

광학활성인 Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ 과 라세미-[Co(Y)]²⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA)간의 입체선택적 전자전달반응

李培旭 · 金東暉 · 李東鎭[†] · 吳昌彦 · 都命基*

영남대학교 이과대학 화학과, [†]경북산업대학교 공업화학과

(1994. 12. 17 접수)

Stereoselective Electron Transfer Reactions between Optically Active Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ and *rac*-[Co(Y)]²⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA)

Bae-Wook Lee, Dong-Yeub Kim, Dong-Jin Lee[†],

Chang-Eun Oh, and Myung-Ki Doh*

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

[†]Department of Industrial Chemistry, Kyungbuk Sanup University, Gyongsan 731-701, Korea

(Received December 17, 1994)

요 약. 수소이온 존재하에서 *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ 과 라세미-[Co(Y)]²⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA)간에 일어나는 전자전달반응속도를 조사하였다. 속도자료로부터 *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ 과 라세미-[Co(Y)]²⁻ 간에 일어나는 전자전달반응은 수소이온이 촉매로 작용하여 내부권으로 진행되는 것을 알 수 있었다. 한편, 광학활성인 Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ 과 라세미-[Co(Y)]²⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA)간의 입체선택적 전자전달반응에서는 Δ -[Co(EDTA)]⁻, Δ -[Co(PDTA)]⁻, Δ -[Co(CyDTA)]⁻ 가 각각 6.0, 2.9, 3.0% e.e.(e.e.=enantiomeric excess) 생성되었다. 이것은 두 착물이 접근하여 먼저 선택적 이온회합을 이루고 전자전달반응이 일어나는 것으로 볼 수 있다. 따라서 Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ 과 라세미-[Co(Y)]²⁻ 간의 입체선택적 전자전달반응은 산촉매에 의한 내부권 반응과 입체선택적 이온회합에 따른 외부권 반응으로 진행된다고 추정할 수 있다.

ABSTRACT. The electron transfer reactions between *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ and *rac*-[Co(Y)]²⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA) have been investigated in the presence of hydrogen ion. From the kinetic data, it has been found that electron transfer reactions between *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ and *rac*-[Co(Y)]²⁻ proceed via inner-sphere pathway by catalysis of hydrogen ion. The stereoselectivity in the electron transfer reactions between optically active Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ and *rac*-[Co(Y)]²⁻ produced 6.0, 2.9, 3.0% e.e.(e.e.=enantiomeric excess) of Δ -[Co(EDTA)]⁻, Δ -[Co(PDTA)]⁻ and Δ -[Co(CyDTA)]⁻, respectively. Based upon this observation, it seems that Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ is associated with *rac*-[Co(Y)]²⁻ at first, and followed by the electron transfer reaction. Therefore, it was suggested that stereoselective electron transfer reaction between Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ and *rac*-[Co(Y)]²⁻ proceed through both inner-sphere by the proton catalysis and outer-sphere with ionic association.

서 론

전자전달 반응에 의해 생성된 광학활성착물의 입체선택성은 전자전달 과정에서 금속착물간의 입체선택적 이온회합과 전자전달(산화-환원) 반응메카니즘을 제안하는데 중요한 정보를 제공할 수 있기 때

문에 광학활성 전이금속착물이 가지고 있는 구조적 특성을 이용하여 금속착물간의 입체선택적 전자전달반응 및 그 생성물의 입체선택성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁻⁴ Taube 등⁵⁻⁷은 [Co(PDTA)]⁻ (PDTA=propylenediaminetetraacetate)

