

중금속 이온의 흐름주입법에 의한 정량, 8-배위 착물의 광화학적 특성 및 중합체에 관한 연구(제2보) ; 8-배위 텅스텐(IV) 중합체의 합성

장 주 환[†] · 조 창 수 · 박 근 수 · 성 학 제 · 김 학 진^{*}

한남대학교 이과대학 화학과, *한국자원연구소 분석연구부

(1994년 8월 31일 접수)

Studies on the Determination of Heavy Metal Ion by Flow Injection, The Photochemical Characterization and Polymerization of Eight-Coordinated Complex(Part II) -Synthesis of W(IV) Eight-Coordinate Polymer-

Choohwan Chang[†], Changsoo Jo, Keunsu Park, Hakje Sung, and Hakjin Kim^{*}

Department of Chemistry, Han Nam University, Tae Jon 300-791, Korea

*KIGAM, P. O. Box. 14, Taedok Science Town, Tae Jon, 305-350, Korea

(Received August 31, 1994)

요 약 : 텅스텐(IV) 헥사카르보닐을 4-아미노-3, 5, 6-트리클로로 피콜린산과 1:5의 몰비로 반응시켜 8-배위 텅스텐(IV) 착물을 합성하였으며, 이를 카르보닐기가 치환된 방향족 화합물과 반응시켜 8-배위 텅스텐(IV) 중합체를 얻었다. 착물과 중합체의 구조를 분광학적 방법 및 원소분석 등에 의하여 확인하였으며, 중합체의 용해도, 점도 및 열적 특성 등을 조사하였다.

Abstract: The eight-coordinate tungsten(IV) complex has been synthesized from the 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid(apic) and tungsten hexacarbonyl at a mole ratio of 5:1, respectively. A new eight-coordinate W(IV) polymer was prepared by condensation polymerization of eight-coordinated W(IV) complex and carbonyl substituted aromatic compounds. Structure of the complex was determined by the spectroscopic methods and elemental analysis. Solubilities, viscosities and thermal stabilities for the polymer have been investigated.

Keywords : eight-coordinate tungsten(IV) complex, eight-coordinate tungsten(IV) polymer, condensation polymerization, structure.

서 론

배위 중합체(coordination polymer)는 1940년대 말 부터 개발되기 시작하여 많은 발전을 하여 왔다.¹ 이 연구들은 높은 온도에서 열적으로 안정한 중합체를 얻기 위한 것이 대부분 이었다. 배위

중합체는 주로 (1) 배위화합물 사이의 중합반응, (2) 유기 중합체에 대한 금속이온의 결합 및 (3) 적절한 유기 리간드와 둘 또는 그 이상의 금속이온 사이의 직접적인 배위결합 등에 의하여 합성되어 진다.²

초기의 배위 중합체들은 Ti(II), Ni(II), Cu(II),

Zn(II), Fe(II/III), Co(II/III), V(II/III), Cr(II/III) 및 Mn(II/III) 등의 전이금속^{3~8}을 이용한 4-배위, 6-배위 중합체들이었다. 이러한 전이금속 배위 중합체들 중 zinc를 포함하는 것과 metal phosphinate를 포함하는 것들이 열적으로 안정한 것으로 알려져 있다. 유기화합물과 단일결합에 의하여 착물을 형성하여 중합된 중합체들은 유연성은 양호하나 비강체성을 가지며 열안정성이 낮다. 또한 유기화합물과 짝지은 계를 이루어 형성된 중합체들은 열안정성이 높으나 강체성을 갖고 있으므로 가공이 용이하지 않고 유기용매에 대한 용해도가 매우 낮은 단점을 가지고 있다.⁹

최근에는 Zr(IV) 8-배위 중합체에 대한 연구 결과¹⁰도 보고되어 지고 있다. 이들은 중합반응을 일으킬 수 있는 치환기를 가진 유기화합물을 리간드로 사용하여 8-배위 전이금속 착물을 형성시킨 후 적당한 유기화합물과 중합반응을 일으켜 8-배위 중합체를 형성시켰다.^{11~15} 이들은 또한 열적 안정성을 증대시키기 위하여 Schiff-염기를 갖도록 하였으나 그 결과 유기용매에 대한 용해도는 개선되지 않았다.

