

## 광학활성 코발트(III) 착물과 라세미-코발트(II) 착물간의 입체선택적 전자전달반응

李東鎭\* · 丁孟俊 · 都命基†

영남대학교 이과대학 화학과

\*경북산업대학 공업화학과

(1991. 2. 12 접수)

## Stereoselective Electron-Transfer Reaction between Optical Active Cobalt(III) Complex and Racemic Cobalt(II) Complex

Dong-Jin Lee\*, Maeng-Jun Jung, and Myung-Ki Doh†

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

\*Department of Industrial Chemistry, Kyungbuk Sanup University,  
Taegu 701-702, Korea

(Received February 12, 1991)

**요 약.** 광학활성인  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 리간드의 conformation 변화에 있어 제한되는 착물인 [Co( $\pm$ chxn)]<sub>3</sub><sup>2+</sup> 간의 전자전달반응에 따른 입체선택성을 수용액 중에서 조사한 결과 4개의 conformational isomer (lel<sub>3</sub>, lel<sub>2</sub>ob, lelob<sub>2</sub>, ob<sub>3</sub>)가 존재하는  $\Delta$ -[Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>가 생성되었으며 각 이성질체의 광학순도는 각각 22% e.e, 25% e.e, 11% e.e, 10% e.e로서 나타났다.  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co( $\pm$ chxn)]<sub>3</sub><sup>2+</sup> 간의 전자전달반응에 따른 입체선택성을 DMSO 중에서 반응시킨 결과 두 개의 conformational isomer (lel<sub>3</sub>, lel<sub>2</sub>ob)을 포함하는  $\Delta$ -[Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>가 생성되었으며 광학순도는 lel<sub>3</sub>의 경우가 100% e.e로 나타났으며, lel<sub>2</sub>ob의 경우는 75% e.e로 나타났다.

**ABSTRACT.** The stereoselectivity on the electron-transfer reaction between optical active  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup> and conformationally restricted complex [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> has been examined in aqueous solution. The products are four conformational isomers (lel<sub>3</sub>, lel<sub>2</sub>ob, lelob<sub>2</sub>, and ob<sub>3</sub>) of  $\Delta$ -[Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> with optical purities of 22% e.e, 25% e.e, 11% e.e, and 10% e.e, respectively. The reaction between  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup> and [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> in DMSO produced lel<sub>3</sub>- $\Delta$  and lel<sub>2</sub>ob- $\Delta$ -[Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> whose optical purities are 100% e.e, and 75% e.e, respectively.

### 서 론

입체선택적 치환반응에 관한 연구로써 광학활성인  $\Delta$ -[Co(EDTA)]<sup>-</sup> (EDTA=ethylenediaminetetracetate) 착물과 과량의 en(=ethylenediamine)을 상온에서 반응시키면 쉽게 치환되어 광학활성의  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>가 33% 생성되며<sup>1</sup>,  $\Delta$ -[Co(R-PDTA)]<sup>-</sup> (PDTA=propylenediaminetetracetate)와 en과의 반응에서는 R-PDTA가 갖는 입체특이성 때문에 100%  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>가 생성된다고 보고되었

다<sup>2</sup>. 이러한 결과를 토대로 Bush 등<sup>3</sup>은 이들 입체선택적 치환반응에 대한 가상메카니즘을 제안하였으나, Doh 등이  $\Delta$ -[Co(EDTA)]<sup>-</sup>와 en과의 치환반응에서 중간체를 분리하고 en과의 반응성을 조사하는 한편  $\Delta$ -[Co(R-PDTA)]<sup>-</sup>와 en과의 반응에서도  $\Delta$ -[Co(EDTA)]<sup>-</sup>와 동일한 결과인 33%  $\Lambda$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>를 얻음으로써 Bush의 가상반응 메카니즘이 수정되어야 할 것을 제안했다<sup>4</sup>. 이 같은 결과는 최근  $\Delta$ -[Co(EDTA)]<sup>-</sup> 혹은  $\Delta$ -[Co(R-

PDTA)]<sup>-</sup>와 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 입체선택적 전자전달 반응에 관한 연구의 일환으로 Δ-[Co(R-PDTA)]<sup>-</sup>와 en과의 반응이 제조명되어 조사한 결과 Doh 등의 보고와 동일한 결론을 내렸다<sup>5</sup>.

