

전이금속촉매를 사용한 DFP 분해 성능 연구

계영식[†] · 정근홍 · 정우영

육군사관학교
(2010년 1월 11일 접수)

Decomposition Studies of DFP Using Transition Metal Catalysts

Young-Sik Kye[†], Keunhong Jeong, and Woo Young Chung

Department of Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 139-799, Korea
(Received January 11, 2010)

Cu(II)와 diamine, aminothiols 그리고 dithiol과의 착물을 합성하여, 동일한 조건 하에서 DFP 분해반응성을 평가하였다. 실험결과 Lewis basicity가 높은 유기물질일수록 DFP의 분해반응을 촉진시키는 것으로 나타났다. N donor인 diamine에 비해 전자를 더 잘 제공하는 S donor를 가진 aminothiols과 결합된 Cu(II) 착물이 DFP의 가수분해 반응에 약 3배 정도 효과적인 것으로 분석되었다. Lewis basicity가 더 높은 dithiol 리간드를 사용한 경우 Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂의 난용성으로 인해 heterogeneous 조건하에서 반응속도를 측정하였음에도 homogeneous 조건하에서 측정된 Cu(II) (ethylenediamine)(NO₃)₂ 반응보다 약 1.6배 효과적이었다. DFP 분해에 대한 제올라이트의 반응성 평가에서 NaY의 경우 DFP 가수분해 반응을 촉진시키지 못하였으며, RuNaY는 DFP분해 반응이 Cu(II)-organic complex의 반응성에 비해서는 효과가 떨어지는 것으로 관찰되었다.

Cu(II)-organic complexes were synthesized with Lewis base organic ligands including diamine, aminothiols, and dithiol to determine the reactivity for DFP hydrolysis. Results show that the aminothiols catalyst enhances the hydrolysis of DFP in three folds compared to diamine type because aminothiols has higher basicity than diamine. Due to low solubility of Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂, it is impossible to compare directly the rates in homogeneous condition. However, the rate of dithiol complex is even 1.6 times faster than that of the diamine type. The reactivity of zeolite for DFP hydrolysis is also evaluated. NaY type does not promote the hydrolysis, but RuNaY shows relatively lower reactivity than those of Cu(II)-organic ligands complexes.

Keywords: DFP, nerve agent, Cu(II) chelate, RuNaY zeolite

1. 서 론

일반적인 구조를 가지는 유기인 신경작용제는 신경전달부분인 시냅스에 있는 아세틸콜린에스테라제의 활성자리인 serine hydroxyl기를 phosphorylation하여 P-O-C 결합을 형성함으로써 신경전달물질인 아세틸콜린의 가수분해를 억제시킨다. 그 결과로 심장박동수의 감소, 전신경련 등의 현상이 지속되어 심할 경우 사망에 이르게 한다. 신경작용제 분해반응 연구는 구조가 유사하나 독성은 상대적으로 적은 diisopropyl fluorophosphate (DFP)가 주로 사용되고 있다(Figure 1).

Figure 2에서 보는 것처럼 신경작용제는 O = P - O 결합의 분극화 현상으로 중심원자인 P에 부분 양전하가 발생하며, 이때 nucleophilic attack에 의해 기능기 X가 치환되어 독성을 상실하게 된다. 여기에서 P-X 결합에너지는 수백 kJ/mol에 달하기 때문에 상온에서의 치환반응에는 수일~수주 이상의 긴 시간이 요구되며, 반응속도를 증가시키기 위해서는 중심원자 P의 positive 전하를 높여주고 중심원자 P 주변 가

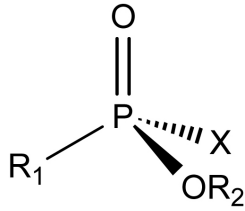
사이에 nucleophile을 위치시켜 공격이 용이하게 해야 한다.

최근에 이르러 *o*-IBA 유도체와[1-3] 일부 Cu 킬레이트 화합물들은 [4-11] 여러 종류의 유기인 독성물질에 대한 가수분해 반응성이 높고 turn-over가 일어나는 것이 보고된 바 있어 많은 관심을 불러일으켜 왔다. 촉매로 작용하는 금속이온이나 킬레이트들은 general acid 촉매로 작용하여 친핵성을 증대시키는 것으로 알려져 있으며, 이러한 연구는 전이금속을 이용한 촉매연구의 가능성을 충분히 보여주고 있다.

