

용매 극성도의 이론적 예측 연구

An ab Initio Predictive Study on Solvent Polarity

박민규* **조수경***
Park, Min-Kyu Cho, Soo-Gyeong

ABSTRACT

We investigated molecular polarity by using theoretical means and comparing empirical solvent polarity. Our approach employed electrostatic potentials at the molecular surface calculated by density functional methods. A number of molecular descriptors related to molecular polarities were computed from molecular surface electrostatic potentials. Among computed molecular descriptors, the most positive electrostatic potential provided the best correlation with the empirical solvent polarities. A regression equation was developed in order to predict molecular polarities of molecules whose experimental solvent polarities were unknown. The new regression equations were utilized in estimating solvent polarities of cubane derivatives which are considered important precursors of high-energy density materials.

주요기술용어(주제어) : Molecular Polarity(분자 극성도), Electrostatic Potential(정전기전위), Density Functional Theory(밀도 함수 이론), Molecular Descriptor(분자설명인자)

1. 머리말

일반 화합물 분자의 극성도를 정확하게 파악하는 작업은 매우 중요하다. 화학/화공 분야에서 직접적인 화학반응을 포함하여 여러 제반 현상들이 분자들의 전기적인 극성도에 따라 많은 영향을 받고 있는 것으로 알려져 있다. 유기반응 및 재결정 작업에서 적절한 용매의 선정, 화합물의 용해 현상, 크로마토그래피 실험에서의 적절한 운반 매체 등 다양한 화학공학적인 연구에서 가장 기본적인 작업이 물질의 극성도를 파

악하는 작업으로 가장 우선적으로 해결해야 할 문제이다^[1~3].

본 연구에서는 실험실적으로 널리 알려져 있는 용매 극성도 실험 결과를 이용하여 현재까지 전혀 알려져 있지 않는 물질이나 실험실적으로 극성도 값을 획득하기 곤란한 물질들에 대하여 이론적인 방법을 이용하여 그 극성도를 예측하는 작업을 수행하고자 하였다. 본 연구 결과가 성공적인 결과를 도출하는 경우에는 많은 물질들을 직접적으로 합성하지 않아도 합성되었을 경우 또는 합성 작업 과정에서 적절한 용매를 선정하거나 또는 재결정 작업이나 분석 과정에서 적절한 용매를 선정하는 일에 많은 도움이 되리라고 판단된다.

† 2008년 4월 11일 접수~2008년 6월 5일 게재승인

* 국방과학연구소(ADD)

주저자 이메일 : pmk5135@add.re.kr

2. 이론적 계산 방안

본 작업의 모든 과정은 일차적 원리(first principle)를 이용하여 현재 알려져 있는 화합물 뿐 만 아니라 현재까지 실험 결과가 전혀 없는 분자들에게도 적용 가능하도록 고안되었다. 분자의 화학식과 이차원적인 원자들의 연결만 제시되면 양자역학적 방법으로 분자의 최적화 작업을 수행하여 가장 안정된 형태의 분자 구조를 획득하고, 분자 에너지를 계산한다^[4]. 분자 구조와 에너지 계산에는 가우시안-03(Gaussian-03)을 사용하며, 최종 삼차원적인 분자 구조의 디스플레이 작업에는 GaussView를 사용하였다^[5]. 양자역학 프로그램 계산 작업은 CRAY에서 진행하였으며, 포스트 프로세싱은 SGI사의 Octane 워크스테이션에서 진행하였다. 양자역학 프로그램 계산은 각 분자 구조를 symmetry 제한을 두지 않고 완전히 최적화하였으며, 본 계산에는 비교적 정확한 분자 구조를 계산할 수 있는 밀도함수의 한 방법인 B3LYP/6-31G* 계산을 이용하였다^[4]. 최적화 분자구조가 획득되면, 그 구조의 분자표면을 형성하고, 각 분자표면의 삼차원적 좌표에서 정전기전위를 계산하였다. 분자표면 정전기전위(MSEP : Molecular Surface Electrostatic Potential)가 계산되면, 이들을 이용하여 다양한 이론적 분자설명인자들을 계산하였다^[6,7]. MSEP는 화학반응 및 여러 화학/화공적인 현상들을 설명하기 위해 널리 이용되고 있는 실정이다.