이러한 입체선택적 치환반응 메커니즘에 관한 연구 중에서 Gillard는 치환반응 중에 전자전달반응의 가능성이 있다고 제시하였고<sup>2</sup>, Taube 등이 속도론적 고찰을 통해 전자전달반응을 확인하였다<sup>6</sup>. 입체특이성을 고려한 Δ-[Co(EDTA)]<sup>-</sup> 혹은 Δ-[Co(R-PDTA)]<sup>-</sup>와 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 전자전달반응에 관한 연구에서는 광학활성의 Λ-[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>가 각각 9%, 8% e.e(e=enantiomeric excess)가 생성되었으며, 이와 같은 입체선택적 유발은 반응물간의 입체선택적 회합이 중요하다고 지적되었다<sup>5,7</sup>.

아울러, 리간드의 입체특이성으로 인해 입체선택적으로 합성되는 광학활성인 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>(EDDS = ethylenediaminedisuccinate) 착물과 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 입체 선택적 전자전달반응의 경우 Δ-[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>가 14% e.e로 생성되었으며, 이와 같은 입체선택성은 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 Δ-[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 간에 우선적인 입체선택적 이온회합이 관련된 것이며 광학순도의 저하는 환원제인 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 킬레이트그리의 conformation 변화로 효율적인 입체선택적 이온회합이 용이하지 않음에 기인된 것으로 보고하였다<sup>8</sup>.

이와 같은 결과를 토대로 본 연구에서는 리간드의 conformation 변화가 다소 제한되는 착물인 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (chxn = *trans*-1,2-diaminocyclohexane)와 광학활성의 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>간의 입체선택적 이온회합 및 전자전달반응 후 생성된 [Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>을 분리하고, 분리된 착물의 절대구조 및 광학순도를 CD 스펙트럼으로써 조사하여 반응물의 conformation에 따른 내부권 영향을 조사하며, 아울러 외부권의 영향도 조사하기 위해 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 및 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 전자전달반응을 여러 용매 중에서 반응시켜 생성된 물질들의 절대구조, 용리곡선 및 광학순도를 조사하여 전자전달반응에 따른 입체선택성을 규명코저 한다.

## 실 험

**착물합성.** 산화제로 작용할 착물, Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup> 및 착물의 리간드 합성은 문헌의 방법<sup>9</sup>에 따라 합성하였으며, 환원제인 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 및 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 합성도 문헌<sup>10</sup>과 동일한 방법으로 합성하였다. 특히 리간드인 chxn 중에는 meso형도 포함되어 있어 문헌<sup>11</sup>에 따라 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 사용하여 meso형을 제거하고 남은 ±chxn을 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 합성에 사용하였다. 착물의 순도와 광학활성은 전자흡수스펙트라 및 원편광이색성(CD) 스펙트럼으로써 측정하여 문헌과 비교하고 순도를 확인하였다.

**전자전달에 따른 입체선택성.** 광학활성인 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 및 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 전자전달에 따른 입체선택성에 관한 실험은 전보<sup>8</sup>와 동일한 방법으로 하였다. 특히 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 경우, 전자전달반응 후 생성된 반응혼합물 중 +3만 분리한 후 conformational isomer의 존재여부를 조사하기 위해 문헌<sup>12</sup>에 따라 Sp-Sephadex C-25 양이온교환수지로 충전된 관 크로마토그래피(1.2×60 cm)에 광학활성의 [Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>를 흡착시킨 후 용리제로써 0.2 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 용리시켜 크로마토그래피상에서 conformational isomer를 분리시키고 분리된 각 흡수띠를 전자흡수스펙트럼을 통해 용리곡선을 조사하였다. 분리된 각 conformational isomer와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온간의 이온회합으로 인한 CD 강도의 영향을 제거하기 위해 분리용출된 각 흡수띠를 따로 모아 Sp-Sephadex C-25(1×6 cm)에 각각 흡착시켜 물로써 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온을 충분히 씻은 후 각 이성질체의 전자흡수스펙트럼과 CD 스펙트럼을 측정하여 착물의 순도, 광학순도 및 절대구조를 조사하였다.