Archer 등¹⁰⁻¹¹은 또한 8-배위 W(IV) 중합체에 대하여도 보고하였다. 이들은 7-배위 W(II) 착물인 dicarbonyl bis(5,7-dichloro-8-quinolinolato) (triphenylphosphine) tungsten(II)와 quinoxaline-5,8-dione을 2-전자 산화-환원반응 시켜 bis(5,7-dichloro-8-quinolinolato)-5,8-quinoxaline-diolato tungsten(IV)을 합성하였으며 이 중합체가 질소기체 속에서 250°C 정도에서 서서히 열분해 된다고 보고하였다.

본 연구에서는 전이금속과 반응하여 쉽게 8-배위 착물을 형성할 수 있는 bidendate ligand인 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid(apic)와 2-mercaptopyrimidine(mpd)를 단일 혹은 혼합 ligand로 tungsten hexacarbonyl[W(CO)₆]과 반응시켰으며, 반응 생성물의 구조를 확인하였다. 생성된 8-배위 W(IV) 착물인 tetrakis(4-amino-3,5,6-trichloropicolinato) tungsten(IV) [W(apic)₄]

[1]의 구조를 확인하였으며, 이 8-배위 W(IV) 착물의 amino group과 반응하여 중합체를 형성할 수 있는 치환기(di- or tetra-carbonyl치환)를 가진 여러가지의 방향족 화합물들(pyromellitic acid, pyromellitic acid dianhydride 및 terephthaldicarboxaldehyde 등)을 반응시켜 새로운 8-배위 W(IV) 중합체를 얻고자 하였다.

이들 중 terephthaldicarboxaldehyde가 8-배위 W(IV) 착물과 반응하여 Schiff-염기를 갖는 새로운 형태의 8-배위 W(IV) 중합체[2]를 합성하였으며, 이의 구조를 분광학적 방법에 의하여 확인하고 열적인 특성, 여러 유기 용매에 대한 용해도, 평균 분자량 및 상대 점도 등을 조사하였다. W(apic)₄가 갖고 있는 4개의 carbonyl기와 반응하여 Schiff-염기가 있는 W(IV) 8-배위 중합체를 형성할 수 있는 3,3',4,4'-biphenyltetramine과의 중합반응도 시도하였다.

실 험

시약 및 용매. Tungsten hexacarbonyl, 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid(apic), 2-mercaptopyrimidine(mpd), pyromellitic acid, pyromellitic acid dianhydride, terephthaldicarboxaldehyde 및 3,3',4,4'-biphenyltetramine 등은 특급시약(Aldrich Chemical Co.)을 정제하지 않고 사용하였으며, 반응의 과정 혹은 생성물의 분리 및 확인에 사용한 모든 유기 용매들은 문헌의 방법에 따라 정제하여 사용하였다.¹⁶

기 기. 착물 및 중합체의 구조는 자외선 분광기(Perkin-Elmer Lambda 3B), 적외선 분광기(Shimadzu IR-435), ¹³C-및 ¹H-핵자기 공명 분광기(Bruker AM300, 300MHz, TMS)와 원소분석기(Perkin Elmer 240C)에 의하여 확인하였다. 중합체의 열안정성은 TGA(DuPont 1090)를 이용하여 20°C/min의 승온 속도로 80~500°C의 범위에서 조사하였고, 점도 측정에 앞서 용액의 밀도는 깨끗이 세척한 10ml pycnometer(Silver Brand,

Germany)를 사용하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지시킨 항온조에서 충분히 열적 평형시킨 후 측정하였다. 점도는 Ubbelohde점도계를 사용하여 유출시간이 ± 0.05 초를 넘지 않는 3개의 값의 평균치로부터 상대 점도를 측정하였다.

