

불균일 촉매를 이용한 CFC-113a(CF₃CCl₃)의 액상 가수소 분해 반응

趙旭載 · 李益模 · 金弘坤[†] · 金薰植[†]

인하대학교 이과대학 화학과

[†]한국과학기술연구원 CFC 대체센터

(1994. 6. 22 접수)

Hydrogenolysis of CFC-113a(CF₃CCl₃) Catalyzed by Heterogeneous Catalysts in the Liquid Phase

Ook-Jae Cho, Ik-Mo Lee, Hong Gon Kim[†], and Hoon-Sik Kim[†]

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

[†]Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received June 22, 1994)

요 약. 여러가지 불균일 촉매(Rh/Al₂O₃, Pd/C, Ni, Al₂O₃, Active carbon)를 이용하여 CFC-113a의 가수소 분해반응을 액상과 기상에서 각각 조사하였다. 액상반응에서는 각 촉매에 따라 반응성은 차이가 났지만, 95% 이상의 높은 선택성으로 HCFC-123(CF₃CHCl₂)을 주었다. 특히 Al₂O₃가 액상반응에서 상당히 높은 반응성과 선택성을 보인 것은 주목할 만하다. 기상반응의 경우, 전이금속이 포함된 촉매(Pd/C, Pt/C)를 사용하였을 때에는 과수소화물인 HCFC-133a(CF₃CH₂Cl)와 HFC-143a(CF₃CH₃)가 생성되었다. 한편, 액상반응에서 활성을 보이던 Al₂O₃는 기상반응에서는 거의 반응성을 보이지 않았다. Al₂O₃의 경우 용매로 THF를 사용하였을 경우에는 비교적 부반응 없이 깨끗하게 반응이 진행되었지만, MeOH를 사용하였을 때는 용매로부터 CH₃OCH₃과 CH₃OCH₂OCH₃ 등이 생성되면서 가수소 분해반응이 진행되었다. 따라서 액상반응에서는 용매의 역할이 중요한 것으로 해석하였다.

ABSTRACT. Hydrogenolysis reactions of CFC-113a catalyzed by various heterogeneous catalysts (Rh/Al₂O₃, Pd/C, Ni, Al₂O₃, Active carbon) were investigated in the liquid and gas phases. In the liquid phase reaction, different catalysts showed different activities, but all catalysts used gave high selectivities toward HCFC-123 over 95%. It was noticeable that the neutral Al₂O₃ showed both a high activity and a selectivity in the liquid phase reaction. In the gas phase reaction, transition metals on carbon (Pd/C, Pt/C) were so active for hydrogenolysis of CFC-113a that they even catalyzed the production reaction of overhydrogenated compounds such as HCFC-133a(CF₃CH₂Cl) and HFC-143a(CF₃CH₃). Al₂O₃, which showed the high activity in the liquid phase reaction, did not show a remarkable activity. When Al₂O₃ was used in the liquid phase reaction, the hydrogenolysis of CFC-113a proceeded without any side products in THF. However, the same reaction in MeOH produced side products, such as CH₃OCH₃ and CH₃CH₂OCH₃ from solvent. Based on this result, including heterogeneous catalysts, it was concluded that the solvent played an important role in the liquid phase reaction.

서 론

2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane(HCFC-123)은 발포제로 쓰이는 trichlorofluoromethane(CFC-11)의

유리한 대체물 후보이다. HCFC-123을 얻는 방법으로 TCE(trichloroethylene)이나 PCA(pentachloroethane)을 적당한 촉매를 사용하여 불화(Fluorination)

시키는 방법¹과 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroethane (CFC-113a)를 가수소 분해(hydrogenolysis)시키는 방법 등이 연구되어 오고 있다.² CFC-113a의 가수소 분해반응에 대한 연구는 주로 기상반응에서 진행되어 왔고, 액상반응에서의 연구는 그 예가 많지 않다.^{2b} 기상반응은 주로 Ru/C, Rh/C, Pd/C, Ru/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ 등의 촉매를 사용하여 수소와 반응시키는 방법으로서 고온에서 반응을 진행시키기 때문에 주 생성물인 HCFC-123(CF₃CHCl₂)이 가수소 분해되어 HCFC-133a(CF₃CH₂Cl)와 HFC-143a(CF₃CH₃)가 생성되는 선택성에 문제가 있는 단점을 가지고 있다.^{2a,b} 액상반응은 가혹한 조건의 기상반응에 비하여 다소 완화된 반응조건이기 때문에 HCFC-123의 선택성은 증가할 것으로 예상된다.

