

광학활성 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$ 형 착물과 전해질간의 상호작용에 대한 원편광 이색성 스펙트라

吳昌彦* · 金繩祚 · 尹斗千 · 南美愛 · 都命基 · 金 洋†

영남대학교 이과대학 화학과

† 고신대학교 화학과

(1994. 10. 14 접수)

Circular Dichroism Spectra on the Interaction between Electrolytes and Optically Active $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$ Type Complexes

Chang Eon Oh*, Bok Jo Kim, Doo Cheon Yoon, Mi Ae Nam,
Myung Ki Doh, and Yang Kim†

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

† Department of Chemistry, Koshin University, Pusan 606-701, Korea

(Received October 14, 1994)

광학활성 전이금속 착물의 절대구조를 확인할 수 없는 경우는 일반적으로 이미 X-선 결정구조 해석에 의하여 구조가 결정된 착물의 원편광 이색성(circular dichroism, CD) 스펙트럼과 비교하여 그 착물의 절대구조를 유추하고 있다. 이 경우, 수용액상에서의 착물의 CD 스펙트럼은 그 착물의 반대이온(counter ion)의 농도가 아주 묽으므로 인하여 스펙트럼에 미치는 반대이온의 영향을 고려하고 있지 않으나, 반대이온의 종류에 따라 착물의 CD 스펙트럼에 변화가 다소 나타난다.^{1~6} 음이온의 종류에 따라 음이온이 착물의 CD 스펙트럼에 미치는 영향을 규명하고자 본 연구에서는 광학활성 $[\text{Co}(\text{N})_6]^{3+}$ 형 착물로써 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en=1,2-ethanediamine), Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ (sen=1,1,1-tris(2'-aminoethylaminomethyl)ethane) 및 Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (sep=1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosane)을 선택하여 음이온 1가인 Cl^- 을 가하였을 때 나타난 각 착물의 CD 스펙트라 변화와 음이온 2가로서 구조가 서로 다른 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 를 가하였을 때 나타난 각 착물이 CD 스펙트라 변화로 음이온이 위의 각 착물의 구조에 영향을 미쳐 야기되는 착물간의 구조적 상관성과 음이온 3가인 PO_4^{3-} 를 가하였을 때 나타난 각

착물의 CD 스펙트라 변화로 각 착물간의 구조적 상관성을 조사하고자 한다.

실 험

Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, Λ - $[(\text{sen})]\text{Cl}_3$ 및 Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 은 문헌^{7~9}에 따라 합성하여 전자흡수 스펙트럼과 이온교환 크로마토그래피로 그 순수성을 확인하였다. 그리고 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ 및 Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 의 수용액($4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)에 전해질(NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)을 각각 가한 뒤 CD(JASCO J 500C spectropolarimeter) 및 ^1H NMR(Bruker ARX, 300 MHz) 스펙트라를 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 수용액에서의 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ 및 Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 의 CD 스펙트라를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와같이 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 는 단파장에서 작은 음의 $\Delta\epsilon$ (A_2 성분)과 장파장에서 큰 양의 $\Delta\epsilon$ (E_0 성분)을 나타내고,¹⁰ Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ 은 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 보다 A_2 성분이 크게 증

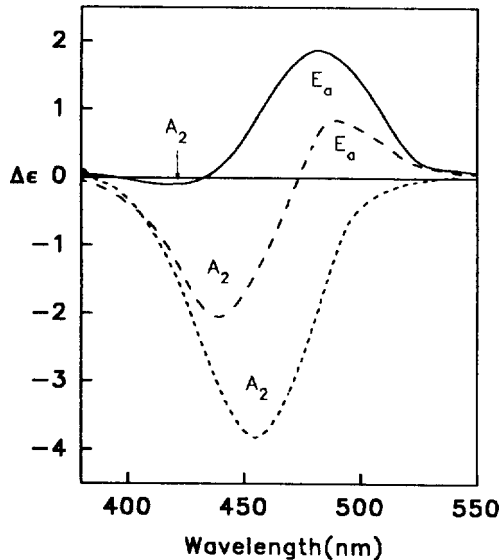


Fig. 1. The CD spectra of Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (—), Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ (---), and Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ (----) complexes.

가되고 E_a 성분은 크게 감소되어 나타난다. 그리고 Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 은 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 및 Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ 과 다르게 한 개의 A_2 성분만이 더욱 증가되어 나타난다.