8-배위 W(IV) 착물[W(apic)₄] [1]의 합성. 250ml 삼구 플라스크에 정제한 mesitylene (100ml)를 넣고 건조시킨 질소 기체를 30분 동안 통과시킨 후 tungsten hexacarbonyl(0.352g, 1.0mmol)과 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid (apic) (1.207g, 5.0mmol)을 가한 후 6시간 동안 환류교반하였다. 얇은 막 크로마토그래피(E. Merck사, silica gel precoated, 두께=2.0mm)로 반응의 완결을 확인[전개용매; chloroform/acetone=4:1, UV lamp(wavelength; 254 or 365nm)]한 다음, 용매를 감압증류하여 제거하고 건조시켜 연한 갈색의 조생성물을 얻었다. 이를 150°C 에서 진공 승화시켜 불순물을 제거하여 연한 갈색의 생성물인 tetrakis(4-amino-3,5,6-trichloropicolinato) tungsten(IV) [1](0.752g, 78.2%)을 얻었다. [원소분석치: Calcd.; C: 25.16, H: 0.70, N: 9.78, Found; C: 25.57, H: 0.68, N: 10.03, IR(KBr, cm^{-1}); 3500-3400(aromatic primary amine), 1730(C=O), 1280(C-O). ^{13}C -NMR(DMSO- d_6 , (ppm)); 147(carbonyl-C), 145(halogen substituted C_6), 143(carbonyl substituted C_2), 115, 113(halogen substituted C_3 and C_5), 77,76(amine substituted C_4)].

8-배위 W(IV) 중합체[2]의 합성.

W(apic)₄와 pyromellitic acid 및 pyromellitic acid dianhydride와의 반응: W(apic)₄ (0.58g, 0.5mmol)과 0.5mmol의 pyromellitic acid 또는 pyromellitic acid dianhydride를 정량적인 양(15%)의 극성이 강한 유기 용매(N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide 및 N-methylpyrrolidinone) 속에서 다양하게 온도를 변화(25°C ~환류)시키면서 장시간(24~72시간) 동안 반응시켰다. 반응 혼합물의 온도를 실온 이하로

냉각시킨 다음, 여기에 약 5배의 건조한 ether 또는 ethyl acetate를 가하였다. 실온에서 장시간 방치하여도 침전물이 형성되지 않으므로 냉장고에서 48시간 동안 냉각시켰으나 침전물은 역시 형성되지 않았다. 감압 증류에 의하여 유기 용매들을 제거한 다음 남은 진한 황갈색의 고체는 TLC에 의하여 출발물질인 W(apic)₄임을 알 수 있었다.

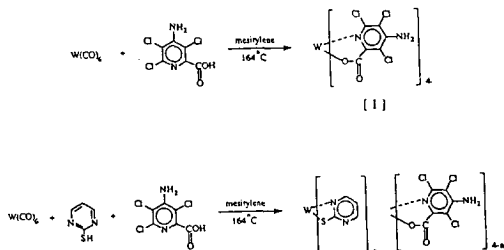
W(apic)₄와 3,3',4,4'-biphenyltetramine의 반응: W(apic)₄ (0.58g, 0.5mmol)과 3,3',4,4'-biphenyltetramine(0.11g, 0.5mmol)을 DMSO (50ml)에 넣고 잘 교반하면서 48시간 동안 환류교반하였다. 회전증발기에서 감압증발시켜 용매를 제거한 후 남은 암갈색의 물질을 충분한 양의 잘 정제된 DMSO에 섞었다. 실온에서는 잘 녹지 않아 약간 가온한 뒤 TLC로 확인한 결과 출발물질들의 spot만을 확인 할 수 있었다.