본 연구실에서는 Cu(II) 킬레이트에 의한 DFP 분해 반응에서의 N-donor 리간드 효과를 알아보기 위하여 bipyridine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (tmen), N,N'-dimethylethylenediamine (dmen) 등 여러 종류의 Cu(II) 킬레이트들에 의한 DFP 분해 반응속도를 비교한 결과 DFP 분해반응 속도는 ligand에 있는 N 비공유 전자쌍의 basicity와 비례관계인 것으로 분석되었다[12]. 따라서 본 연구에서는 N-N 리간드에 비해 basicity가 더 높은 S-donor인 N-S 및 S-S 리간드를 이용한 Cu(II) 킬레이트를 합성하여 DFP 분해속도를 비교하였다.

전이금속촉매를 사용한 화학작용제 가수분해뿐만 아니라 최근에는 나노물질로 널리 사용되고 있는 제올라이트의 화학작용제 분해반응

[†] 교신저자(e-mail: kye@kma.ac.kr)



종류	X	R ₁	R ₂
GA	CN	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅
GB	F	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
GD	F	CH ₃	CH(CH ₃)C(CH ₃) ₃
VX	SCH ₂ CH ₂ -N[CH(CH ₃) ₂] ₂	CH ₃	C ₂ H ₅
DFP	F	OCH ₂ (CH ₃) ₂	CH ₂ (CH ₃) ₂

Figure 1. The structure of nerve agents and DFP.

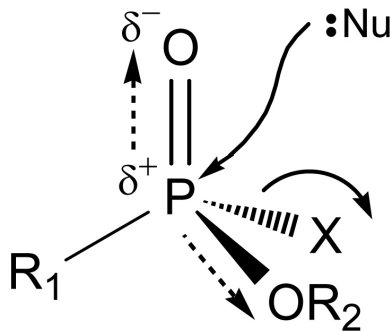


Figure 2. General reaction mechanism of an organophosphorus compound by nucleophile attack.

이 활발히 연구되고 있다. 제올라이트는 결정의 구조와 구성하는 실리콘과 알루미늄의 비율에 따라 A, X 또는 Y, L 및 ZSM-5 등의 종류로 구분된다. 이 중 X 또는 Y 형태는 제올라이트를 구성하는 실리콘과 알루미늄의 비율이 각각 X형(Si/Al = 1~1.5) 또는 Y형(Si/Al = 1.6~3)로 구분되며 내부는 약 13 Å 정도의 새장형 공동, 외부는 7.4 Å 정도크기의 입구를 가지고 있다(Figure 3). 새장형 공동의 크기와 전자적 환경은 물질의 흡착과 확산 등 제올라이트의 촉매적 성질을 결정하는 데 중요한 역할을 한다.

제올라이트의 촉매 성질의 효율을 높이기 위하여 Ru, Rh 등의 양이온을 치환시켜 사용하고 있으며, C-13 NMR을 사용한 제올라이트의 독성물질 분해반응연구에서 AgY와 NaY가 VX 신경작용제를 분해하는 반감기가 각각 약 6.6시간과 5일 이상으로 보고된 바 있다[13]. 또한 나노크기의 Al₂O₃를 사용하여 신경작용제 VX, GD 등에 대한 분해반응 연구에서는 VX의 반감기가 6.4일, GD의 반감기가 1.8시간으로 보고되었다[14-16]. 따라서 본 연구에서는 제올라이트의 독성물질 분해성능을 참고로 수용액 중에서 제올라이트의 가수분해 반응성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 합성

실험에 사용된 시약은 미국의 Sigma Aldrich, 독일의 Merck 사의 제품 등을 구입하여 사용하였으며 필요한 경우 미리 알려진 방법으로 정제하여 사용하였다. 특히 DFP는 독성이 강한 물질로 Fluka 제품을

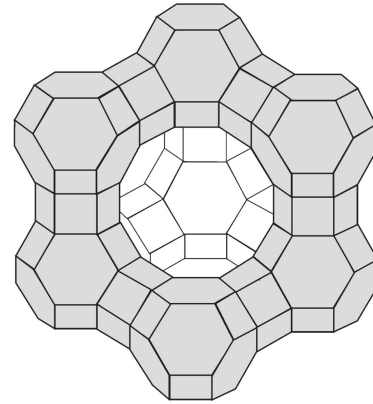


Figure 3. Skeletal structure of zeolite X or Y.

