

^{113}Cd NMR 분광법에 의한 Cd(II)- N_2O_3 계 거대고리 리간드 착물 형성의 반응 메카니즘

金 廷* · 尹昌柱† · 柳漢俊† · 金始中†

서남대학교 화학과, †고려대학교 이과대학 화학과, ‡가톨릭대학교 화학과
(1994. 9. 7 접수)

Exchange Reaction Mechanism of Cd(II)- N_2O_3 Macrocyclic Complexes by ^{113}Cd -NMR Spectroscopy

Jeong Kim*, Chang-Ju Yoon†, Han-Jun Yoo†, and Si-Joong Kim†

Department of Chemistry, Seonam University, Namwon 590-170, Korea

†Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

‡Department of Chemistry, Catholic University, Puchon 422-743, Korea

(Received September 7, 1994)

거대고리 리간드의 착물 형성 반응은 반응 속도가 매우 빨라 주로 금속 핵에 대한 NMR 분광법을 사용하여 많이 조사되었다. 지금까지의 연구는 주로 알칼리 금속 NMR 분광법을 사용하여 이루어졌으며,¹⁻⁴ 회합-해리 메카니즘과 이분자 교환 메카니즘이 알려져 있다.⁵

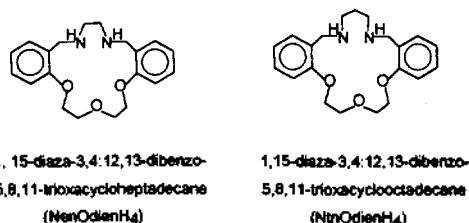
이들 연구에서 거대고리 리간드의 착물 형성 반응은 금속 이온과 용매 분자 및 리간드 간의 교환 반응계로 조사되며, 대부분의 거대고리 리간드와 금속 이온간의 착물 형성 반응은 회합-해리 메카니즘의 기여로 교환 반응이 진행됨이 알려졌지만⁵⁻⁸ 몇 가지 경우에는 이분자 교환 메카니즘의 기여도 규명되었다.^{9,10}

지금까지의 연구에 의하면 회합-해리 메카니즘으로 진행되는 교환 반응에서 해리 반응에 대한 주된 장벽은 거대고리 리간드로부터 금속 이온이 쉽게 떨어져 나갈 수 있도록 착물의 형태가 재배열되는 과정이고 활성화 에너지는 약 6~15 kcal/mol의 값을 가짐이 알려져 있다.⁵⁻⁸ 그리고 금속 이온의 크기와 리간드의 고리 크기가 거의 같을 경우에는 저온에서 이분자 교환 메카니즘이 기여함이 알려졌는데, 이때에는 평면 구조를 갖는 리간드의 양쪽으로부터

금속 이온이 접근하기 때문에 나타나는 현상으로 생각되고 있다.^{9,10}

본 연구진은 질소-산소 혼합고리 리간드인 N_2O_m ($m=2, 3$)계 거대고리 리간드와 납(II) 이온간의 착물 형성 반응에 대한 교환 메카니즘을 보고한 바 있다.¹¹ 이 연구에서는 회합-해리 메카니즘과 이분자 교환 메카니즘이 모두 관찰되었으며, 교환 반응이 이분자 교환 메카니즘으로 진행되기 위한 조건으로 리간드의 고리 크기와 금속 이온의 크기 효과 외에도 리간드 고리의 유연성이 존재할 수 있음을 제시하였다.

본 연구에서는 이분자 교환 메카니즘에 미치는 리간드 고리의 유연성 효과를 알아보려고 하였다. 이를 위하여 Cd(II) 이온과 비슷한 고리 크기를 가지면서 고리의 유연성에서 차이가 나는 N_2O_3 계 질소-산소 주계 거대고리 리간드인 1,15-diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacycloheptadecane(NenOdienH₄) 및 1,15-diaza-3,4:12,13-dibenzo-5,8,11-trioxacyclooctadecane(NtnOdienH₄)와 Cd(II) 이온간의 착물 형성에 대한 교환 반응 메카니즘을 ^{113}Cd -NMR 분광법을 사용하여 *N,N'*-dimethylformamide(DMF) 용액에서 조사하였다. 본 연구에 사용된 거대고리 리간드의 구조는 다음과 같다.