액상반응에서 불균일 촉매를 사용하여 C-Cl bond activation을 조사한 문헌은 다음과 같다. L. Honor³ 등은 Raney nickel 촉매를 사용하여 alkali methanol 하에서 mono-, di-, trichloroalkane과 vinyl, allylic chloride의 가수소 분해를 연구하였는데, 그 결과를 보면 trichloroalkane > dichloroalkane > monochloroalkane 순으로 가수소 분해반응이 일어난다고 하였다. 특히 monochloroalkane의 경우는 가수소 분해반응이 전혀 일어나지 않는다고 하였다. Ham⁴ 등은 Rh, Pd, Pt 등의 metal을 활성탄이나 알루미늄 지지체로 한 촉매를 사용하여 반응시킨 결과 monoalkylhalide는 가수소 분해반응이 역시 일어나지 않는다고 보고하였다. Monohalide 화합물의 가수소 분해가 진행된 예는 R. Bantzy⁵ 등이 Pd/C를 사용하여 불포화 탄소의 halide에 대하여 가수소 분해를 진행시켰을 때 반응이 쉽게 진행되었다고 보고한 경우 외에는 문헌상에서 찾기가 어렵다. 이러한 불포화 탄소의 halide는 이중 결합의 도움으로 metal에 배위되어 쉽게 dehalogenation이 진행되지만,⁶ 포화 탄소의 halide는 이러한 작용이 없기 때문에 탄소 자체가 가지고 있는 metal에 대한 친전자성에 의존할 수 밖에 없다. 따라서 친전자성의 정도에 따라 반응성과 선택성이 조절될 것으로 생각할 수 있다.

이 연구는 선택적으로 HCFC-123을 얻기 위하여 trichloro 화합물인 CFC-113a를 액상에서 가수소 분해하고 기상반응의 결과와 비교하였으며, 촉매의

종류, 반응온도, 반응시간, 용매 등을 변화시키면서 실험 변수가 반응에 미치는 영향을 비교 연구하였다.

실 험

본 실험에서는 촉매로 0.5% Rh/Al₂O₃, Ni, RuCl₃·3H₂O, RhCl₃·3H₂O, Al₂O₃, Activated Carbon(Aldrich Co.) 등을 사용하였고, 0.8% Pd/C, 0.8% Pt/C는 실험실에서 제조하여 사용하였다. CF₃CCl₃는 증류하여 99.99% 이상으로 정제하여 사용하였으며, 용매(MeOH, Hexane, Benzene, Tetrahydrofuran)는 문헌¹¹에 따라 정제하여 사용하였다.

액상 반응. 200 ml sus 316 재질의 고압 반응기에 원하는 양의 촉매, 반응물 CFC-113a, 용매를 넣고 일정량의 수소를 채운 후, 원하는 온도에서 교반하면서 반응시켰다. 반응 중간에 일정시간 간격으로 시료를 취하여 GC(Gow Mac, FID)로 반응 정도를 확인하였다. Column은 OV-101 및 Porapak Q를 사용하였다. 생성물은 GC-MS(HP 5890A GC, HP 5917A mass detector)로 확인하였다.

기상 반응. 일정량의 고체 촉매를 thermocouple hole이 설치된 pyrex 고정층 연속 흐름 반응기에 충전하고 상압하에서 반응실험을 하였다.

CFC-113a는 syringe pump를 사용하여 공급유량을 조절하였고, H₂의 공급유량은 MFC(mass flow controller)로 조절하였다. 생성물은 기체로 채취하여 분석은 GC로 분석하였으며, 이때 column은 Porapak Q를 사용하였다.

