

유기코발트(III) 착화합물 :
코발트-탄소 결합 세기에 미치는 트란스-리간드의 영향

黃英愛* · 金香秀 · 金姬廷

상명여자대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 10. 14 접수)

Organocobalt(III) Complexes :
The Effect of *trans*-Ligand on the Co-C Bond Strength

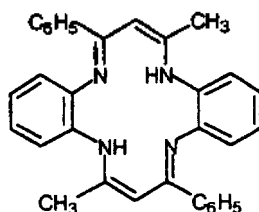
Young-Ae Whang Park*, Hyang-Soo Kim, and Hee Joung Kim

Department of Chemistry, Sang Myung Women's University, Seoul 110-743, Korea

(Received October 14, 1994)

비타민 B₁₂는 코발트에 배워하는 네 개의 질소원자 주계를 포함하는 완전히 공액인 15-원자고리의 사각평면과 축상에 CN 리간드와 염기를 포함하는 화합물로 CN 대신에 메틸기가 배워된 알킬코발아민과 함께 모두 자연계에서 발견되는 6-배위의 유기코발트(III) 착화합물이다. Barker에 의해 비타민 B₁₂가 발견되기 이전에는 Co-C₀ 결합은 그 존재가 가능 하더라도 불안정할 것으로 생각되었다. 그러나 실은 에서 중성의 수용액이나 고체상태로서의 비타민 B₁₂ 관련물질들은 열에 대해 또는 공기중에서 안정하다. 이들 유기코발트 B₁₂ 화합물 또는 그 모델화합물에 있어서 배워수는 Co-C 결합의 안정성에 영향을 미치는 주요인이다. 대부분의 낮은 스핀 d⁶ 코발트(III) 착화합물은 6-배위로서 정팔면체나 유사팔면체 구조를 가지지만, 5-배위의 화합물은 그리 흔하지 않다.¹⁻⁵ 지금까지 B₁₂ 모델화합물로서 연구된 5-배위의 화합물은 코발옥심과 코발아민으로 이들은 모두 공액의 리간드를 포함한다.^{2,6,7} 리간드가 공액의 키 일레이트인 경우, Co(III)-d⁶ 낮은 스핀 착화합물에서 Co-C 결합이 안정될 수 있다는 것 외에 Co(II)-d⁷ 상자기화합물의 산소 부가 생성물을 가역적으로 생성할 수 있고, Co(I)-d⁸의 산화상태까지도 비교적 안정화시킬 수 있다는 점이다.⁸⁻¹⁰ 본 연구진은 완전히 공액인 거대고리 리간드, 5,14-dihydro-6,15-dimethyl-8,17-diphenyldibenzo[b,i][1,4,8,11]tet-

raazacyclotetradecine(LH₂)를 포함하는 5-배위의 유기코발트(III) 착화합물을 합성하여 보고한 바 있다.¹¹ 이 연구에 이어, 이들 5-배위의 화합물과 여섯번째 리간드인 염기를 용액중에 가해서, 트란스 리간드인 염기의 염기도가 Co-C 결합에 미치는 영향을 알아보기 위하여 이들의 전자스펙트럼과 핵자기 공명 스펙트럼을 이용하여 실험하였다.



LH₂

실 험

CH₃CoL과 C₆H₅CoL은 전보의 방법에 의해 합성하였고,^{11,12} 이미다졸, 피리딘, 메틸이미다졸, 아닐린은 Aldrich Chemical Co. Ltd.의 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용했으며, 모든 시약용 용매들은 사용직전에 건조제를 넣고 질소 존재하에서 증류하여 사용하였다. 분석기기는 IR Spectrometer(Perkin-Elmer Model 1310), UV-VIS Spectrometer(Milton-Roy Model Spectronic 1201)와 NMR Spe-

ctrometer(Varian T-60A)를 사용하였다.