Fig. 2는 수용액상에서의 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 CD 스펙트럼과 이 착물에 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 및 PO_4^{3-} 를 각각 가하였을 때 나타난 CD 스펙트라이다. Cl^- 의 경우는 음이온을 가하지 않았을 경우와 비교하여 보았을 때 착물의 CD 스펙트럼 변화가 거의 관측되지 않는다. CO_3^{2-} 및 SO_4^{2-} 의 경우는 음이온을 가하지 않았을 때보다 A_2 성분이 훨씬 더 증가되고 E_a 성분은 감소되어 나타난다. 그리고 CO_3^{2-} 는 SO_4^{2-} 에 비하여 더 증가된 A_2 성분과 E_a 성분이 나타난다. PO_4^{3-} 를 가하여 측정된 CD 스펙트럼은 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 보다 더욱 A_2 성분이 크게 증가되고 E_a 성분은 크게 감소하여 나타난다. Cl^- 은 착물의 CD 스펙트럼을 약하게 변화시킴을 보아 착물과의 상호작용(수소결합)이 약함을 알 수 있고, CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 간에도 착물의 CD 스펙트라 변화가 서로 다르게 나타난 것으로 보아 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 가 같은 2가 전하를 가지나 구조가 서로 다르므로 인하여 착물과의 상호작용이 서로 달라서 그 결과 착물의 구

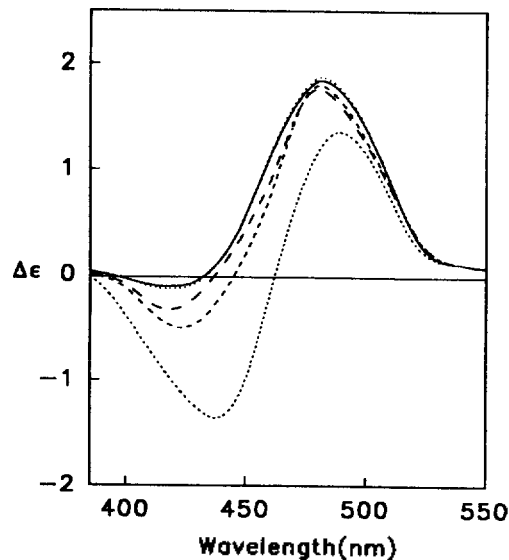


Fig. 2. The CD spectra of Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ in the absence and presence of various electrolytes. No electrolyte (—), Cl^- (.....), CO_3^{2-} (----), SO_4^{2-} (---), PO_4^{3-} (.....).

조에 미치는 영향이 서로 다르다는 것을 알 수 있다. 그리고 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 에 의하여 변화된 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 CD 스펙트라는 수용액상에서의 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 CD 스펙트럼 모양과 큰 차이가 없이 나타난다. 한편, 팔면체인 Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 에 d -주석산 이온을 가하여 CD 스펙트럼을 측정하였을 때 수용액상에서 보다 E_a 성분이 증가하게 되면 d -주석산 이온이 착물의 C_2 축 방향으로 상호작용을 하고 A_2 성분이 증가하게 되면 착물의 C_3 축 방향으로 상호작용한다고 한다.^{2,3} 그러므로 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 인 경우 위 착물의 CD 스펙트라에서 A_2 성분이 증가되어 나타나는 것으로 보아 위 음이온의 3개의 산소원자가 Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 의 C_3 축 방향에 있는 에틸렌디아민의 3개의 N-H 수소원자와 상호작용한다고 유추할 수 있다. 그리고 PO_4^{3-} 에 의하여 변화된 착물의 CD 스펙트럼 양상은 음이온 2가에 의하여 변화된 착물의 CD 스펙트라 양상과 비슷하나 PO_4^{3-} 에 의한 착물의 CD 스펙트럼 변화가 더욱 크게 나타나는 것은 PO_4^{3-} 의 음전하가 3가이므로 음전하 2가인 CO_3^{2-} 와 SO_4^{2-} 에 비하여 착물과의 상호작용이 더욱 강하기 때문이라고 판단된다. 또한 PO_4^{3-} 가 착물과의 상호

