

N,N'-bis-[2(*S*)-pyrrolidinylmethyl]ethane-1,2-diamineO 배위된 *trans*-Dichlorocobalt(III) 착물의 합성과 특성

金東暉[†] · 金南鎭 · 孫秉三 · 李東鎭[‡] · 吳昌彦 · 鄒命基^{*}

영남대학교 이과대학 화학과, [†]영남전문대학 화학공업과

[‡]경북산업대학교 공업화학과

(1995. 8. 7 접수)

Synthesis and Characterization of *trans*-Dichlorocobalt(III) Complex Containing *N,N'*-bis-[2(*S*)-pyrrolidinylmethyl]ethane-1,2-diamine

Dong Yeub Kim[†], Nam Jin Kim, Byung Sam Son, Dong Jin Lee[‡],

Chang Eon Oh, and Myung Ki Doh^{*}

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

[†]Department of Chemical Industry, Yeungnam Junior College, Taegu 705-037, Korea

[‡]Department of Industrial Chemistry, Kyungbuk Sanup University, Gyongsan 713-701, Korea

(Received August 7, 1995)

요 약. 입체특이성을 가지는 *N,N'*-bis-[2(*S*)-pyrrolidinylmethyl]ethane-1,2-diamine(SS-epm) 리간드를 합성하여, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 *trans*-[Co(pyridine)₄Cl₂]Cl에 각각 반응시켜 녹색 결정을 얻었다. 원소분석과 전자 흡수스펙트럼 자료에 따라 *trans*-[Co(SS-epm)Cl₂]₂(CoCl₄)의 조성을 갖게됨을 확인하였다. 또한, 착물의 CD 스펙트럼에서는 리간드의 입체특이성으로 인해 vicinal effect가 유발되었고, 장파장에서 음(-)의 cotton 효과를 나타내었으며, 킬레이트된 리간드의 conformation은 5원 킬레이트고리에 대해 $\delta\lambda\delta$ (SRRS)를 취하고 있었다. SS-epm 리간드가 배위된 *trans*형 착물의 생성은 대이온으로 작용한 Co(II)Cl_4^{2-} 가 대단히 중요한 이온회합 효과를 갖고 있음을 알게 되었다. 아울러, 분자역학(MM)적 방법으로 이차아민의 배향에 따른 각 이성질체의 strain energy를 계산하여, 평형상태에서 안정한 이성질체를 찾고, 동시에 분광학적 자료와 비교 검토하였다.

ABSTRACT. The SS-epm(*N,N'*-bis-[2(*S*)-pyrrolidinylmethyl]ethane-1,2-diamine) ligand having stereospecificity has been prepared and reacted with $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or *trans*-[Co(pyridine)₄Cl₂]Cl. The results are green crystals, both of which are identified to be *trans*-[Co(SS-epm)Cl₂]₂(CoCl₄) by elemental analysis and absorption spectra. CD spectrum of *trans* complex shows negative (-) cotton effect at long wavelength due to the vicinal effect of the stereospecifically chelated ligands. The conformation of SS-epm in *trans* complex is $\delta\lambda\delta$ (SRRS) for each of the five membered chelated ring. Co(II)Cl_4^{2-} as counter ion plays an importance role in the ionic association of the formation of *trans* complex with SS-epm. Furthermore, according to orientation of secondary amine, total strain energy on each isomers was calculated by molecular mechanics (MM) to verify structural characterization and spectral data.

서 론

선형인 네자리 아민 리간드(tetramine, N₄)로서 trien(triethylenetetramine) 및 trien의 유도체(1,10-

Me₂trien, (2*S*,9*S*)-Me₂trien, (3*S*,8*S*)-Me₂trien 등)들은 코발트(III)에 배위하여 착화합물을 형성할 때 리간드의 구조 및 입체특이성에 따라 다양한 구조

