DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 26, No. 5, 1982
Printed in the Republic of Korea

N,N,N′,N′-Tetrakis(2-aminoethyl)-1, 2-ethanediamine형 리간드를 포함하는 코발트(III) 착물의 합성과 특성

都命基† · 崔炳洙 · 安昌祿 · 藤田純之佑*
영남대학교 이과대학 화학과
*일본 나고야대학 이학부 화학과

(1981. 11. 18 접수)

Preparation and Characterization of Cobalt(III) Complexes with N,N,N′,N′-Tetrakis(2-aminoethyl)-1, 2-ethanediamines Ligand

Myung-ki Doh†, Byeoung-Su Choi, Chang-Rok An and **Junnosuke Fujita***
Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea
**Department of Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464, Japan*

(Received November 18, 1981)

요 약. 여섯자리형 리간드, N,N,N′,N′-tetrakis(2-aminoethyl)-1, 2-ethanediamine(ten), -1, 3-propanediamine(ttn), -1, 4-butanediamine (ttmd), -(R, R)- 및 -(R, S)-2, 4-pentanediamine(tptn) 등을 포함하는 코발트(III) 착물을 합성하고, 아울러 이들 착물에서 킬레이트 고리 크기와 conformation의 변화에 대한 d-d 흡수띠의 특성을 전자 흡수스펙트럼으로 조사하였다. $[Co(L)]^{3+}$ 착물에 대한 제일 d-d 흡수띠는 리간드(L)에 대하여 다음과 같은 차례로 약간 낮은 파동수 쪽으로 이동하였음을 알수 있었다. ttn>(R, R)-tptn>ten>ttmd≃(R, S)-tptn. $[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물에서 R, S,-tptn 리간드는 2, 4-pentanediamine 부분에 있는 하나의 methyl 구룹이 axial 방향을 취하면서 여섯자리 리간드로 중심 코발트(III) 이온에 배위하고 있음을 UV, ^{13}C NMR, Circular Dichroism 등의 분광학적인 자료에서 알 수 있었다.

ABSTRACT. Cobalt(III) complexes with sexidentate ligands, N, N, N′, N′-tetrakis (2-aminoethyl)-1, 2-ethanediamine (ten), -1, 3-propanediamine(ttn), 1, 4-butanediamine (ttmd), -(R, R)-and-(R, S)-2, 4-pentanediamine(tptn) were prepared, and the characterization of d-d absorption band on the variation of chelate ring size and conformation of these complexes were studied by means of electronic spectra. The first d-d absorption bands of $[Co(L)]^{3+}$ complexes are shifted to smaller wave numbers in the order. ttn>(R, R)-tptn>ten>ttmd≃(R, S)-tptn for (L). The UV, ^{13}C NMR, and Circular Dichroism studies indicate that the R, S-tptn ligand of $[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ complex coordinates to cobalt(III) ion as a sexidentate with one methyl group in axial position.

1. 서 론

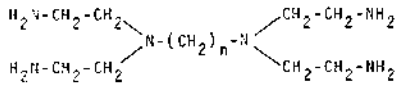
Ethylenediamine-tetraacetate(EDTA) 이온이 여섯자리 리간드로써 금속이온에 배위하여 팔면체형(Oh) 착물을 만들때 리간드 부분에 상당한 strain 이 걸려 있음을 보고 하였다[1]. 이러한 현상은 여섯자리 리간드로 알려진 N,N,N′,N′-tetrakis(2-aminoethyl)-1, 2-ethanediamine(ten)[2]을 포함하는 코발트(III) 착물에서도 동일하였다[3,4].

따라서 한자리 리간드가 쉽게 치환되어 EDTA 또는 ten 리간드가 다섯자리 리간드로 작용하고 acetate 나 2-aminoethyl 구룹의 하나가 금속이온에 배위하지 않고 유리상태로 될려는 성질이 크다[5,3]. 그러나 trimethylenediamine-tetraacetate (TRDTA)를 포함하는 코발트(III)[6] 착물에서는 리간드 부분의 strain 이 $[Co(EDTA)]^-$ 착이온에서 보다 약하게 걸려 있음을 X-선 구조 해석에서 보고되었다[7]. 또한 EDTA형 리간드로 입체선택성을 갖는 (R, R)-2, 4-pentanediamine-tetraacetate를 포함하는 코발트(III) 착물에서도 동일하였다[8]. (R, S)-2, 4-pentanediamine-tetraacetatocobalt(III)착물에서는 (R, S)-2, 4-pentanediamine에 존재하는 두 methyl 구룹의 방향성이 acetate 구룹에 미치는 영향때문에 (R, S)-2, 4-pentanediamine-tetraacetate가 다섯자리 리간드로 작용하고 acetate 구룹하나가 금속이온에 배위하지 않고 유리된 상태로 존재하는 코발트(III) 착물이 얻어졌다[8].

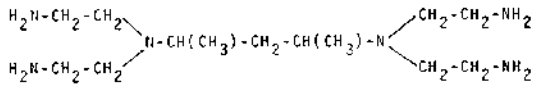
본 연구에서는 여섯자리형 리간드로 N,N,N′,N′-tetrakis(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine (ten), 1, 3-propanediamine (ttn), -1, 4-butanediamine (ttmd), -(R, R), - 및 -(R, S)-2, 4-pentanediamine (tptn)등을 포함하는 코발트(III) 착물에서 중심 -diamine 부분의 킬레이트 고리크기와 conformation을 변화시켰을때 나타나는 d-d 흡수띠에 대한 영향을 검토하고, 아울러 입체선택성을 갖는 N,N,N′,N′-tetrakis(2-aminoethyl)-(R, R) 및 (R, S)-2, 4-pentanediamine 포함하는 코발트(III) 착물에서 (R, R) 및 (R, S)-tptn 리간드가 여섯자리 리간드로 중심 코발트(III) 이온에 배위하고 있음을 UV, ^{13}C NMR, Circular Dichroism 등의 분광학적인 자료에 의하여 조사하였다.