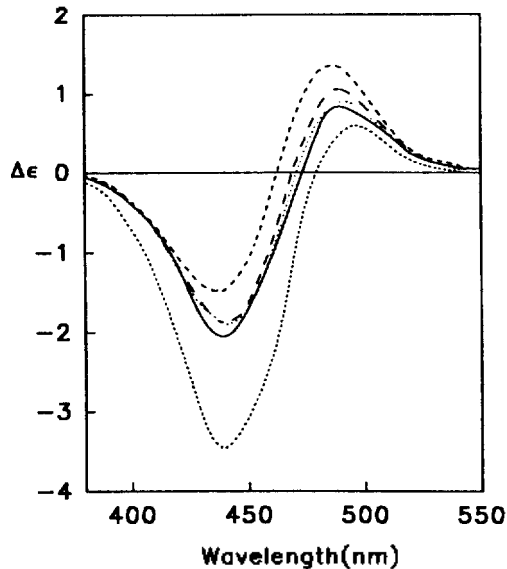


Fig. 3. The CD spectra of Λ -[Co(sen)]³⁺ in the absence and presence of various electrolytes. No electrolyte (—), Cl⁻ (·····), CO₃²⁻ (----), SO₄²⁻ (- - -), PO₄³⁻ (— · — · —).

작용으로 그 구조는 Λ -[Co(sep)]³⁺ 과 유사하게 되어 PO₄³⁻에 의하여 변화된 착물의 CD 스펙트럼이 Λ -[Co(sep)]³⁺의 CD 스펙트럼과 유사할 것으로 예측이 되었으나, 본 연구에서 PO₄³⁻에 의하여 변화된 Λ -[Co(en)₃]³⁺의 CD 스펙트럼은 Λ -[Co(sen)]³⁺의 CD 스펙트럼과 유사하게 나타나고 있다.

Fig. 3은 수용액상에서의 Λ -[Co(sen)]³⁺의 CD 스펙트럼과 이 착물에 Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ 및 PO₄³⁻를 각각 가하였을 때 나타난 CD 스펙트럼이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 스펙트럼에 변화가 있음을 알 수 있다. Cl⁻의 경우는 음이온을 가하지 않았을 경우와 비교하여 보면 A₂ 성분이 약간 감소되고 E₀ 성분은 거의 변화가 없이 나타난다. CO₃²⁻ 및 SO₄²⁻의 경우는 Λ -[Co(en)₃]³⁺에서의 CD 스펙트럼 변화와 다르게 음이온을 가하지 않았을 때보다 A₂ 성분이 감소되고 E₀ 성분은 크게 증가되어 나타난다. 그리고 CO₃²⁻는 SO₄²⁻에 비하여 더 작은 A₂ 성분과 더 큰 E₀ 성분이 나타난다. PO₄³⁻를 가하여 측정된 CD 스펙트럼은 Cl⁻, CO₃²⁻ 및 SO₄²⁻에 비하여 A₂ 성분이 크게 증가되고 E₀ 성분이 감소하여 나타난다. Cl⁻의 경우 A₂ 성분이 약간 감소되었으나 착물