이성질체와 광학이성질체가 생성 가능하고, 그 특성에 대하여서도 흥미로운 점이 많았다.¹

그 중에서도 다양한 N₄ 리간드가 배워된 광학활성의 trans-dichlorotetraminecobalt(III) 착이온에 대한 절대구조와 이차아민의 절대배향은 CD(Circular Dichroism) 스펙트럼의 Cotton 부호와 영역속을 토대로하여 연구된 바 있고, 아울러 trans-[Co(N₄)Cl₂]⁺ 착이온에 대한 광학활성의 원인은 중심금속이온에 배워된 광학활성 리간드의 특성과 킬레이트 고리의 conformation 및 비대칭 질소원자의 절대배치가 대단히 중요한 요인으로 작용하기도 하였다.²

Jun과 Liu 등³은 광학활성인 trien의 유도체로써 (S)-proline를 출발물질로 하여 말단의 디아민 부분에 pyrrolidinyl 고리가 있는 N,N'-bis-[2(S)-pyrrolidinylmethyl]ethane-1,2-diamine(SS-epm) 리간드를 합성하였고, 동시에 이들 리간드가 배워된 코발트(III) 착물을 합성하였을 때 가능한 구조이성질체 중에서는 리간드의 구조적 특성으로 인하여 말단의 질소주계원자와 중심디아민의 질소원자는 각각 S배향을 갖고, 동시에 5원 킬레이트 고리의 conformation은 δλδ로 된 Λ-cis-α-[Co(SS-epm)Cl₂]Cl 착물을 합성하기도 하였다.

본 연구에서는 SS-epm·4HCl 리간드를 개선된 방법으로 합성하여, CoCl₂·6H₂O 혹은 trans-[Co(pyridine)₄Cl₂]Cl과 반응시켜 C₂ 대칭을 갖는 trans-[Co(SS-epm)Cl₂]₂(CoCl₄) 착물을 합성하고, 동시에 리간드의 입체특이성을 고려하여 착물의 분광학적 및 구조적 특성을 조사하는 한편, 킬레이트된 SS-epm의 이차아민에 대한 절대배향(R 또는 S)에 따라 가능한 이성질체들 즉, trans(SRRS), trans(SRSS) 그리고 trans(SSSS) (Fig. 1)의 안정화 에너지를 분자역학(Molecular Mechanics, MM)적 방법으로 계산하여 평형상태에서 안정한 이성질체를 찾고, 동시에 분광학적 자료와 비교 검토하였다.

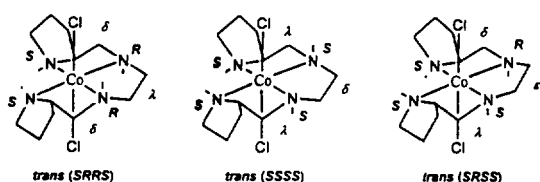


Fig. 1. Three possible isomers for trans-dichlorocobalt(III) with SS-epm.

실 험

시약 및 기기

사용된 시약은 Aldrich와 FLUKA의 특급제품으로 정제없이 사용하였다. 사용된 기기로서는 흡수스펙트럼 측정은 HITACHI 320 분광광도계, 원편광이색성(CD, Circular Dichroism) 스펙트럼은 JASCO J-500C, 원소분석은 Perkin Elmer 240-C, ¹H와 ¹³C NMR 스펙트럼은 BRUKER ARX(300 MHz)를 이용하였고, 내부표준물질로 tetramethylsilane(TMS)과 trimethylsilylpropane sulfonate(DSS)를 사용하였다.

N,N'-bis-[2(S)-pyrrolidinylmethyl]ethane-1,2-diamine·4HCl(SS-epm·4HCl) 합성. (S)-proline를 출발물질로 하여 N-(benzyloxycarbonyl)-(S)-proline은 Corey 등⁴의 방법으로 합성하였고, 합성된 Cbz-(S)-proline을 CH₂Cl₂ 용액중에서 단백질 합성⁵에 사용되는 Dicyclohexylcarbodiimide(DCC)와 ethane-1,2-diamine(en)으로 처리하여 N,N'-bis-(benzyloxycarbonyl)-(S)-prolyl)ethane-1,2-diamine을 합성하였으며, Dicarbobenzylation과 환원은 Pd/C 촉매하에서 수소기류 및 LiAlH₄로 처리하여, SS-epm·4HCl을 얻고, 문헌³에 따라 NMR로 확인하였다.

