

광학활성인 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 [Co(en)₃]²⁺간의 입체선택적 전자전달 및 이온회합

李東鎭* · 吳昌彦 · 都命基[†]

영남대학교 이과대학 화학과

*경북산업대학교 공업화학과

(1989. 10. 12 접수)

Stereoselective Electron Transfer and Ionic Association between γ -[Co(EDDS)]⁻ and [Co(en)₃]²⁺ Ion

Dong-Jin Lee*, Chang-Eon Oh, and Myung-Ki Doh[†]

Department of Chemistry, College of Sciences, Yeungnam University, Gyongsan 713-749, Korea

[†]Department of Industrial Chemistry, Kyungbuk Sanup University, Taegu 701-031, Korea

(Received October 12, 1989)

요약. 광학활성인 [Co(EDDS)]⁻ (EDDS=ethylenediaminedisuccinate) 착물의 절대구조는 옥탄트규칙과 분광학적인 자료에 따라 Λ -형임을 확인하였고, 절대구조가 확인된 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 라세미체 [Co(en)₃]³⁺간의 입체선택적 이온회합에서는 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 Δ -[Co(en)₃]³⁺간의 이온회합이 우선적으로 일어남을 조사하였다. 아울러 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 라세미체 [Co(en)₃]²⁺간의 입체선택적 전자전달반응에서는 착물간의 입체선택적 이온회합에 따라 Δ -[Co(en)₃]³⁺가 14% e.e(e.e=enantiomeric excess)로 생성되었다.

ABSTRACT. Absolute configuration of optically active [Co(EDDS)]⁻ (EDDS=ethylenediaminedisuccinate) complex was determined as Λ -form by octant rule and spectroscopic data, and the stereoselective ionic association of Λ -[Co(EDDS)]⁻ and racemic-[Co(en)₃]³⁺ occurs preferentially between Λ -[Co(EDDS)]⁻ and Δ -[Co(en)₃]³⁺. The stereoselective electron-transfer reaction between Λ -[Co(EDDS)]⁻ and racemic-[Co(en)₃]²⁺ has produced 14% e.e (e.e=enantiomeric excess) of Δ -[Co(en)₃]³⁺ through the stereoselective ion pairing.

서 론

여러 자리 리간드로서 EDTA 류가 배워된 코발트(III)착물, [Co(EDTA)]⁻와 [Co(PDТА)]⁻ (EDTA=ethylenediaminetetraacetate, PDТА=propylenediaminetetraacetate)은 일반적으로 안정한 착물로 알려져 있으나, 상온에서 en(ethylenediamine)과 반응하면 쉽게 치환되어 트리스형 착물 [Co(en)₃]³⁺로 생성된다고 보고되었다.¹

이들 착물에 대한 입체선택적 치환반응에 관한

연구로써 광학활성의 Δ -[Co(EDTA)]⁻에서는 광학활성의 Λ -[Co(en)₃]³⁺가 33% 생성되고 Δ -[Co(R-PDТА)]⁻의 경우에는 R-PDТА가 갖는 입체특이성 때문에 100% Δ -[Co(en)₃]³⁺로 치환, 생성된다고 보고하였다^{2,3}. 이러한 결과를 토대로 Busch는 이들 치환반응에 대한 입체선택적 반응메카니즘을 제안하였으나⁴, Doh 등은 제안된 반응메카니즘 중 중간체에 해당하는 물질들을 분리, 합성하여 en과의 반응성을 조사하고, Δ -[Co(R-PDТА)]⁻와 en과의 반응에서도 Δ -[Co

(EDTA)]⁻와 동일한 결과를 얻어 치환반응메카니즘의 수정을 제시한 바 있다⁵.

Taube 등은 [Co(PDTA)]⁻와 en 과의 치환반응에 대한 속도론적 연구에서 과량의 en에 의한 [Co(PDTA)]⁻의 환원 및 치환에 따라 생성된 [Co(en)₃]²⁺와 [Co(PDTA)]⁻간의 전자전달이 일어남을 보고하였다⁶. 또한 입체선택성을 고려한 전자전달반응에 관한 연구에서 Δ-[Co(EDTA)]⁻와 [Co(en)₃]²⁺간의 반응에서는 광학활성의 Λ-[Co(en)₃]²⁺가 9% 생성된다는 보고가 있었으며, 입체선택성 유발은 반응물간의 입체선택적 회합의 중요함이 지적된 바 있다⁷.