스위스에서 직수입하여 사용하였다. 제올라이트는 Sigma Aldrich사의 NaY-type을 사용하였고, 제올라이트 치환에 사용된 루테튬은 Sigma Aldrich사의 hexaamineruthenium (III) chloride 98 %를 사용하였다. 가수분해 반응속도 측정은 Orion EA 940 Expandable ion analyzer에 F⁻ selective electrode (96-09BN 모델)를 사용하여 분석하였으며, pH의 측정 또한 Orion EA 940 pH Electrode를 사용하여 측정하였다.

2.1.1. Cu(II)(ethylene diamine)(NO₃)₂

Ethylene diamine (Sigma Aldrich사) 5.05 mL (0.053 mol)을 methanol 50 mL에 녹인다. 이후 copper nitrate hemipentahydrate (Sigma Aldrich사) 2.7 g (0.0583 mol)을 methanol 50 mL에 녹인 용액을 점적한 후 40분간 교반해준다. 이때 청색의 고체가 생성되며 이를 glass filter로 분리하면서 methanol로 씻은 후 진공건조기에서 24시간 이상 건조하여 청색의 고체 1.16 g을 얻었다.

2.1.2. Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO₃)₂

2-Mercaptoethylamine hydrochloride (Sigma aldrich사) 5.1 g (0.083 mol)을 THF와 methanol (1:1) 60 mL에 녹인 후 sodium hydroxide 2.0 g을 추가로 부가해준 뒤 10분간 교반해준다. 이 때 흰색의 고체가 생성되며 pH paper를 통하여 용액의 pH를 확인한 결과 약염기의 성질을 가진다는 것을 확인하였다. 이를 glass filter로 분리하고 용매를 감압 증류한다. 흰색의 고체가 얻어지면, 이를 methanol 50 mL에 녹인다. 이 용액에 copper nitrate hemipentahydrate (Sigma Aldrich사) 9.1 g (0.0913 mol)를 methanol 50 mL에 녹인 용액을 점적한 후 40분간 교반해준다. 적갈색의 고체가 생성되며 이를 glass filter로 분리하면서 methanol로 씻은 후 진공건조기에서 24시간 이상 건조하여 적갈색의 고체 3.42 g을 얻었다.

2.1.3. Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂

1,2-ethane thiol (Sigma Aldrich사) 4.45 mL (0.044 mol)을 methanol 50 mL에 녹인다. 이후 copper nitrate hemipentahydrate (Sigma aldrich사) 2.5 g (0.0484 mol)를 methanol 50 mL에 녹인 용액을 점적한 후 40분간 교반해준다. 검은색의 고체가 생성되며 이를 glass filter로 분리하면서 methanol로 씻은 후 진공건조기에서 24시간 이상 건조하여 검녹색의 고체 1.83 g을 얻었다.

2.1.4. RuNaY 제올라이트

루테튬으로 치환된 RuNaY 제올라이트는 Ru(NH₃)₆Cl₃를 사용하여

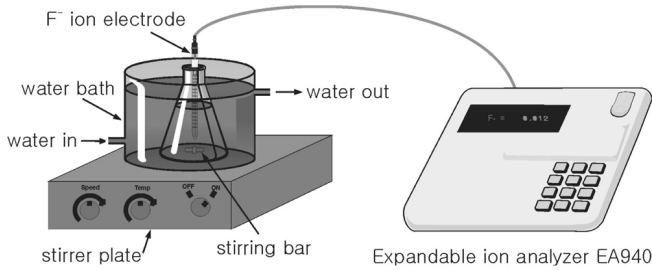
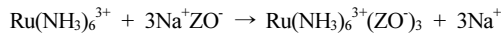


Figure 4. F ion measuring instrument.

다음과 같은 이온교환 방법에 의해 얻어졌으며 그 반응식은 다음과 같다.



위의 반응식에서 ZO⁻는 제올라이트의 음이온 자리를 말한다. 제올라이트의 이온교환반응은 70 °C에서 15 g의 NaY 제올라이트와 2.2 g의 Ru(NH₃)₆Cl₃를 사용하여 이온교환반응을 하였으며 반응 시 분홍색에서 보라색으로 변하는 “Ruthenium red” 현상이 관찰되었다[17]. 건조하는 동안 루테늄으로 치환된 제올라이트의 색은 회색으로 변하였다. 루테늄의 치환 전과 치환 후의 용액을 취하여 UV-visible분광기로 루테늄의 치환 정도를 계산하였고, 그 치환율은 1.29%였다.