W(apic)₄와 terephthalaldehyde의 반응: W(apic)₄ (1.15g, 1.0mmol)과 terephthalaldehyde(0.14g, 1.0mmol)을 정제한 DMSO(50ml)에 넣고 잘 교반하면서 12시간 동안 환류교반하였다. 회전증발기에서 감압증발시켜 용매를 제거하여 얻은 진한 갈색의 끈끈한 물질을 다시 충분한 양의 잘 정제된 DMSO에 녹인 후 여기에 잘 정제된 acetone을 가하여 냉장고에 24시간 동안 방치한 다음, 차가운 용액을 감압 여과하고 진공건조기에서 건조시켜 진한 황색의 고체[2] (0.93g)을 얻었다. [IR(KBr, cm^{-1}); 3400(aromatic primary amine), 1630(Schiff-base C=N), 1360(C-N). ^1H -NMR(DMSO- d_6 , δ ppm); 6.9 (p-substituted aromatic proton)]

결과 및 고찰

8-배위 W(IV) 착물의 합성. Tungsten hexacarbonyl과 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid (apic)를 1:5의 몰비로 mesitylene용매 하에서 8시간 동안 반응시켜 tetrakis(4-amino-3,5,6-trichloropicolinato) W(IV) [W(apic)₄] [1]의 연한

갈색의 고체를 비교적 좋은 수율(78.2%)로 합성하였으며, 이 합성과정을 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1

반응의 진행은 TLC(E. Merck Co., silicagel precoated)로 확인하였으며, 반응이 완결된 혼합 용액을 감압증류하여 용매를 제거한 다음 진공건조기에서 2시간 동안 건조하여 여분의 용매를 완전히 제거하였다. 이를 150°C에서 진공승화하여 불순물(과량의 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid 등)을 제거하여 연한 갈색의 순수한 생성물(0.752g)을 얻었다. 이 생성물을 전개 용매의 극성을 변화시켜 측정한 R_f 값을 Table 1에 수록하였다. 이 결과로 부터 전개 용매의 극성이 증가하면 R_f 값이 증가함을 알 수 있었다. 이를 원소분석[W(apic)₄, Calcd; C:25.16, H:0.70, N:9.78 Found; C:25.57, H:0.68, N:10.03]한 결과는 계산값과 실험값이 오차의 범위내에서 일치하였다. 이 8-배위 W(IV)착물의 IR spectrum(KBr)으로 부터 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid의 COOH의 OH peak(3600cm⁻¹)가 사라져 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었으며, 1730cm⁻¹에서 carbonyl C=O, 1280cm⁻¹에서 C-O의 peak, 3500-3400cm⁻¹에서 aromatic 1차 아민의 2개의 peak를 확인할 수 있었다. 이 착물은 aromatic 혹은 aliphatic proton을 가지고 있지 않으므로 ¹H-NMR spectrum에 의해서는 구조를 확인 할 수 없으므로 ¹³C-NMR spectrum(DMSO-d₆)을 이용하여 구조를 확인하였으며 이를 Fig. 1에 수록하였다. 147ppm에서 carbonyl-C, 145ppm에서 halo-

Table 1. TLC R_f Values of the W(apic)₄ Complex

CHCl ₃ /acetone*	R_f values
10:1	0.89
8:1	0.86
6:1	0.81
4:1	0.78
1:1	0.51

*Volume ratio.

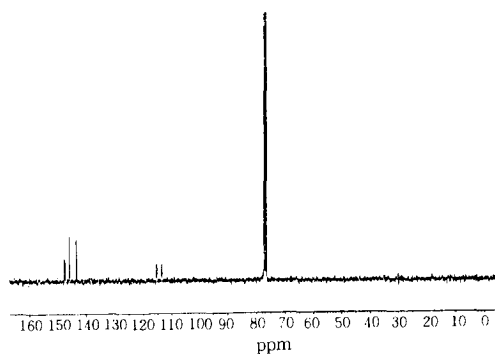


Fig. 1. ¹³C-nmr spectrum of 8-coordinated W(IV) complex(in CDCl₃).