**입체선택적 전자전달반응의 용매효과.** Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 혹은 Λ-[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 전자전달반응에 따른 입체선택성에 대해 외부권의 영향을 조사하기 위해 물 이외의 유기용매 중에서 반응시켜 보았다. 본 실험에서 사용된 용매인 DMF와 DMSO는 특급시약을 구입하여 molecular seive로 처리하여 사용하였고, 유기용매 중에서 착물의 용해도를 고려하여 Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>을 출발물질로 하여 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 및 [Co(±chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 착물을 합성하였다. Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 함

성은 문헌과 동일한 방법<sup>13</sup>으로 합성하여 사용하였다.

### 결과 및 고찰

앞의 보고<sup>8</sup>에서 산화제인  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>의 절대구조는  $\Lambda\Delta\Delta$ 로 킬레이트고리의 나선성이 이루어져 있어  $\Lambda$ 형으로 귀속하였고( $\Lambda, \Delta$  = 착물의 절대구조<sup>14</sup>  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 전자전달반응에서는  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 라세미체중의  $\Delta$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 입체선택적 이온회합을 거쳐  $\Delta$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>가 14% e.e가 생성된다고 보고하였다. 이와 같은  $\Delta$ -[Co(en)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>의 광학순도 저하는 환원제인 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 킬레이트고리 conformation 변화에 따른 입체선택적 이온회합의 저하가 기인된다고 지적하였다.

이와 같은 결과로 본 연구에서는 conformation의 변화가 [Co(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>보다 덜 용이한 환원제로써 [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 착물을 수용액 중에서  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 반응시켜 보았다. 반응은 매우 빠르게 진행되었고, 생성물은 [Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>임을 전자흡수스펙트라 및 원소분석을 통해 확인하였다. 이같은 결과와 더불어  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>의 반응성 및 [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 킬레이트된 리간드의 포화된 결합 상태를 고려하면, 고리열림에 의한 내부권 전자전달반응의 가능성은 배제되므로  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와 [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 간의 전자전달반응은 외권형반응이 타당하다고 생각된다.

생성된 [Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 중에서는 리간드의 입체특이성에 따라 여러 개의 conformational isomer가 존재할 가능성이 있으므로 생성물을 문헌<sup>12</sup>에 따라

용리제로써 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하여 양이온 교환수지를 통해 분리시켜 본 결과 4개의 흡수띠로 분리되었으며, 분리된 흡수띠를 전자흡수스펙트라로 용리곡선을 얻어 각 이성체의 생성분포를 조사하였다(Fig. 1).

분리된 4개의 conformational isomer는 문헌<sup>12</sup>과 일치하게  $le_3$ (A)가 가장 먼저 용출되고  $le_2ob$ (B),  $lelob_2$ (C) 그리고 맨 마지막으로  $ob_3$ (D)가 용출되었으며 생성분포는 각 이성체에 대해 34, 40, 22% 및 3% 생성됨을 용리곡선의 각 면적비를 통해 조사하였다.

[Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>의 합성은 합성방법에 따라 각 이성체의 생성분포가 현저하게 다르나, 그 중 고온에서 활성화된 존재하에서 합성<sup>15,16</sup>된 생성비율이 전자전달반응결과 생성된 각 이성체 분포와 유사하며, 활성화된 존재하의 합성법 경우에 비해  $le_3$ 의 이성체분포가 약간 줄고  $le_2ob$  이성체가 증가된 면을 보였으며, 여전히  $le_3$ 와  $le_2ob$  이성체가 지배적으로 많이 생성되었다(Table 1).

이것은 Co(II) 착물, [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>의 각 이성체의 입체특이성을 가진 리간드의 conformation 구성에 따른 상대적 안정도<sup>12</sup>와  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup>와의 상대적 반응성에 크게 의존된다고 생각된다.