실 험

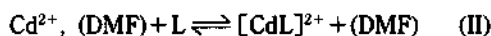
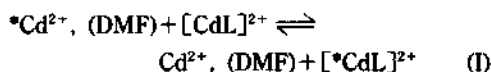
시약 및 리간드의 합성. 질산화 카드뮴, Cd(NO₃)₂는 E. Merck사 제품 G.R.급을, 용매는 DMF(Aldrich사, spectroscopy용)와 DMF-d₇(Aldrich사, 중수소 치환농도 95%)을 부피비 8:2로 섞어 사용하였다. 리간드는 L. F. Lindoy¹² 등이 사용한 방법으로 합성하였다.

기기 및 측정조건. NMR 분광기는 자기장의 세기가 7.05 T인 Bruker사 제품 AC-300p(300 MHz) FT-NMR을 사용하였다. 온도 조절은 기기에 부착된 NMR 분광기용 온도조절장치인 B-VT-1000을 사용하여 ±1 °C로 조절하였다. 실온 이상의 온도 조절은 공기로 하였고, 실온 이하의 온도는 액체 질소를 사용하였다. 온도조절장치에 표시된 온도와 시료의 온도가 일치하게끔 온도조절기의 온도를 10분 이상 일정하게 유지시킨 후 측정을 하였다.

이완시간은 전도-회복(inversion-recovery) 방법으로 T₁을 측정하고 extreme narrowing 조건을 적용하여 T₁=T₂로 가정하였다.¹³ 전도-회복 방법에서 사용한 variable delay의 범위는 1.0 M Cd(NO₃)₂ 용액과 착물 용액의 경우 모두 1~30초였으며, relaxation delay는 최대 variable delay의 5배가 되게끔 취하였고 128번 이상 반복 scan하였다.

결과 및 고찰

거대고리 리간드의 금속 착물 형성 반응에서 금속 이온의 교환 반응 메카니즘은 이분자 교환 메카니즘과 회합-해리 메카니즘이 알려져 있다.⁵ DMF 용액에서 Cd²⁺ 이온이 착물을 형성할 때에는 Cd²⁺ 이온 주위에 용매 분자 또는 리간드가 배위되므로 금속 이온의 교환 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기에서 (I)은 이분자 교환 메카니즘이고 (II)는 회합-해리 메카니즘이다. 따라서 착물 용액에 대한 반응속도론적 파라미터를 조사하면 Cd(II) 이온의 착물 형성 반응에 대한 반응 메카니즘을 알아볼 수 있다.

본 연구에서는 착물을 형성한 Cd²⁺ 이온과 용매화된 Cd²⁺ 이온간의 교환 반응에 대한 반응속도론적 파라미터와 반응 메카니즘을 결정하기 위하여 1.0 M의 Cd(NO₃)₂만을 녹인 용액과 1.0 M의 Cd(NO₃)₂와 0.10 M의 NenOdienH₄ 또는 0.10 M의 NtnOdienH₄를 녹인 세 가지 DMF 용액에 대해서 ¹¹³Cd 핵의 이완시간을 온도 변화에 따라 측정하였다. Table 1은 그 결과를 나타낸 것이다. Table 1을 보면 주어진 온도에서 착물 용액에 대한 ¹¹³Cd 핵의 이완 속도는

Table 1. Temperature dependence of relaxation times for DMF solutions containing 1.0 M Cd(NO₃)₂ and 0.10 M macrocyclic ligands

