

## *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물의 대이온 및 용매의존성 원편광이색성 스펙트라

吳昌彦<sup>†</sup> · 金 洋\* · 朴成烈 · 都命基

영남대학교 이과대학 화학과

\*고신대학 화학과

(1991. 2. 4 접수)

## Circular Dichroism Spectra on the Counter Ions and the Solvent Dependence of *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Complex

Chang Eon Oh<sup>†</sup>, Yang Kim\*, Sung Yeul Park, and Myung Ki Doh

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

\*Department of Chemistry, Koshin University, Pusan 606-080, Korea

(Received February 4, 1991)

**요 약.** 여러 가지 유기용매에서 서로 다른 대이온을 가진 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물의 원편광이색성(CD) 스펙트럼을 측정하였다. 여기서 *R,R*-chxn은 (1*R*,2*R*)-1,2-diamino-cyclohexane 이다. 착물의 CD 스펙트럼에서 관찰된 변화는 현저한 용매의존성을 나타내었다. 그리고 첫 흡수띠 영역(<sup>1</sup>A<sub>2g</sub>)에서 CD 스펙트럼의 변화 정도는 용매의 donor number(DN)에 의존하였다. *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물의 CD 스펙트럼 변화는 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼으로부터 *R,R*-chxn 리간드 중의 수평방향의 N-H 수소와 용매분자와의 우선적인 상호작용에서 기인되는 것으로 해석되었다.

**ABSTRACT.** The circular dichroism (CD) spectrum of *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex with different counter-ions have been measured in several organic solvents, where *R,R*-chxn is (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane. The observed variations in the CD spectrum of the complex exhibited remarkable solvent dependences. And it has been observed that the degree of the change of CD spectrum in the first absorption band region (<sup>1</sup>A<sub>2g</sub>) depends on the donor number (DN) of the solvents. From <sup>1</sup>H NMR spectrum, it is interpreted that these variations in the CD spectrum of *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex are due to the favorable interaction between solvent molecules and the equatorial N-H protons of *R,R*-chxn ligands.

### 서 론

전이금속착물의 원편광이색성(circular dichroism, CD) 스펙트럼에 대한 용매효과 연구가 많이 보고되고 있다<sup>1</sup>. Hawkins 등<sup>2,3</sup>은 *trans*-[Co(*R*-pn)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (*R*-pn=*R*-1,2-propanediamine; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> 및 NH<sub>3</sub>) 착물의 유기용매에서 나타나는 CD 스펙트럼의 변화는 Co(III)에 배위된 *R*-pn 리간드의 축방향 N-H 수소(N-H<sub>ax</sub>)보다 수평방향의 N-H 수소(N-H<sub>eq</sub>)와 용매분자와의 수소결합이 우선적으로 일어남으로써 배위된 질소원자의 새로운 키랄 중심에

기인된다고 하였다.

그리고 *trans*-[Cr(ONO)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (L=*R*-1,2-propanediamine 및 *R,R*-2,4-pentanediamine) 착물의 용매의존성 CD 스펙트럼에서 스펙트럼의 변화의 정도는 용매의 DN(donor number) 증가순서와 일치된다고 하였고<sup>4</sup>, (+)-K[Co(edta)]·2H<sub>2</sub>O(edta=ethylenediaminetetraacetate 음이온) 착물의 용매의존성 CD 스펙트럼에서 스펙트럼의 최대 흡수 파장은 용매의 AN(acceptor number)과 관계있으며 Δε(ε<sub>1</sub>-ε<sub>2</sub>)은 용매의 유전상수와 관계있다고 하였

다<sup>5</sup>. 최근에 광학활성  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{diamine})]^+(\text{acac} = \text{acetylacetonate 음이온, diamine} = \text{ethylenediamine 및 trimethylenediamine})$  착물의 CD 스펙트럼이 유기용매에서 현저히 변화한다고 보고되었으며, 이것은 금속에 배워진 acetylacetonato 리간드의 conformation 변화 때문이라고 하였다<sup>6</sup>.