2.2. 작용제 분해반응 실험

DFP는 isopropanol에 녹여서 사용하였으며 초기농도를 4.925 × 10⁻³ M 용액이 되도록 하였다. 이때 수용액 상태로 반응속도를 측정하기 위해 용액중의 isopropanol 양은 0.66% (v/v)로 조절하였다. 반응속도는 Cu(II)킬레이트 농도를 DFP의 20배로 유지한 유사 1차 반응조건에서 측정되었다. 반응간 pH를 일정하게 유지하기 위하여 HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinethanesulfonic acid) (Sigma Aldrich사) 1 mM pH 8.0의 buffer를 만들었으며 증류수는 3차 증류수를 사용하였다. 반응간 F⁻ 전극의 온도를 균일하게 하기 위하여 항온 수조기를 가동하였으며 그 외 조건도 동일하게 유지하여 실험자료의 신뢰도를 높이고자 했다.

반응속도의 측정은 DFP의 분해에 의해 생성된 F⁻ 이온의 농도를 Orion 96-09 F⁻ selective electrode로 반감기의 3배 이상의 시간동안 측정하였다. 반응속도를 측정하는 절차는 다음과 같다. 우선 항온수조를 이용하여 온도를 25 ± 1 °C 로 유지시켰다. 온도가 유지된 후 100 mL의 buffer에 각 촉매의 농도가 6.6 × 10⁻⁴ M이 되도록 하고 F⁻ 전극을 설치하였다. 전극이 안정화되기까지는 30여분이 걸렸으며 안정화 이후에 DFP를 녹인 isopropanol 0.67 mL를 부가하여 substrate (DFP)의 농도가 3.3 × 10⁻⁵ M가 되도록 하였다. 농도값 측정은 최초 10분간은 매분당 1회, 이후에는 10분당 1회로 측정하였다(Figure 4).

유사 1차 반응성은 ln([F]_∞-[F]_t)와 시간의 그래프가 각각 직선이라는 것으로 확인되었으며, 유사 1차 반응속도상수(k_{obsd})는 nonlinear least square방법으로 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

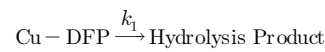
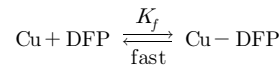
3.1. 작용제 분해 물질 합성

Cu(II)의 특성상 합성된 complex들은 청색과 녹색을 나타내었으며, Cu(II)(ethylenediamine)(NO₃)₂는 물에 대한 용해도가 아주 높은 반면

Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO₃)₂의 용해도는 낮았으며, Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂의 용해도는 매우 낮았다. 따라서 Cu(II)(ethylenediamine)(NO₃)₂는 homogeneous한 반응조건에서 연구가 진행되었으나, Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO₃)₂와 Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂는 일부 heterogeneous한 조건에서 반응속도를 측정하였다. 제올라이트의 경우 물에 녹지 않기 때문에 heterogeneous한 조건에서 반응속도를 측정하였다.

3.2. 작용제 분해 반응 실험

촉매로 사용된 Cu(II)-complex와 DFP의 분해반응속도 실험으로 얻은 결과는 Figures 5, 6의 그래프와 Table 1에 나타내었으며, 유사 1차 반응속도상수(k_{obsd})는 ln([F]_∞-[F]_t)와 시간의 그래프로부터 nonlinear least square 방법으로 산출하였다. 기존에 보고된 가수분해 반응 메커니즘에서 k_{obsd}는 일정한 킬레이트의 농도 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 포화현상(saturation behavior)을 보였으므로, 다음과 같은 intermediate complex mechanism으로 해석되었다. 이러한 메커니즘에 따른 반응속도표현은 아래와 같다.



$$\text{반응속도} = \frac{k_1 K_f [\text{Cu}]}{1 + K_f [\text{Cu}]} [\text{DFP}]$$

만약 K_f[Cu] ≫ 1 이라면

$$k_{\text{obsd}} = \frac{k_1 K_f [\text{Cu}]}{1 + K_f [\text{Cu}]} \approx k_1 \text{ 이 된다.}$$

본 실험에서는 사용된 일부 Cu(II)킬레이트의 난용성 때문에 킬레이트의 농도변화가 제한되어 일정한 킬레이트 농도(6.6 × 10⁻⁴ M)에서의 반응속도를 비교하였다.

Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO₃)₂와 DFP의 분해반응속도 실험으로 얻은 결과는 k_{obsd} = 4.7 × 10⁻³ min⁻¹으로 측정되었고, Cu(II)(ethylenediamine)(NO₃)₂의 k_{obsd} = 1.60 × 10⁻³ min⁻¹보다 약 3배 정도 빠른 것으로 계산되었다. 이유는 N보다 전자를 더 잘 제공하는 S때문으로 판단된다. Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂와 DFP의 분해반응속도 실험으로 얻은 유사 1차 반응속도상수는 k_{obsd} = 2.6 × 10⁻³ min⁻¹으로 측정되었고, Cu(II)(ethylenediamine)(NO₃)₂의 k_{obsd} = 1.6 × 10⁻³ min⁻¹보다 약 1.6배 정도 빠른 것으로 계산되었다. 그러나 dithiol의 S-S구조는 전자를 잘 제공해주는 S가 더 많음에도 불구하고 N-S로 구성된 aminothiols의 k_{obsd} = 4.7 × 10⁻³ min⁻¹보다 k_{obsd}가 약 1.6배 정도 작은데 이는 aminothiols보다 dithiol의 용해도가 훨씬 작기 때문에 용액 속에서 DFP를 분해하는 반응이 homogeneous한 환경이 아니고 heterogeneous한 환경이기 때문에 나온 결과로 판단된다. 이러한 heterogeneous한 환경 때문에 Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂에 의한 DFP 가수분해 반응의 ln([F]_∞-[F]_t) vs time 그래프가 직선에서 일부 벗어남이 관찰되었다.

DFP의 분해반응속도 실험으로 얻은 데이터로 반감기(t_{1/2})를 계산한 결과 Cu(II)(ethylenediamine)(NO₃)₂의 t_{1/2} = 433 min, Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO₃)₂의 t_{1/2} = 147 min, Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂의 t_{1/2} = 267 min 이었다. 이는 촉매를 사용하지 않은 pH = 8.0인 용액에

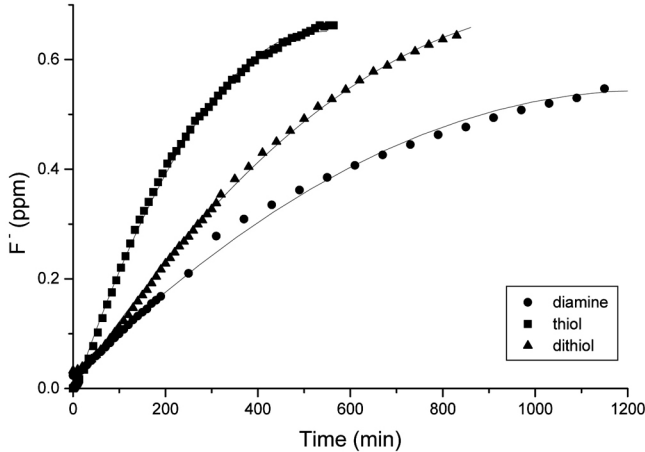


Figure 5. F ion concentration in DFP hydrolysis using Cu(II)-complexes.

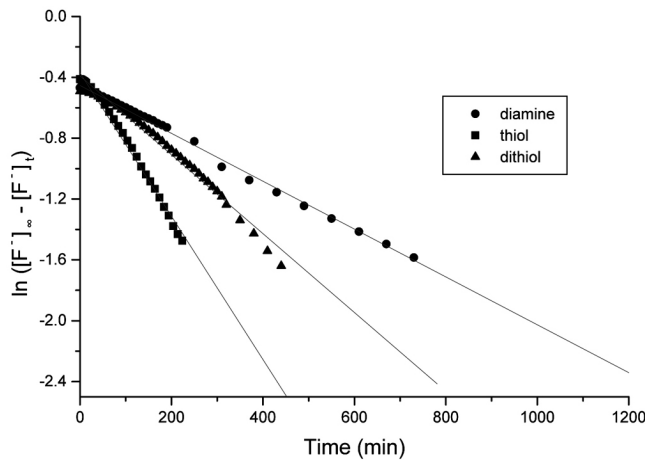


Figure 6. The $\ln([F]_{\infty} - [F]_t)$ vs time graph of DFP hydrolysis using Cu(II)-complexes.