결과 및 고찰

용매 THF를 사용하여 100°C 8기압에서 각 촉매에 대한 113a 가수소 분해반응 결과를 Table 1에 나타내었다. Rh/Al₂O₃가 가장 높은 반응성을 보여주고 있고, 특히 Activated Carbon도 약간의 반응성이 있는 것으로 나타났다. Rh/Al₂O₃가 가장 높은 반응성을 보이는 것은 Al₂O₃ 자체가 어느 정도의 반응성을 가지고 있기 때문으로 Rh 자체와 Al₂O₃가 각각 독립적으로 반응을 진행시키고, 두 반응성이 합쳐진 결과 높은 반응성이 나타난 것으로 해석된다(vide infra). 이러한 지지체들은 기상반응에서는 거의 반응성을 나타내지 않다가 액상 반응에서 높은 반응

Table 1. Conversions and selectivities of various heterogeneous catalytic system in liquid phase

Catalyst	Composition of products (%)			Conversion (%)	Selectivity	
	133a	123	113a		133a	123
Rh/Alumina (0.5%) ^a	3.1	96.2	0.7	99.3	3.1	96.9
Pd/C (0.8%)	1.5	83.7	14.8	85.2	1.8	98.2
Ni (60%)	1.7	26.3	70.0	28.0	6.1	93.9
RuCl ₃ ·3H ₂ O	0.7	19.4	79.9	20.0	3.0	97.0
RuCl ₃ ·3H ₂ O	0.5	42.1	57.4	42.6	1.2	98.8
Alumina	1.5	70.3	28.2	71.8	2.1	97.9
Active carbon	—	18.3	81.7	18.3	—	100.0

^a3.5 hr; Catalyst: 9.08 × 10⁻⁴ mole, CFC-113a: 5.30 × 10⁻² mole, THF: 50.0 ml, Temp.: 100°C, Time: 5 hr, Pressure: 8 atm.

성을 보이는 것은 용매의 역할이 중요하게 작용한다고 생각할 수 있다.

액상 반응에서는 모든 촉매가 95% 이상의 선택성으로 HCFC-123을 주고 있는데 이러한 높은 선택성은 생성된 HCFC-123의 가수소 분해반응이 반응조건하에서 억제되기 때문으로 보인다. 반응 생성물인 HCFC-123으로 높은 선택성이 나타나는 사실은 전이금속들이 비교적 전자가 풍부한 사실과 아울러 가능한 반응경로에 많은 시사를 던져준다. 반응물이 촉매와 결합할 때 반응 중심 탄소는 금속에 대한 친전자성(electrophilicity)에 따라 반응성이 좌우될 것으로 예상된다. 즉 한 개의 염소 원자가 수소 원자에 의해 치환된 dichloro compound인 HCFC-123은 trichloro compound인 CFC-113a에 비하여 중심 탄소의 친전자성의 감소로 전이 금속과의 결합 가능성이 현저히 떨어지게 될 것이다. 이것은 L. Honor 등의 연구 결과와 일치한다.³ 또한 이들은 monochloro compound의 경우는 가수소 분해반응이 전혀 일어나지 않는다고 보고하였다. 본 연구에서도 monochloro compound인 HCFC-133a(CF₃CH₂Cl)의 가수소 분해반응은 일어나지 않았다(그 생성물인 HFC-143a(CF₃CH₃)는 gas 분석에 의해서도 나타나지 않았다). 이러한 결과는 기상 반응에서의 가수소 분해반응의 결과와는 상당한 차이를 보이고 있다. 기상에서 Pd/C, Pt/C 등의 촉매를 사용하여 CFC-113a를 가수소 분해하여 얻은 생성물을 Table 2에 나타내었다. 이 결과를 보면 CFC-113a의 전환율이 액상반응에 비하여 낮을 때에도 가수소 분해가 많이 진행된 HFC-143a가 상당량 생성되는 것으로 나타

Table 2. Conversions and selectivities of various heterogeneous catalytic system in gas phase

Catalyst	113a Conversion (%)	Selectivity		
		HCFC-123	HCFC-133a	HFC-143a
Pt/C	85	91	2	5
Pd/C	68	62	22	16
Al ₂ O ₃	<5			

Temp.: 140°C, Contact time: 15 sec, H₂/HCFC-113a: 1/1.