착물과 대이온간의 상호작용에 관한 연구로서 Douglas<sup>7,8</sup> 및 Knee 등<sup>9</sup>은  $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  ( $\text{en} = \text{ethylenediamine}$ ) 착물과 대이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  및  $\text{PO}_4^{3-}$  등) 사이의 이온화합이 착물의 CD 스펙트럼에 영향을 미친다고 하였고, Doh 등<sup>10</sup>이 보고한  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{R,R-tptn})]^{3+}$  및  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{R,S-tptn})]^{3+}$  ( $\text{tptn} = \text{N,N,N',N'-tetrakis(2-aminoethyl)-2,4-pentanediamine}$ ) 착물에서도 동일한 결과를 나타내었다. 또한 Yoneda 등<sup>11</sup>은  $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{acac})(\text{en})_2]^{2+}$  착물과 malonate<sup>2-</sup> 이온 사이의 입체적 이온화합에 관한 모델을 제안하였으며, Oh 등<sup>12</sup>은  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{S,S-dppn})_2\text{Cl}_2]^+$  ( $\text{S,S-dppn} = \text{S,S-1,3-diphenyl-1,3-propanediamine}$ ) 착물의 대이온( $\text{Cl}^-$  및  $\text{ClO}_4^-$ ) 변화에 따른 용매의 준성 CD 스펙트럼을 보고하였다.  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{X}_2]^+$  ( $\text{R,R-chxn} = (1R,2R)\text{-1,2-diaminocyclohexane}$ ;  $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{CN}^-$  및  $\text{NH}_3$ ) 착물의 CD 스펙트럼이 보고되었으나<sup>13,14</sup> 용매의 극성에 따른 CD 스펙트럼 변화의 원인과 착물의 대이온 영향은 보고되지 않았다. 그리고 지금까지 보고된 착물<sup>1-9</sup>은 킬레이트 고리의 conformation 변화가 있을 수 있으나  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]^+$  착물은 R,R-chxn의 C-C축 conformation이 cyclohexane 고리로 인하여  $\lambda\lambda$ 로 고정되어 있다. 따라서 본 연구에서는 킬레이트 고리의 conformation 변화가 없는  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]^+$  착물이 서로 다른 대이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , 및  $\text{BPh}_4^-$ )을 가질 때, 착물과 일련의 극성이 다른 유기용매와의 상호작용에 의하여 변화되는 CD 스펙트럼을 측정하고, 용매와 착물의 대이온에 의한 CD 스펙트럼의 변화 메카니즘을  $^1\text{H NMR}$ 을 이용하여 규명하고자 한다.

## 실 험

***trans*-(1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane의 광학분할.** d-tartaric acid를 사용하여 라세미 *trans*-1,2-diaminocyclohexane을 문헌<sup>15,16</sup>에 따라 광학분할하

였으며, 광학순도는 JASCO DIP-360 Digital Polarimeter로써 확인하였다.

**착물의 합성 및 대이온 교환.** 광학분할한 *trans*-(1R,2R)-1,2-diaminocyclohexane을 사용하여 문헌<sup>13</sup>에 따라  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  착물을 합성하였으며 소량의 증류수에 이 착물을 녹이고 과량의  $\text{NaClO}_4$ 를 가하여  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4$ 를 합성하였다. 그리고 대이온을  $\text{BPh}_4^-$  ( $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5^-$ )로 교환하기 위하여  $\text{HCl}$ 을 포함한 소량의 증류수에  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  착물을 녹이고, 이 용액에  $\text{NaBPh}_4$ 의 메탄올 용액을 가하여, 생성된 침전을 여과하고 소량의 에탄올(1:1)과 증류수로 씻어준 후 진공건조기에서 건조하여 시료로 사용하였으며, 착물의 순도는 UV/VIS 흡수 스펙트럼으로써 확인하였다.

## CD 스펙트럼 및 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼의 측정.

착물의 CD 스펙트럼은  $2 \times 10^{-3} M$ 의 농도로 하여 JASCO J-500C Automatic Spectropolarimeter로써 실온에서 측정하였다.

착물의  $^1\text{H NMR}$  스펙트럼은 Bruker FT 300(300 MHz)으로 25°C에서 측정하였다.

## 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  착물을 여러 가지 유기용매에 녹였을때와 고체 상태(KBr disc)

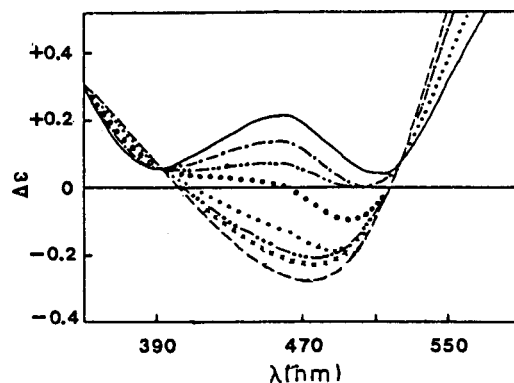


Fig. 1. The CD spectra of  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  ( $2 \times 10^{-3} M$ ) in various solvents. (----) Nitromethane, (××××)  $\text{H}_2\text{O}$ , (.....) EtOH, (.....) MeOH, (.....) Solid State, (---) DMF, (.....) DMSO, (—) Pyridine.