결과 및 고찰

전자 흡수 스펙트럼. 유기코발트(III) 착화합물의 전자 흡수 스펙트럼에서 대부분의 흡수띠는 $10^3 \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 큰 몰 흡광계수를 가지고 있어서 리간드내의 $\pi-\pi^*$ 전이 또는 금속으로부터 리간드로의 전하전이에 해당되므로 상대적으로 약한 흡광계수의 $d-d$ 전이는 가려져서 관찰할 수 없다.¹¹ 5-배위의 RCo(III)L은 초록색인데 반해 6-배위의 RCoLB(R: CH_3 , C_6H_5 , B: 염기)는 진홍색을 띠게 된다. 6-배위의 착화합물은 5-배위의 착화합물에 해당염기가 액체인 피리딘의 경우에는 염기를 용매로 사용하였고, 고체인 이미다졸인 경우는 과량을 벤젠용매에서 혼합하여 그들의 전자스펙트럼을 찍어 확인하였다. 이때 6-배위의 화합물의 생성을 완전히 하기 위하여 염기의 농도를 증가시켜가며 스펙트럼의 변화가 없을 때까지 측정하였다. 알킬코발타민을 비롯한 유사한 5-배위의 유기코발트(III) 착화합물은 440 nm에서 흡수가 일어나고 6-배위가 됨에 따라 540 nm에서 강한 흡수띠가 관찰된다.¹³ 본 연구의 5-배위와 6-배위의 코발트 착화합물의 전자 흡수 스펙트럼의 결과는 Table 1에 나타나 있다. 5-배위 유기코발트 화합물의 전자스펙트럼에서는 공통적으로 350~360 nm, 420~430 nm와 600~630 nm의 세 개의 흡수띠가 나타나고, 진홍색의 6-배위 화합물의 경우에도 세 개의 흡수띠가 370~400 nm, 470 nm와 530~540 nm에서 일정하게 나타나 전기한 바와 같이 5-배위의 경우 420~430 nm의 흡수띠, 그리고 6-배위는 530~540 nm의 흡수띠가 나타났고, 다른 흡수띠는 거대

고리 리간드내에서의 $\pi-\pi^*$ 전이 또는 금속과 리간드간의 전하전이로 인한 것이라 말할 수 있다. 알킬기가 CH_3 에서 C_6H_5 로 됨에 따라 흡광도가 감소함을 보였고 이는 알킬기의 전기음성도가 증가하면 흡광도가 감소함을 보인 알킬코발트 중심의 경우와 일치하였다.¹³

핵자기 공명 스펙트럼. 5-배위와 6-배위 화합물의 수소핵자기 공명 스펙트럼에서 주시하여야 할 것은 거대고리 리간드에 존재하는 메틸기와 코발트에 직접 결합된 메틸기에 의한 파크이다. 5-배위의 유기 코발트 화합물의 두 가지 메틸기는 스펙트럼상의 피크의 비(1:2)와 문헌상의 값을 비교하여,¹⁴ 코발트에 결합된 메틸기는 δ 2.33 ppm, 거대고리 리간드의 메틸기는 δ 2.53 ppm로 지정하였다.¹¹ 여섯번째 리간드인 염기는 이들 메틸피크와 겹치지 않는 이미다졸, 피리딘, 아닐린을 사용하였고, 따라서 5-배위의 CH_3CoL 에 염기를 과량으로 가해 주어도 두 개의 메틸기는 방해받지 않는다. 6-배위의 CH_3CoLIm 의 스펙트럼은 CH_3CoL 의 CDCl_3 포화용액에 10당량의 이미다졸을 가하여 측정했는데, 리간드의 메틸기는 δ 2.52 ppm로 5-배위의 경우와 비교했을 때 변화가 거의 없었으나, 이미다졸과 트랜스 방향에 있는 코발트-메틸기의 경우 δ 2.42 ppm으로 0.09 ppm만큼 아랫장(down field)으로 이동하였다. 피리딘과 아닐린도 각각 10당량의 과량을 가하여 스펙트럼을 측정하였고 이의 결과가 Table 2에 나와있다. CH_3CoLpy 의 스펙트럼에서도 리간드 메틸기는 δ 2.52 ppm로 변화가 거의 없었고 코발트-메틸기는 δ 2.39 ppm에서 나타나 0.06 ppm만큼 아랫장으로 이동하였다. 염기가 아닐린의 경우에도 리간드의 메틸은 δ 2.54 ppm에서, 코발트-메틸은 0.15 ppm만큼 아랫장으로 이동한 δ 2.48 ppm에서 나타났다. 그러므로 여섯번째 리간드인 염기의 존재하에서 거대고