trans-[Co(SS-epm)Cl₂]₂(CoCl₄) 착물의 합성. trans-[Co(SS-epm)Cl₂]₂(CoCl₄) 착물을 두 가지 방법, 즉, CoCl₂·6H₂O의 공기산화(방법 a)와 trans-[Co(pyridine)₄Cl₂]Cl의 리간드 치환반응(방법 b)으로 각각 합성하였다.

a) 0.03 mol(1.26 g)의 LiOH·H₂O를 물 80 mL에 녹이고, 여기에 0.01 mol(3.73 g)의 SS-epm·4HCl과 0.01 mol(2.38 g)의 CoCl₂·6H₂O를 각각 혼합하여 CO₂가 제거된 공기로 36시간 공기산화시켜 진한염산으로 처리하고 농축하였다. 생성된 결정을 에탄올과 아세톤으로 처리하여 녹색착물을 얻었으며(수율=65%), 원소분석 자료는 다음과 같았다. Anal. Calcd for C₂₇H₅₈O₁N₈Cl₆Co₃[(Co(C₁₂H₂₆N₄)Cl₂)₂CoCl₄·(CH₃)₂CO]: C, 33.50; H, 6.04; N, 11.58. Found: C, 33.85; H, 5.28; N, 11.32.

b) trans-[Co(pyridine)₄Cl₂]Cl(0.010 mol)⁶과 SS-epm·4HCl(0.012 mol)을 메탄올 용액중에서 혼합하고 활성탄을 가하여 실온에서 서서히 농축한 후 염산으로 pH 3 정도로 조절하여 착물을 얻었다. 얻어진

녹색결정을 에탄올에 녹여, 재결정하였다(수율=25%). Anal. Calcd for $C_{30}H_{75}O_1N_{11}Cl_{14}Co_3$ ($[Co(C_{12}H_{26}N_4)Cl_2]_2CoCl_4 \cdot (C_5H_5N)_3 \cdot (HCl)_6 \cdot H_2O$): C, 33.77; H, 5.45; N, 11.11. Found: C, 33.94; H, 5.35; N, 11.11.

최적화 및 Strain energy. 분자역학(Molecular Mechanics, MM) 또는 Force Field 계산은 외각 상호작용(valence interactions)의 항에 따라 분자의 포텐셜 에너지를 표현하는 해석적 방법으로 다양한 최적화(optimization) 알고리즘(Steepest Descent, Conjugate Gradient, Newton-Raphson법 등)을 이용하여, 분자의 포텐셜 에너지를 최소화하므로써, 저에너지 부분의 구조를 탐색, 분자의 구조, 생성 에너지 및 기타의 정적 특성(static property)를 계산하는데 사용된다. 이 함수의 대표적 형태는 다음과 같다(Eq. 1).

$$U = E_b + E_\theta + E_\phi + E_w + E_{vdw} + E_{elec} \quad (1)$$

E_b , bond stretching; E_θ , bond angle bending; E_ϕ , dihedrals; E_w , improper dihedrals; E_{vdw} , van der Waals; E_{elec} , electrostatic.

본 연구에서는 Allinger 등⁷이 MM2를 발전시킨 MM+ force field(1991년)를 사용하였고, 최적화 및 계산은 Hyper Chem(Autodesk)를 사용하여 수행하였다. 각 이성질체에 대한 구조적 최적화는 각 원자의 cartesian 좌표와 기울기가 1×10^{-5} kcal/(Å mol)이 될 때까지 반복 수행되었다. Total strain energy(U)는 2차 에너지법으로 기울기와 곡률(2차 미분)을 이용하는 최적화 알고리즘인 Newton-Raphson 방법을 이용하였다.