에 대한 en(ethylenediamine)과의 치환반응에서 $[\text{Co}(\text{PDTA})]^-$ 는 과량의 en이 존재하면 환원되어 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 가 생성되고, 생성된 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 와 $[\text{Co}(\text{PDTA})]^-$ 간에 전자전달반응이 일어나 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 가 생성된다고 하였으며, 아울러 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 와 $\Delta-[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ (EDTA = ethylenediaminetetraacetate), $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 와 $\Delta-[\text{Co}(\text{R-PDTA})]^-$ 및 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 와 $\Delta-[\text{Co}(\text{CyDTA})]^-$ (CyDTA = 1,2-cyclohexanediaminetetraacetate)간의 입체선택적 전자전달반응에서 각 반응의 속도상수 ($5.0 \sim 5.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 및 입체선택성 ($\Delta-A$, 7.9~9.0% e.e.)은 비슷하게 나타나는데, 이는 각 착물(산화제)에 있어서 diamine backbone의 킬레이트고리는 다르지만 각 착물내에 공통으로 있는 pseudo- C_3 carboxylate면이 환원제 ($[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$)에 있는 amine-hydrogen과 강하게 수소결합을 하면서 외부권 전자전달반응이 수반된다고 하였다. 또한, Doh 등⁸⁹은 EDTA보다 킬레이트고리의 안정화가 큰 착물로서 광학활성인 $\Delta-[\text{Co}(\text{EDDS})]^-$ (EDDS = ethylenediaminedisuccinate)와 라세미- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 간에는 입체선택적 이온회합 및 전자전달반응에 따라 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 가 14% e.e. (e.e. = enantiomeric excess) 생성되고, 아울러 리간드의 conformation 변화가 제한되는 라세미- $[\text{Co}(\pm\text{chxn})_3]^{2+}$ (chxn = cyclohexanediamine)간의 전자전달반응에 따른 입체선택성은 4개의 형태이성질체 (*tel*₃, *tel*₂*ob*, *telob*₂, *ob*₃)가 존재하는 $\Delta-[\text{Co}(\text{chxn})_3]^{3+}$ 가 생성되었으며, 각 이성질체의 광학순도는 각각 22, 25, 11, 10% e.e.로 나타난다고 보고하였다. 또한 Lappin 등¹⁰은 $\Delta-[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ 보다 큰 대칭성을 가지는 $\Delta-[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ (ox = oxalate)와 라세미- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, 및 $\Delta-[\text{Co}(\text{mal})_3]^{3-}$ (mal = malonate)와 라세미- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ 간의 입체선택적 전자전달 반응은 en의 농도에 따라 내부권과 외부권 반응의 두 경로가 모두 가능하였으며, en의 농도가 적을 때에는 내부권 전자전달이 우선적으로 진행되어 $\Delta-[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ 에 배위된 ox가 $[\text{Co}(\text{en})_2]^{2+}$ 에 자리를 제공함으로써 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{ox})]^+$ 가 1.5% e.e. 생성되었고, en의 농도가 클 때에는 외부권 전자전달 반응경로가 우선적으로 진행되어 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 가 9% e.e.로 입체선택성이 더 증가된다고 보고하였다.

본 연구에서는 환원제로서 자체교환속도가 $[\text{Co}$

$(\text{en})_3]^{2+}$ ($[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+/3+} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹¹보다 훨씬 느린 $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$ ($[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-/1-} = 2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹², $[\text{Co}(\text{PDTA})]^{2-}$, 및 $[\text{Co}(\text{CyDTA})]^{2-}$ 를 사용하고, 산화제로는 C_2 축이 있는 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 를 수소이온 존재하에서 반응속도를 측정하여 전자전달 반응메카니즘을 제안하고, 아울러 Δ -*cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 과 라세미- $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ (Y = EDTA, PDTA, CyDTA)간에 전자전달반응 후 생성물을 이온교환크로마토그래피로 분리하여 전자흡수 스펙트라 및 원편광이색성스펙트라를 측정하여 생성물의 순도, 절대구조, 및 광학순도를 조사함으로써, Δ -*cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 과 라세미- $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ 간에 일어나는 입체선택적 전자전달반응과 입체선택성을 조사하였다.

실 험

착물합성과 광학분할. $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{EDTA})]$, $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{PDTA})]$, $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CyDTA})]$ 착물, 및 *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2$ 착물은 문헌^{13,14}에 보고된 것과 동일한 방법으로 합성하였다. *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ 착물의 광학분할은 문헌¹⁵에 보고된 바와 같이 sodium anti-monyl-d-tartrate ($\text{Na}_2\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2$)를 사용하여 Δ -*cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ 착물을 얻었다. 합성한 각 착물은 전자흡수스펙트라 및 원편광이색성 스펙트라 (Jasco Model J-500C Circular Dichroism Automatic Spectropolarimeter)를 측정하여 문헌¹⁵과 일치함을 확인하였다.

반응속도 측정. *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 에 의한 라세미- $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ (Y = EDTA, PDTA, CyDTA) 착물의 산화속도는 수소이온 존재하에서 흡광도변화를 전자흡수스펙트라로 측정하여 시간의 변화에 따라 흡광도의 차이가 가장 크게 나타나는 파장(520 nm)을 선택하여 반응기질과 수소이온의 농도변화에 따른 흡광도변화를 측정하였다. 모든 반응은 질소기류하에서 공존하는 산소를 제거하였으며, 반응에 따른 관측속도상수는 $-\ln(A_t - A_\infty)$ 를 시간 t 에 대하여 도시하여 직선의 기울기로부터 구하였다. A_t 와 A_∞ 는 임의의 시간 t 와 반응이 평형에 도달했을 때 각각의 흡광도를 나타낸다. 반응은 이온강도를 0.2(NaClO₄)로 고정시켰으며 순환항온조로 일정한 온도(25 °C ±

0.5)를 유지시켰다.

