성된 에스테르는 원소분석과 분광학적인 방법 (¹HNMR 또는 IR)으로 그 구조를 확인한 후 에탄올에서 NaOH로 가수분해시켰다(수득률 각각 약 88% 반응식 2). 본 실험에 사용된 아자크라운포스포닉산을 포함하는 기타 유사 디알킬 혹은 알킬아릴 포스포닉산 화합물들의 합성법 및 이러한 화합물들의 일반적인 특성에 관한 내용은 별도의 후속 논문에서 상술될 것이다.

3. 2. 알카리금속이온의 경쟁용매추출

알카리, 알카리토, 전이금속이온 등의 추출에

서 그 효율을 향상시키기 위하여 이온 크기에 맞는 크라운에테르는 물론 크라운에테르 공동에 배위되어 있는 양이온과 이온-이온 또는 이온-쌍극자 상호작용을 할 수 있는 화합물을 추가적으로 용액중에 첨가하면 추출의 효율성은 매우 높아진다. 협력효과(synergistic effects)에 의한 이러한 착화합물 형성능력의 향상은 이러한 추가적인 상호작용을 할 수 있는 그룹을 분자내에 side-arm 형태로 부착하면 협력효과가 훨씬 증대되어 크라운에테르와 음이온성 그룹을 한 분자로 합성하는 데 소요되는 노력은 충분히 보상될 수 있다[2C, 11]. 저자 등은 이온성 크라운에테르에 의한 알칼리금속 양이온의 용매추출 연구에서 단일이온 용매추출에서 나타나는 효율성과 선택성은 여러 종류의 알칼리금속 양이온이 존재하는 경우에 보이는 경쟁용매추출과 현저히 다르게 나타남을 확인하였다[11]. 따라서 본 연구에서도 용매추출 연구는 경쟁용매추출법으로 조사되었다.

크라운에테르 공동의 크기에서 예측되는 바대로[1] 알칼리금속이온의 물-클로로포름층 경쟁용매추출에서 나타난 선택성은 화합물 1의 경우에 $\text{Na}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ 이며 (Fig. 1), 화합물 2의 경우에는 $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ 로 나타남으로써 (Fig. 2) 공동의 크기가 비슷한 두 종류의 시약에서 모두 Na^+ 이온이 가장 잘 추출되는 이온임이 확인되었으며 단지 Li^+ 이온의 순서에만 약간의 차이가 있을 뿐이다. 화합물 3은 $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ 의 선택성을 나타냄으로써 K^+ 이온을 추출하는데 효율적인 시약임을 보여준다 (Fig. 3).

크라운에테르 카르복실산과 포스피닉산 두 종류의 화합물에서 나타나는 알칼리금속이온 경쟁용매추출 특성상의 차이는 크라운 포스피닉산이 낮은 pH값에서도 비교적 높은 총금속이온부하를 나타냄으로써 추출 용액의 액성 선택의 폭이 넓을 수 있다는 점이다. Fig. 1과 2를 비교해 보면 화합물 1에서는 산성용액에서의 금속이온의 부하는 무시할 정도이며 알칼리성으로 됨에 따라 급작스런 증가를 보이나, Fig. 2에 나타난 화합물 2의 경쟁용매 추출 결과는 pH 5인 산성 용액에서도 상당한 금속이온 부하를 나타내고 있기 때문이다. 이러한 추출특성의

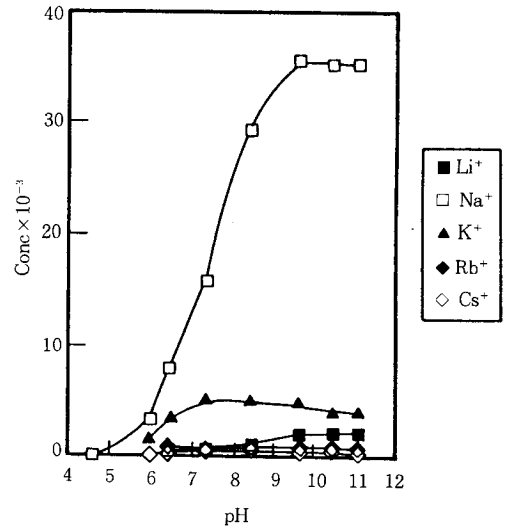


Fig. 1. Competitive solvent extraction characteristics of alkali metal ions with 2-(sym-dibenzo-16-crown-5-oxy)hexanoic acid as a function of pH in the aqueous phase; the concentration of the complexing agent was 0.050M and the concentration of metal ions was 0.25M.