2. 실 험

사용된 시약으로 1, 2-ethanediamine (en), 1, 3-propanediamine (tn) 및 1, 4-butanediamine (tmd) 등은 Tokyo kasei 제품을 그대로 사용하고, 2, 4-pentanediamine 은 Harries 와 Haga[9] 및 Dippel[10]의 방법에 따라 acetylacetonedioxime을 무수에탄올 용액중에서 금속나트륨으로 환원 처리한 다음 수증기 증류에 의하여 -diamine을 분리하고, 여기에 염산을 가하여 산성으로 하고 감압증류하면 흰색 결정이 얻어진다. 여기에는 meso(R, S)와 라세미형 {(R, R) 및 (S, S)}의 2, 4-pentanediamine 혼합물이 포함되어 있으므로 무수에탄올을 사용하여 용해도차에 따라 meso와 라세미형을 분리한다. 라세미형 {(R, R) 및 (S, S){의 분리는 일반적으로 d-tartaric acid를 사용하지만[8,11], 여기서는 Bosnich 와 Harrowfield의 방법[12]에 따라 dibenzoyl-(+)-tartaric acid monohydrate (Tokyo Kasei 제품)를 이용하여 무수에탄올용액중에서 흰색결정의 diastereoisomer를 얻고 ($[\alpha]_D = -90.0$) (1 % in water) 다시 더운 증류수에 녹인 다음 염산을 포함하는 메탄올로 처리하여 (R, R)-2, 4-pentanediamine (R, R-ptn)의 염산염을 얻었다.
($[\alpha]_D = \pm 17$ (1 % in 1*M* HCl)



n = 2(ten), 3(ttn), and 4(ttmd)



R,R- and *R,S*-tptn

리간드의 합성. 모든 육암민형 리간드는 Moser 및 Schwarzenbach[2]의 방법에 따라 전보[13]와 동일하게 합성하였으며, N-(phenylsulfonyl)aziridine은 benzensulfonyl chloride와 aziridine[14]으로부터 합성하고, *Fig.* 1에 표시된 NMR 스펙트럼에서 phenyl 구룹(7.7~8.0 ppm)과 $-CH_2-$구룹(2.4 PPm)간의 상대적인 비로써 순도를 확인하였다. 여기에 -diamine{en, tn, tmd, (R, R)-ptn, (R, S)-ptn}을 작용하여 벤젠용액중에서 반응시켰다.

이때 얻어진 1, 2-ethanediamine, 1, 3-propane-

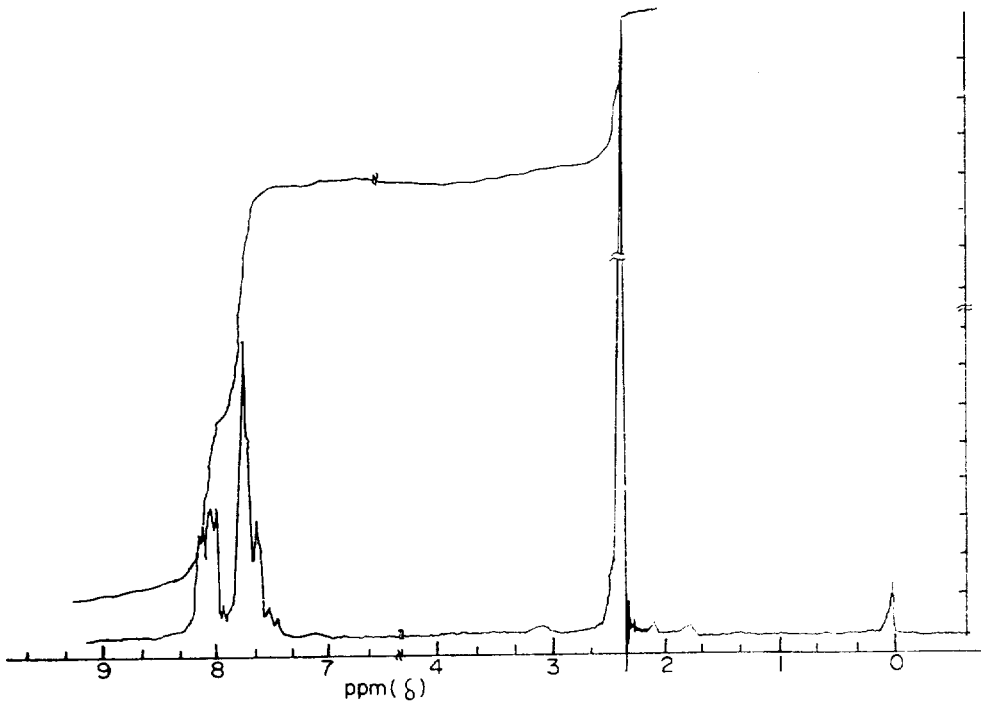


Fig. 1. ^{1}H NMR spectrum of N-phenylsulfonylaziridine (in $CDCl_3$, TMS, 60 MHz).

diamine, 1,4-butanediamine 및 (R, R)-2,4-pentanediamine의 tetrakis-(phenylsulfonyl) 유도체는 흰색 결정이었고, (R, S)-2,4-pentanediamine의 경우는 오일상이었다. 얻어진 tetrakis-(phenylsulfonyl) 유도체의 0.05mol을 진한 황산 60g와 물 15g을 혼합하여 150°C의 oil bath 중에서 17시간 가수분해 처리하였다.