3. 용매 극성도 예측

가. 용매 극성도에 관한 실험치

화학 반응 및 관련 제현상에서 적절한 원료를 선정하는 가장 중요한 요소 중의 하나는 분자 극성도이다. 용매는 단분자들의 집합으로 구성된 집합체이므로, 용매 극성도는 분자 극성도와 동일한 현상으로 추정할 수도 있다. 분자의 극성도는 물질의 혼합 및 용해도 등 물질의 혼합이나 혼화 과정에서 매우 중요한 영향을 미치는 요소이다. 이들 분자 극성도를 규정하는 방법은 여러 가지가 있다. 이들 중 가장 간단한 방법은 물질의 물리적 특성 중에 쌍극자 모멘트

(dipole moment, μ) 값으로 추정하기도 하며, 몰 편극(molar polarization) 등으로 추정하는 방법이 있다. 하지만 이들 물리적 특성치들은 분자 전체 내에서의 일차원적인 양성과 음성의 두 부위 사이의 전기적인 차이만을 추정하는 수치이므로 화학물질 내에서의 극성도를 정확하게 추정하는 데에는 한계가 있을 것으로 예측된다.

화학 실험적인 추정 방법으로는 1966년 Dimroth 등이 개발한 $E_T(30)$ 이 있으며, Kamlet과 Taft가 개발한 π^* 파라미터가 있다^[1]. 이들 두 파라미터 모두 어떤 물질을 용매에 넣었을 경우 용매들의 전기적인 특성으로 인해 정해진 물질의 흡광 스펙트럼의 위치가 변화하게 되는데 이들 변화를 정량화하여 나타낸 수치이다. 이들 변화값은 용매의 극성도와 매우 중요한 영향이 있는 것으로 나타나므로 이들을 통하여 물질의 극성도를 정량화한 수치이다. $E_T(30)$ 은 베테인 지시약인 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridino)phenoxide를 매우 소량 정해진 물질(용매)에 가한 뒤 전하 전달과 관련된 가장 장파장의 피크를 측정하여 값을 실험적으로 획득한 결과이다. 본 물질은 사용한 여러 지시약 중에서 30번째 물질이어서 30이라는 호칭을 사용하고 있다. 본 물질에 대한 실험 결과는 약 몇 백종에 달하며 이들 결과들은 문헌 1의 표 4.3에 잘 정리되어 있다. $E_T(30)$ 은 절대적인 수치이므로 이들 값의 물리적 의미를 정확하게 해석하기 불가능하므로 이들을 비교적인 수치로 변환한 것이 E_T^N 이다. E_T^N 은 다음과 같이 정의된다.

$$E_T^N = [E_T(\text{물질}) - E_T(\text{TMS})] / [E_T(\text{물}) - E_T(\text{TMS})] \\ = [E_T(\text{물질}) - 30.7] / 32.4$$

여기서, $E_T(\text{물질})$: 물질의 $E_T(30)$ 측정치
 $E_T(\text{TMS})$: Tetramethylsilane(TMS)의 $E_T(30)$ 측정치, 30.7
 $E_T(\text{물})$: 물의 $E_T(30)$ 측정치, 63.1

상기 E_T^N 은 TMS가 가장 비극성적인 화합물이며, 물이 가장 극성치가 큰 화합물로 규제하고, TMS를 0, 물을 1로 규정한 뒤에 각 물질의 $E_T(30)$ 측정치에 따라 극성도를 규정한 비교치라 할 수 있다. 그러므

로 $E_T(30)$ 와 E_T^N 은 동일한 수치로 해석해도 좋다. 본 연구에서는 최대 비극성을 0으로 정의하고 가장 극성적인 용매를 1로 규정하여 사용자에게 단순한 수치를 제공하는 E_T^N 를 이용하여 분자 극성도를 규정하고 사용하였다. 본 실험에서 사용되었던 일반적으로 널리 사용되는 18종의 용매들의 $E_T(30)$ 과 E_T^N 값은 표 1에서 보는 바와 같다.