T (K)	1/T ₂ (sec ⁻¹)		
	Cd(NO ₃) ₂	Cd(II)-NenOdienH ₄	Cd(II)-NtnOdienH ₄
233	—	—	0.448
238	—	—	0.424
243	—	—	0.451
248	0.364	0.404	—
258	0.293	0.398	0.405
263	—	—	0.376
268	0.237	0.362	0.339
273	—	—	0.332
278	0.165	0.332	—
288	0.123	0.374	0.233
293	0.112	—	—
298	—	0.207	0.163
303	0.0868	—	0.140
308	—	0.161	0.108
313	0.0711	—	0.0825
318	—	0.110	—
323	0.0657	—	—
333	0.0467	—	—

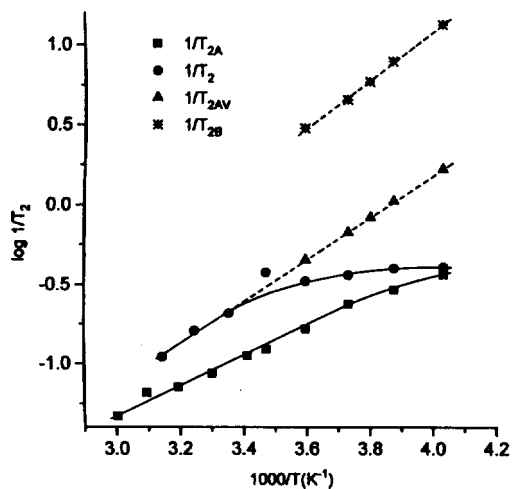


Fig. 1. $\log 1/T_2$ vs. $1/T$ plots for DMF solution containing 1.0 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and 0.10 M NenOdienH_4 .

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 대한 이완 속도보다 더 빠르다. 이는 Cd^{2+} 이온이 거대고리 리간드와 착물을 형성함에 따라 Cd^{2+} 이온 주위의 전하 분포가 비대칭적으로 변하기 때문에 나타나는 현상이다. 즉, 전하의 분포가 대칭적일수록 이완 시간은 길어지므로 이완 속도는 감소하게 되는데, 착물을 형성하지 않은 ^{113}Cd 핵 주위의 전기장은 용매 분자와의 상호작용만 존재하므로 그 분포가 비교적 대칭적이라고 볼 수 있지만 착물을 형성하면 리간드의 평면 고리 구조로 인하여 ^{113}Cd 핵 주위의 전자 분포는 주개 원자가 있는 방향과 그렇지 않은 방향간에 차이가 생겨서 대칭성을 잃게 되고, 따라서 이완 속도가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 1과 2는 Table 1에 나타난 각 용액의 $\log 1/T_2$ 를 온도의 역수에 대해서 도시한 그림이다. Fig. 1과 2를 보면 착물 용액의 $\log 1/T_2$ 는 온도가 감소함에 따라 처음에는 급격히 증가하다가 중간 영역에서는 완만한 증가를 나타내고 낮은 온도 영역에서는 거의 변하지 않고 있다. 이는 앞에서 살펴본 교환 반응이 일어남을 의미한다.

이완 속도로부터 반응속도론적 파라미터를 구하기 위해서는 교환 반응계의 평균 머무름 시간, τ 를 알아야 하는데, 교환 반응계의 평균 머무름 시간 τ 는 전과 같은 방법으로 계산하였다.⁵⁶ 즉, 교환 반응의 속도가 중간인 영역에서 두 자리 교환 반응, $A \rightleftharpoons$