본 연구에서는 입체특이성을 갖는 여러 자리 리간드로써 EDDS(ethylenediaminedisuccinate)가 배위된 광학활성의 코발트(III)착물, [Co(EDDS)]⁻(ethylenediaminedisuccinate cobaltate(III))을 합성하여 절대구조를 결정하고, [Co(EDDS)]⁻와 [Co(en)₃]²⁺간의 입체선택적 이온회합을 조사하였다. 아울러 광학활성의 [Co(EDDS)]⁻와 [Co(en)₃]²⁺간의 전자전달 및 입체선택적 이온회합에 따라 생성된 광학활성인 [Co(en)₃]²⁺의 생성메카니즘을 규명하고자 한다.

실 험

착물합성. 리간드인 H₄EDDS 및 Na[Co(EDDS)] 합성은 Rose 방법에 따라 합성하였다⁸. H₄EDDS는 sodium L-aspartic acid와 과량의 dibromoethane을 반응시켜 합성하였고, Na[Co(EDDS)]의 합성은 Na₃[Co(CO₃)₃]와 합성된 H₄EDDS를 등몰량으로 반응시켜 합성하였으며, rac-[Co(en)₃]²⁺와⁹ rac-[Co(en)₃]²⁺의 합성¹⁰은 문헌과 동일한 방법으로 합성하였다. 착물의 순도와 광학활성은 전자흡수 스펙트럼 및 CD(Circular Dichroism) 스펙트라로써 문헌과 비교하여 그 순도를 확인하였다.

이온회합. rac-[Co(en)₃]²⁺(rac=라세미체)를 양이온교환수지(SP-Sephadex C-25)을 넣은 칼럼(10×1.2 cm)에 2mm 가량의 두께로 흡착시킨 후 0.1 M NaClO₄와 0.1 M [Co(EDDS)]⁻의 혼합 용액을 용리제로하여 천천히(48시간) 유출시켰다

니 4.5 cm로 퍼져 흡착되었다. 흡착된 흡수대를 물로써 충분히 씻은 후 0.6 M NaCl로써 용리시켜 퍼진 부분을 4부분으로 나누어 모으고 먼저 용출된 순서로 CD 스펙트라를 측정하여 각각의 입체선택성을 조사하였다.

전자전달에 따른 입체선택성. 광학활성인 [Co(EDDS)]⁻와 rac-[Co(en)₃]²⁺간의 전자전달에 따른 생성물 [Co(en)₃]²⁺의 순도를 전자흡수 스펙트라로써 확인하고 그 절대구조는 CD 스펙트라로 조사하였다.

0.04 M [Co(EDDS)]⁻와 0.04 M [Co(H₂O)₆]²⁺을 혼합한 용액과 0.6 M en 용액을 각각 15분 동안 질소를 통하여 공존하는 산소를 제거한 뒤, 두 용액을 혼합하여 색깔이 자주색에서 노란색으로 완전히 바뀔 때까지(5분 이내) 반응시킨다.

반응혼합물은 질소기류를 통한 1 M HCl 20 ml을 가하여 반응을 멈추게 한 뒤 물로써 500 ml 정도 묽힌다. 산성용액 중에서 양이온의 분리를 위해 양이온교환수지(H⁺형의 Dowex X-400)에 혼합물을 흡착시키고 다시 5 M HCl로 용출시킨 후 용액용액을 완전히 건조될 때까지 증발시킨다. 건조된 혼합물을 물에 녹여서 양이온의 분리를 위해 재차 SP-Sphadex C-25(10×2.5 cm)에 흡착시켜 0.5 M NaCl로 용출시키고, 용출된 용액을 UV 및 CD 스펙트럼을 측정하였다.