결과 및 고찰

입체특이성을 갖는 SS-epm 리간드가 배워진 trans형 코발트(III) 착물은 두 가지 방법으로 합성하였다. 염화코발트(II) 수용액에 SS-epm를 혼합하여 CO_2 가 제거된 공기로 산화시켜 진한 염산 존재 하에서 농축 처리한 방법(a)과 trans-[Co(pyridine)₄Cl₂]Cl 착물에 SS-epm를 치환(b)시켜 각각 얻어진 착물은 모두 녹색 결정이었다.

얻어진 착물의 전자흡수스펙트럼은 진한 염산과 무수 에탄올 용매하에서 각각 측정하였다(Fig. 2).

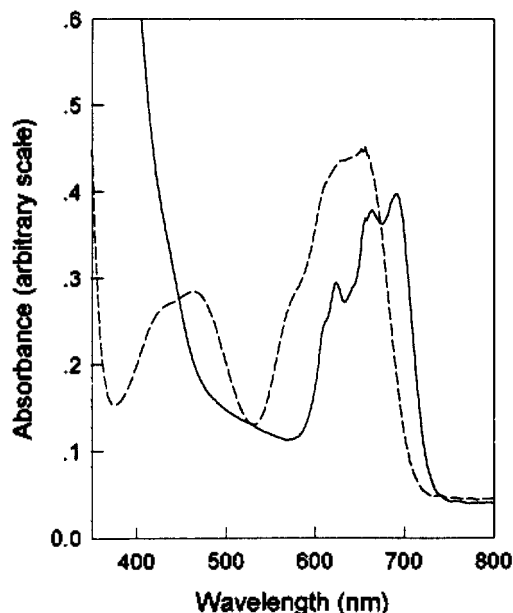


Fig. 2. Electronic absorption spectra of $trans-[Co(SS-epm)Cl_2]^+$ in concentrated hydrochloric acid (—) and $trans-[Co(SS-epm)Cl_2]^+$ in ethanol (---).

진한 염산하에서는 710~510 nm($14,000 \sim 17,000$ cm^{-1}) 영역에서 강하고 복잡한 흡수띠를 보여주었으며, 이 복잡한 흡수띠는 염산용액중에서 확인한 $H_2Co(II)Cl_4$ 의 특성피크 위치와 유사한 양상으로 보아 $Co(II)Cl_4^{2-}$ 착이온의 존재를 의미하고, $Co(II)Cl_4^{2-}$ 착이온의 생성은 코발트(II)와 진한 염산의 반응에 의한 것이고(a). 또한 $trans-[Co(pyridine)_4Cl_2]^+$ 착물에서는 SS-epm 리간드를 치환시킨 후 존재하는 pyridine의 환원작용에 기인한 것으로 생각된다. 또한 SS-epm 리간드와 유사성을 갖는 N_4 형으로 2S,9S-Me₂trien 및 3S,8S-Me₂trien이 배워진 trans형 착물에서 대이온으로 $Co(II)Cl_4^{2-}$ 가 함께 존재하는 $trans-[Co(2S,9S-Me_2trien)Cl_2]_2(Co^{II}Cl_4)$ 와 $trans-[Co(3S,8S-Me_2trien)Cl_2]_2(Co^{II}Cl_4)$ 의 전자흡수스펙트럼에서도 유사한 양상을 갖고 있었다." 따라서 원소분석 자료와 함께 생각한다면 얻어진 착물은 $trans-[Co^{III}(SS-epm)Cl_2]_2(Co^{II}Cl_4)$ 로 추정된다.

trans형에서 SS-epm 리간드가 코발트(III) 이온에 배워되어 평면으로 작용하였을 때($trans-[Co(SS-epm)Cl_2]^+$)는 분자모델 연구에서 본다면 강한 strain이 작용하고 있지만 대이온으로 작용한 Co(II)