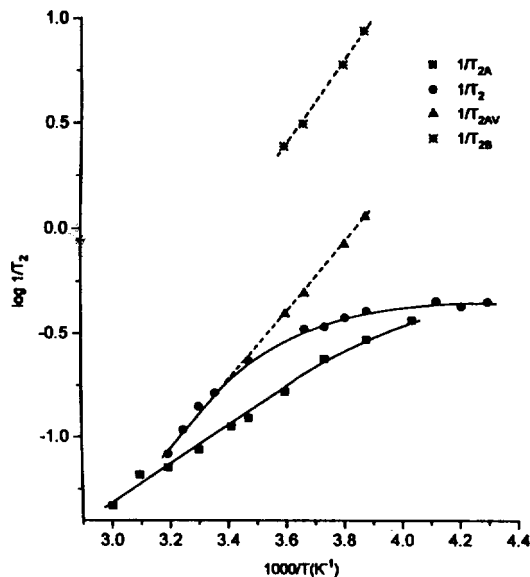


Fig. 2. $\log 1/T_2$ vs. $1/T$ plots for DMF solution containing 1.0 M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and 0.10 M NtnOdienH_4 .

B 에 대해서 화학 반응의 메커니즘을 이해하기 위해서는 해이 A 상태나 B 상태에 머무르는 평균 수명 τ 를 구해야 하는데, 이 τ 는 속도 상수와 $\tau = 1/k$ 의 관계를 가지므로 Bloch-McConnell 식으로부터 유도된 다음 식을 이용하여 NMR 공명선을 분석하면 τ 값을 얻을 수 있다.

$$1/\tau_A = \frac{(1/T_{2B} - 1/T_2)(1/T_2 - 1/T_{2A})P_B}{(1/T_{2AV} - 1/T_2)} \quad (1)$$

$$1/T_{2AV} = \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} \quad (2)$$

여기에서 하첨자 A 는 용매화된 상태, B 는 착물을 형성한 상태에 대한 표시이다. 그러므로 $1/\tau_A$ 는 해리 반응에 대한 속도 상수이며 T_2 는 교환 반응계에 대해서 측정된 가로축 이완 시간이다. T_{2AV} 는 교환 반응이 일어나지 않은 상태에서 용매화되어 있는 ^{113}Cd 핵의 이완 시간, T_{2A} 와 착물을 형성한 ^{113}Cd 핵의 이완 시간, T_{2B} 의 기여로 인해서 평균화된 이완 시간으로 T_2 에서 교환 반응의 기여를 제거한 값이다. P_A 와 P_B 는 용매화되어 있는 ^{113}Cd 핵과 착물을 형성한 ^{113}Cd 핵의 분율이다. 수용액에서 $\text{Cd}(\text{II})\text{-N}_2\text{O}_3$ 제 거대고리 리간드 착물의 안정도 상수는 비교적 큰 값(NenOdienH_4 : 4.54, NtnOdienH_4 : 3.91)임이

Table 2. Transverse relaxation times and rate constants for DMF solution containing 1.0 M Cd(NO₃)₂ and 0.10 M NenOdienH₄ at various temperatures

T (K)	1/T ₂	1/T _{2AV}	1/T _{2A}	1/T _{2B}	1/τ _A
248	0.404	1.66	0.364	13.3	0.0411
258	0.398	1.05	0.293	7.86	0.120
263	0.375	0.824	0.263	5.87	0.137
268	0.362	0.665	0.237	4.52	0.172
278	0.332	0.447	0.165	2.99	0.386

Table 3. Transverse relaxation times and rate constants for DMF solution containing 1.0 M Cd(NO₃)₂ and 0.10 M NtnOdienH₄ at various temperatures

T (K)	1/T ₂	1/T _{2AV}	1/T _{2A}	1/T _{2B}	1/τ _A
258	0.405	1.13	0.293	8.66	0.128
263	0.376	0.836	0.263	5.99	0.138
273	0.332	0.492	0.237	3.12	0.230
278	0.295	0.392	0.200	2.44	0.288

알려져 있고,¹⁴ 유전상수와 donor number가 물보다 작은 알코올이나 염기성 용액에서의 안정도 상수는 수용액에서 보다 증가하는 것이 일반적 현상이므로,¹⁵ 평형상태에서 착물을 형성한 Cd²⁺ 이온의 농도는 첨가한 리간드의 농도와 같다고 가정하였다.

여러 온도에서 구한 T₂로부터 τ_A를 구하는 방법은 다음과 같다.