결과 및 고찰

[Co(EDDS)]⁻ 착물은 리간드 자체가 갖는 입체특이성에 의해 광학활성을 가지며, 가능한 구조는 Fig. 1과 같이 두 가지가 가능하다. X-선 결정구조 해석에 관한 연구¹¹에 의하면 면내의 킬레이트 고리가 6원고리인 A형으로 추정하고 있으나, 절대구조에 관해서 확실히 규명되지는 않고 있다⁸.

절대구조를 규명하기 위해 가능한 구조에 대하여 Octant 규칙¹²을 적용시켜 CD 스펙트라에 나타날 양상을 예측하고 실제로 나타난 CD 스펙트라의 양상과 비교해 보았다. 합성된 [Co(EDDS)]⁻ 착물의 CD 스펙트럼은 전자흡수 스펙트럼에서 제일 흡수영역에서 음의 부호가 지배적으로 나타남을 보아 음의 Cotton 효과¹³를 나타내

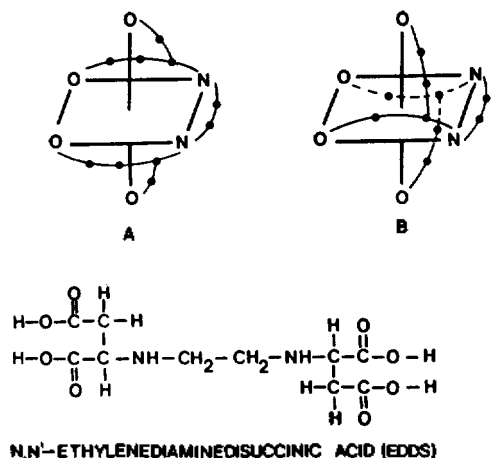


Fig. 1. Two possible geometric isomers [Co(EDDS)]⁻.

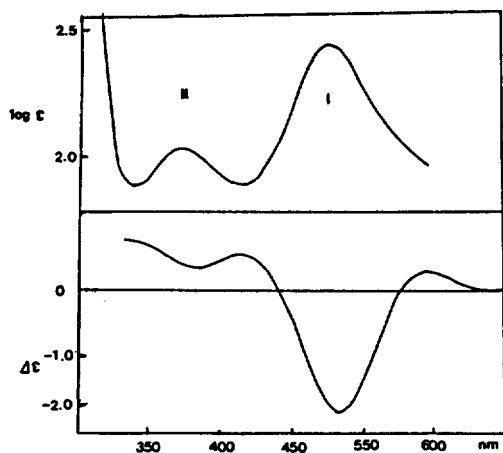


Fig. 2. Electronic absorption and CD spectra of [Co(EDDS)]⁻.

고 있다 (Fig. 2). 이같은 현상을 토대로 가능한 구조에 관해 Octant 규칙을 적용시키면 (Fig. 3) A형 착물의 경우는 Co(III)와 디아민으로 이루어진 면내의 킬레이트 고리들은 키랄성이 없으며 면 밖의 고리들은 각각 (-, +, +), (+, +, -) 영역에 위치하여 전체 음의 부호가 지배적으로 나타난다. 반면 B형 구조 착물의 경우는 면 밖에 위치한 킬레이트 고리들은 각각 (+, +, +), (+, -, -)로써 양의 부호가 예측된다. 이와 같은 각 구조의 예측된 CD 양상과 실제 측정된 착물의 CD 양상을

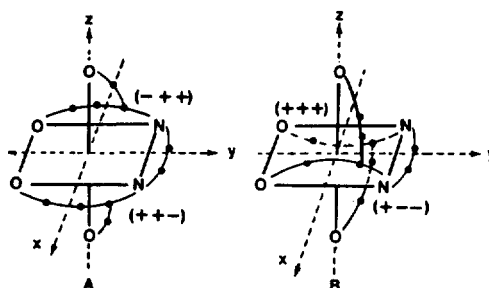


Fig. 3. The Octant sign for possible structure of [Co(EDDS)]⁻.

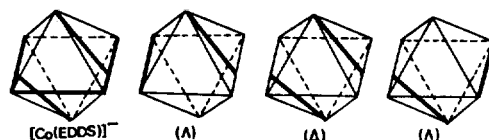


Fig. 4. Helicities of chelate ring pair in [Co(EDDS)]⁻.