Table 1. Electronic absorption data of the dichloro(tetramine)cobalt(III) ion*

Dichloro complex	I_a		I_b		$\Delta D_s(\text{amine})^b$	Ref.
	ν_{\max}	ϵ_{\max}	ν_{\max}	ϵ_{\max}		
<i>trans</i> -[Co(1,10-Me ₂ trien)Cl ₂] ⁺	16.0	(45)	21.3	(204)	25.0	10a
<i>trans</i> -[Co(1,5 <i>R</i> ,10-Me ₃ trien)Cl ₂] ⁺	16.0	(54)	21.3	(165)	25.0	10a
<i>trans</i> -[Co(1,3 <i>S</i> ,8 <i>S</i> ,10-Me ₄ trien)Cl ₂] ⁺	15.9	(54)	21.1	(166)	24.8	10a
<i>trans</i> -[Co(1,2 <i>S</i> ,9 <i>S</i> ,10-Me ₄ trien)Cl ₂] ⁺	15.9	(50)	21.3	(166)	24.8	10a
<i>trans</i> -[Co(trien)Cl ₂] ⁺	16.3	(36)	22.2		25.6	10b
<i>trans</i> -[Co(2,3,2-tet)Cl ₂] ⁺	16.1	(35)	23.4		25.2	10c
<i>trans</i> -[Co(1,11-Me ₂ -2,3,2-tet)Cl ₂] ⁺	15.8	(36)	21.0		24.6	10a
<i>trans</i> -[Co(cyclam)Cl ₂] ⁺	15.7	(32)	22.7		24.4	10d
<i>trans</i> -[Co(SS-epm)Cl ₂] ⁺	16.3	(48)	23.5		25.6	this work
<i>cis</i> -[Co(1-Metrien)Cl ₂] ⁺		18.7	(125)			10a

*All energies in 10³ cm⁻¹, in methanol. ^a $\Delta D_s(\text{amine})=2D_s(I_a)+2C-\Delta D_s(\text{Cl}^-)$, where C is given the value 3,800 cm⁻¹ and $\Delta D_s(\text{Cl}^-)$ the value 14,600 cm⁻¹; i.e., $\Delta D_s(\text{amine})=(2D_s(I_a)-7000)$ cm⁻¹. ^bSadasivan, N.; Kernohan, J. A.; Endicott, J. F. *Inorg. Chem.* 1967, 6, 770.

Cl₄²⁻ 이온과의 회합 때문에 *trans*형 착물이 생성된 주요인으로 볼 수 있고, *trans*-[Co^{III}(SS-epm)Cl₂]⁺의 특성피크(Fig. 2)는 강한 Co(II)Cl₄²⁻ 착이온과의 이온회합 작용 때문에 *d-d* 전이 영역에서 포함되어 있다고 생각된다.

그러나 수용액중에서는 *trans*형 착물이 *cis*형으로 쉽게 이성질화반응이 수반되었고, 이러한 현상은 수용액중에서 대이온으로 작용한 Co(II)Cl₄²⁻ 이온이 쉽게 Co(H₂O)₆²⁺ 이온으로 치환되면서 *trans*-[Co^{III}(SS-epm)Cl₂]⁺ 과 이온회합 작용이 없어지고, 아울러 대이온으로 작용한 Co(II)Cl₄²⁻ 는 수용액중에서 aquation되고, 해리된 염소이온이 대이온으로 작용하여 *trans*형에 배워된 면내의 SS-epm 리간드가 갖는 강한 strain을 유지하지 못하므로 쉽게 *cis*형으로 전환된다고 생각된다. 아울러 수용액중에서는 Co(II)Cl₄²⁻ 의 특성피크가 존재하지 않았다.

무수 에탄올 용액중에서는 *trans*-[Co^{III}(SS-epm)Cl₂]⁺ 와 Co(II)Cl₄²⁻ 이온에 용매화 침투현상이 약화되므로 인하여 두 이온간의 이온회합 현상은 크게 작용할 것이고, 따라서 Co(II)Cl₄²⁻ 의 특성피크는 유지되었다고 생각되며, 또한 *trans*-[Co^{III}(SS-epm)Cl₂]⁺ 의 특성피크는 *d-d* 전이영역에 포함되었다고 볼 수 있다. 그러나 무수 에탄올 용액중에서는 이온간에 용매화 침투현상이 크게 작용하여, *trans*-[Co^{III}(SS-epm)Cl₂]⁺ 와 Co(II)Cl₄²⁻ 이온간에 이온회합 작용이 약화되면서 *trans*형 구조의 특성피크가

나타났고, 동시에 보고된 *trans*형 착물의 전자흡수 스펙트럼과도 일치함을 알 수 있다(Table 1).