났다. 따라서 기상반응에서 문제가 되는 HFC-143a는 좀더 완화된 반응 조건인 액상반응에서는 나타나지 않는 것으로 보아 액상반응을 이용하면 더 선택적으로 HCFC-123을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Table 3은 alumina를 사용하여 가수소 분해반응 결과를 일정시간 간격으로 분석한 것이다. 반응이 거의 다 진행된 후 촉매의 활성 여부를 보기 위하여 다시 반응물을 넣고 반응시킨 결과, 촉매의 활성이 계속 유지됨을 보여주고 있다. 반응이 진행되면서 HCFC-123이 일정량 이상 생성되었을 때 HCFC-133a로 전환되는 것으로 보아, HCFC-123의 농도가 작을 때에는 촉매와의 접촉 기회가 상대적으로 떨어지다가 어느 정도 이상의 농도로 증가되었을 때 반응에 참여(또는 경쟁반응에 비해 우세하게 되어)하여 HCFC-133a를 생성시키는 것으로 추정된다. 따라서 이러한 결과로 보아 CFC-113a가 순차적으로 가수소 분해반응을 하여 HCFC-123을 거쳐서 HCFC-133a를 생성하는 것이며 CFC-113a가 직접

Table 3. Variation of product composition for the hydrogenolysis of 113a by Alumina with time

Time (hr)	Composition of product (%)			Conversion (%)	Selectivity	
	133a	123	113a		133a	123
2	—	13.3	86.7	13.3	—	100.0
3	—	33.3	67.7	33.3	—	100.0
4	0.7	54.7	44.6	55.4	1.3	98.7
5	1.6	82.5	15.9	84.2	1.9	98.1
add 113a 10.0 g						
initial	0.8	46.3	52.9	47.1	1.7	98.3
1	1.0	68.4	30.6	69.4	1.4	98.6
2	1.4	94.0	4.6	95.4	1.5	98.5
add 113a 10.0 g						
initial	1.1	62.8	36.1	63.9	1.7	98.3
1	1.3	88.9	9.8	90.2	1.4	98.6
2	2.1	97.5	0.4	99.6	2.1	97.9

Catalyst: 1.08×10^{-3} mole, CFC-113a: 5.30×10^{-2} mole, THF: 50.0 ml, Temp.: 100°C, Pressure: 8 atm.

가수소 분해반응을 하여 HCFC-133a로 진행되는 것은 아님을 알 수 있다. 또 CFC-113a가 없어지는 속도와 HCFC-123이 생성되는 속도가 거의 같은 비를 보이는 것으로 보아 한 개의 속도 결정단계가 있음을 알 수 있다.⁷

본 연구에 사용된 중성 alumina는 기상 반응에서는 거의 반응성이 나타나지 않다가(Table 2)⁸ 액상반응에서는 놀라울 정도로 높은 반응성을 보여주었다. 이것은 용매가 중요한 역할을 하는 것으로 볼 수 있다. Benzene이나 hexane과 같은 비극성 용매에서는 아무런 반응을 보이지 않지만, MeOH나 THF 등 약간 극성을 가진 용매를 사용하였을 때는 반응이 진행되었다. MeOH를 사용하였을 경우 용매가 반응에 관여하여 부생성물(CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) 등을 주는 반면, THF의 경우 부생성물 없이 깨끗하게 진행되었으며 지금까지 연구중 가장 효과적인 용매로 밝혀졌다.