Table 1. Electronic spectral data

Compound	Absorption in nm (ϵ)		
CH_3CoL	369(7,970),	420(3,910),	602(8,140)
$\text{CH}_3\text{CoLMe-Im}$	391(8,085),	470(9,310),	541(4,310)
CH_3CoLIm	360(14,910),	470(9,820),	540(4,510)
CH_3CoLpy	398(10,820),	470(10,850),	540(5,050)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CoL}$	357(9,440),	432(5,000),	630(930)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CoLpy}$	380(5,710),	470(6,050),	534(2,850)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CoLMe-Im}$	374(8,360),	469(3,080),	534(1,320)

Im: imidazole, py: pyridine, Me-Im: methylimidazole.

Table 2. Proton NMR spectral data for methyl groups of CH_3CoLB in CDCl_3

B	CH_3 of Ligand	Co- CH_3
None	2.53	2.33
Pyridine	2.53	2.39
Imidazole	2.52	2.42
Aniline	2.54	2.48

리 리간드의 메틸기는 영향을 받지 않으나 염기의 트랜스 방향에 있는 코발트-메틸의 화학적 이동(chemical shift)은 5-배위의 경우보다 아랫장에서 나타나고 있다. 아랫장으로 이동하는 크기(down field shift)는 아닐린>이미다졸>피리딘의 순서인데 이는 염기도가 오른쪽으로 갈수록 감소하는 순서와도 일치한다. 즉, 트랜스 방향의 염기의 염기도가 증가할수록 코발트-메틸기의 화학적 이동은 아랫장으로 더 많이 이동하고 이는 벗김현상(deshielding)이 증가되는 것으로 코발트-탄소의 결합이 약화됨을 의미한다.^{15,16}

본 논문은 1994년도 상명여자대학교 자연과학연구소 학술연구비에 의하여 연구되었음.

인 용 문 헌

1. Summers, M. F.; Marzilli, L. G.; Bresciani-Pahor, N. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4478.
2. Costa, G. *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 335.
3. Chemaly, S. M.; Pratt, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2259.
4. Pahor, N. B.; Forcolin, M.; Marzilli, L. G.; Randaccio, L. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *63*, 1.
5. Randaccio, L.; Marzilli, L. G. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 225.
6. Guschl, R. J.; Brown, T. L. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2815.
7. Goedken, V. L.; Peng, S.-M.; Park, Y.-A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 284.
8. Schrauzer, G. N. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 97.
9. Floriani, C.; Calderazzo, F. *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 946.
10. Crumbliss, A. L.; Basolo, F. J. *Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 55.
11. Park, Y. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 255.
12. Park, Y. W.; Oh, S.-S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, *8*, 476.
13. Brown, K. L.; Lyles, D.; Pencovici, M.; Kallen, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *97*, 7338.
14. Hayward, G. C.; Hill, H. A. O.; Pratt, J. M.; Vans-ton, N. J.; Williams, R. J. P. *J. Chem. Soc.* **1965**, 6485.
15. Pratt, J. M.; Thorp, R. G. *J. Chem. Soc.* **1966**, 187.
16. Hill, H. A. O.; Morallee, K. G. *J. Chem. Soc.* **1967**, 22.