[표 1] 본 연구에서 사용된 용매들의 $E_T(30)$ 과 E_T^N 값

번호	화학명	원료명	$E_T(30)$	E_T^N
1	Isopropanol	IPO	48.4	0.546
2	Cyclohexanol	CH	47.2	0.509
3	Diethylether	DEE	34.5	0.117
4	Cyclohexane	CHN	30.9	0.006
5	Acetone	ACT	42.2	0.355
6	Ethanol	EtOH	51.9	0.654
7	1,2-Dichloroethane	DCE	41.3	0.327
8	1-Hexanol	HXL	48.8	0.559
9	2-Butanol	BTOL1	47.1	0.506
10	1-Butanol	BTOL2	49.7	0.586
11	Diethylamine	DEA	35.4	0.145
12	Ethanolamine	EOA	52.5	0.673
13	2-Butanone	MEK	41.3	0.327
14	n-Butylamine	NBA	37.6	0.213
15	Triethylphosphate	TEP	41.7	0.324
16	Trimethylphosphate	TMP	43.6	0.398
17	Tetramethylsilane	TMS	30.7	0.000
18	Water	WAT	63.1	1.000

나. 용매 극성도의 이론적 예측 결과

현재 대부분의 용매에 대해서 표 1에서 보는 바와 같은 $E_T(30)$ 과 E_T^N 값 등 여러 다양한 실험적 극성도가 제공되고 있다. 또한 실험적 절차가 비교적 간단한 편이어서 새로운 물질이 개발되면 실험적으로 값

을 결정할 수가 있다. 하지만 새로운 물질을 개발하기 전에도 이들과 관련된 용매 선정 등에 관해서 용매 극성치를 예측할 필요성이 있다. 이러한 경우에 대하여 이론적 용매 극성도를 예측할 필요성이 있다.

본 연구에서는 2절의 계산적 절차에 따라 상기 18개 용매에 대하여 분자 구조를 최적화하고 MSEP를 이론적으로 계산하였다. 그리고 계산된 MSEP 하에서 다양한 분자설명인자들을 계산하였다. 이들 분자설명인자들은 음성 분자표면(NMSA : Negative Molecular Surface Area), 양성 분자표면(PMSA : Positive Molecular Surface Area), 음성 정전기전위의 최저