비교해 볼 때 A형 구조가 타당함을 알 수 있었다. 이 결과는 X-선 결정구조해석 연구¹¹와 동일한 결과였다.

구조가 확정된 A형 착물의 절대구조를 결정하기 위해 킬레이트 고리들의 나선성 (helicity)를 고려한 고리쌍방법¹⁴ (ring pair method)를 적용시킨 결과 (Fig. 4) [Co(EDDS)]⁻의 나선성은 $\Lambda\Delta\Lambda$ 형으로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

따라서 광학활성인 착물, [Co(EDDS)]⁻는 Λ -형으로 귀속시킬 수 있었다. 이와 같은 구조결정은 Λ -[Co(EDTA)]⁻와 Λ -[Co(PDTA)]⁻에 대한 킬레이트 고리쌍의 나선성이 $\Lambda\Delta\Lambda$ 으로 분석되고¹⁴ CD 양상에서 음의 Cotton 효과가 나타난다는 현상¹⁵과 미루어 볼 때 Λ -[Co(EDDS)]⁻의 절대구조를 갖는다고 생각된다.

먼저 절대구조가 결정된 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 rac -[Co(en)₃]³⁺간의 입체선택적 이온회합을 조사하였다. Fig. 5는 rac -[Co(en)₃]³⁺를 양이온 교환수지에 흡착시키고 용리제로써 Λ -[Co(EDDS)]⁻를 사용하여 용출된 [Co(en)₃]³⁺의 CD 스펙트럼이다. 먼저 용리된 이성체는 Δ -[Co(en)₃]³⁺에 해당되며 마지막으로 용출된 부분은 Λ -[Co(en)₃]³⁺임을 나타낸다. 이같은 사실은 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 Δ -[Co(en)₃]³⁺간의 이온회합이 우선적이라는

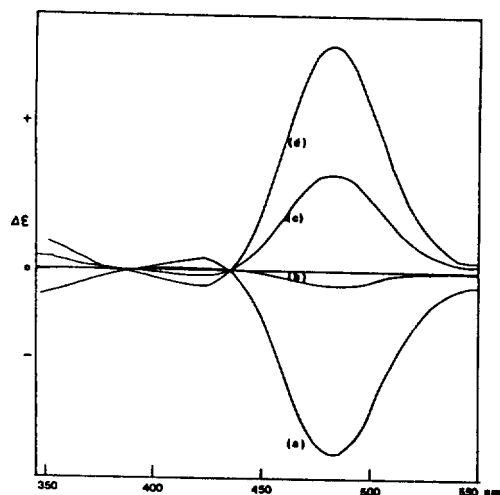


Fig. 5. CD spectra of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ after elution by Δ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ from cation exchange resin column. The first eluted fraction is donated (a) while the final fraction is donated (d).

것을 의미한다.

Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 와 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 간의 입체선택적 이온회합에 관한 메커니즘을 고려하기 위하여 각 착물의 나선성을 고려해 보면 Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 는 $P(C_3)$ 및 $M(C_2)$ ($P(C_3)=C_3$ 축으로 양, $M(C_2)=C_2$ 축으로 음)으로 구성되어 있다¹⁶. 만약 Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 $P(C_3)$ 축 방향으로 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 가 용이하게 접근한다면 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 는 Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 와 동일한 키랄성 $P(C_3)$ 가 되어야 가능하다. 그러나 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 의 키랄성은 앞의 자료에서 음의 키랄성(-)을 나타내므로 이같은 접근은 적당치 못하다. 반면에 Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 $M(C_2)$ 축 방향으로 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 가 접근한다면 동일한 음의 키랄성(-)을 가지므로 용이한 접근이 가능할 것이며 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 의 키랄성과 일치한다. 이같은 선택적 이온회합 모델을 Fig. 6에 나타내었다. 즉 Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 C_2 축 방향의 수소원자들과 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 의 유사 C_3 축을 이룬 음이온성 산소원자들과 용이하게 수소결합이 이루어짐을 보여 주고 있으며 양이온 착물과 음이온 착물들의 키랄리티 고리들이 서로 평행하게 위치하여 공간적인 장애가 없는 적절한 접근이 가능함을 알 수 있다.