(1) 1/T_{2A}는 (1/T_{2A})_{rel}와 온도 의존성이 같을 것이므로 중간 온도 영역에서의 1/T_{2A}값은 낮은 온도 영역에서의 1/T₂값으로부터 연장하여 구하였다.

(2) 높은 온도에서는 1/T₂=1/T_{2AV}일 것이므로 1/T_{2AV}는 높은 온도 영역에서의 1/T₂값으로부터 연장하여 구하였다.

(3) 1/T_{2B}값은 위의 가정으로부터 얻은 1/T_{2A}, 1/T_{2AV}와 P_A, P_B값을 식 (2)에 대입하여 구하였다.

이와 같은 방법으로 얻은 1/T_{2A}, 1/T_{2B}, 1/T_{2AV}와 실험적으로 얻은 1/T₂값을 식 (1)에 대입하여 1/τ_A를 계산하였다.

Table 2와 3은 Cd(II)-NenOdienH₄ 및 Cd(II)-NtnOdienH₄ 착물 용액에 대해서 얻은 1/τ_A를 나타낸 것이다. 1/τ_A, 즉 k_d값은 온도가 증가함에 따라 증가하고 있었다. Arrhenius 도식과 Eyring식으로부터 계산한 활성화에너지와 반응속도론적 파라미터를

Table 4. Kinetic parameters for the complexation between Cd(II) and macrocyclic ligands in DMF solution at -10 °C

Ligands	E _a (kcal/mol)	ΔH [*] (kcal/mol)	ΔS [*] (cal/mol·K)	ΔG [*] (kcal/mol)
NenOdienH ₄	9.8	9.20	-27.2	16.4
NtnOdienH ₄	5.9	5.43	-41.3	16.3

Table 4에 나타내었다. Table 4를 보면 ΔG^{*}는 Cd(II)-NenOdienH₄계가 16.4 kcal/mol, Cd(II)-NtnOdienH₄계는 16.3 kcal/mol로서 거의 같은 값을 가지는 반면에 활성화에너지는 Cd(II)-NenOdienH₄계가 9.8 kcal/mol이고 Cd(II)-NtnOdienH₄계는 5.9 kcal/mol로서 ΔH^{*}의 크기 및 순위와 비슷한 값을 가지고 있다. ΔS^{*}는 Cd(II)-NenOdienH₄계와 Cd(II)-NtnOdienH₄계가 모두 음의 값을 가졌으며 Cd(II)-NtnOdienH₄계가 더 큰 음의 값을 나타내었다.

이와 같은 결과를 해석하기 위하여 각 반응 메카니즘을 살펴보면 이분자 교환 메카니즘은 착물을 형성한 금속 이온과 용매화된 금속 이온간의 교환 반응이고 회합-해리 메카니즘은 착물을 형성한 금속 이온이 리간드로부터 떨어져 나와 용매화된 금속 이온으로 되돌아가는 과정을 알 수 있다. 그러므로 회합-해리 메카니즘으로 진행되는 교환 반응의 전이 상태는 거대고리 리간드로부터 금속 이온이 쉽게 떨어져 나갈 수 있도록 착물의 형태가 재배열되는 과정이고,⁵⁻⁸ 이분자 교환 메카니즘으로 진행되는 교환 반응의 전이 상태는 평면 구조를 갖는 리간드의 고리 양쪽으로부터 동일한 조건으로 금속 이온이 접근한 상태가 된다.^{9,10}

이와 같은 사실과 이분자 교환 메카니즘이 리간드의 고리 크기와 금속 이온의 크기가 거의 같은 경우에 저온에서 진행되는 교환 반응에서 관찰되었다는 사실^{9,10}을 감안하면 회합-해리 메카니즘으로 진행되는 교환 반응보다 이분자 교환 메카니즘으로 진행되는 교환 반응의 ΔH^{*}가 더 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 그리고 회합-해리 메카니즘으로 진행되는 교환 반응은 전이 상태에서 1개의 금속 이온이 관여하고 이분자 교환 메카니즘에서는 2개의 금속 이온이 관여하므로 금속 이온으로부터 떨어져 나와