용매의 역할을 이해하기 위하여 중성 alumina를 촉매로 사용하여 MeOH 하에서 반응시킨 결과를 일정시간 간격으로 생성물을 분석한 것을 Table 4에 나타냈다. 같은 조건하에서 THF를 사용하였을 때는 5시간만에 반응이 거의 다 진행되었지만 (80% 이상),

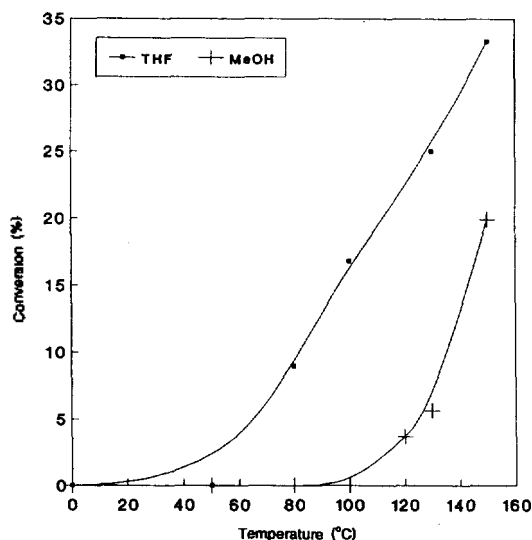


Fig. 1. Dependence of the hydrogenolysis of CFC-113a catalyzed by Alumina on temperature (after 3 hour).

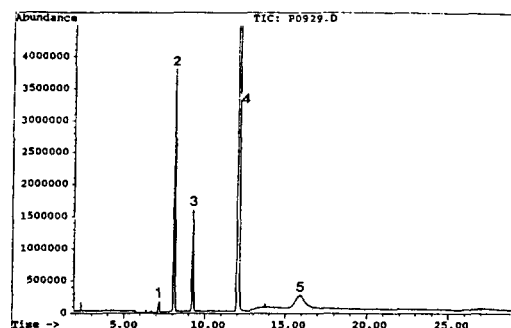


Fig. 2. Typical GC-MS spectra for the hydrogenolysis of CFC-113a by Alumina in THF. 1: HCFC-133a, 2: HCFC-123, 3: CFC-113a, 4: THF, 5: Impurity from GC-column.

MeOH의 경우 100°C에서는 반응이 진행되지 않다가 150°C로 승온시켰을 때 반응이 완결되었다. 이러한 반응성의 차이는 용매가 촉매에 배위되어 active site를 안정화시키는 능력이 다르기 때문으로 생각할 수 있다. 즉, THF가 MeOH보다 촉매의 active site를 쉽게 안정화시키고 반응물 CFC-113a와 쉽게 치환 반응을 일으켜 반응성이 높은 것으로 생각된다. MeOH의 경우 반응이 진행되면서 CH_3OCH_3 , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 과 같은 부생성물을 상당량 생성하고 있

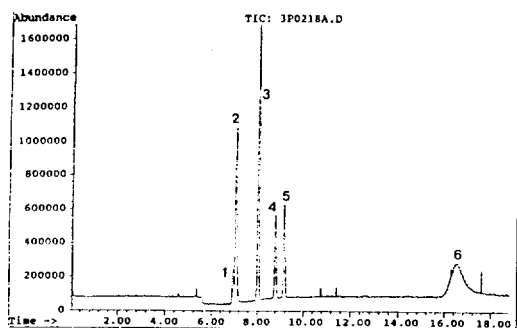
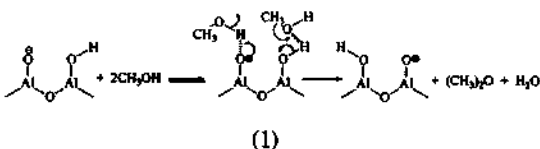


Fig. 3. Typical GC-MS spectra for the hydrogenolysis of CFC-113a by Alumina in Methanol. 1: CH₃OCH₃, 2: CH₃OH, 3: HCFC-123, 4: CH₃OCH₂OCH₃, 5: CFC-113a, 6: Impurity from GC-column.