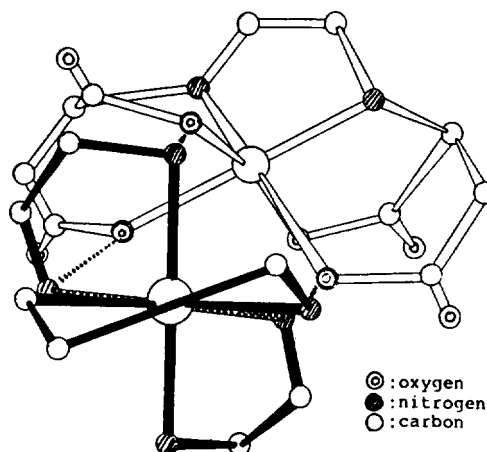


Fig. 6. Proposed structure for the favorable ion pair of Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \cdots \Lambda$ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$.

Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 와 유사한 착물인 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 에 대하여 염산과의 반응성은 잘 알려져 있으나¹⁷, Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 와의 반응성은 알려져 있지 않다. 반응성의 비교를 위해 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 착물에 진한 HCl로 처리해 본 결과 반응이 전혀 진행되지 않음을 확인하였다. 그러나 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 의 경우는 en과 면을 이루는 아세테이트 고리가 5원 고리로써 상당한 장애가 걸려 있어 진한 염산으로 처리하면 면내의 아세테이트 고리가 열려 쉽게 Cl-로 치환되어 $[\text{CoCl}(\text{HEDTA})]^-$ 착물이 생성된다고 보고된 바 있다^{17,18}. 그러나 HCl과의 반응성 차이는 X-선 결정구조 해석과 분광학적 자료를 토대로 볼 때 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 의 면내 고리가 6원 고리로써 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 의 경우보다 면 내의 장애가 완화됨에 기인되리라 생각된다.

$[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 착물보다 좀 더 치환 불활성으로 생각되는 Λ - $[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ 착물을 산화제로써 이용하여 질소기류 하에서 *rac*- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 와 반응시켜 보았다. 전자전달반응은 매우 빠른 반응으로써 UV 상에서는 반응속도측정이 어려웠으며 반응 후 생성물을 분리 확인한 결과 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 만 생성됨을 UV 및 원소분석을 통해 확인하였다.

이같은 사실은 외권형 전자전달반응으로 보고된 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 와 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 간의 반응⁷과 비교

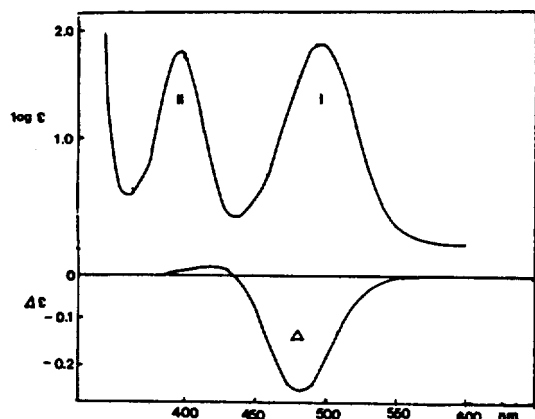


Fig. 7. Electronic absorption and CD spectra of [Co(en)₃]²⁺ obtained by stereoselective electron transfer reaction.

해 볼 때 Λ -[Co(EDDS)]⁻가 [Co(EDTA)]⁻보다 치환 불활성이라는 점과 아울러 [Co(en)₃]²⁺ 이외에 다른 물질이 존재하지 않음을 보아 치환에 의한 내부권 전자전달반응의 가능성을 배제할 수 있어 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 *rac*-[Co(en)₃]²⁺간의 반응은 외부권 전자전달반응으로 추정된다.

입체선택적 전자전달반응의 결과로 생성된 [Co(en)₃]²⁺ 착물의 절대구조와 광학순도를 조사하기 위해 CD 스펙트라를 측정해 보았다(Fig. 7). [Co(en)₃]²⁺ 착물의 제일 흡수영역에서 큰 음의 Cotton 효과가 나타남을 보아 Δ -[Co(en)₃]²⁺임을 확인하였다.