또한, *trans*-[Co^{III}(SS-epm)Cl₂]₂(Co^{II}Cl₄)에 대한 X-선 회절분석 자료에서도 Co(II)Cl₄²⁻ 이온의 존재가 확인되었고, 아울러 SS-epm 리간드 중의 질소 원자는 모두 코발트(III)에 평면으로 배워되어 상당한 strain을 갖고 있었으며, 동시에 두 염소원자는 Co(III)와 178.8°의 결합각을 갖고 모두 *trans* 위치에 배워되었음을 확인하였다.¹³

메탄올 용매하에서 *trans*-[Co(SS-epm)Cl₂]⁺ 착물의 CD 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었으며, 장파장 영역에서 음(-)과 작은 양(+)의 부호를 나타내고 있다. 일반적으로, *trans*형 착물의 광학활성은 리간드의 입체특이성으로 인한 인접효과로 생성되는 경우가 많고, 합성된 dichlorocobalt(III) 착물은 *trans*형의 기하구조를 취하는 동시에 SS-epm의 입체특이성을 유지하여야 하며, 특히, SS-epm의 말단 질소주계 원자, 즉 pyrrolydiny의 질소원자에 대한 키랄성은 pyrrolydiny의 키랄탄소에 의해 S배향을 취하게 된다. 말단 질소주계 원자에 대한 배향의 제한성을 토대로 하여 중앙디아민의 질소원자에 대한 키랄성을 고려하면 SS, RS, 및 RR이 가능하다. 또한, SS-epm이 배워된 다양한 이성질체의 conformation은 말단의 질소원자와 중심디아민의 배향을 고려하면 SSSS에 관해 $\lambda\delta\lambda$, SRSS에 대해 $\delta\epsilon\lambda$, 그리고 SRRS에서는 $\delta\lambda\delta$ 로 구성이 가능하다(Fig. 1).

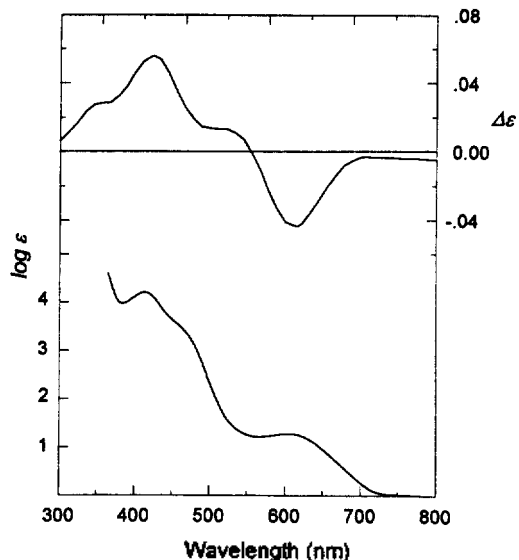


Fig. 3. Circular dichroism and electronic absorption spectra of *trans*-[Co(SS-epm)Cl₂]⁺ in methanol.