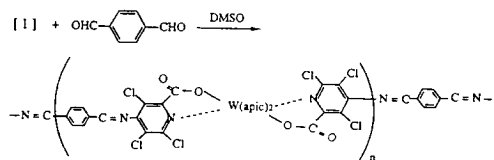
gen이 치환된 C₆, 143ppm에서 carbonyl이 치환된 C₂, 115과 113ppm에서 halogen이 치환된 C₃와 C₅, 77과 76ppm에서 amine이 치환된 C₄-탄소의 peak들을 확인 할 수 있었으며 이들은 착물의 형성 때문에 deshielding 혹은 shielding되었음을 알 수 있었다.

Tungsten hexacarbonyl(0.352g, 1.0mmol)을 apic(0.966g, 4mmol)와 2-mercaptopyrimidine(mpd)(0.45g, 4mmol)를 혼합 리간드(1:4:4)로 삼구 플라스크(250ml)에 넣고 여기에 mesitylene(100ml)을 가한 후 12시간 동안 환류 교반시켰다. 반응의 과정을 Scheme 1에 보였으며, 반응의 진행을 TLC(전개용매; chloroform/acetone=4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 등)로 확인하였으나, 과량의 리간드(mpd)의 spot과 반응하지 않은 리간드(apic)의 spot, 그리고 W(mpd)₄ (R_f =0.32)의 spot만을 확인할 수 있었다. 이들의 spot은 순수한

리간드 및 저자들이 합성¹⁷한 $W(\text{mpd})_4$ 를 cospotting하여 확인하였으며, $W(\text{mpd})_4$ 의 구조는 원소 분석(원소분석치=Calcd.; C:30.52, H:1.92, N:17.81, Found; C:30.78, H:2.04, N:17.89) 및 ^1H -NMR spectrum(CDCl_3 , δ , ppm)=7.0(t, H_5'), 7.8(d, H_4'), 8.8(d, H_6')으로 이미 보고한 물질과 동일함을 확인하였다. 다른 여러가지의 반응조건 [반응용매(xylene, toluene 및 benzene 등)와 반응온도(실온에서 부터 환류까지)]에서 반응을 시도하였으나 반응은 진행되지 않았다.

8-배위 W(IV) 중합체의 합성. Tungsten hexacarbonyl과 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid(apic)로 부터 합성한 8-배위 W(IV) 착물 [$W(\text{apic})_4$]은 4개의 amino기와 4개의 carbonyl기를 가지고 있다. 이 4개의 amino기는 카르복시산 또는 그 유도체들과 반응하여 polyamide, polyimide 혹은 Schiff-염기를 갖는 8-배위 W(IV) 중합체를 형성할 수 있을 것으로 여겨지며, 또한 4개의 carbonyl기는 amino기를 가지고 있는 화합물과 반응하여 새로운 형태의 Schiff-염기를 갖는 8-배위 W(IV) 중합체를 형성할 것으로 생각되어진다.

$W(\text{apic})_4$ 를 4개의 amino기를 갖는 화합물인 3,3',4,4'-biphenyltetramine 및 이와 유사한 다른 방향족 amine들을 DMSO용매 하에서 72시간 동안 환류교반 시켰으나 반응은 진행되지 않았으며, pyromellitic acid와 pyromellitic acid dianhydride를 8-배위 W(IV) 착물과 여러가지의 극성이 강한 유기용매(N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethyl acetamide 및 N-methyl pyrrolidone)속에서 온도를 변화(실온~환류)시키면서 장시간 동안 반응시켰으나 반응이 진행되지 않았다. 이는 8-배위 W(IV) 착물이 갖는 4개의 amino기들 사이의 거리 혹은 4개의 carbonyl기들 사이의 거리가 방향족 고리에 치환된 카르복시산 유도체들 사이의 거리 혹은 방향족 고리에 치환된 4개의 amino기들 사이의 거리 보다 매우 크기 때문으로 사료된다.