이같은 입체선택성 유발은 앞의 이온회합의 연구에서 Λ -[Co(EDDS)]⁻와 Δ -[Co(en)₃]²⁺ 착물간의 이온회합이 우선적이라는 사실과 일치함으로써 전자전달반응 과정에서 활성화된 반응물간의 우선적인 입체선택적 회합이 중요함을 알 수 있었다.

생성된 Δ -[Co(en)₃]²⁺의 광학순도는 완전 광학분할된 값 $\Delta\epsilon = -1.89^{12}$ 와 비교하면 $\Delta\epsilon = -0.27$ 로써 14% e.e에 해당하였다. 이같이 광학순도가 낮은 것은 생성물인 Δ -[Co(en)₃]²⁺와 반응물인 라세미체 [Co(en)₃]²⁺ 착물간의 자체 교환 전자전달반응에 의한 라세미화를 고려할 수 있으나, [Co(en)₃]^{2+/3+}간의 자체 교환속도 및 라세미화

속도는 매우 느리다고 보고²⁰되어 있으므로 이러한 반응은 배제할 수 있다. 이같은 가능성을 배제하면 생성물의 광학순도는 반응물 [Co(en)₃]²⁺ 자체에 기인됨을 생각할 수 있다. 그 원인의 가능성은 [Co(en)₃]³⁺ 착물이 수용액 중에서 킬레이트 고리의 conformation이 상호반전된다는 보고²¹를 미루어 볼 때, 전자전달반응 과정에서 용액 중의 [Co(en)₃]²⁺ 착물의 conformation 변화로 인하여 입체특이성을 갖는 Λ -[Co(EDDS)]⁻ 착물과의 이온회합이 약화되었으리라 생각된다.

본 연구는 1989년도 문교부 기초과학육성 연구비에 의하여 지원되었음.

인 용 문 헌

1. F. P. Dwyer, E. C. Gyartas, and D. P. Mettor, *J. Phys. Chem.*, **59**, 296 (1955).
2. D. H. Busch, D. W. Cook, K. Swaminathan, and Y. A. Im, "Advances in the chemistry of the coordination compound", p.148, 1961.
3. H. Irving and R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, 2249 (1961).
4. D. H. Busch, K. Swaminathan, and D. W. Cook, *Inorg. Chem.*, **1**, 260 (1962).
5. M. -K. Doh, H. Ogino, J. Fujita, K. Saito, and N. Tanaka *Chem. Letters*, 1233 (1974).
6. D. A. Geselowitz and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **20**, 4036 (1981).
7. P. Osvath and A. G. Lappin, *ibid.*, **26**, 195 (1987).
8. J. A. Neal and N. J. Rose, *ibid.*, **7**, 2405 (1968).
9. G. L. Robert and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4232 (1950).
10. *Inorg. Synth.* Vol. II., p.221.
11. L. M. Woodward, M.S. Thesis, University of Washington, 1970.
12. a) C. J. Hawkins and E. Larsen, *Acta. Chem. Scand.*, **19**, 185 (1965); b) G. Snatzke, *Tetrahedron*, **21**, 413, 421, 439 (1965).
13. A. Cotton, *Compt. Rend.*, **120**, 989 (1895).
14. J. I. Legg and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2697 (1966).
15. R. D. Gillard, *Spectrochim. Acta.*, **20**, 1431 (1964).

16. A. J. McCaffery, S. F. Mason, and B. J. Norman, *J. Chem. Soc., A*, 5094 (1965).
17. F. P. Dwyer and F. L. Garvan, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4480 (1958).
18. H. A. Weakliem and J. H. Hoard, *ibid.*, **81**, 549 (1959).
19. A. J. McCaffery, S. F. Mason, and R. E. Ballard, *J. Chem. Soc.*, 2883 (1963).
20. F. P. Dwyer and A. M. Sargeson, *J. Phy. Chem.*, **65**, 1892 (1961).
21. Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 311 (1958).