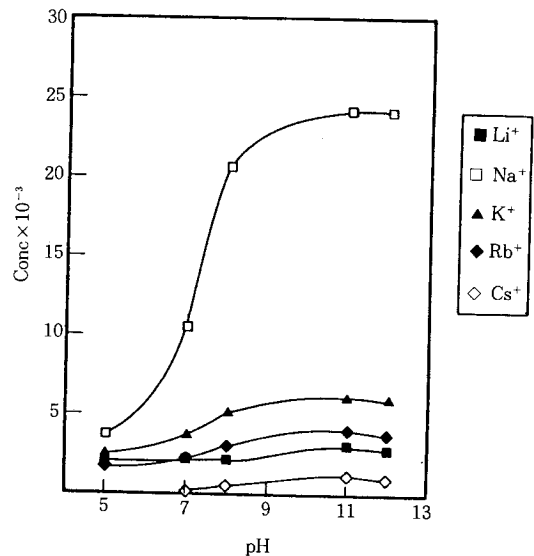


Fig. 2. Competitive solvent extraction characteristics of alkali metal ions with (monoaza-15-crown-5)methyl phenylphosphinic acid as a function of pH in the aqueous phase; the concentration of the complexing agent was 0.050M and the concentration of metal ions was 0.25M.

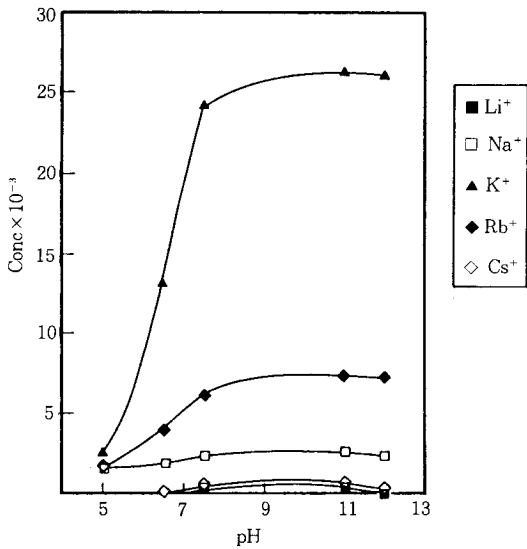
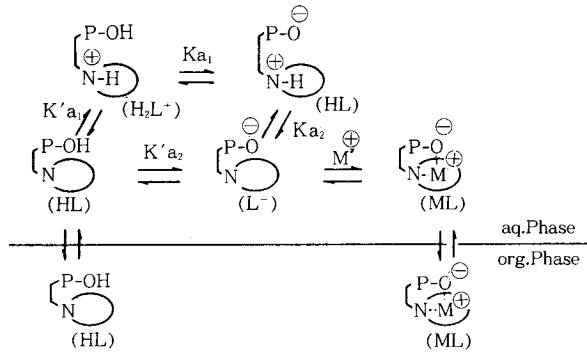


Fig. 3. Competitive solvent extraction characteristics of alkali metal ions with (monoaza-18-crown-6)propyl phenylphosphinic acid as a function of pH in the aqueous phase; the concentration of the complexing agent was 0.050M and the concentration of metal ions was 0.25M.

차이는 용액상에서 산이 음이온으로 해리되어야 효과적인 착화합물 형성이 가능하며, 두 종류 화합물은 열역학적인 산성도가 달라 포스포닉산이 보다 강한 산으로 작용하는 데 기인하는 것으로 이해된다. Bartsch 등의 친유성 크라운포스포닉산 모노알킬 에스테르의 용매추출에서 약산성 또는 중성 수용액의 높은 금속이온부하를 확인한 것도 같은 맥락으로 설명된다[5].