얻어진 각각의 갈색 용액을 냉각 처리한 다음 KOH로 pH 8까지 조절하고, 여기서 얻어진 K_2SO_4와 potassium benzenesulfonate는 에탄올로써 10회 이상 처리하여 완전히 제거한다음, 리간드자신은 끓는점이 대단히 높기 때문에 증류하지 않고 그대로 착물 합성에 이용하였으며, 모든 리간드의 순도는 $CDCl_3$ 용매중에서 NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

착물의 합성. $[Co(ten)]Br_3 \cdot H_2O$; Emmenegger와 Schwarzenbach[3]는 $[CoBr(NH_3)_5]Br_2$에 ten을 작용시켜 가열 처리하였고, Yoshikawa[15] 등은 동일한 반응에서 활성탄을 넣어 실온에서 처리하였으나, 본 연구에서는 전보[13]와 동일하게 메탄올 용액중에서 *trans*-$[CoCl_2Py_4]Cl$. (Py=pyridine)[16]에 ten을 작용하여 활성탄을 넣고 실온에서 처리하였으며, 염산으로써 pH를 3 정도로 조절하고 SP-sephadex C-25 양이온 교환수지를 넣은 칼럼(5×40cm)에 통과시켜 흡착시킨 다음, 0.2*M* Na_2SO_4로 분리처리 하였다. 추정되는 붉은 오렌지색 유출액을 적당한 농도로 농축시킨 다음 여기에 $K_3[Co(CN)_6]$ 착물을 2g 정도 혼합하여 $[Co(ten)][Co(CN)_6]$ 형태의 착물로 침전시키고, 브롬화물형 Dowex 1-X8 음이온 교환수지로 처리하여 $[Co(ten)]Br_3$ 형태로 교환시켰다. $[Co(ttn)]Br_3 \cdot H_2O$, $[Co(R,R\text{-}tptn)]Cl_3 \cdot 2H_2O$, $[Co(R,S\text{-}tptn)]Cl_3 \cdot 2H_2O$ 등도 전보[13]와 동일하게 합성하였으며, $[Co(ttmd)]Br_3 \cdot H_2O$는 다핵고분자 착물[17]의 생성을 막기위하여 극히 묽은 용액중에서 반응 처리하였다. 이상에서 얻어진 착물에 대한 원소분석의 결과는 다음과 같다

광학 분리(Optical Resolution). 광학분리제

로 Sodium(+)$_{589}$-tatratoantimonate(III)는 타르타르산수소나트륨과 Sb_2O_3를 뜨거운 물에서 반응시켜 합성하였다[18], $[Co(ttn)]^{3+}$, $[Co(ttmd)]^{3+}$, 및 $[Co(R, S\text{-}tptn)]^{3+}$ 착물은 Yoshikawa[15] 등의 방법에 따라 SP-sephadex C-25 칼럼 (1×150cm)을 이용하여 광학분리제로 0.2*M* sodium(+)$_{589}$-tartratoantimonate(III)로써 1주일 이상 처리하였다. 먼저 유출된 것이 (−)$_{589}$-$[Co(ten)]^{3+}$, (+)$_{589}$-$[Co(ttn)]^{3+}$, (−)$_{589}$-$[Co(ttmd)]^{3+}$ 및 (−)$_{589}$-$[Co(R, S\text{-}tptn)]^{3+}$였다.

측정 : UV 스펙트럼은 Hitchi 124 및 323 분광광도계, Circular Dichroism 스펙트럼은 JASCO J-20 및 J-40 편광광도계, optical rotation은 JASCO DiP-4 편광계, ^1H NMR(D_2O, TMS)은 JEOL JNM-PEX 60 및 Varian EM 60, ^{13}C NMR(D_2O, dioxane)은 JEOL FX-100 분광계 등을 사용하였으며, 원소분석은 NAGOYA 대학에 의뢰하였다.

Table 1. Analytical data of the complexes.

Complexes	C(%)		H(%)		N(%)	
	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd
$[Co(ten)]Br_3 \cdot H_2O$	21.80	21.96	5.30	5.49	15.01	15.36
$[Co(ttn)]Br_3 \cdot H_2O$	23.44	23.46	5.64	5.73	14.90	14.93
$[Co(ttmd)]Br_3 \cdot H_2O$	24.91	24.98	5.82	5.94	14.36	14.56
$[Co(R, R\text{-}tptn)]Cl_3 \cdot 2H_2O$	32.64	32.82	7.85	8.05	17.72	17.66
$[Co(R, S\text{-}tptn)]Cl_3 \cdot 2H_2O$	33.13	32.82	7.88	8.05	17.85	17.66

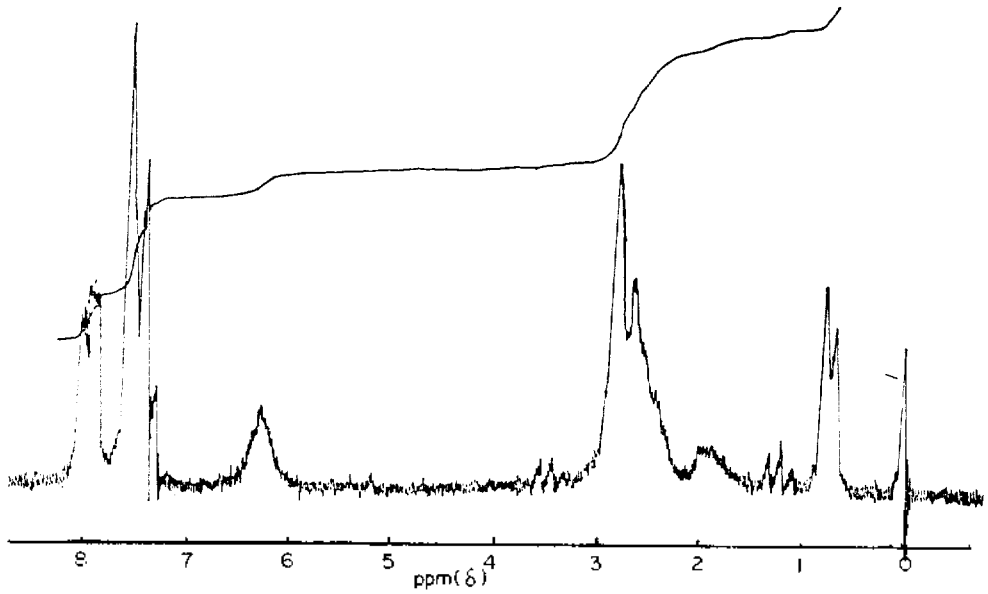
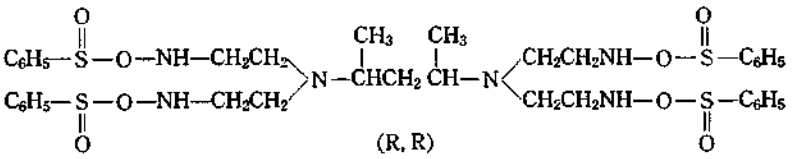