한편, 전자전달반응에 의해 생성, 분리된 각 이성체의 절대구조와 광학순도를 조사하기 위해 전자흡수스펙트라와 CD 스펙트라를 조사하였다. 절대구조에 관해서는 공히 제일 흡수 영역에서 큰 음의 Cotton 효과<sup>17</sup>를 나타내고 있어 각 이성체가 모두  $\Delta$ -[Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>임을 알 수 있었다(Fig. 2). 이와

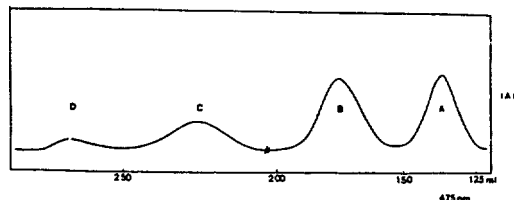


Fig. 1. Elution curve for [Co(chxn)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> obtained from the reaction of [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> and  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup> in aqueous solution. (A;  $le_3$  B;  $le_2ob$  C;  $lelob_2$  C;  $ob_3$ ).

Table 1 Enantiomeric excess (e.e) and isomer distribution (%) of products from the oxidation reaction of [Co( $\pm$ chxn)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> with  $\Lambda$ -[Co(EDDS)]<sup>-</sup> in aqueous solution

Isomer	Products (%)			e.e (%)	
	Schaffer <sup>a</sup>	Lappin <sup>b</sup>	Present paper	Lappin <sup>b</sup>	Present paper
$le_3$	46.7	37	34	25( $\Delta$ )	22( $\Delta$ )
$le_2ob$	34.7	36	40	5( $\Delta$ )	25( $\Delta$ )
$lelob_2$	14.3	19	22	11( $\Delta$ )	11( $\Delta$ )
$ob_3$	3.3	8	3		10( $\Delta$ )

<sup>a</sup>Inorg. Chem., 15, 2123 (1976), <sup>b</sup>ibid., 26, 195 (1987).

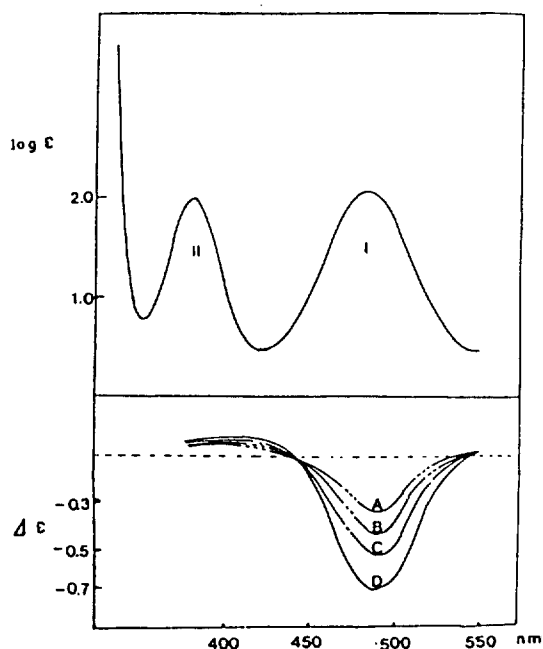


Fig. 2. Electronic absorption and CD spectra optical active  $\Delta$ -[Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$  obtained from the reaction of [Co( $\pm$ chxn) $_3$ ] $^{2+}$  and  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$  in aqueous solution. (where A, B, C and D indicate ob $_3$ , lel $_2$ ob $_2$ , lel $_2$ ob, and lel $_3$  respectively).

같이 입체선택성은 앞에서 보고<sup>8</sup>한  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 와 [Co(en) $_3$ ] $^{3+}$ 간의 입체선택적 이온회합의 경우와 동일하게 해석할 수 있다. 즉,  $\Delta$ -[Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$  착물의 C $_2$ 축 방향 디아민 부분의 수소원자들과  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 의 유사 C $_3$ 축을 이루는 음이온성 산소원자들과 좀 더 용이한 수소결합에 의해 입체선택적 이온회합이 일어난 다음, 전자전달반응이 진행되어  $\Delta$ -[Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 가 생성됨을 생성물의 확인과 절대구조를 조사함으로써 알 수 있다.