pH 9 이상의 강한 알카리성 수용액에서는 아자크라운포스포닉산의 총금속이온부하가 크라운카복실산 화합물 1에서 보다 낮아지는 것으로 나타났다. pH 11에서 측정된 금속이온부하는 각각 화합물 1; 85%, 화합물 2; 74%, 화합물 3; 76%로서 이는 두 종류의 아자크라운포스포닉산들의 경우에는 약 10%의 착물화제를 수용액중으로 더 손실하고 있는 것을 의미한다. 이러한 낮은 금속이온 부하는 일반적인 현상이며, 옥시크라운에테르와는 달리 아자크라운에테르에는 고리내에 양성자화될 수 있는 질소



Scheme 3

원자가 존재하는 데 기인한다. 따라서 기능기를 갖는 아자크라운에테르의 이온화와 금속이온 추출과정은 단순한 크라운카복실산과는 매우 다른 복잡성을 띤다. Takagi등에 의하면[3] 페놀릭아자크라운에테르는 유기용매층에서 주로 비이온성인 형태로 존재하나, 수용액에서는 썬비터 이온형태로 주로 존재하며 2-5% 정도의 화학종이 다른 용액층에 공존할 수 있음을 보였다. 이러한 종류의 화학종간 평형관계는 아자크라운포스포닉산의 이온화 및 용매추출과정에서도 존재한다. Scheme 3에 보인 바와 같이 화학종 HL의 이온화는 K_{a1} 와 K_{a2} 의 두 단계로 가능하며 큰 pKa 값을 갖는 이러한 화학종들의 이온화는 낮은 pH에서의 추출을 가능케 한다. 동시에 크라운카복실산에 비해 다양한 이온평형의 존재와 상대적으로 낮은 친유성(lipophilicity)이 높은 pH에서의 낮은 총금속이온부하를 초래한다.

4. 결 론

본 연구에서는 모노아자크라운 포스포닉산이 적절한 크기의 알카리금속 양이온을 수용액으로부터 추출하는 데 효율적으로 사용될 수 있는 시약임을 확인하였다. 알카리금속 양이온 경쟁용매추출 데이터에 나타난 바와 같이 아자크라운에테르 성분을 갖는 포스포닉산 화합물들은 이온 선택성이 유사한 옥시크라운카복실산 화합물과 비교할 때보다 넓은 영역의 pH에서 추출이 가능하였다. 화합물 2와 3은 중성에서부

터 알카리성 수용액까지 상당한 금속이온부하를 나타내며 심지어 약한 산성용액에서도 알카리금속이온을 수용액에서 클로로포름층으로 추출해 내었다. 그러나 높은 pH의 알카리 수용액에서는 옥시크라운카복실산보다 다소 낮은 금속이온부하를 나타낸다. 또한 본 연구에서는 아자크라운포스피닉산은 시약의 주요 합성과정인 단계이면서 높은 수율로 이루어질 수 있는 장점도 아울러 가지고 있음을 보였다.

참 고 문 헌

1. M. Hiroaka, "Crown Compounds-Their Charaterisics and Applications", Kodansha LTD., Tokyo, 1982.
2. a) J. Strzelbicki and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **53**, 1894(1981); b) *ibid*, **53**, 2247 (1981); c) *ibid*, **53**, 2251(1981); d) W. A. Charewicz, G. S. Heo, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **54**, 2094(1982).
3. Y. Katayama, K. Nita, M. Heda, H. Nakamura, and M. Takagi, *Anal. Chem. Acta*, **173**, 193(1985).
4. M. Tazaki, K. Nita, M. Takagi, and K. Ueno, *Chem. Letters*, 571(1982).
5. M. J. Pugia, G. Ndip, H. K. Lee, Il-Woo Yang, and R. A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **58**, 2723(1986).
6. a) B. Buchner and L. B. Lockhart, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 755(1951); b) B. Buchner and L. B. Lockhart, Jr., *Org. Syn., Coll. Vol.*, **4**, 784(1963).
7. C. S. Harvel and V. C. Sekera, *Org. Syn., Coll. Vol.*, **3**, 366(1955).
8. A. N. Pudovic and D. Kh. Yarmukhametova, *Izvest. Acad. Nauk S. S. S. R., Otdel Nauk*, 902(1952); *Chem. Abstrats*, **47**, 10469(1953).
9. H. Maeda, Y. Nakatsuji and M. Okahara, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 471(1981).
10. E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1528 (1952).
11. 양 일우, 정 영진, 육사논문집, **40**, 191 (1991).