Fig. 2. ^1H NMR spectrum of



결과 및 고찰

육암민형 킬레이트시약의 중간체로써 대표적인 (R, R)-2, 4-pentanediamine (R, R-ptn)의 phenylsulfonyl 유도체의 NMR 스펙트럼을 *Fig.* 2에 표시하였다. 0.6~0.69ppm 근처에 나타난 $-CH_3-$ 구룹과 7.3~8.0ppm 근처 나타난 phenyl 구룹간의 상대적인 비는 잘 일치하였으며 6.24ppm 근처에 -NH-bond의 시그날을 나타내었고, $-CH_2-$, -CH- 구룹은 중첩된 상태를 나타냈다. 각각의 phenylsulfonyl 유도체를 진한 황산으로 처리하여 가수분해하였으며, 육암민형 리간드는 bp가 높으므로 증류하지 않고 바로 착물합성에 이용하였다.

얻어진 $[Co(ten)]^{3+}$ 착물에서 리간드가 육암민형 여섯자리로 배위하였다는 사실은 원소 분석 결과와 실험과정에서 $[Co(ten)][Co(CN)_6]$ 형태의 착물로 침전하여 얻었다는 사실에서 추정할 수 있었다. 또한 다른 착물에서도 동일성을 보여주었다. $[Co(ten)]^{3+}$ 착물은 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 착물에서 보다도 제일 d-d 흡수띠에서 상당한 red shift가 일어났다는 사실을 발견하였고, 이러한 현상은 코발트(III) 이온에 배위된 리간드 부분의 strain이 d궤도함수의 분열에 관계 하였을 것이다. $(+)_{589}$-$[Co(ten)][Co(CN)_6]\cdot 2H_2O$ 착물에 대한 X-선 구조 해석에 의하면 ten 리간드에 상당한 strain이 걸려 있음을 확인 하였으며[4], 배위된 여섯개의 질소 원자로 형성되는 팔면체는 상당히 비틀린 상태로 N-Co-N의 각(83.3-102.2°)이 정팔면에서 (90°) 보다도 크게 벗어나고 있었다. 또 다른 많은 자리리간드로써 중요한 trimethylenediamine-tetraacetate를 포함하는 코발트(III) 착물[6]에서 나타난 리간드 부분의 strain은 $[Co(EDTA)]^-$에서 보다 약하게 걸려 있음을 X-선 구조 해석으로 판명된 사실이 있었다[7]. 이러한 사실은 N-methyl-trimethylenediamine-N, N, N′-triacetato[19] 및 trimethylenediamine-N, N, N′-triacetato 코발트(III) 착물[20]의 합성에서도 흥미로운 사실을 보고 한 바 있었다. 중심 -diamine에서 1, 2-ethanediamine 대신 -1, 3-propanediamine을 바꾼 $[Co(ttn)]^{3+}$ 착물의 d-d 흡

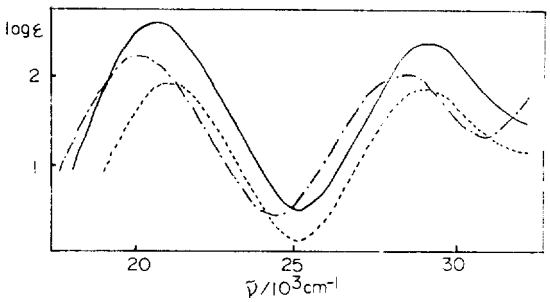


Fig. 3. Absorption spectra of $[Co(ten)]^{3+}$ (—), $[Co(ttn)]^{3+}$ (- - -), and $[Co(ttmd)]^{3+}$ (- · -).

Table 2. Absorption spectral data (cm^{-1}).

	AB ν_1(log ε)	ν_2(log ε)
$[Co(ten)]Br_3\cdot H_2O$	20500(2.34)	29100(2.24)
$[Co(ttn)]Br_3\cdot H_2O$	21000(1.96)	29000(1.95)
$[Co(ttmd)]Br_3\cdot H_2O$	20000(2.23)	28900(2.11)

Table 3. Absorption and circular dichroism spectra of $(-)_{589}$-*Δ*-$[Co(R, R\text{-}tptn)]^{3+}$ complex.

Solvent	AB $\tilde{\nu}/10^3cm^{-1}$(log ε)	CD $\tilde{\nu}/10^3cm^{-1}$(*Δε*)
H_2O	20.80(2.07)	19.75(−2.14)
	28.75(1.88)	22.10(+0.56)
	43.00(4.25)	27.50(−0.76)
0.2*M*	20.96(2.03)	19.70(−1.35)
Na_3PO_4	29.15(1.99)	21.91(+1.47)
		27.50(−0.82)
0.2*M*	22.88(2.07)	19.84(−1.77)
Na_2SO_4	28.75(1.98)	22.12(+0.81)
		27.62(−0.78)

Table 4. Absorption and circular dichroism spectra of $(-)_{589}$-*Δ*-$[Co(R, S\text{-}tptn)]^{3+}$ complex.