[표 2] MSEP와 관련된 분자설명인자들의 계산 결과

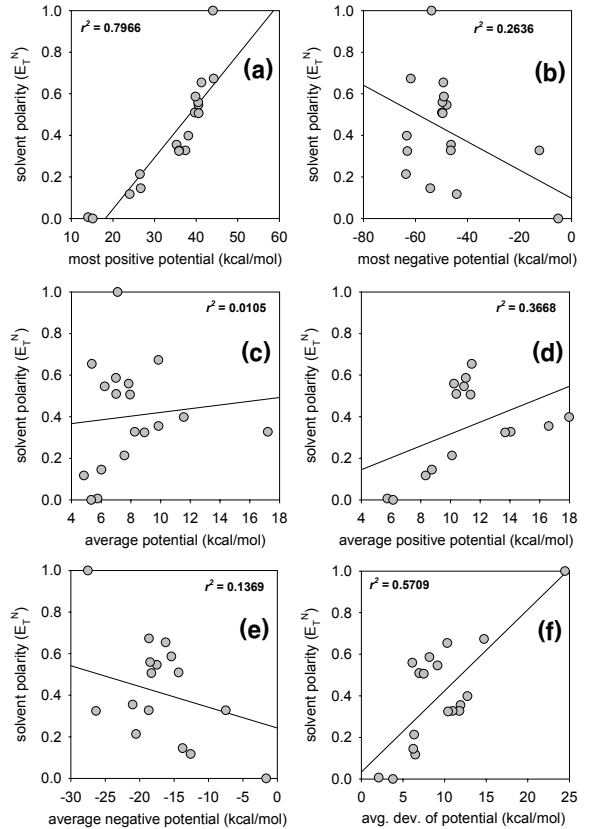
번호	표면적 [1]	부피 [2]	MNEP [3]	MPEP [3]	AEP [3]	APEP [3]	ANEP [3]	Ω [3]
1	103.91	67.38	-48.02	40.55	6.24	10.91	-17.50	9.15
2	149.23	106.18	-49.82	39.69	7.01	10.39	-14.34	6.96
3	127.55	84.03	-44.11	24.03	4.84	8.33	-12.58	6.47
4	139.20	99.03	1.32	14.02	5.75	5.75	0.00	2.08
5	93.87	60.57	-46.33	35.31	9.86	16.61	-21.01	11.91
6	81.22	50.87	-49.25	41.30	5.37	11.43	-16.23	10.32
7	108.77	76.00	-12.32	37.45	17.22	23.35	-7.48	11.79
8	173.14	116.77	-49.65	40.52	7.85	10.23	-18.47	6.12
9	127.28	83.88	-49.52	40.63	7.94	11.35	-18.28	7.50
10	125.05	83.76	-49.05	39.85	6.99	11.03	-15.39	8.18
11	133.48	88.56	-54.27	26.70	6.01	8.75	-13.77	6.24
12	98.33	62.75	-61.81	44.24	9.85	18.30	-18.64	14.74
13	116.43	77.00	-46.42	35.94	8.26	14.05	-18.67	10.96
14	133.75	88.48	-63.67	26.50	7.56	10.10	-20.52	6.34
15	196.90	138.72	-63.11	35.88	8.92	13.68	-26.33	10.42
16	128.85	89.18	-63.31	38.14	11.56	17.98	-44.05	12.75
17	150.97	104.23	-5.10	15.12	5.33	6.13	-1.61	3.79
18	34.48	17.59	-53.83	44.06	7.10	25.24	-27.53	24.48

[1]단위 : \AA^2 , [2]단위 : \AA^3 , [3]단위 : kcal/mol

값(MNEP : Most Negative Electrostatic Potential), 양성 정전기전위의 최고값(MPEP : Most Positive Electrostatic Potential), 정전기전위의 평균값(AEP : Average Electrostatic Potential), 양성 정전기전위의 평균값(APEP : Average Positive Electrostatic Potential), 음성 정전기전위의 평균값(ANEP : Average Negative Electrostatic Potential), 정전기전위의 평균오차(Average Deviation of ESP, Ω), 양성 정전기전위의 variation(σ_+ ²), 음성 정전기전위의 variation(σ_- ²), 전체 정전기전위의 variation(σ_{tot} ²), balance parameter 등의 12개 파라미터들을 계산하였다^[6]. 이론적으로 추정된 각 용매의 분자표면적과 부피를 포함하여 상기 분자설명인자들 중 본 연구에 적용된 MNEP, MPEP, AEP, APEP, ANEP와 Ω 를 표 2에 정리하였다.

이론적 절차로 계산한 12개의 분자설명인자들 중 분자표면의 부호적 차이에 따른 NMSA, PMSA와 비교적 부차적인 분자설명인자로 해석이 가능한 variation과 balance parameter를 제외한 6개의 분자설명인자들에 대해 용매 극성도의 차이를 조사하기로 하였다. 먼저 이들 6개의 분자설명인자와 실험적인 용매 극성도인 E_T^N 값과의 선형적인 상관관계를 조사하여 그림 1과 같이 도시하였다.