에서의 CD 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 착물의 *d-d* 전이영역에서 나타난 CD 스펙트럼은 착물의 농도가 일정할 때 용매의 종류에 따라 서로 다르게 나타남을 알 수 있다. 그리고 유기용매에서 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 착물의 UV/VIS 흡수 스펙트럼과 수용액에서의 흡수 스펙트럼은 동일하였으며, CD 스펙트럼을 측정된 후 용매를 제거하고 다시 수용액에 녹여서 측정된 흡수 스펙트럼 및 CD 스펙트럼은 동일하였다. 따라서 Fig. 1에서 나타난 CD 스펙트럼의 변화는 어떤 화학반응이나 착물의 구조적 변화에서 기인된 것이 아님을 알 수 있다.

*trans*-[Co(N)<sub>4</sub>X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>와 같은 착물은 팔면체장의 첫 흡수띠(T<sub>1g</sub>←<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>)가 직각이등축 결정장에서 <sup>1</sup>A<sub>2g</sub>+<sup>1</sup>E<sub>g</sub>←<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>의 두 성분으로 나누어진다<sup>17</sup>. 그리고 축상의 리간드 X가 분광학적 서열에서 N보다 낮을 때 <sup>1</sup>A<sub>2g</sub>는 <sup>1</sup>E<sub>g</sub>보다 높은 에너지를 가진다고 하였으므로<sup>17</sup> *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 착물의 CD 스펙트럼에서 470 nm 부근의 피이크는 <sup>1</sup>A<sub>2g</sub>임을 알 수 있다.

Fig. 1에서 용매와의 상호작용이 없는 고체상태의 CD 스펙트럼은 용액 CD 스펙트럼과 서로 다름을 볼 수 있으며, <sup>1</sup>A<sub>2g</sub> 성분에서 고체상태 스펙트럼을 기준으로 할때 Nitromethane, H<sub>2</sub>O, EtOH 및 MeOH

에서의 CD 스펙트럼은 음(-)의 방향으로 나타났으며, DMF, DMSO 및 Pyridine에서의 CD 스펙트럼은 양(+)의 방향으로 나타났다. 이와 같이 착물을 녹인 용매의 종류에 따라서 CD 스펙트럼이 변하는 것은 사용된 용매가 착물 분자의 광학활성에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 용매와 착물과의 상호작용에 의하여 변화한 CD 스펙트럼의 Δε값과 DN<sup>18</sup> 사이의 상관관계를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 462 nm에서 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 착물의 CD 스펙트럼 변화는 용매의 DN과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며, 용매의 DN이 클수록 CD 스펙트럼이 양의 방향으로 이동함을 알 수 있다. 그리고 용매에서 CD 스펙트럼의 부호가 양의 방향으로 이동한 순서는 Nitromethane < H<sub>2</sub>O < EtOH < MeOH < Solidstate < DMF < DMSO < Pyridine의 순서이다.

Fig. 2 및 Fig. 3은 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 및 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> 착물을 일련의 극성이 다른 유기용매에 녹여서 측정된 CD 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 착물의 대이온이 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 및 BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>로 바뀔때 CD 스펙트럼의 변화 모양은 Fig. 1과 비슷하게 나타났으나 스펙트럼의 강도는 다름을 알 수 있다. 그리고 Table 1에서 이들 착물과 용매와의 상호작용에 의한 스펙트럼의 강도

Table 1. Circular dichroism spectral data (Δε<sub>462</sub>) for *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex

Solvents	(DN)	Counter ion		
		Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Nitromethane	(2.7)	-0.26	-0.33	-0.36
Nitrobenzene	(4.4)		-0.22	-0.23
Benzonitrile	(11.9)		-0.17	-0.18
Acetonitrile (AN)	(14.1)		-0.12	-0.14
1,4-dioxane	(14.8)			-0.12
Acetone	(17.0)		-0.09	-0.10
Water	(18.0)	-0.22	-0.06	
Ethanol (EtOH)	(19.0)	-0.19		
Methanol (MeOH)	(20.0)	-0.13	-0.03	-0.06
KBr disc		0.00	0.00	0.00
Tetrahydrofuran (THF)	(20.0)		0.06	0.07
Dimethylformamide (DMF)	(24.0)	0.07	0.10	0.19
Dimethylsulfoxide (DMSO)	(29.8)	0.14	0.34	0.44
Pyridine (Py)	(33.1)	0.22	0.43	0.54

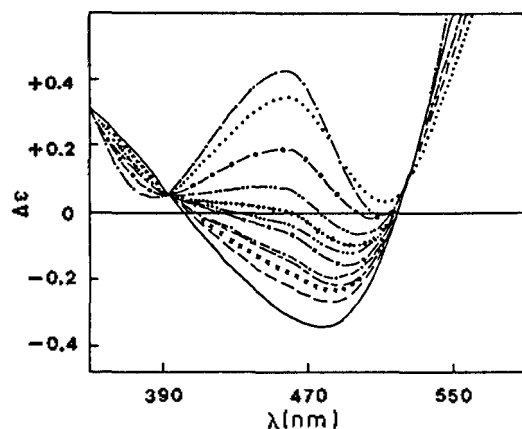


Fig. 2. The CD spectra of *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (2×10<sup>-3</sup>M) in various solvents. (—) Nitromethane, (----) Nitrobenzene, (××××) Benzonitrile, (---) AN, (·····) Acetone, (-x-x) H<sub>2</sub>O, (-····) MeOH, (+····) THF, (-····) Solid State, (-····) DMF, (····) DMSO, (-····) Pyridine.

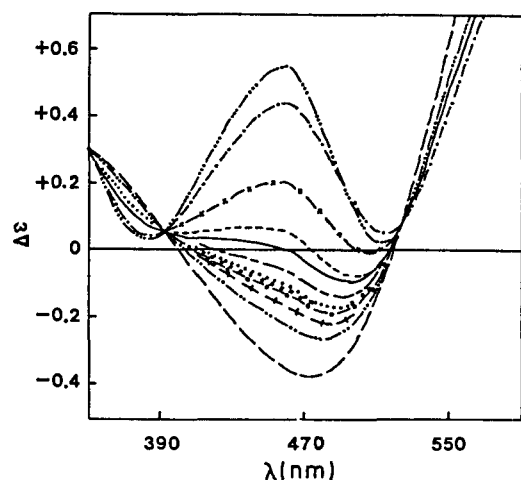


Fig. 3. The CD spectra of *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] BPh<sub>4</sub> ( $2 \times 10^{-3} M$ ) in various solvents. (----) Nitromethane, (-·-·-) Nitrobenzene, (++++) Benzonitrile, (- - - -) AN, (xxxx) 1,4-Dioxane, (····) Acetone, (-·-·-) MeOH, (—) THF, (- - - -) Solid State, (-x-x) DMF, (-·-·-) DMSO, (-·-·-) Pyridine.

는 다름을 알 수 있다. 그리고 Table 1에서 이들 착물과 용매와의 상호작용에 의한 CD 스펙트럼의 변화( $\Delta\epsilon$ )는 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 착물에서와 같이 용매의 DN값과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있으며, CD 스펙트럼이 양의 방향으로 변화한 순서는 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 착물은 Nitromethane < Nitrobenzene < Benzonitrile < AN < Acetone < H<sub>2</sub>O < MeOH < Solid state < THF < DMF < DMSO < Pyridine 순서이고, *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> 착물은 Nitromethane < Nitrobenzene < Benzonitrile < AN < 1,4-dioxane < Acetone < MeOH < Solid state < THF < DMF < DMSO < Pyridine이다. 이것은 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 착물과 같이 사용한 용매의 DN값과 일치함을 알 수 있다. 또한 Fig. 1, 2 및 3 그리고 Table 1에서 보는 바와 같이 DN이 작은 용매인 Nitromethane(DN=2.7)에서 대이온이 Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 및 BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>인 착물의 CD 스펙트럼 변화( $\Delta\epsilon_{462}$ )는 서로 비슷하지만 DN이 큰 용매인 Pyridine(DN=33.1)에서는 대이온이 Cl<sup>-</sup>( $\Delta\epsilon_{462}=0.22$ )인 착물보다 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>( $\Delta\epsilon_{462}=0.43$ ) 및 BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>( $\Delta\epsilon_{462}=0.54$ ) 착물에서 CD 스펙트럼이 양의 방향으로 크게