의 CD 스펙트럼을 약하게 변화시킴을 보아 Λ -[Co(en)₃]³⁺에서와 같이 착물과의 상호작용이 약함을 알 수 있고, CO₃²⁻와 SO₄²⁻에 의하여 변화된 착물의 CD 스펙트럼은 수용액상에서의 Λ -[Co(sen)]³⁺의 CD 스펙트럼 모양과 큰 차이가 없이 나타난다. 그리고 CO₃²⁻와 SO₄²⁻인 경우 위 착물의 CD 스펙트럼에서 E₀ 성분이 증가되어 나타나는 것으로 보아 착물의 C₃축상의 N-H 수소원자 외에 다른 위치에 있는 N-H 수소위자와 상호작용을 한다고 볼 수 있다. PO₄³⁻에 의하여 변화된 착물의 CD 스펙트럼은 음이온 2가에 의하여 변화된 착물의 CD 스펙트럼과 다르게 A₂ 성분이 증가되고 E₀ 성분이 감소되어 나타나는 것으로 보아 PO₄³⁻가 착물의 C₃축을 통하여 상호작용한다고 볼 수 있다. PO₄³⁻의 3개의 산소원자가 Λ -[Co(sen)]³⁺의 C₃축상으로 배향되어 있는 3개의 N-H 수소원자와 상호작용으로 그 구조는 Λ -[Co(sep)]³⁺과 유사하게 되어 변화된 착물의 CD 스펙트럼이 Λ -[Co(sep)]³⁺의 CD 스펙트럼과 유사하게 나타날 것이라고 예측되고, 본 연구에서 PO₄³⁻에 의하여 변화된 Λ -[Co(sen)]³⁺의 CD 스펙트럼은 Λ -[Co(sep)]³⁺의 CD 스펙트럼과 유사하게 나타나고 있다. 그리고 PO₄³⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ 및 Cl⁻이 Λ -[Co(sen)]³⁺의 리간드에 존재하는 N-H 수소원자와 상호작용할 때 음이온이 착물의 어느 위치로 상호작용하는가에 따라 리간드의 질소원자에 인접한 메틸렌기의 수소원자의 화학적 환경에서 차이가 나타날 것이라 예측되어 ¹H NMR 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 4). Cl⁻인 경우는 착물의 CD 스펙트럼에 영향을 약하게 미친 바와 같이 음이온을 가하지 않았을 때의 착물의 ¹H NMR 스펙트럼 모양(Fig. 4(A))과 비교하였을 때 변화가 없으므로(Fig. 4(B)) 보아 착물과의 상호작용이 역시 약함을 알 수 있다. CO₃²⁻, SO₄²⁻ 및 PO₄³⁻의 경우 착물의 CD 스펙트럼에 영향을 미친 바와 같이 착물의 ¹H NMR 스펙트럼에도 영향을 미쳐 변화가 나타난다. SO₄²⁻의 경우 착물의 ¹H NMR 스펙트럼(Fig. 4(D))은 같은 사면체 구조인 PO₄³⁻를 착물에 가하였을 경우와 같이 착물의 ¹H NMR 스펙트럼 모양이 유사할 것으로 예상되었지만 착물의 CD 스펙트럼 변화가 PO₄³⁻의 경우와 다르게 나타난 바와 같이 ¹H NMR 스펙트럼도 PO₄³⁻와 다르게 나타난다. 이것은 SO₄²⁻가 PO₄³⁻와 다른 방

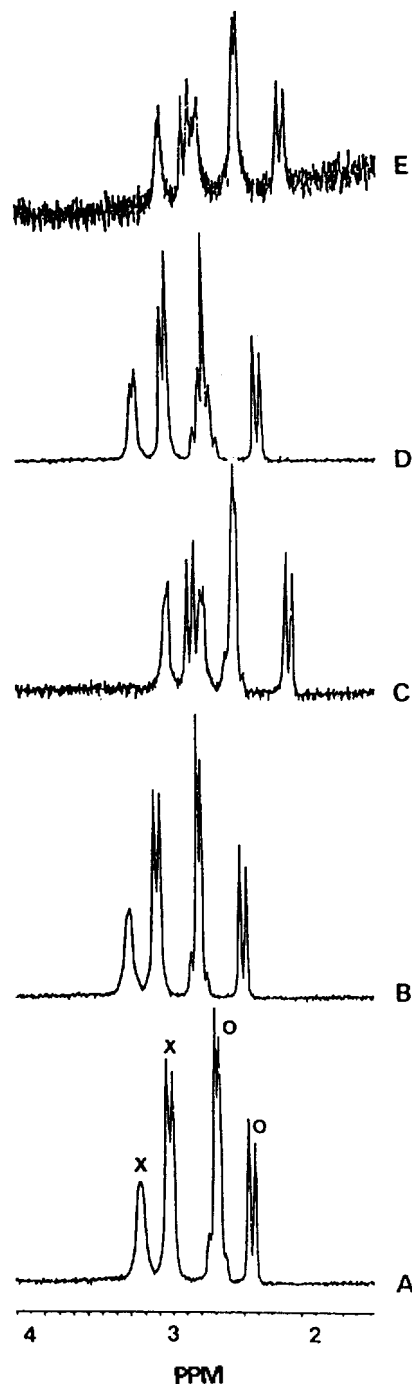


Fig. 4. The ^1H NMR spectra of the methylene portions of Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ in the absence and presence of various electrolytes. No electrolyte (A), Cl^- (B), CO_3^{2-} (C), SO_4^{2-} (D), PO_4^{3-} (E) (x means $-\text{C}(\text{CH}_2)_2-$ protons, o means $-\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$ protons)⁸.