다. 반응 초기에는 CH₃OCH₂OCH₃의 생성량이 CH₃OCH₃에 비해 작지만, 반응이 진행되면서 CH₃OCH₂OCH₃의 생성량이 점점 증가하는 것으로 보아 순차적으로 반응이 진행됨을 알 수 있다. 또, MeOH이 CH₃OCH₃과 CH₃OCH₂OCH₃으로 전환되면서 동시에 CFC-113a가 HCFC-123으로 전환되는 것으로 보아, CH₃OCH₃과 CH₃OCH₂OCH₃들이 생성되는 동일한 active site에 CFC-113a가 활성화(activation)되어 가수소 분해반응이 진행된다고 생각된다. 이들 부산물이 생성되는 경로를 추정하면 Pines 등이⁹ 제시한 primary 또는 secondary alcohol의 dehydration process(synchronous mechanism)와 비슷하게 MeOH이 alumina의 인접한 acidic site와 basic site에 동시에 작용한 결과로 해석된다.

즉 반응식 (1)을 보면 두 개의 MeOH 중 하나는 basic site에서 deprotonation이 일어나며 동시에 다른 MeOH는 acidic site에서 dehydration이 alumina의 H와 작용하여 이 결과로 생성된 O⁻가 CH₃OH₂⁺를 공격하여 dimethyl ether를 생성한다고 추측된다.



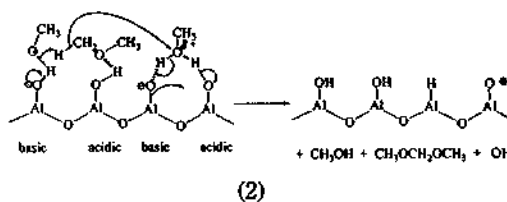
한편, dimethoxy methane의 생성은 예상되지 않은 반응이다. 즉, ether는 β 위치에 carbonyl group을 가지는 경우를 제외하고는 Alumina에 대해 안정하

Table 4. Variation of product composition for the hydrogenolysis of 113a by Alumina with time

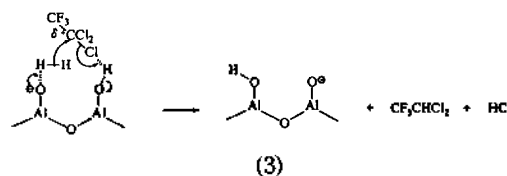
Time (hr)	Composition of product (%)			
	123	113a	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ OCH ₂ OCH ₃
1	13.4	64.1	12.5	10.0
2	24.8	39.3	17.5	18.4
3	38.8	10.3	22.1	28.8
4	35.9	0	26.5	37.6

Catalyst: 1.08 × 10⁻³ mole, CFC-113a: 5.30 × 10⁻² mole, MeOH: 50.0 ml, Temp.: 150°C, Pressure: 8 atm.

다고 알려져 있으며¹⁰ 합리적 생성반응경로의 모색이 쉽지 않다. 가능성 있는 반응경로를 식 (2)로 표시하였다.



Higher polyether는 GC상으로 검출되지 않았는데, 이것은 유기물질의 배위에 필요한 acidic 또는 basic site의 분포가 반응이 일어나기 위한 조건(반응식 (2) 참조)에 맞지 않기 때문으로 보여진다. 이러한 가정은 alumina의 acidity에 따라 활성이 크게 변하는 실험결과로 간접적으로 증명되고 있다고 할 수 있다(Table 5). HCFC-123의 생성경로는 위에서 언급한 부생성물이 생성되는 active site에 CFC-113a의 Cl이 acidic site와 작용하고, hydrogen은 basic site와 작용하여 acidic site를 만들게 될 것으로 추측된다. 이 결과로 생긴 H⁻가 [CF₃CCl₃-H]⁺의 중심탄소를 공격하면 HCFC-123과 HCl를 생성하는 S_N2 type의 경로로 해석함이 타당할 것으로 보인다(반응식 (3)).