증가하였음을 알 수 있다. 그러나 MeOH과 THF의 DN은 20.0으로써 동일한 값을 가지지만 CD 스펙트럼의 <sup>1</sup>A<sub>2g</sub> 성분에서  $\Delta\epsilon_{462}$ 값이 서로 다르게 나타났다(Table 1). 이것은 MeOH과 THF 분자의 크기가 서로 다르기 때문에 착물과 용매분자와의 상호작용 또한 서로 다르기 때문이라고 생각된다. 이와 같이 동일한 조건하에서 착물의 대이온만을 교환하였을 때 CD 스펙트럼의 강도가 서로 크게 다른 것은 착물의 대이온이 착물과 용매와의 상호작용에 어떤 영향을 미치기 때문이라 할 수 있다.

유기용매에서 착물과 대이온간의 이온회합상수 크기는 Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 순서로 보고<sup>19</sup>되어 있으므로, 유기용매에서 대이온이 Cl<sup>-</sup>인 착물의 이온회합은 대이온이 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>인 착물보다 더 강하다고 할 수 있다. 그리고 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 및 BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온은 수소 결합 받개(hydrogen-bonding acceptor)가 아니므로 이들 이온을 대이온으로 가지는 착물은 부분적으로 해리되며 용매화된 종과 용매화되지 않은 종이 동시에 존재한다고 보고되어 있다<sup>12</sup>. 따라서 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> 및 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> 착물이 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl 착물보다 대이온과의 상호작용이 약하여 용매에 의한 영향을 훨씬 많이 받을 수 있으므로 용매효과가 증가되어 CD 스펙트럼의 변화가 증가되었다고 볼 수 있다. 이것은 광학활성 착물과 용매 사이의 상호작용에서 용매화된 종과 용매화되지 않은 종은 서로 다른 광학활성을 가지며, 용매화의 정도에 따라서 착물의 전이에너지가 달라진다고 보고한 사실<sup>2</sup>과 일치한다. *trans*-[Co(N<sub>4</sub>(X)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>형 착물의 용매의존성 CD 스펙트럼에 관한 연구로서 유기용매에서 *trans*-[Co(*R,R*-3,2,3-tet)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(3,2,3-tet = 1,10-diamino-4,7-diazadecane) 착물<sup>20</sup> 및 *trans*-[Co(diamine)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(diamine = NH<sub>2</sub>CH(R)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; R = isopropyl, *sec*-butyl, benzyl 및 phenyl) 착물<sup>21</sup>의 CD 스펙트럼 변화는 3,2,3-tet 및 diamine 리간드의 conformation 변화 때문이라고 하였다. 따라서 착물과 용매와의 상호작용에 의하여 착물에서 킬레이트 고리의 conformation이 변하면 CD 스펙트럼이 변할 수 있다. *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>와 비슷한 구조를 가지는 (+)<sub>435</sub>-*trans*-[Co(*R,R*-dmchxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl (*R,R*-dmchxn = (1*R*,2*R*)-*N,N'*-dimethyl-1,2-cyclohexanedia-

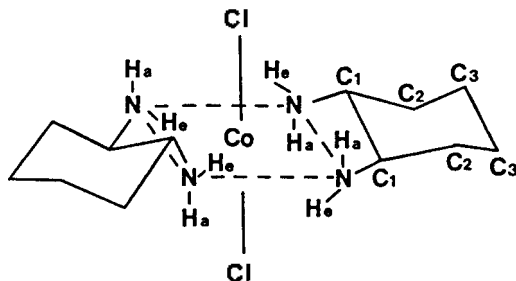


Fig. 4. Structural model of *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> complex ion. H<sub>ax</sub> and H<sub>eq</sub> denote axial and equatorial N-H protons of *R,R*-chxn ligand.

mine) 착물의 X-선 구조해석<sup>22</sup>에서 이 착물의 킬레이트 고리는 모두 λ conformation을 가지며, cyclohexane 고리는 chair conformation을 가진다고 보고되어 있다. 그리고 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물에서 5원 킬레이트 고리를 형성하는 *R,R*-chxn의 C-C축은 cyclohexane 고리 때문에 δ와 λ의 구조적인 상호변환을 할 수 없으며, 두 개의 킬레이트 고리의 conformation은 λλ로 고정되어 있다. 또한 용액에서 *R,R*-chxn 리간드의 cyclohexane 고리는 chair conformation을 취하며 그 conformation의 변화는 착물의 킬레이트 고리에 strain을 주지 않은 것으로 알려져 있다<sup>23</sup>. 따라서 용매 혹은 대이온에 의한 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물의 킬레이트 고리의 conformation 변화는 없으므로 Fig. 1, 2 및 3에서 나타난 CD 스펙트럼의 변화는 착물의 킬레이트 고리의 변화에 의한 것이 아님을 알 수 있다.

*trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물에서 두 개의 킬레이트 고리의 conformation이 λλ를 취할 때 *R,R*-chxn 리간드의 키랄 탄소에 결합된 N-H 수소는 수평방향으로 향한 수소(N-H<sub>eq</sub>)와 축방향으로 향한 수소(N-H<sub>ax</sub>)의 두 종류가 존재한다(Fig. 4). *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물을 유기용매에 녹일 때 이 착물 중의 N-H<sub>ax</sub> 수소는 정점에 존재하는 Cl<sup>-</sup> 리간드와 *R,R*-chxn 리간드의 cyclohexane 고리에 존재하는 인접한 C-H 수소와의 상호작용에 의하여 용매의 접근이 다소 방해받을 수 있으나 N-H<sub>eq</sub> 수소는 그러한 방해가 없다. 따라서 용액내에서 용매분자와 착물중의 N-H<sub>eq</sub> 수소와의 상호작용(수소 결합)은 N-H<sub>ax</sub> 수소와의 상호작용보다 클 것으로 생각되며, 착물은 용매분자에 의하여 입체선택적인

용매화가 일어나게 된다. 이와 같이 착물 중의 N-H<sub>ax</sub> 수소 및 N-H<sub>eq</sub> 수수와 용매분자와의 상호작용이 서로 다르면 Co(III)에 배위된 *R,R*-chxn 리간드 중의 질소원자는 새로운 키랄 중심을 형성하게 되며, 용액내에서 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물은 네 개의 새로운 키랄 중심을 형성한다.

*trans*-[Co(N-methyl-substituted diamine)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물의 CD 스펙트럼 연구에 의하면 <sup>1</sup>A<sub>2g</sub> 성분으로 확인된 22,000 cm<sup>-1</sup> 부근의 CD 스펙트럼 부호는 Co(III)에 배위된 질소원자의 비대칭 중심 배열(*R* 혹은 *S*)과 관계있다고 하였으며<sup>13,14</sup>, 양의 Cotton 효과를 나타내는 비대칭 질소원자의 입체적배열은 *S*로 확인되었다. 그리고 N-methylethylenediamine 리간드가 배위된 Co(III) 착물에서 5원 킬레이트 고리가 λ-gauche conformation을 가질때 배위된 비대칭 질소원자의 입체적배열은 *S*로 보고되어 있다<sup>25</sup>. 따라서 λ-conformation의 킬레이트 고리를 가지는 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물중의 N-H<sub>eq</sub> 수소에서 입체선택적 용매화가 일어나면 배위된 질소 원자는 입체적배열 *S*의 새로운 키랄 중심을 형성하며, *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 착물은 *trans*-(*S,S,S,S*)-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>의 구조를 가지게 된다. 이로 인하여 Fig. 1, 2 및 3에서 보는 바와 같이 DN이 큰 Pyridine 같은 용매는 착물과의 상호작용이 강하여 용매에 의한 입체선택을 증가시킴으로써 CD 스펙트럼의 <sup>1</sup>A<sub>2g</sub> 성분이 양의 방향으로 크게 증가하여 나타났다고 할 수 있다. 이것은 *trans*-[Co(*R*-pn)<sub>2</sub>(X)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> 착물<sup>23</sup>의 용매의존성 CD 스펙트럼과 착물중의 N-H<sub>eq</sub> 수소의 입체선택적인 용매화에서 기인된다고 보고한 것과 일치한다.

*trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> 착물에서 N-H<sub>eq</sub> 수소에 대한 용매의 입체선택성을 확인하기 위하여 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 측정하였으며(Fig. 5), <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서의 화학적 이동결과를 Table 2에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> 착물의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼은 현저한 용매의존성을 나타낸다.