Solvent	AB $\tilde{\nu}/10^3cm^{-1}$(log ε)	CD $\tilde{\nu}/10^3cm^{-1}$(*Δε*)
H_2O	20.00(2.32)	19.25(−3.38)
	28.17(2.20)	22.00(+0.25)
	42.00(4.26)	26.50(−0.95)
0.2*M*	20.16(2.32)	19.12(−2.11)
Na_3PO_4	28.50(2.32)	21.50(+1.58)
0.2*M*	20.04(2.31)	19.25(−3.06)
Na_2SO_4	28.17(2.21)	21.75(+0.60)
		26.50(−0.94)

수떠가 $[Co(ten)]^{3+}$ 착물에서 보다도 blue shift 한다는 사실은 (*Fig.* 3 및 *Table* 2) $[Co(ttn)]^{3+}$ 착물에서 리간드가 받는 strain이 보다 약하다는 사실과 일치하였으며, 이러한 현상으로 말미암아 t_{2g} 궤도함수와 e_g 궤도함수사이의 분열을 크게 하였을 것으로 생각된다. 그러나 $[Co(ten)]^{3+}$ 및 $[Co(ttmd)]^{3+}$ 착물에서 나타난 strain의 작용이나 bulky 구룹을 갖인 경우에 있어서도 육암민형 착물이 형성된 경우는 킬레이트 효과가 크게 작용하였다고 생각된다. $[Co(R, R\text{-tptn})]^{+}$ 및 $[Co(R, S\text{-tptn})]^{+}$ 착물에 대한 전자 스펙트럼은 (*Fig.* 4. *Table* 3, 4) 20800 및 20000cm^{-1}에서 d-d 흡수띠의 최대위치를 나타내 주었으며 $[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$의 경우는 $[Co(ttn)]^{3+}$ 경우와 유사한 위치를 보여주었다. 그러나 $[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$의 경우는 중심-diamine 부분이 복잡한 $[Co(ttmd)]^{3+}$와 동일하였다. 중심 금속에 배위하여 6원 고리를 형성하는 1, 3-propanediamine(tn)의 가능한 conformation을 검토하면 *Fig.* 5에 표시한 바와 같이 boat, chair, skew형이 가능하다. 입체선택성을 갖는 $[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$ 착물에서 (R, R)-tptn의 두 methyl 구룹이 equatorial 방향을 취하면서 skew conformation을 갖어 (R, R)-tptn은 6자리 리간드로 작용할 것이며, 동시에 $[Co(ttn)]^{3+}$ 착물과 동일한 d-d 흡수띠를 나타내고 있는 것으로 보아 tn은 skew conformation을 취하고 있다고 생각된다. 이러한 사실은 (R, R) 2, 4-pentanediamine-tetraacetatocobalt (III) 착물[8]에서도 동일한 현상을 보여주었다. 그러나 (R. S)-2, 4-pentanediamine-tetraacetate 리간드를 포함하는 코발트(III) 착물에서는 $[CoCl(R, S\text{-Hptnta})]^{-}$ 착물이 형성되었다[8]. (R, S)-ptnta 리간드는 acetate 구룹하나가 코발트(III) 이온에 배위하지 않고 유리되어 다섯자리로 작용하였으며 ptn 부분의 conformation은 두 methyl 구룹 (R, S)-tptn 리간드는 팔면체에서 여섯자리 리간드로 작용할수 없게 되나, 분석결과 *Table* 1과 실험과정에서 처리된 $[Co(R, S\text{-tptn})][Co(CN)_6]$ 형태의 착물생성으로 미루어 보아 $[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물중에 포함된 (R, S)-tptn 리간드는 여섯자리 리간드로 작용하고 있음을 보여주었다.

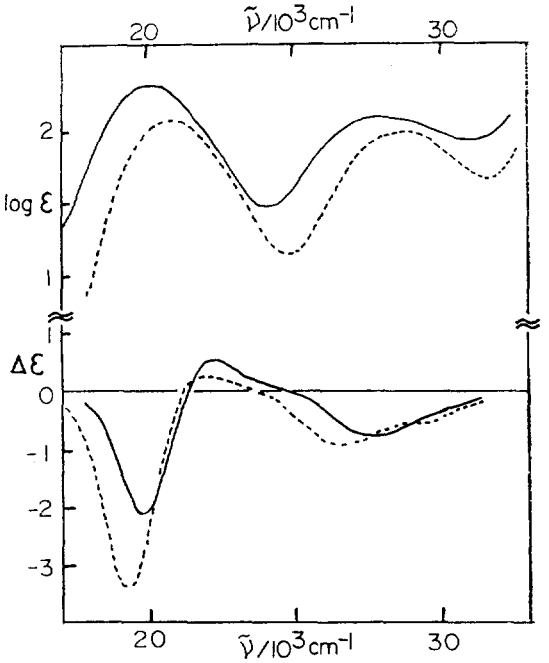


Fig. 4. Absorption and circular dichroism spectra of $(-)_{589}$-Δ-$[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$ (—) and $(-)_{589}$-Δ-$[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ (- - -).

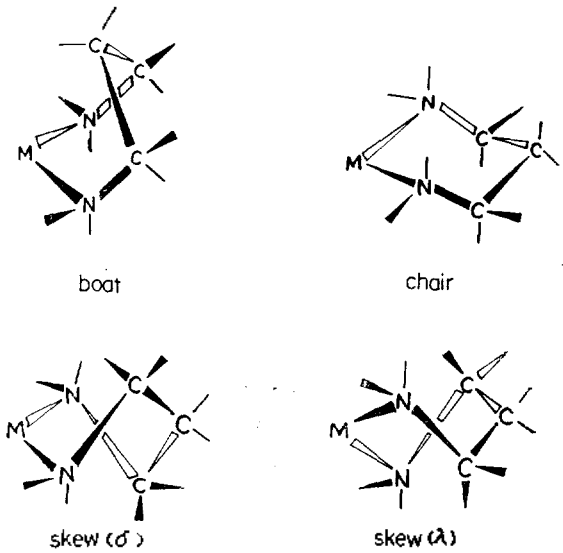


Fig. 5. Possible conformations of six-membered-1, 3-diamine chelates. (The notations, δ and λ are by *Inorg. Chem.*, **9**, 1 (1970).