생성된 각 이성체의 입체선택적인 정도를 알아보기 위해 광학순도를 조사해 본 결과 완전광학분할된 값에 비하여  $\Delta$ -lel $_3$ 가 22% e.e,  $\Delta$ -lel $_2$ ob 25% e.e,  $\Delta$ -lel $_2$ ob $_2$  11% e.e,  $\Delta$ -ob $_3$  10% e.e 생성되었다(lel = 착물의 리간드가 C $_3$ 축과 평행, ob = 착물의 리간드가 C $_3$ 축과 경사<sup>18</sup>). 이 결과에서 지배적으로 생성되는 이성체  $\Delta$ -lel $_3$ 와  $\Delta$ -lel $_2$ ob는 광학순도가 높고  $\Delta$ -lel $_2$ ob 및  $\Delta$ -ob $_3$ 의 경우는 낮다. 이는 생성물인  $\Delta$ -[Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 의 리간드 conformation 구성의 차

이로써  $\Delta$ -lel $_3$ 와  $\Delta$ -lel $_2$ ob의 경우가  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 와 용이한 수소결합이 가능하며,  $\Delta$ -lel $_2$ ob $_2$  및  $\Delta$ -ob $_3$ 의 경우와 같이 ob의 기여가 많을수록 효율적인 입체선택적 회합이 저하된 결과로 생각된다. 이러한 광학순도의 결과 중에서 지배적으로 생성되는 이성체의 광학순도와 앞에서 보고<sup>8</sup>된  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 와 [Co(en) $_3$ ] $^{3+}$ 간의 전자전달 반응의 결과로서  $\Delta$ -[Co(en) $_3$ ] $^{3+}$ 가 14% e.e가 생성된다는 자료와 비교하면 [Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 의 경우가 훨씬 증가된 광학순도를 보인다. 이러한 결과는 [Co(en) $_3$ ] $^{3+}$ 의 경우, 리간드 en의 conformation이 단순한 회전에 의해 상호변환될 수 있는데 반해<sup>19</sup> [Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 의 경우는 리간드가 갖는 2개의 키랄 중심에 의한 입체특이성(R,R-chxn, S,S-chxn)으로 인해 상호반전되기 어렵기 때문에 [Co(en) $_3$ ] $^{3+}$  경우보다 [Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 가 좀 더 효율적인 입체선택적 이온회합이 가능하였다고 생각된다.

이러한 결과를 볼 때 전자전달반응에 따른 입체선택성은 반응물간의 입체선택적 이온회합과 conformation 변화를 고려한 착물의 내부권 영향이 크게 미친다고 생각되나, 여전히 광학순도면에 있어서는 낮은 값을 보이고 있다. 이와 같은 원인은 수소결합에 의한 반응물간의 이온회합을 고려해 볼 때 수용액 중의 양성자에 의한 반응물간의 입체선택적 이온회합의 방해가 작용된 것이라 생각된다. 이같은 견지에서 입체선택적 전자전달반응에서 용매효과가 크게 영향을 미칠 것으로 보여  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 와 [Co(en) $_3$ ] $^{2+}$ 간의 전자전달반응을 양쪽성 양성자용매인 물, 염기성 양성자용매인 DMF, 비양성자용매인 DMSO 중에서 각각 반응시켜 생성된 [Co(en) $_3$ ] $^{3+}$ 의 절대구조 및 광학순도를 C.D. 스펙트럼으로써 조사하였다. 그 결과 각 용매에 대해 공히 제일흡수 영역에서 음의 Cotton 효과를 나타내고 있어  $\Delta$ 형임을 알 수 있었고 광학순도는  $\Delta$ -[Co(en) $_3$ ] $^{3+}$ 의 완전광학분할된 값  $\Delta\epsilon = -1.89$ 에 비교하면 수용액 중에서는  $\Delta\epsilon = -0.27$ (14% e.e) DMF 중에서는  $\Delta\epsilon = -0.5$ (26% e.e) DMSO 중에서는  $\Delta\epsilon = -0.75$ (40% e.e)로써 H $_2$ O < DMF < DMSO 순서로써 광학순도가 증가됨을 나타내었다(Fig. 3). 이같은 결과로 미루어 보아 물, DMF, DMSO 순서로 감에 따라 용매의 양성자에 의한 이온회합의 방해가 감소됨에