Scheme 2

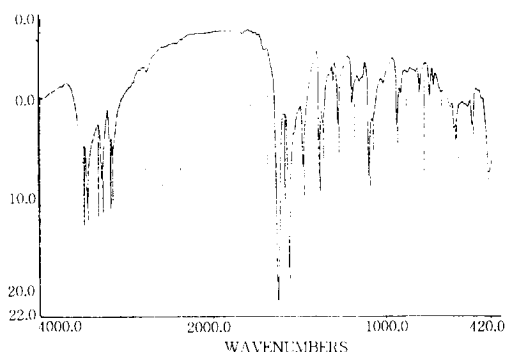


Fig. 2. Infrared spectrum of 8-coordinated W(IV) polymer(KBr pellet).

8-배위 W(IV) 착물과 terephthalaldehyde를 1:1의 몰비로 DMSO용매하에서 12시간 동안 환류교반시켜 8-배위 W(IV) 중합체를 합성하였으며, 이의 반응과정을 Scheme 2에 나타내었으며, 이는 유기중합체를 형성시키는 반응 조건 보다 강한 조건임을 알 수 있으며, 이 8-배위 W(IV) 중합체의 IR spectrum(KBr pellet)을 Fig. 2에 나타내었다. 이 spectrum에서 1630cm^{-1} 의 Schiff-염기가 갖는 C=N의 peak를 확인할 수 있었으며, 1360cm^{-1} 에서 방향족 C-N의 peak를 확인하였고, 3400cm^{-1} 부근에서 반응에 참여하지 않은 방향족 1차 아민의 peak가 존재함을 알 수 있었다. 이 8-배위 W(IV) 중합체의 ^1H -NMR spectrum($\text{DMSO}-d_6$)에서 para 2-치환 방향족 수소의 singlet(δ 6.9ppm)으로 확인할 수 있었다.

이 8-배위 W(IV) 중합체의 여러 유기용매에 대한 용해도를 측정한 결과를 Table 2에 보였으며 용해도가 대체로 좋지 않음을 알 수 있었다. 이 중합체의 열적 특성을 알아보기 위하여 열중량 분석을 한 결과 214°C 에서 약 3%의 무게 감소율을 갖

Table 2. Solubility of $W(\text{apic})_4$ and 8-Coordinated $W(\text{IV})$ Polymer in Various Solvents at 30°C

solvent	dipole moment(D)	solubility	
		complex	polymer
acetic acid	1.74	s.sol.	insol.
acetone	2.88	sol.	insol.
benzene	0.00	sol.	insol.
chlorobenzene	1.69	sol.	insol.
chloroform	1.01	sol.	insol.
N,N-dimethylacetamide	3.72	sol.	s.sol.
N,N-dimethylformamide	3.86	sol.	s.sol.
dimethylsulfoxide	3.90	sol.	s.sol.
n-hexane	0.08	insol.	insol.
nitrobenzene	4.22	sol.	insol.
nitromethane	3.46	insol.	insol.
phenol	1.45	sol.	insol.
methylene chloride	1.60	s.sol.	insol.

Table 3. Viscosity Data and Average Molecular Weights for 8-Coordinated $W(\text{IV})$ Polymer at 60°C in DMSO

entry	viscosity ^a	$\bar{M}_n^b$
1	0.093	9999
2	0.090	9682
3	0.091	9789
4	0.089	9599
5	0.087	9361
mean	0.090	9686

a: Intrinsic viscosity in dL/g.

b: $\bar{M}_n$ vs. polystyrene standards.

는 것을 알 수 있었으며, 이는 중합체가 비교적 양호한 열적 안정성을 갖는 것으로 사료된다. 또한 이보다 높은 온도에서의 무게 손실비가 급격한 증가를 보이지 않는데 이는 온도의 변화에 대한 중합체의 분해비율이 낮기 때문으로 여겨진다. 중합체의 점도 특성을 알아보기 위하여 DMSO용매 중의 중합체 용액의 점도를 Ubbelohde점도계를 사용하여 60°C에서 측정하였으며 이의 결과를 Table 3에 수록하였다. Intrinsic viscosity의 값은 Ubbelohde점도계에 의해 측정되어진 inherent viscosity값을 외삽법으로 처리하여 얻은 값으로 구하였으며, 중합체의 분자량은 polystyrene을 기준물

질로 하여 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 수록하였다. 중합체의 평균 분자량은 9686이었으며, 이는 Archer 등이 합성한 tungsten(IV) polymer 보다 낮았다.