이 equatorial 방향을 취한 chair 형태로 나타났다. ptn 부분이 chair conformation을 가졌다면

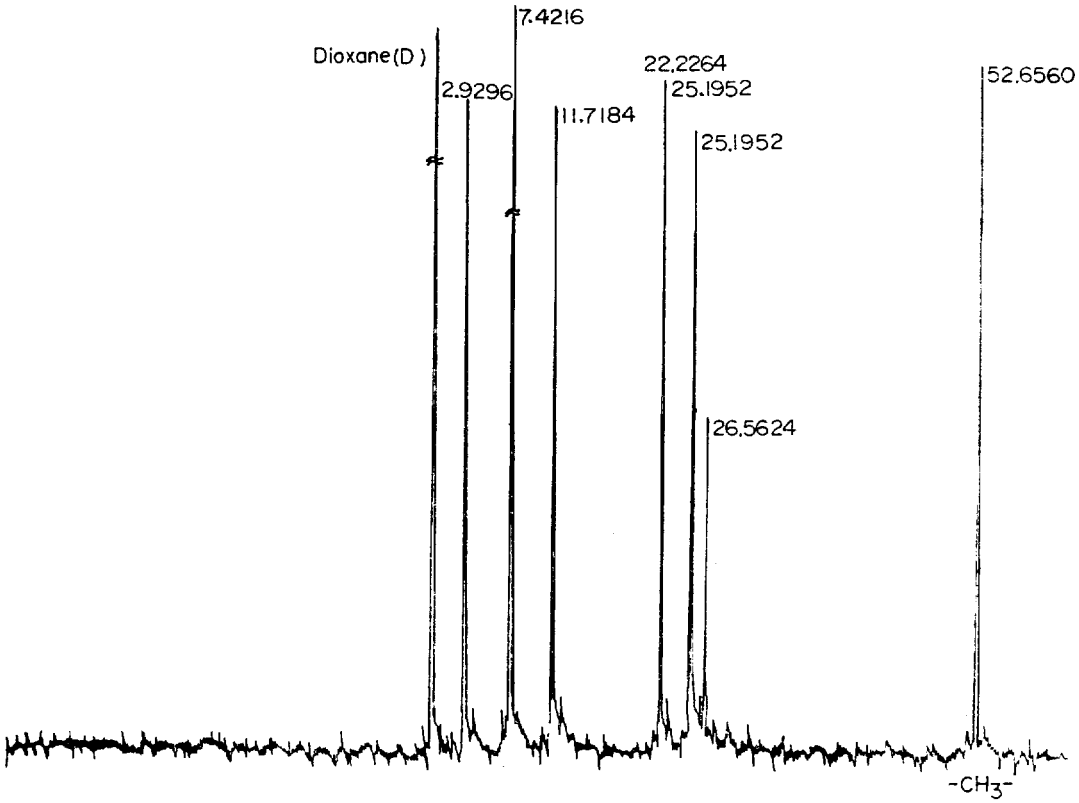


Fig. 6. FT^{13}C-NMR spectrum of $[Co(R,R\text{-tptn})]^{3+}$ in D_2O. (Dioxane)

$[Co(R,S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물에서 (R, S)-tptn 리간드는 여섯자리로 배위하여 팔면체를 이룰려면 tptn 부분의 한 methyl 구룹은 axial 방향을 취하지 않으면 안되고, 동시에 skew conformation을 취하여야 한다. 여기서 axial 방향의 methyl 구룹은 상당한 입체적 장애를 주게 되므로 bulky 구룹을 갖인 $[Co(ttmd)]^{3+}$ 착물과 유사한 d-d 흡수띠를 나타내었다고 생각된다 (*Table* 4).

$[Co(R,S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물이 $[Co(R,R\text{-tptn})]^{3+}$보다 d-d 흡수띠가 red shift를 가져왔다는 사실은 axial 방향을 취한 methyl 구룹에 영향을 받았을 것이다. Axial 방향을 취한 methyl 구룹을 갖이면서 ptn 부분의 conformation은 skew 형을 취하였다는 사실은 (R, S)-ptnta 리간드 중에 존재하는 산소원자의 염기도와는 달리 2-aminoethyl 구룹에 존재하는 질소 원자의 염기도에도 관계하였을 것이다. 지금까지 보고된 논문에서 methyl 구룹이 axial 방향을 취한 착물은 *Λ*-*β*-$[Co(OX)(R,R\text{-}2,3'',2\text{-tet})]^{+}$[OX=oxalate ion, R, R-2, 3'', 2-tet=(4R, 6R)-4, 6-dimethyl-3, 7-diazanonane-1, 9-diamine)에서 발견되었으나, 중심 -diamine의 6원고리는 chair conformation을 취하였고, 여기서 하나의 methyl 구룹은 axial, 또 다른 methyl은 equatorial 방향을 취하였다[21]. $[Co(R,R\text{-tptn})]^{3+}$ 및 $[Co(R,S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물의 ^{13}C NMR 스펙트럼 (*Fig.* 6, 7)에서도 동일한 양상을 보여주었다. 즉 2, 4-pentane diamine의 methyl 구룹은 (R, R)-tptn 경우에서는 대칭성으로, (R, S)-tptn의 경우에서는 비대칭성으로 나타났다. 이러한 현상은 (R, S)-tptn 리간드가 코발트(III) 이온에 여섯자리 배위를 하고

※ *Δ*, *Λ*의 표기는 *Inorg. Chem.*, 9, 1 (1970) 표기 방법에 따름.