는 용매 분자의 수가 이분자 교환 메카니즘에서 훨씬 더 많을 것이므로 ΔS^* 도 이분자 교환 메카니즘에서 훨씬 더 양의 기여를 하게 된다. 따라서 금속 이온의 크기가 리간드의 고리 크기와 같을 경우에는 ΔH^* 가 큰 값을 가질 것이므로 ΔS^* 가 양의 기여를 하여 ΔG^* 를 낮추어 주는 이분자 교환 메카니즘으로 교환 반응이 진행된다고 볼 수 있다.

본 연구에서 사용한 리간드의 고리 반경은 $NenOdienH_4$ 가 1.45 \AA , $NtnOdienH_4$ 는 1.50 \AA 정도로 예측되고 있다. Cd^{2+} 이온의 공유 반경은 1.48 \AA 이므로 $NtnOdienH_4$ 와 거의 같은 크기를 가진다. 그러므로 $Cd(II)-NtnOdienH_4$ 계의 착물 형성 반응은 저온에서 이분자 교환 메카니즘으로 진행될 확률이 크다. 그러나 Table 4를 살펴보면 $Cd(II)-NenOdienH_4$ 계와 $Cd(II)-NtnOdienH_4$ 계는 ΔH^* 값이 작고 ΔS^* 가 음의 값을 가지므로 착물 형성 반응은 모든 온도 범위에서 모두 회합-해리 메카니즘에 의해 진행됨을 알 수 있다. 이 결과는 리간드의 고리 크기 효과만을 고려했을 때 $Cd(II)-NtnOdienH_4$ 계의 교환 반응이 이분자 교환 메카니즘으로 진행될 것이라는 예측에서 벗어나는 것이다.

지금까지 이분자 교환 메카니즘이 관찰된 경우는 모두 알칼리 금속 이온의 크라운 착물계이고 저온에서만 관찰되고 있다.^{9,10} 이와 같은 사실은 교환 반응이 이분자 교환 메카니즘으로 진행되는 이유가 리간드의 고리 크기 효과 외에도 리간드 고리의 유연성 효과가 반영됨을 의미한다. 즉, 낮은 온도에서는 리간드 고리의 유연성이 적기 때문에 ΔH^* 가 큰 값을 가진다. 따라서 교환 반응은 ΔS^* 의 기여가 큰 이분자 교환 메카니즘으로 진행된다. 그러나 온도가 증가함에 따라 리간드 고리의 유연성도 증가하여 ΔH^* 가 낮아짐으로써 리간드로부터 금속 이온이 떨어져 나갈 수 있는 형태로 착물이 재배열되기가 쉬워질 것이므로 교환 반응은 점차 회합-해리 메카니즘으로 진행하게 될 것이다.

본 연구진은 전에 질소-산소 주개 거대고리 리간드인 $NtnOtnH_4$, $NenOdienH_4$ 및 $NtnOdienH_4$ 의 Pb^{2+} 착물에 대한 반응 메카니즘을 보고한 바 있다.¹¹ 이 연구에서는 지금까지 규명된 사실과 잘 일치하는 결과가 얻어졌다. 즉, Pb^{2+} 이온의 공유 반경(1.46 \AA)과 비슷한 고리 반경을 갖는 $NenOdienH_4$ (1.45 \AA)