결 론

새로운 8-배위 $W(\text{IV})$ 착물인 tetrakis(4-amino-3,5,6-trichloropicolinato) $W(\text{IV})$ 를 합성하여 그 구조를 확인하였으며, 이 8-배위 $W(\text{IV})$ 착물과 카르보닐기가 치환된 방향족 화합물의 중합반응을 시도하였다.

1. Tungsten hexacarbonyl과 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid(apic)를 반응시켜 새로운 8-배위 $W(\text{IV})$ 착물을 78.2%의 수율로 합성하여 그 구조를 확인하였으며 물리적 성질을 조사하였다.

2. Tungsten hexacarbonyl을 apic와 2-mercaptopyrimidine(mpd)를 혼합리간드로 반응시켰으나 $W(\text{mpd})_4$ 만을 유일 생성물로 얻었다.

3. 8-배위 $W(\text{IV})$ 착물과 pyromellitic acid 및 pyromellitic acid dianhydride와의 중합반응 및 3,3',4,4'-biphenyltetramine 등과의 중합반응은 진행되지 않음을 알았다.

4. 8-배위 $W(\text{IV})$ 착물과 terephthalaldehyde를 DMSO용매 하에서 반응시켜 새로운 8-배위 $W(\text{IV})$ 중합체를 합성하여 그 구조를 확인하였다.

5. 8-배위 $W(\text{IV})$ 중합체는 214°C 까지 열적으로 안정 하였으며, 유기용매에 대한 용해도는 대체로 좋지 않았다. 다만 60°C 이상의 DMSO에서는 비교적 양호한 용해도를 보였다.

6. 중합체의 평균 분자량은 60°C의 DMSO용매에서 측정한 상대점도로 부터 9686임을 알았다.

감사의 글: 본 연구는 1993년 교육부 기초과학 연구소 학술연구조성비(BSRI-93-338) 지원에 의한 연구결과와 일부로 교육부 당국에 깊은 감사를

드립니다.

참 고 문 헌

1. C. E. Carraher, Jr., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A17** (8), 1293 (1982).
2. F. H. Winslow and W. Matreyek, *J. Polym. Sci.*, **22**, 315 (1956).
3. J. Marinsky, *Coor. Chem. Rev.*, **19**, 125 (1976).
4. E. Kolawole and S. Mathieson, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **15**, 2291 (1977).
5. F. Higashi, C. Cho, H. Kakinoki, and O. Sumita, *ibid.*, **15**, 2303 (1977).
6. T. Tida and K. Goto, *ibid.*, **15**, 2427 (1977).
7. T. Tida and K. Goto, *ibid.*, **15**, 2435 (1977).
8. H. Matsuda, *ibid.*, **15**, 2239 (1977).
9. E. Horowitz, M. Tryon, R. Christensen, and T. P. Perros, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2321 (1965).
10. R. D. Archer, W. H. Batschelet, and M. L. Illingsworth, *Org. Coatings and Plastics Chem.*, **41**, 191 (1979).
11. R. D. Archer, et. al., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A16**(1), 261 (1981).
12. R. D. Archer, M. L. Illingworth, D. N. Rau, and C. J. Hardiman, *Macromolecules*, **18**, 1371 (1985).
13. M. L. Illingworth and A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, **26**, 4312 (1987).
14. R. D. Archer and B. Wang, *ibid.*, **29**, 39 (1990).
15. W. Tong and R. D. Archer, *ibid.*, **31**, 3332 (1992).
16. D. D. Perrin, W. L. F. Amarego, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed. (1988).
17. 강삼우, 장주환, 서무열, 이두연, 최원종, *분석과학 회지*, **5**, 41 (1992).