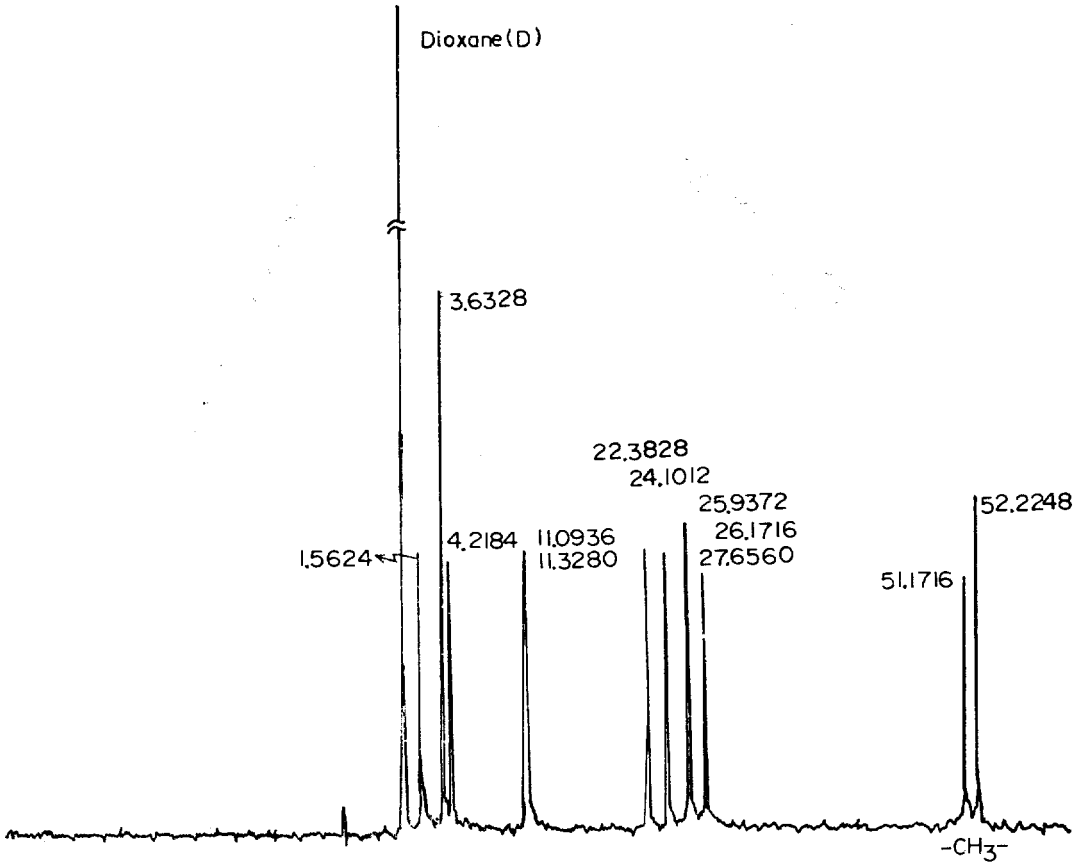


Fig. 7. FT ^{13}C-NMR spectrum of $[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ in D_2O. (Dioxane)

있음을 시사하였다. $(-)_{589}-[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$ 및 $(-)_{589}-[Co(R, S\text{-tptn})^{3+}$ 착물의 Circular Dichroism (CD) 스펙트럼은 *Fig.* 4에 표시하였다.

$[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$ 착물은 ptn의 두 methyl 구룹이 equatorial 방향을 취함에 따라 입체선택적으로 Δ-configuration을 갖고 있음을 보여주었다.

$[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물은 $(-)_{589}$-$[Co(ten)]^{3+}$의 경우와 동일하게 SP-sephadex column chromatography에 의하여 분리제로 sodium$(+)_{589}$-tartratoantimonate(III)를 이용하였을 때 먼저 유출된것이 $(-)_{589}$-$[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$ 경우와 동일한 CD 스펙트럼을 나타내었다. 따라서 Δ-형의 $(-)_{589}$-$[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물로 추정되고, 이러한 현상은 (R, S)-tptn 리간드가 착물내에서 여섯자리로 배위하고 있음을 시사하며, 착물내에서 axial 방향의 methyl 구룹 존재는 제일 d-d 흡수띠에 나타난 red shift의 원인이 되고, hyperchromic effect로 나타나게 된다.

$[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$ 및 $[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물에 대한 counter ion (PO_4^{3-}, SO_4^{2-})의 효과를 *Fig* 8, 9 및 *Table* 3, 4에 표시하였으며, $[Co(en)_3]^{3+}$ 착물과 동일한 양상으로[22] CD 스펙트라에서 A 및 E 성분의 감, 증의 현상이 뚜렷이 나타났다. 이러한 양상은 C_3 축에 따라 N-H bond가 존재함을 보여주고, 또한 $[Co(R, S\text{-tptn})]^{3+}$ 착물에서도 입체선택성을 갖고 여섯자리 리간드로 작용하는 $[Co(R, R\text{-tptn})]^{3+}$ 착물의 CD 스펙트라와 유사성을 보였음은 (R, S-tptn) 리간드가 코발트