그림 1에서 보는 바와 같이 이들 이론적으로 도출한 분자 극성도와 관련된 분자설명인자들이 시험적으로 도출한 E_T^N 값과의 매우 다른 상관관계를 나타내었다. 특히 AEP는 E_T^N 값과 거의 무상관적으로 나타났다. ANEP도 상관계수(r^2)가 0.14 정도였으며, APEP는 ANEP보다는 약간 높은 편이지만 r^2 는 0.37 정도 밖에 되지 않았다. 그러므로 이들 전체적인 정전기전위나 각 부분적인 정전기전위의 평균값은 용매 극성도와는 좋은 상관계수를 나타내는 훌륭한 분자설명인자가 아닌 것으로 사료되었다. 반면 정전기전위의 표준편차인 Ω 는 상관계수가 0.57 정도로 정전기전위의 평균값들 보다는 다소 높은 상관관계이었다. 정전기전위의 극단치인 MPEP와 MNEP도 의외로 상당히 다른 상관계수를 제공하고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 MNEP는 매우 저조한 상관계수를 나타내는 반면, MPEP는 상관계수가 0.8에 가까운 높은 값을 보여주고 있다. 또한 그래프에서 보는 바와 같이 선



[그림 1] MSEP에서 계산한 분자설명인자들과 실험적 용매 극성도와의 상관관계들((a) MPEP, (b) MNEP, (c) AEP, (d) APEP, (e) ANEP, (f) Ω)

형의 관계에서도 E_T^N 값의 양극단을 제외하고는 비교적 넓은 범위에서 좋은 상관관계를 형성하고 있는 것으로 추정할 수 있었다. 많은 용매들이 전기음성도가 높은 원자들을 포함하고 있어, 전혀 다른 형태의 원자가 도입되면 MNEP 값은 상당히 변화하는 반면 MPEP의 값은 새로운 원자 형태의 도입에 직접적인 영향을 받지 않으며 전체적인 분자표면 정전기전위의 변화를 잘 나타내는 것으로 추정할 수 있다. 그러므로 다소 부족한 면이 있다 하더라도 독립변수 하나를 사용하는 경우에는 MPEP를 이용하는 것이 가장 적합할 것으로 추정되었다. 그림 1의 상관관계를 개선하는 방향으로 부차적인 다른 분자설명인자들을 조합하는 다중 변수들을 선택할 수 있다. 하지만 현재로서는 MPEP를 제외한 다른 분자설명인자들의 분자

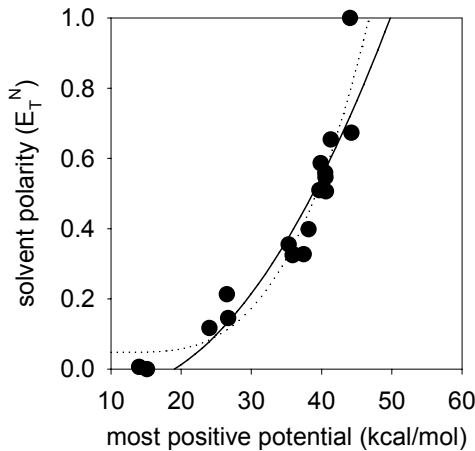
극성도와와의 상관계수가 너무 낮아 다중 변수를 채택하는 작업을 시도하지 않았다. 반면 독립변수의 2차원 및 3차원적 보정곡선을 작성하기로 하였으며 그 결과식은 다음과 같으며, 보정 곡선은 그림 2와 같다.

(이차원 보정곡선)

$$\text{분자 극성도} = -1.240 \times 10^{-2} \times (\text{MPEP}) + 6.525 \times 10^{-4} \times (\text{MPEP})^2$$

(삼차원 보정곡선)

$$\text{분자 극성도} = 1.154 \times 10^{-2} \times (\text{MPEP}) - 9.416 \times 10^{-4} \times (\text{MPEP})^2 + 2.407 \times 10^{-5} \times (\text{MPEP})^3$$