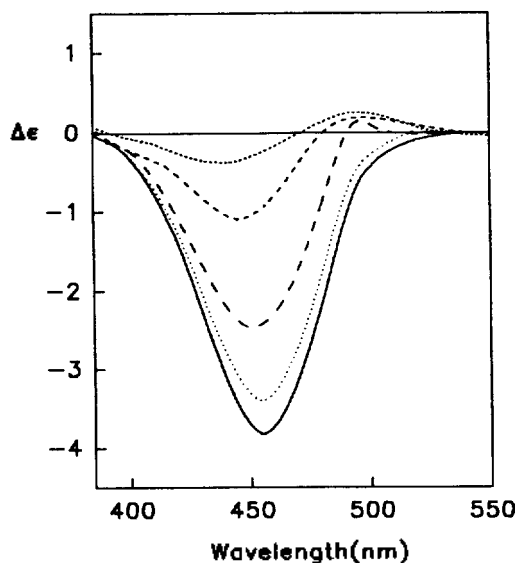


Fig. 5. The CD spectra of Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ in the absence and presence of various electrolytes. No electrolyte (—), Cl^- (.....), CO_3^{2-} (----), SO_4^{2-} (- -), PO_4^{3-} (.....).

식으로 Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ 과 상호작용하여 착물내 질소원자에 인접한 메틸렌기 수소원자의 화학적 환경이 서로 다르게 나타났기 때문이라고 볼 수 있다. 한편, CO_3^{2-} 의 경우 착물의 CD 스펙트럼 변화가 PO_4^{3-} 의 경우와 다르게 나타났으나 착물의 ^1H NMR 스펙트럼(Fig. 4(C))은 위 착물에 PO_4^{3-} 를 가하였을 때 나타난 착물의 ^1H NMR 스펙트럼(Fig. 4(E))과 그 모양이 유사하게 나타난다. 이러한 결과는 Λ - $[\text{Co}(\text{sen})]^{3+}$ 에 CO_3^{2-} 와 PO_4^{3-} 가 유사한 방식으로 상호작용한다는 것을 보여주고 있다. 따라서 CO_3^{2-} 의 경우 ^1H NMR 스펙트럼 결과로는 착물의 C_3 축상의 N-H 수소원자와 상호작용을 한다고 보아지며, CD 스펙트럼의 결과로는 착물의 C_3 축상의 N-H 수소원자 외에 다른 위치에 있는 N-H 수소원자와 상호작용한다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 수용액상에서의 Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 의 CD 스펙트럼과 이 착물에 Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 및 PO_4^{3-} 를 각각 가하였을 때 나타난 CD 스펙트라이다. Cl^- 의 경우, A_2 성분이 약간 감소되어 나타나고 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 및 PO_4^{3-} 의 경우는 A_2 성분이 크게 감소되고 E_a 성분이 새롭게 나타난다. Λ - $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 은 음이온과 상호작용할 수 있는 N-H 수소원자가 착물의

C₂축 방향으로만 존재하므로 위의 음이온들을 가하였을 때 착물의 CD 스펙트럼에서 E_g 성분이 새롭게 나타나고 A₂ 성분이 감소되는 것으로 보아 음이온이 착물의 C₂축 방향으로 상호작용한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Λ-[Co(sep)]³⁺ 및 Λ-[Co(en)₃]³⁺에 PO₄³⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ 및 Cl⁻를 가하여 ¹H NMR 스펙트라를 측정하여 보았으나, 그 결과는 CD 스펙트라 해석과 상이한 점이 나타나지 않았다. 이와 같이, 음이온이 위 착물의 CD 스펙트라에 미치는 영향이 크며, 음이온의 종류에 따라 위 착물의 CD 스펙트라에 변화가 다양하게 나타나므로 착물의 CD 스펙트럼에 미치는 반대이온의 영향을 고려하지 않고 CD 스펙트럼의 형태로서 그 착물의 절대구조를 유추한다는 것은 다소간 문제점이 있다고 생각된다.

본 연구는 1993년도 교육부 기초과학연구소 학술 연구조성비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Kushi, Y.; Kuramoto, M.; Yoneda, H. *Chem. Lett.* **1976**, *2*, 135.
2. Sagaguchi, U.; Yoneda, H. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1630.
3. Sagaguchi, U.; Yoneda, H. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3745.
4. Smith, H. L.; Douglas, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3885.
5. Smith, H. L.; Douglas, B. E. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 784.
6. Nakazawa, H.; Sagaguchi, U.; Yoneda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3885.
7. Work, J. B. *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 183.
8. Sarneski, J. E.; Urbach, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 884.
9. Harrowfield, J. M.; Sargeson, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3181.
10. McCaffery, A. J.; Mason, S. F. *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 359.