착물중의 1,2-diaminocyclohexane 리간드에서 전기음성도가 큰 질소 원자에 결합된 양성자(N-H<sub>eq</sub> 및 N-H<sub>ax</sub>)는 질소 원자에 의하여 탈차폐되어 CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에서 *trans*-[Co(*R,R*-chxn)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]BPh<sub>4</sub> 착물의 N-

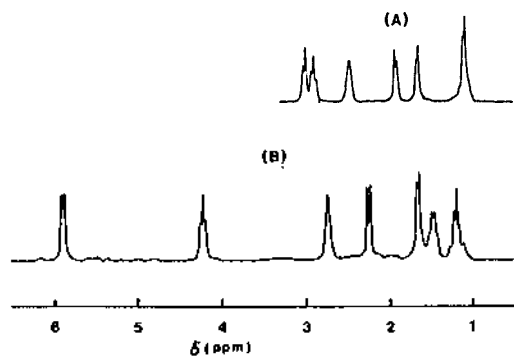


Fig. 5.  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{BPh}_4$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (A) and  $\text{DMSO-d}_6$ (B).

$\text{H}_{\text{ax}}$  양성자 피이크는  $\delta$  2.88,  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  양성자 피이크는  $\delta$  2.99에서 나타났다. 그러나  $\text{DMSO-d}_6$  용액에서 이들 양성자 피이크는 훨씬 더 낮은 자장으로 이동하여 나타났고,  $\text{N-H}_{\text{ax}}$  양성자 피이크는  $\delta$  4.22에서  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  양성자 피이크는  $\delta$  5.88에서 나타났다. 이것은 용매분자와  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  양성자와의 상호작용이  $\text{N-H}_{\text{ax}}$  양성자와의 상호작용보다 크기 때문에 용매화에 의한  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  양성자의 탈차폐가  $\text{N-H}_{\text{ax}}$  양성자에 대해서보다 커서  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  양성자의 피이크가 낮은 자장으로 이동하여 나타났다고 본다.

$\text{trans-}[\text{Co}(\text{diamine})_2\text{Cl}_2]^+$  착물의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서 용매의 입체선택성은  $\Delta\delta\text{N}$ 값( $\Delta\delta\text{N} = \delta\text{NH}_{\text{eq}} - \delta\text{NH}_{\text{ax}}$ )으로 유도되었다. 이 식에 따라서  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  용매에서  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{BPh}_4$  착물의  $\Delta\delta\text{N}$ 값은 0.11이며,  $\text{DMSO-d}_6$  용매에서  $\Delta\delta\text{N}$ 값은 1.66으로써  $\text{DMSO-d}_6$  용매에서의  $\Delta\delta\text{N}$ 값이 훨씬 크다. 이것은 극성이 낮은  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  용매는 착물과 용매와의 상호작용이 약하므로 착물의  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  수소에 대한  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  용매의 입체선택성이 작으며, 극성이 높은  $\text{DMSO-d}_6$  용매는 착물과의 상호작용이 강하여 착물의 입체선택적 용매화가 증가되기 때문이라고 생각된다.

그리고 Fig. 5의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  용매를 기준으로 할 때  $\text{DMSO-d}_6$  용매에서  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{BPh}_4$  착물의  $\text{N-H}_{\text{ax}}$  양성자 이동을  $\Delta\delta\text{NH}_{\text{ax}}$ 값( $\Delta\delta\text{NH}_{\text{ax}} = \delta\text{NH}_{\text{ax}}(\text{DMSO-d}_6) - \delta\text{NH}_{\text{ax}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ )으로 나타낼 수 있으며,  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  양성자 이동은  $\Delta\text{NH}_{\text{eq}}$ 값( $\Delta\delta\text{NH}_{\text{eq}} = \delta\text{NH}_{\text{eq}}(\text{DMSO-d}_6) - \delta\text{NH}_{\text{eq}}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ )으로 나타낼 수 있다. 이 새로운 식으로부

Table 2.  $^1\text{H}$  NMR chemical shift ( $\delta$ ) for  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{BPh}_4$

Solvent	$\text{N-H}_{\text{eq}}$	$\text{N-H}_{\text{ax}}$	$\text{C}_1\text{-H}$	$\text{C}_2\text{-H}_{\text{eq}}$	$\text{C}_2\text{-H}_{\text{ax}}$	$\text{C}_3\text{-H}_{\text{eq}}$	$\text{C}_3\text{-H}_{\text{ax}}$
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	2.99	2.88	2.46	1.91	1.63	1.08	
$\text{DMSO-d}_6$	5.88	4.22	2.74	2.24	1.65	1.47	1.19

\* $\text{C-H}_{\text{ax}}$  and  $\text{C-H}_{\text{eq}}$  denote axial and equatorial C-H protons of cyclohexane ring.