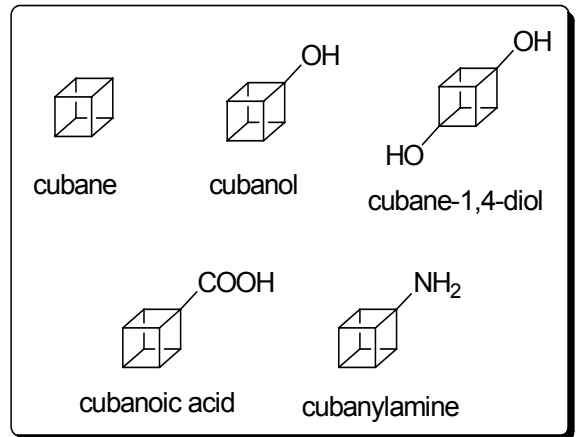
[그림 2] 용매 극성도의 보정 곡선(실선은 2차원 보정곡선, 점선은 3차원 보정곡선)

다. 이론적 용매 극성치 예측 결과의 응용

전혀 새로운 화합물을 개발하는 작업에는 현재까지 널리 사용되지 않는 분자 골격을 지닌 화합물을 합성하여야 하는 경우가 많다. 그림 3은 큐반(cubane)계 화합물로서 일부는 기합성 되었지만 그 용매 특성치들이 알려져 있지는 않다. 이 외에도 이와 유사한 전혀 알려져 있지 않은 화합물을 개발하기 위해서는 이들의 용매 특성 뿐 만 아니라 전체적인 분자 극성도 파악이 매우 중요한 선행 작업일 수도 있다. 이런 작업에 적용하기 위한 목적으로 본 연구에서 개발한 그림 2의 보정 곡선들을 통하여 그 용매 극성도를 예측

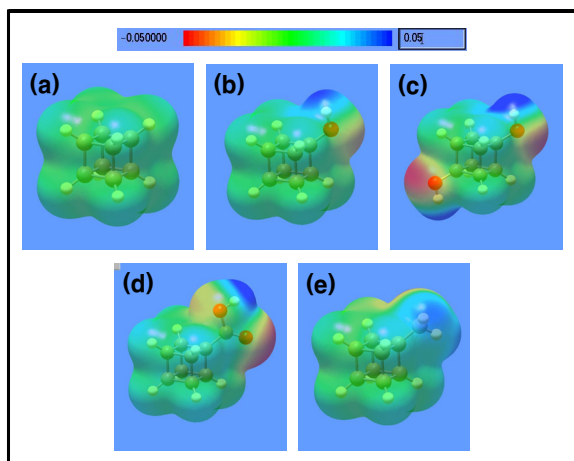
하기로 하였다.

본 연구의 응용 대상으로 큐반 및 큐반의 알코올 치환체인 cubanol, cubanediol, 산 및 아민 치환체인 cubanoic acid와 cubanyl amine을 조사하였다. 큐반은 다중 고리를 포함하는 분자 구조 때문에 탄화수소 화합물 중에서 매우 높은 밀도를 지니는 분자 구조로 예측되어, 고밀도 화합물을 합성해야 하는 고에너지 물질계에서는 매우 우수한 분자 골격으로 해석된다. 실제적인 연구에서 큐반에서 출발하여 고에너지그룹인 나이트로기나 아자이드계를 치환하여 매우 훌륭한 고에너지물질들이 많이 합성되었다^[8-10]. 본 연구에서 조사한 큐반계 화합물들의 분자 구조들은 그림 3에서 보는 바와 같다.



[그림 3] 본 연구의 적용대상 물질들인 큐반계 화합물들

이들 분자 구조들을 2항의 절차대로 최적화하고, MSEP를 계산하였다. 큐반계 화합물들의 계산된 MSEP의 형상은 그림 4와 같다. 그림 4는 큐반계 화합물들의 분자표면에서 정전기전위 형태를 잘 보여주고 있다. 큐반 자체는 거의 중성적인 정전기전위를 보여주지만, 큐반에 OH, COOH, 및 NH₂ 등의 전기 음성도가 다른 원자들을 포함하는 그룹이 치환되면 각 원자들의 뒷부분에 붉은 색의 음성적 정전기전위가 발생하며, 헤테로원소들에 부착된 수소 쪽에 파란색의 양성적 정전기전위가 발생하고 있음을 알 수가 있다.