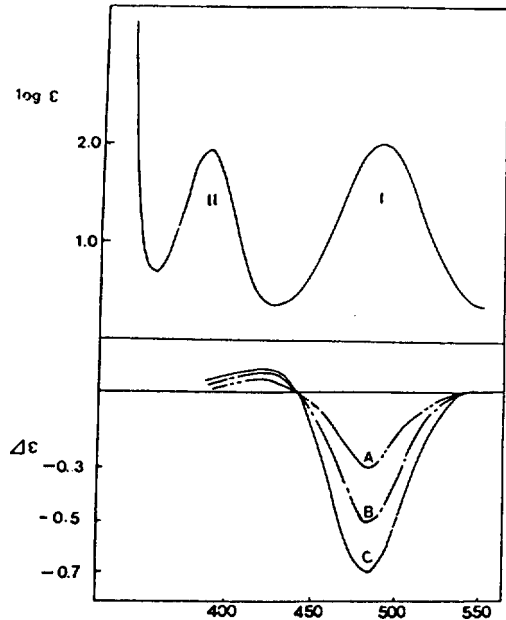


Fig. 3. Electronic absorption and CD spectra of the  $\Delta$ -[Co(en) $_3$ ] $^{3+}$  obtained from the reaction of [Co(en) $_3$ ] $^{2+}$  and  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$  in various solution. (where A, B and C show water, DMF, and DMSO solvent, respectively).

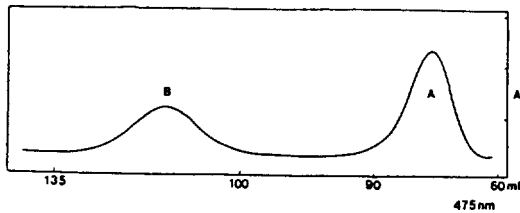


Fig. 4. Elution curve for [Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$  ions obtained from the reaction [Co( $\pm$ chxn) $_3$ ] $^{2+}$  and  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$  in DMSO. A;  $le_3$  B;  $le_2ob$ .

따라 전자전달반응에 따른 입체선택성이 현저하게 증가된 것으로 생각된다<sup>20</sup>.

이와 같은 전자전달반응에 따른 입체선택성에 대한 용매효과와 반응물의 conformation을 고려한 내부권의 영향을 동시에 고려하기 위해  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 와 [Co( $\pm$ chxn) $_3$ ] $^{2+}$  간의 전자전달반응을 비양성자 용매인 DMSO 중에서 반응시켜 보았다. 생성된 [Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 를 앞의 수용액 중에서 반응시킨 것과 같이 양이온교환수지에서 conformational isomer를 분리시켜 본 결과 수용액 중에서의 경우와는 달리

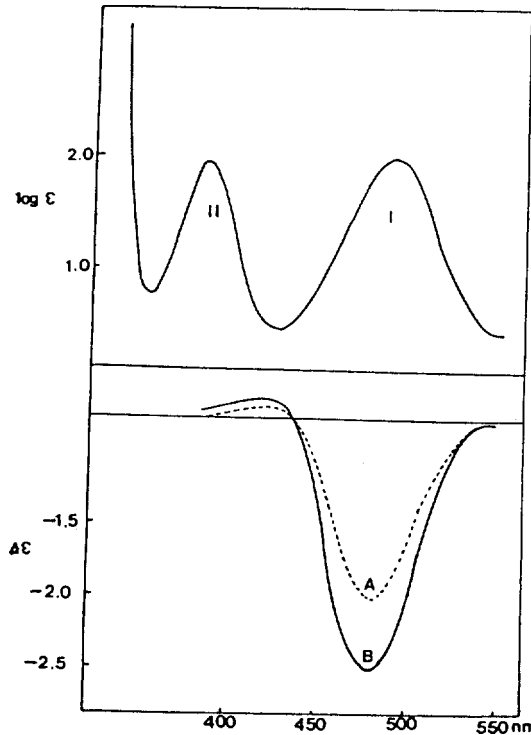


Fig. 5. Electronic absorption and CD spectra of optically active  $\Delta$ -[Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$  obtained from the reaction of [Co( $\pm$ chxn) $_3$ ] $^{2+}$  and  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$  in DMSO. A;  $le_2ob$  B;  $le_3$ .