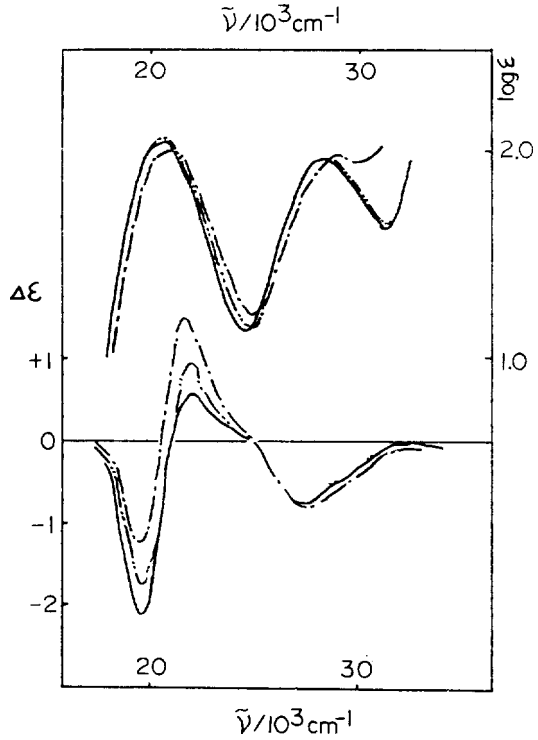


Fig. 8. Absorption and circular dichroism spectra of $(-)_{589}$ -*Δ*-[Co(R, R-tptn)]$^{3+}$, H_2O(—), 0.2*M* Na_3PO_4(-·-), 0.2*M* Na_2SO_4(-···-)

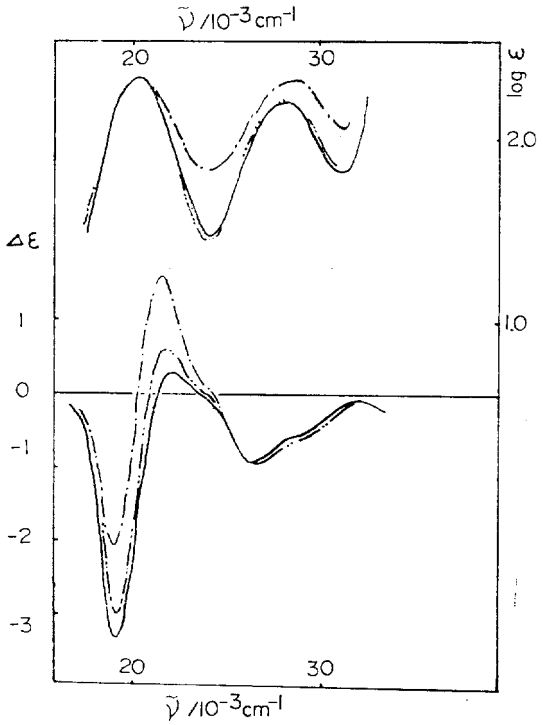


Fig. 9. Absorption and circular dichroism spectra of $(-)_{589}$ -*Δ*- [Co(R, S-tptn)]$^{3+}$, H_2O(—), 0.2*M* Na_3PO_4(-·-), 0.2*M* Na_2SO_4(-···-)

(III) 이온에 여섯자리로 배위하였음을 시사한다.

결 론

(1) N, N, N′, N′-tetrakis (2-aminoethyl)-1, 2-ethanediamine형 리간드를 포함하는 코발트(III) 착물에서 킬레이트 고리 크기와 conformation을 변화시킴에 따라 [Co(L)]$^{3+}$ 착물에 대한 제일 d-d 흡수띠는 리간드 L에 대하여 다음과 같은 순서로 약간 낮은 파동수 쪽으로 이동하였음을 알 수 있었다.

ttn>(R, R)-tptn>ten>ttmd≃(R, S)-tptn

(2) 입체선택성을 갖는 (R, R)-tptn 리간드를 포함하는 코발트(III) 착물에서 2, 4-pentanediamine 부분의 conformation은 skew 형을 취함에 따라 두 methyl 구룹은 equatorial 방향을 잡고, absolute configuration은 *Δ*-형을 갖는다.

(3) [Co(R, S-tptn)]$^{3+}$ 착물내에 포함된 (R, S)-tptn 리간드는 여섯자리 리간드로 배위하여 2, 4-pentanediamine 부분의 conformation은 skew 형을 취함에 따라 두 methyl 구룹은 각각 equatorial과 axial 방향을 잡고, absolute configuration은 *Δ*-형을 갖는다는 것을 분광학적인 자료에서 알 수 있었다.

본 연구는 1981년도 문교부 학술연구조성비의 도움으로 이루어졌는 바 문교부 당국에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. H. A. Weakliem and J. L. Hoard, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 549 (1959).
2. P. Moser and G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2359 (1952); **36**, 581 (1953)
3. E. P. Emmenegger and G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 635 (1966).

4. A. Muto, F. Marumo and Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **26**, 226(1970)
5. M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno and H. Nakajima, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **29**, 887 (1956).
6. H. Ogino M. Takahashi, and N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 424 (1970).
7. R. Nagao, F. Marumo and Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 1852 (1972).
8. F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3051 (1971).
9. C. Harries and J. Haga, *Ber.*, **32**, 1191 (1899).
10. C. J. Dippel, *Rec. Trav. Chem.*, **50**, 525 (1931).
11. T. G. Appleton and J. R. Hall, *Inorg. Chem.*, **9**, 1800 (1970).
12. B. Bosnich and J. MacB. Harrowfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3426 (1972).
13. K. Hata, Myung-Ki Doh, K. Kashiwabara and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc., Japan*, **54**, 190 (1981).
14. V. P. Wystrach, D. W. Kaiser, and F. G. Schaefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5915 (1955).
15. Y. Yoshikawa, E. Fujii and K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 3451 (1972).
16. A. Werner and R. Feenstra, *Ber.*, **39**, 1538 (1906)
17. H. Ogino and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc, Japan*, **48**, 1836(1975)
18. 新實驗化學講座(8). "無機化合物の合成(II)", P. 997, 日本化學會編, 1977.
19. Myung-Ki Doh, J. Fujita, H. Ogino and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 874 (1975).
20. Myung-Ki Doh, H. Ogino, J. Fujita, and K. Saito, *ibid*, **49**, 469(1976).
21. S. Yano, A. Fujioka, M. Yamaguchi and S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.*, **17**, 14 (1978).
22. R. Larsson, S. F. Mason and B. J. Norman, *J. Chem. Soc., A*, 301, 1969.