[그림 4] 큐반계 화합물들의 계산된 MSEP 형상(a) cubane, (b) cubanol, (c) cubane-1,4-diol, (d) cubanoic acid, (e) cubanyl amine). 스케일에 보이는 단위는 hatree(=627.51 kcal/mol)임.

[표 3] 큐반계 화합물들의 용매 극성도 예측 결과

화합물명	MPEP (kcal/mol)	E_T^N	
		이차원 보정곡선	삼차원 보정곡선
cubane	14.60	-0.04	0.05
cubanol	43.00	0.67	0.72
cubane-1,4-diol	43.93	0.71	0.78
cubanoic acid	43.99	0.72	0.79
cubanyl amine	28.81	0.18	0.15

상기 계산 결과에서 MPEP 값을 추출하고, 이들 값을 이용하여 보정곡선에 따른 용매 극성도를 예측한 결과는 표 3과 같다. 보정곡선에 따르면 cubane은 거의 0에 가까운 전혀 극성도가 없는 비극성 분자이다. 하지만 이차원 보정곡선으로 추정된 용매 극성도가 음으로 나타나는 모순을 보이고 있어 삼차원 보정곡선을 사용하는 것이 더 적합할 것으로 예측된다. cubanyl amine도 거의 비극성 분자이다. 반면 OH기를 치환하면 극성도는 상당히 높아져 0.67~0.72 정

도이며, OH기를 1개 더 치환한 cubane-1,4-diol에서는 0.71~0.78로 약간 더 극성화된다. cubanic acid의 경우도 0.72~0.79 정도로 cubane-1,4-diol과 비슷한 극성도를 지니는 것으로 예측되었다.

4. 맺음말

분자 극성도를 이론적인 방법으로 정확하게 예측할 수 있는 능력은 매우 중요하다. 본 연구에서는 분자의 용매로서의 극성도를 이용하여 이론적인 방법으로 예측하는 방법을 개발하였다. 분자표면에서의 정전기 전위를 이론적인 방법으로 계산하였으며, 이들과 관련된 여러 분자설명인자들을 계산하였다. 선형 상관관계를 추정된 결과 양성 정전기전위의 최고값과 가장 높은 상관계수가 있음을 확인할 수 있었다. 이론적 용매 극성도의 예측력을 높이기 위해 실험적 E_T^N 값과 양성 정전기전위의 최고값의 상관관계를 이차원과 삼차원적인 보정 곡선을 획득하였다. 이들 보정곡선을 이용하여 고에너지물질의 전구체로 사용 가능한 큐반계 화합물의 용매 극성도를 예측하였다.

참 고 문 헌

- [1] Marcus, Y. The Properties of Solvents, John Wiley & Sons, Chichester, 1999.
- [2] Lide, D. R., Kehiaian, H. V., CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data, CRC Press, Boca Raton, 1994.
- [3] Reichardt, C., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2nd Ed., VCH, Weinheim, 1988.
- [4] Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R., Pople, J. A., Ab Initio Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [5] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J.

M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

- [6] Politzer, P., Truhlar, D. G., *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum Press, New York, 1988.
- [7] Kim, C. K., Lee, K. A., Hyun, K. H., Park, H. J., Kwack, I. Y., Kim, C. K., Lee, H. W., Lee, B.-S., "Prediction of Physicochemical Properties of Organics Molecules Using van der Waals Surface Electrostatic Potentials", *J. Comput. Chem.*, 25, pp. 2073~2079, 2004.
- [8] Eaton, P. E., Gilardi, R. L., Zhang, M.-Xi., "Polynitrocubanes : Advanced High-Density High-Energy Materials", *Adv. Mater.*, 12, pp. 1143~1148, 2000.
- [9] Eaton, P. E., "Cubane : Starting Materials for the Chemistry of the 1990s and the New Century", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, pp. 1421~1436, 1992.
- [10] Griffin, G. W., Marchand, A. P., "Synthesis and Chemistry of Cubanes", *Chem. Rev.*, 89, pp. 997~1010, 1989.