착물의 경우 저온에서 이분자 교환 메카니즘이 관찰되었고, 다른 착물들은 회합-해리 메카니즘으로 교환 반응이 진행되었다. 이 때 얻어진 ΔH^* 는 회합-해리 메카니즘의 경우 약 11 kcal/mol 인데 비해 이분자 교환 메카니즘에서는 이보다 3배가 큰 약 32 kcal/mol 이었다. 그러나 ΔS^* 는 회합-해리 메카니즘이 약 $-13 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ 이었고 이분자 교환 메카니즘에서는 $+64 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ 로 나타났다. 이와 같은 결과는 리간드의 고리 크기와 고리의 유연성으로 설명하였다. 즉, N_2O_m ($m=2, 3$)계 거대고리 리간드들의 $Pb(II)$ 착물 형성에는 산소 주개 원자보다 질소 주개 원자가 더 큰 기여를 하고 있음이 알려져 있고, 금속 이온의 크기와 고리 크기가 서로 다른 $NtnOtnH_4$ (1.40 \AA)와 $NtnOdienH_4$ (1.50 \AA) 리간드는 질소 원자가 프로필렌기로 연결되어 있다. 그러나 금속 이온의 크기와 리간드의 고리 크기가 거의 같은 $NenOdienH_4$ 는 질소 원자가 에틸렌기로 연결되어 있다. 그러므로 $NenOdienH_4$ 는 $NtnOdienH_4$ 나 $NtnOtnH_4$ 보다 고리의 유연성이 더 낮다. 따라서 $Pb(II)-NenOdienH_4$ 착물의 교환 반응에 대한 ΔH^* 는 큰 값을 갖게 되므로 엔트로피 증가로 인해 ΔG^* 를 낮추어 주는 경로인 이분자 교환 메카니즘으로 교환 반응이 진행되었다.

따라서 $Cd(II)-NtnOdienH_4$ 계의 착물 형성 반응이 회합-해리 메카니즘으로 진행되는 이유를 설명하기 위해서는 리간드 고리의 유연성 효과를 반영하여야 한다. 즉, Table 4를 보면 질소 주개 원자가 에틸렌기로 연결된 $NenOdienH_4$ 착물계보다 프로필렌기로 연결된 $NtnOdienH_4$ 착물계의 ΔH^* 가 더 낮다. 그러므로 $NtnOdienH_4$ 착물계에서 리간드 고리의 유연성이 매우 큼을 알 수 있다. 따라서 $Cd(II)-NtnOdienH_4$ 계는 금속 이온의 크기와 리간드의 고리 크기가 비슷함에도 불구하고 고리의 유연성이 크기 때문에 전이 상태에서 착물 형태의 재배열이 쉽게 일어날 수 있으므로 회합-해리 메카니즘에 의한 교환 반응이 진행되는 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 이분자 교환 메카니즘에는 리간드의 고리 크기 뿐만 아니라 고리의 유연성도 함께 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비(921-0300-021-

2)에 의해 수행된 연구의 일부이며, 저자들은 이에 감사록 드립니다.

인 용 문 헌

1. Dewitte, W. J.; Popov, A. I. *J. Solution Chem.* **1977**, *6*, 337.
2. Mei, E.; Liu, L.; Dye, J. L.; Popov, A. I. *J. Solution Chem.* **1977**, *6*, 771.
3. Strasser, B. O.; Hallenga, H.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 789.
4. Szczygiel P.; Shampipur, M.; Hallenga, H.; Popov, A. I. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1252.
5. Shchori, E.; Jagur-Grodzinski, J.; Luz, Z.; Shporer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7133.
6. Shchori, E.; Jagur-Grodzinski; Shporer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3842.
7. Lin, J. D.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3773.
8. Shporer, M.; Luz, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 665.
9. Schmidt, E.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 873.
10. Strasser, B. O.; Shamsipur, M.; Popov, A. I. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4822.
11. Kim, J.; Yoon, C. J.; Yoo, H. J.; Kim, G.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, *38*, 41.
12. Adam, K. R.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Lip, H. C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4645.
13. Becker, E. D. *High Resolution NMR*; Academic Press: New York, 1990; Chap. 8.
14. Kim, J.; Yoon, C. J.; Park, H. B.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 119.
15. Melson, G. A.; *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*; Plenum Press: New York, 1979; pp 162~166.