서의 GB의 분해속도 반감기가 약 10시간인 점[18]을 고려할 때 주어진 농도 조건하에서 Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO₃)₂의 경우 약 5배의 속도 증가를 의미한다.

Figure 7에서 나타난 것처럼 루테튬(Ru)이 치환되지 않은 NaY 제올라이트의 경우 DFP 분해반응성은 거의 없었으며, RuNaY 제올라이트의 경우 낮은 1.29% 치환률과 heterogeneous한 환경 때문에 액체상태로 반응하는 다른 Cu(II)-complex들과는 다르게 분해반응속도가 매우 느렸다.

4. 결 론

신경작용제는 가장 독성이 강한 화학작용제로 지금까지 이들 독성 물질로부터 인명을 보호하기 위해 활성탄 흡착을 이용한 물리적 방법을 사용하여 왔다. 활성탄이 독성물질로부터 견딜 수 있는 방호시간은 수 분~수 시간정도로 제한된 시간 이후에는 새로운 활성탄으로 교환해야한다. 따라서 방호의 지속성을 보장하기 위하여 촉매를 사용한 방법으로 개선이 요구된다.

본 연구실에서 수행한 연구결과를 볼 때 촉매를 사용한 신경작용제의 분해반응은 가능한 것으로 판단된다. Cu(II)-complex의 DFP 분해

Table 1. Results of DFP Hydrolysis Using Cu(II)-complexes

Cu(II) binding ligand	[Cu(II)] (10 ⁻⁴ M)	[DFP] (10 ⁻⁵ M)	k _{obsd} (min ⁻¹)
X, Y = NH ₂	6.6	3.3	0.0016
X = NH ₂ , Y = SH	6.6	3.3	0.0047
X, Y = SH	6.6	3.3	0.0026

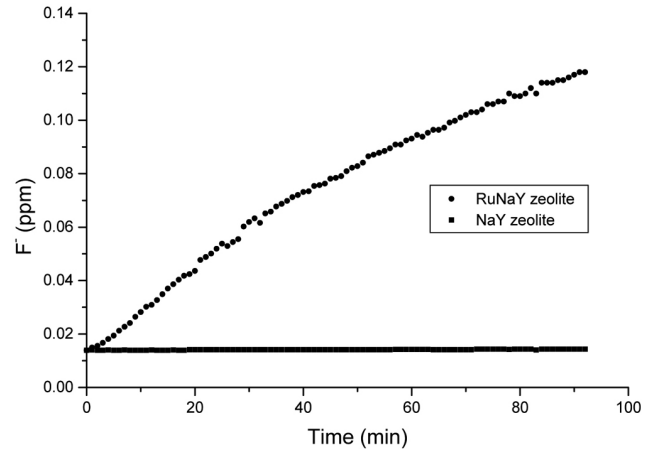


Figure 7. F ion concentration in DFP hydrolysis using zeolite.

반응에서 반응속도 척도인 k_{obsd}는 Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO₃)₂ > Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂ > Cu(II)(ethylenediamine)(NO₃)₂의 순이었고, 이유는 N보다 전자를 더 잘 제공하는 S때문으로 판단된다.

Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO₃)₂의 반응속도 증가현상을 고려할 때, 기존의 Cu(II) 킬레이트에 의한 DFP 분해반응 메커니즘을 적용할 수 있다고 판단된다[5-7,19,20]. 따라서 본 연구로부터 도출될 수 있는 가능한 DFP 분해반응 메커니즘을 Figure 8에 제시하였다. Cu(II)는 phosphoryl oxygen과 결합을 형성하고, 수용액에서 Cu(II)에 결합된 OH 리간드가 전자 push-pull 메커니즘으로 intramolecular 반응을 하여 F가 이탈하게 된다. OH 리간드가 친전자성을 가진 P(O) 근처에 존재함으로써 해서 유발되는 반응 엔트로피 효과가 증가하게 되어 가수분해반응이 진행된다.