MeOH에 비하여 THF는 부생성물 없이 깨끗이 진행되었는데, 이러한 결과는 THF가 MeOH보다

Table 5. Activity comparison of various Alumina

Alumina type	pH	Composition of product (%)			Conversion
		133a	123	113a	
Al ₂ O ₃ neutral	7.0±0.5	1.5	70.3	28.2	71.8
Al ₂ O ₃ acidic	4.5±0.5	—	12.3	87.7	12.3
Al ₂ O ₃ basic	9.5±0.5	—	4.5	95.5	4.5

Catalyst: 9.08×10^{-4} mole, CFC-113a: 5.30×10^{-2} mole, THF: 50.0 ml, Temp.: 100°C, Time: 5 hr, Pressure: 8 atm.

reaction site를 안정화시키고, CFC-113a에 의해 쉽게 치환되기 때문에 생각된다. 즉 THF의 O가 alumina의 Brönsted acidic site와 작용하여 reaction site를 안정화하고, 반응물 CFC-113a가 공격할 때 쉽게 떨어져 나가 active site를 제공하기 때문에 생각된다(반응식 (4)).

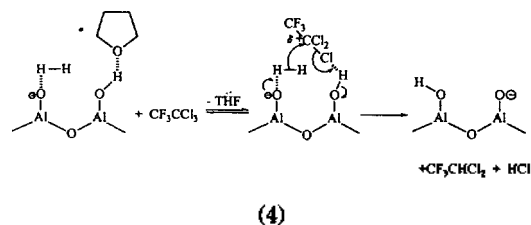


Fig. 1은 MeOH과 THF를 사용하였을 때 온도변화에 따른 HCFC-123의 전환율 conversion %로 나타낸 것이다. 온도가 증가하면서 conversion %가 증가하였으며, MeOH보다 THF를 사용하였을 때 반응성이 높은 것으로 나타났다. 또 MeOH는 100°C 이하에서는 거의 반응성을 보이지 않았으나, THF는 MeOH의 경우보다 낮은 80°C 이하에서도 반응성을 보였다.

결론

액상에서 불균일 촉매를 사용하여 CFC-113a를 가수소 분해하면 높은 선택성으로 HCFC-123을 얻을 수 있다. 여러 촉매중 귀금속이 담지된 촉매와 중성 Al₂O₃가 가장 높은 활성을 보였다. THF를 용

매로 사용하였을 때 부반응 없이 반응이 진행되었으며, MeOH를 사용하였을 때에는 용매로부터 dimethyl ether나 dimethoxy methane과 같은 부생성물이 생성되면서 HCFC-123으로의 전환이 일어났다. 기상반응에서 문제시 되는 HFC-143a의 생성은 액상반응에서는 나타나지 않았다.

본 연구를 수행하는데 있어 재정적 지원을 하여준 인하대학교(1993)와 (주)한국신화, 한국과학기술연구원(93HN-142)에 감사드립니다.

인용문헌

- (a) Miller, W. T. JR.; Fager, E. W.; Griswald, P. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 705; (b) Feiring, A. E. *J. Fluorine Chem.* **1979**, *13*, 7; (c) Frederick, M. R. U. S. Patent 2,724,004 (Nov. 15, 1955); *Chem. Abstr.* **1956**, *10*, 4194.
- (a) Morikawa, S.; Yoshtake, M.; Tatematsu, S. Japan Patent 89-258,631; *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 682; (b) Kondo, T.; Yoshikawa, S. Japan Patent 89-100,137; *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 710; (c) Gervautti, C.; Marangoni, L.; Marra, W. *J. Fluorine Chem.* **1981/1982**, *19*, 1.
- Honor, L.; Schlafer, L.; Kammerer, H. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1700.
- Ham, G. E.; Coker, W. P. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 194.
- Baltzly, B.; Philips, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *48*, 261.
- Hudliky, M. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *44*, 345.
- Hart-Davis, A. J.; Graham, W. A. G. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2658.
- 200°C 까지 승온, 접촉 시간을 증가시켜도 5% 미만의 전환율을 줌.
- (a) Pines, H.; Manassen, J. *Adv. Catal.* **1966**, *16*, 49; (b) Knozinger, H. *J. Adv. Catal.* **1976**, *25*, 184.
- Posner, G. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 487.
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; Perrin, D. R. *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon: New York, 1966.