그리고, 각 이성질체의 conformation에 관해 영역측을 적용하여 보았다. $\delta\lambda\delta$ (SRRS)에 관하여 영역측¹¹을 고려하면 양측의 pyrrolydinyll 키레이트고리의 기여는 각각 반대기여를 나타내고 있어 서로 상쇄되고, 중앙 디아민부분만이 음(-)의 기여를 나타낸 사실과 *trans* 착물의 CD스펙트럼이 장파장영역에서 음(-)의 Cotton 효과를 나타낸 결과에 근거를 둔다면, 배위된 5원환 키레이트 고리의 conformation은 $\delta\lambda\delta$ (SRRS)로 구성되었다고 생각된다. 아울러, 중심의 디아민 부분에서 질소원자의 절대배향이 SS인 광학활성의 착이온, (+)-*trans*-SS-[Co(trien)Cl₂]⁺ 과 (+)-*trans*-[Co(3S,8S-Me₂trien)Cl₂]⁺의 CD 스펙트럼에서도 장파장영역에서는 음(-), 작은 양(+)의 Cotton 부호를 나타내고 있었으며, trien 말단의 질소원자와 디아민 부분에 메틸기가 치환된 1,2S,9S,10-Me₂trien과 1,3S,8S,10-Me₂trien은 trien과 3S,8S-Me₂trien이 배위된 착물의 CD 스펙트럼에서도 비슷한 흡수양상을 보였다.¹² 이러한 착물들은 각각 장파장 영역에서 음(-)과 양(+)으로 반대의 Cotton 부호를 나타내었고, 합성된 *trans*-[Co(SS-epm)Cl₂]⁺ 착이온은 다양한 *trans*-[Co(N₄)Cl₂]⁺ 착이온의 CD 스펙트럼과도 유사한 양상을 나타내었으며(Table 2), 이것은 배위된 SS-epm에서 말단의 두 키레이트는

Table 2. Circular dichroism bands for *trans*-[CoLCI₂]⁺ in the region of the first absorption band^a

L	Abs. band ν_{max}	CD band ϵ_{max} ($\Delta\epsilon_{max}$)	Ref.
1,5R,10-	16.0	14.9 (-0.60), 16.7 (+0.85)	
Me ₂ trien	21.2	21.5 (-0.36), 22.5 (-0.40)	13
1,3S,8S,10-	15.9	14.9 (-1.10), 16.9 (+0.64)	
Me ₂ trien	21.2	22.7 (-0.36)	13
1,2S,9S,10-	15.9	14.9 (-0.81), 16.8 (+0.61)	
Me ₂ trien	21.6	21.6 (-0.61)	13
SS-epm	16.3	15.8 (-0.04), 18.7 (+0.01)	
	23.5	21.9 (+0.06)	this work

^aAll energies in 10³ cm⁻¹, in methanol.

δ conformation을 유지하고, 아울러 중심의 디아민은 λ conformation를 가지므로 trien과 비교하여 본다면 SS-epm 리간드는 pyrrolidinyll의 특성 때문에 중심 디아민 부분의 질소원자는 R의 절대배향을 가져야 한다.

또한, 분자역학적 방법으로 각 이성질체에 대한 안정성을 조사하기 위해 *trans*(SRRS), *trans*(SRSS) 그리고 *trans*(SSSS)에 대한 conformation 에너지, 즉, 총 strain 에너지(U)를 계산하였다. 각 이성질체에 대한 구조적인 최적화는 각 원자의 cartesian 좌표와 기울기가 1×10⁻⁵ kcal/(Åmol)이 될 때까지 반복되었고, 각 이성질체에 대한 총 strain 에너지는 Snow 등⁸이 금속착물에 대하여 2차 에너지법인 Newton-Raphson 방법을 이용하여 계산한 바 있으며, 본 연구에 적용하여 수행하였다. 각 이성질체에 대한 U는 Table 3에 나타내었으며, *trans*(SSSS), 52.90≈*trans*(SRRS), 53.17<*trans*(SRSS), 58.39(kcal/mol) 순으로 포텐셜에너지를 갖는다는 것을 알았다. 이것은, 평형상태에서 *trans*(SSSS)와 *trans*(SRRS)의 두 이성질체가 *trans*(SRSS) 이성질체보다 안정한 착물임을 나타내고 있으며, *trans*(SSSS)와 *trans*(SRRS) 이성질체는 서로 비슷한 에너지를 지니고 있었으나, 두 착물에서 가장 차이가 많은 에너지항은 dihedrals과 bond angle bending 항이었다(Table 3). *trans*(SRRS) 이성질체의 경우, dihedrals 항이 *trans*(SSSS)의 경우보다 2.42 kcal/mol 정도 안정하며, bond angle bending 항은 그 반대이다. 이러한 사