본 실험에서는 동일한 조건에서 N과 S의 반응성만을 측정하기 위한 실험이었으나 분해반응속도를 향상시키기 위해서는 % s character와 % p character를 고려해야 한다. 기존의 혼성궤도함수의 전기음성도는 % s 성분이 많을수록 커지므로 본 실험에서 사용한 diamine보다 N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine이나 N,N'-dimethylethylenediamine 등 알킬기가 결합되어 있는 물질을 사용할 경우 electronic effect면에서 전자주게그룹인 methyl기가 많은 complex가 Cu(II) 금속원자에 전자를 잘 제공하게 되어 반응속도 결정단계에서 P-F 결합의 해리가 보다 용이해질 것이고, steric effect면에서 볼 때, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine의 형태가 % p character가 크므로 전기음성도가 낮아서 Cu(II) 금속원자에 전자를 잘 제공할 수 있으므로 효과를 훨씬 향상시킬 것으로 판단된다.

앞으로 본 연구실에서 위의 연구결과를 기초로 하여 반응성이 좋은 것으로 평가된 aminothiols과 dithiols을 사용한 고분자 촉매를 합성하여 화학작용제 분해반응을 연구하여 독성물질 방호에 사용되는 방독면과 보호의에 적용될 수 있는 연구를 지속할 것이며, nano물질로 각광을 받고 있는 제올라이트의 경우 각종 전이금속과 치환시켜 용액 속에서가 아닌 제올라이트와 에어로졸간의 반응성을 지속적으로 연구

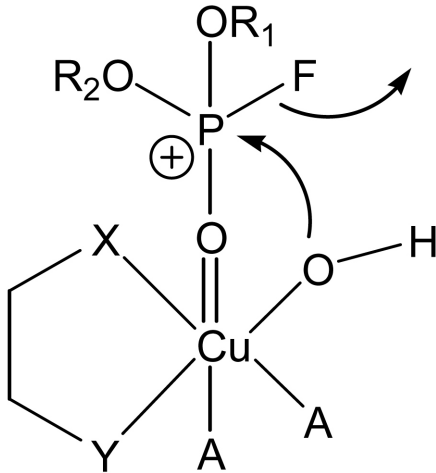


Figure 8. Possible reaction mechanisms of DFP hydrolysis by Cu(II)-complex

하게 될 것이다.

감 사

본 과제는 2009년 화랑대연구소 연구비지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. A. Moss, K. W. Alwis, and G. O. Bizzigotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 681 (1983).
2. R. A. Moss, S. Chatterjee, and B. Wilk, *J. Org. Chem.*, **51**, 4303

- (1986).
3. R. A. Moss, K. W. Alwis, and J. S. Shin, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2651(1984).
4. J. E. Coleman and P. Gettins, *Adv. Enzymol.*, **55**, 381 (1983).
5. P. Hendry and A. M. Sargeson, *Aust. J. Chem.*, **39**, 1177 (1986).
6. P. Hendry and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **29**, 92 (1990).
7. R. K. Osterheld, Topics in phosphorus chemistry, vol. 7, John-Wiley & Sons, New York, pp.234~237 (1964).
8. A. E. Martell, S. Chaberek, Jr., R. C. Courtney, S. Westerback, and H. Hyytiainen, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3036 (1957).
9. J. Epstein and D. Hrosenblatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3596 (1958).
10. F. M. Menger, L. H. Gan, E. Johnson, and D. H. Durst, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2800 (1987).
11. J. R. Morrow and W. C. Trogler, *Inorg. Chem.*, **27**, 3387 (1988).
12. I. W. Yang and W. Y. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 242 (2000).
13. G. W. Wagner and P. W. Bartram, *Langmuir*, **15**, 8113 (1999).
14. G. W. Wagner, L. R. Procell, R. J. O'Connor, S. Munavalli, C. L. Carnes, P. N. Kapoor, and K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1636 (2001).
15. G. W. Wagner, L. R. Procell, and S. Munavalli, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17564 (2007).
16. G. W. Wagner, Q. Chen, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11901 (2008).
17. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, New York, 1972, p. 1011.
18. M. V. Twigg, *Mechanisms of inorganic and organometallic reactions*, Pelum Press, New York, pp. 228~234 (1984).
19. I. W. Yang, W. Y. Chung, and K. B. Choo, *J. Kor. Mil. Academy*, **53**, 703 (1997).
20. R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. J. Westerback, H. Hyytiainen, S. C. Chaberek, Jr., and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3030 (1957).