$le_3$ 와  $le_2ob$  두 개의 이성체만 존재하였고, 그 생성분포는  $le_3$  이성체가 60%,  $le_2ob$ 가 40% 생성됨을 용리곡선을 통해 알 수 있었다(Fig. 4). 이와 같은 현상은 입체선택적 전자전달반응을 강하게 반영한다. 그 이유는 가장 많이 생성되는 이성체  $le_3$ 와  $le_2ob$ 가  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 와 효율적으로 이온회합을 하여 전자전달반응이 진행된 결과로 나타났으며,  $le_2ob_2$  및  $ob_3$ 는 생성분포도 적지만  $\Lambda$ -[Co(EDDS)] $^-$ 와 효율적인 이온회합을 못하여 전자전달반응이 일어나지 않음으로서 생성되지 못한 결과로 생각된다.

이와 같은 사실을 뒷받침해주는 자료로써는 생성물의 광학순도의 비교로도 명백해진다. DMSO 중의 생성된 [Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 의 각 이성체에 관한 CD 스펙트라를 Fig. 5에 나타내었다. 생성된 [Co(chxn) $_3$ ] $^{3+}$ 의 절대구조는 수용액 중에서의 동일하게  $\Delta$ 형으로 나타났으며,  $le_3$ 의 경우 광학순도가  $\Delta\epsilon = -2.45(100$

% e.e)로서 완전광학분할된 값에 해당하며  $le_2ob$ 의 경우는  $\Delta\epsilon = -2.0$ (73% e.e)를 나타내었다. 이와 같은 결과를 볼 때  $\Lambda-[Co(EDDS)]^-$ 와 가장 입체선택적 이온회합이 가능하고 지배적으로 많이 생성되는  $\Delta-lel_3-[Co(chxn)_3]^{3+}$ 가 가장 효율적인 이온회합을 거쳐 완전산화하여 100% 광학순도를 나타내었으며,  $\Delta-lel_2ob$ 의 경우는  $ob$ 의 기여로 인하여  $\Delta-lel_3$  보다는 다소 효율적인 입체선택적 이온회합에 의해 다소 낮은 광학순도를 보였다. 따라서 전자전달반응에 따른 입체선택성은 반응물간의 입체선택적 이온회합이 우선적이어야 하고, 내부권의 conformation 변화가 적은 입체선택성을 가진 리간드가 효과적이며 효율적인 이온회합을 하기 위해서는 외부권의 양성자가 없는 비양성자 용매를 사용하는 것이 바람직하다고 생각된다.

본 연구는 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비 및 문교부 기초과학 육성연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. D. H. Bush, D. W. Cook, K. Swaminathan, and Y. A. Im, "Advances in the chemistry of the coordination compound", p.148 (1961).
2. H. Irving and R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, 2249 (1961).
3. D. H. Busch, K. Swaminathan, and D. W. Cook, *Inorg. Chem.*, **1**, 260 (1962).
4. M. K. Doh, H. Ogino, J. Fujita, K. Saito, and N. Tanaka, *Chem. Letters.*, 1233 (1974).
5. D. A. Geselowitz, A. Hammershoi, and H. Taube., *Inorg. Chem.*, **26**, 1824 (1987).
6. D. A. Geselowitz and H. Taube, *ibid.*, **20**, 4036 (1981).
7. P. Osvath and A. G. Lappin, *ibid.*, **26**, 195 (1987).
8. D. J. Lee, C. E. Oh, and M. K. Doh, *J. Korean Chem. Soc.*, **34**, 159 (1990).
9. J. A. Neal and N. J. Rose, *Inorg. Chem.*, **7**, 2405 (1968).
10. G. L. Robert and F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4232 (1950).
11. R. Saito and Y. Kidani, *Chem. Letters.*, 123 (1976).
12. G. H. Searle, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2625 (1977).
13. A. V. Kiss, J. Abraham, and I. Hegedus, *Z. Anorg. Chem.*, **98**, 244 (1940).
14. *Inorg. Chem.*, **9**, 1 (1970).
15. S. E. Harnung, B. S. Sorensen, I. Creaser, H. Maegaard, U. Pfenninger, and C. E. Schaffer, *Inorg. Chem.*, **15**, 2123 (1976).
16. C. J. Hilleary, T. F. Them, and R. E. Tapscott, *Inorg. Chem.*, **19**, 102 (1980).
17. A. Cotton, *Compt. Rend.*, **120**, 989 (1985).
18. J. Corey and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
19. Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 311 (1958).
20. D. J. Lee and M. K. Doh, unpublished results.