Table 3. Final energy term (kcal/mol) of trans-dichloro(SS-epm)cobalt(III) ion

Term	trans (SSSS)	trans (SRRS)	trans (SRSS) ^a
Conformation	$\lambda\delta\lambda$	$\delta\lambda\delta$	$\delta\epsilon\lambda$
Bond stretching, E_b	3.73	3.72	3.74
Bond angle bending, E_θ	11.63	14.15	13.14
Dihedrals, E_ϕ	16.15	13.73	19.08
Improper dihedrals, E_ω	0.54	0.57	0.57
Van der waals, E_{vdw}	20.84	20.99	21.79
Electrostatic, E_{elec}	$1.82e-3$	$1.84e-3$	$2.20e-3$
Total strain energy, U	52.90	53.17	58.33
Energy differences ^b	0.00	0.27	5.43

^aSecondary amine configuration in parentheses. ^bRelative to trans-(SSSS).

실로부터 착물의 안정성에는 dihedrals 항의 기여가 중요하리라 기대되고, 특히 SS-epm 리간드가 SRRS 로 배워되었을 경우 SS-epm 리간드중 pyrrolydinyl 고리는 모두 equatorial 위치로 향하여 분자내 상호 작용을 완화할 수 있는 구조를 취하는 반면, SSSS 배워되었을 경우에는 리간드내의 pyrrolidinyl 고리가 axial 위치로 배향하여 분자내 상호 입체효과가 크게 증가되면서 불안정한 구조를 취할 것이다. 또한, trans-dichlorocobalt(III) 착이온의 X-선 결정구조 해석에서도 코발트(III)에 배워된 SS-epm 리간드의 5원 킬레이트 고리는 각각 $\delta\lambda\delta$ conformation을 갖고, 동시에 말단의 두 pyrrolidinyl 고리는 각각 S배향을 취하였으며, 중심 디아민 부분의 질소원자는 각각 R의 배향을 갖고 있다는 사실도 발견하였다.¹³

따라서, SS-epm 리간드가 코발트(III)에 배워하여 각 킬레이트 고리에서는 $\delta\lambda\delta$ conformation을 갖고, 동시에 배워된 각 질소원자의 키랄성은 SRRS의 절대배치를 이루면서 trans-dichlorocobalt(III) 착물을 생성하게 된 것은 대이온으로 작용한 Co(II)Cl_4^{2-} 착이온의 영향이 중요한 효과를 갖는다고 생각된다.

본 연구는 과학재단의 목적기초연구비(93-0500-08-01-3)와 교육부 기초과학연구 학술조성비(1995)에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. a) Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2634. b) Buckingham, D. A.; Marzill, P. A.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1032.
2. a) Sargeson, A. M.; Searle, G. H. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 787. b) Gillard, R. D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3193.
3. Jun, M. J.; Liu, C. F. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2310.
4. Corey, E. J.; Shibata, S.; Bakshi, R. K. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2861.
5. Kitagawa, S.; Murakami, T.; Hatano, M. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2347.
6. Hata, K.; Doh, M. K.; Kashiwabara, K.; Fujita, J. *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 190.
7. Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
8. Boyd, R. H. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2574. b) Snow, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3610.
9. Saburi, M.; Yoshikawa, S. *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 806.
10. a) Goto, M.; Okubo, A.; Sawai, T.; Yoshikawa, S. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1488. b) Gillard, R. D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1963**, 3193. c) Hamilton, H. G. Jr.; Alexander, M. D. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2060. d) Bosnich, B.; Poon, C. K.; Tobe, M. L. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1102.
11. a) Mason, S. F. *Chem. Comm.* **1969**, 856. b) Bosnich, B.; Harrowfield, J. MacB. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 342.
12. a) Buckingham, D. A.; Marzilli, P. A.; Sargeson, A. M.; Mason, S. F.; Beddoe, P. B. *Chem. Commun.* **1967**, 433. b) Yoshikawa, S.; Sekihara, T.; Goto, M. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 169.
13. Kim, D. Y.; Lee, B. W.; Lee, D. J.; Heo, N. H.; Doh, M. K. to be published, 1995.