터  $\Delta\delta\text{NH}_{\text{ax}}$ 값은 1.34이며,  $\Delta\delta\text{NH}_{\text{eq}}$ 값은 2.89로써  $\Delta\delta\text{NH}_{\text{eq}}$ 값이 훨씬 크다. 따라서  $\text{DMSO}$ 와  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]\text{BPh}_4$  착물 중의  $\text{N-H}$  수소의 상호작용은  $\text{N-H}_{\text{ax}}$  수소에서보다  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  수소에서 훨씬 크게 작용하며,  $\text{DMSO}$  용매가  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  용매보다  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  양성자에 훨씬 강하게 상호작용함을 알 수 있다.

이들 결과로부터  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]^+$  착물 중의  $\text{N-H}_{\text{eq}}$  수소와 용매분자와의 입체선택적인 상호작용에 의하여  $\text{R,R-chxn}$  리간드의 질소원자에서 새로운 키랄 중심을 형성할 때, 질소원자의 입체적배열은 S배열이며, 착물은  $\text{trans-}(S,S,S,S)-[\text{Co}(\text{R,R-chxn})_2\text{Cl}_2]^+$ 의 구조를 가짐으로써 착물의 CD 스펙트럼의  $^1A_{2g}$  성분이 양의 방향으로 증가하여 나타났다고 본다. 그리고 용액에서 착물을 구성하는 대이온과 착물과의 상호작용이 약할수록, 또한 용매의 DN이 클수록 착물과 용매분자와의 입체선택적 상호작용이 증가하여 질소원자의 비대칭성이 증가하고, 이로 인하여 착물의 CD 스펙트럼이 크게 변화하였다고 본다.

본 연구는 1990년도 문교부 기초과학연구 학술 연구조성비에 의하여 수행된 바, 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. B. E. Douglas and Y. Saito, Stereochemistry of Optically Active Transition Metal Compounds, ACS Symposium Series 119, p.221 (1980).
2. C. J. Hawkins, G. A. Lawrence, and R. M. Peachey, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2115 (1977).
3. C. J. Hawkins and M. L. McEniery, *ibid.*, **32**, 1433 (1977).
4. S. Kaizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3625 (1983).
5. T. Taura, *ibid.*, **62**, 2541 (1989).

6. Y. Kim and C. E. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8**, 441 (1987).
7. H. L. Smith and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3885 (1964).
8. H. L. Smith and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **5**, 784 (1966).
9. F. R. Knee and G. H. Searl, *ibid.*, **14**, 2173 (1974).
10. M. K. Doh, B. S. Choi, C. R. An, and J. Fujita, *J. Korean Chem. Soc.*, **26**, 310 (1982).
11. H. Yoneda and U. Sakaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1595 (1980).
12. C. E. Oh, D. C. Yoon, S. Y. Park, Y. Kim, and M. K. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 254 (1990).
13. R. S. Treptow, *Inorg. Chem.*, **5**, 1593 (1966).
14. K. Kashiwabara, T. Yamanaka, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3631 (1975).
15. F. M. Jaeger and L. Bijkerk, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.*, **40**, 12 (1937).
16. R. G. Asperger and C. F. Liu, *Inorg. Chem.*, **4**, 1492 (1965).
17. H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 95 (1958).
18. V. Gutmann, *Chimica*, **31**, 1 (1977).
19. R. L. Kay, D. F. Evans, and M. A. Matesich, *Solute-Solvent Interactions*, Vol.2, Marcel Dekker, New York, Chapter 10, p.105 (1976).
20. B. Bosnich and J. M. Harrowfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 890 (1972).
21. S. Yano, M. Saburi, S. Yoshikawa, and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 101 (1976).
22. M. Sato, Y. Yokoo, M. Yashiro, S. Yoshikawa, K. Kobayashi, and T. Sakurai, *ibid.*, **58**, 1392 (1985).
23. Y. Saito, *Inorganic Molecular Dissymmetry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg p.61 (1979).
24. J. A. Trethof and D. M. Cooke, *Inorg. Chem.*, **11**, 315 (1972).
25. D. M. Buckingham, L. G. Marzilli, and A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3428 (1967).