입체선택성 조사. 광학활성인 Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺와 라세미-([Co(Y)]²⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA)간의 전자전달반응에 따른 생성물을 이온교환크로마토그래피로 분리하고, 생성된 [Co(Y)]⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA)는 전자흡수 스펙트럼으로써 확인하고, 그 절대구조 및 광학순도를 원편광 이색성스펙트럼으로 측정하였다. 7.5×10⁻² M의 수소이온 존재하에서 Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ (6.25×10⁻⁴ M)와 라세미-([Co(Y)]²⁻ (1.5×10⁻² M)을 질소기류하에서 산소를 제거한 뒤 반응시켰다. 반응이 끝난 후 반응물의 분리는 음이온교환수지(Dowex IX-8, Cl⁻)를 충전시킨 관(Φ 1.3×25 cm)을 이용하였고, 흡착된 [Co(EDTA)]⁻, [Co(PDTA)]⁻, 및 [Co(CyDTA)]⁻은 0.1 M NaCl로 용리시키고 용출된 [Co(EDTA)]⁻, [Co(PDTA)]⁻, 및 [Co(CyDTA)]⁻의 순수성은 전자흡수스펙트럼 및 원편광이색성스펙트럼으로 확인하였다.

결과 및 고찰

cis-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺과 [Co(Y)]²⁻ (Y=EDTA, PDTA, CyDTA)간에 일어나는 전자전달반응에 대한

속도를 수소이온 존재하에서 조사하였다. 본 반응계에서 수소이온이 존재하지 않으면 반응이 일어나지 않으므로 총괄반응속도식은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$v = k_{11} \cdot [H^+]^m \cdot [Co(Y)]^{2-n} \cdot [cis-Co(en)_2(NO_2)_2]^n \quad (1)$$

cis-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺과 [Co(Y)]²⁻ 및 수소이온 (H⁺) 농도를 각각 변화시켜가며 시간에 따른 흡광도 변화로부터 구한 관측속도상수값 *k*_{obs}를 Table 1~3에 나타내었다. *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺와 H⁺의 농도가 일정할 때 [Co(Y)]²⁻의 농도변화에 따른 관측속도상수값 *k*_{obs}는 거의 일정하게 나타나므로 초기속도로부터 반응이 1차로 진행됨을 알았으며, 일정농도의 [Co(Y)]²⁻와 H⁺에서 *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺의 농도변화에 따른 *k*_{obs}를 보면 *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺ 농도가 증가할수록 *k*_{obs}는 증가함을 알 수 있다. 이들 자료로부터 -ln[*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺]에 대해 -ln*k*_{obs}를 Fig. 1에 도시하여 직선의 기울기로부터 *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺에 대한 반응차수는 1차임을 알았다. 다음은 *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺와 [Co(Y)]²⁻의 농도를 일정하게 두고 H⁺의 농도변화에서 시간에 따른 흡광도 변화로 구한 관측속도상수 *k*_{obs}는 H⁺의 농도 증가에 따라 증가함을 나타낸다. 이는 H⁺가

Table 1. Rate constants for various concentration of *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺, [Co(EDTA)]²⁻ and HClO₄

<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺ (×10 ⁴ M)	[Co(EDTA)] ²⁻ (×10 ² M)	HClO ₄ (×10 ² M)	<i>k</i> _{obs} (×10 ³ min ⁻¹)
1.25			1.03
2.50			1.89
3.75	1.5	2.5	3.49
5.00			4.33
6.25			4.61
	0.6		2.61
	1.2		2.57
2.5	1.6	2.5	2.52
	1.9		2.46
	2.2		2.34
		0.75	0.92
		1.50	1.44
2.5	1.1	3.75	2.29
		5.00	2.47

Table 2. Rate constants for various concentration of *cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺, [Co(PDTA)]²⁻ and HClO₄

<i>cis</i> -[Co(en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺ (×10 ⁴ M)	[Co(PDTA)] ²⁻ (×10 ² M)	HClO ₄ (×10 ² M)	<i>k</i> _{obs} (×10 ³ min ⁻¹)
1.25			1.98
2.50			3.54
3.75	1.5	2.5	4.49
5.00			6.24
6.25			6.49
	0.6		1.38
	1.2		1.29
2.5	1.6	2.5	1.35
	1.9		1.28
	2.2		1.24
		0.75	0.61
		1.50	1.05
2.5	1.1	3.75	1.70
		5.00	1.88

Table 3. Rate constants for various concentration of $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$, $[Co(CyDTA)]^{2-}$ and $HClO_4$

$cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ ($\times 10^4 M$)	$[Co(CyDTA)]^{2-}$ ($\times 10^2 M$)	$HClO_4$ ($\times 10^2 M$)	k_{obs} ($\times 10^3 min^{-1}$)
1.25			0.98
2.50			2.01
3.75	1.5	2.5	2.41
5.00			3.13
6.25			3.89
<hr/>			
	0.6		1.63
	1.2		1.63
2.5	1.6	2.5	1.55
	1.9		1.42
	2.2		1.63
<hr/>			
		0.75	0.47
		1.50	0.85
2.5	1.1	2.50	0.94
		3.75	1.28
		5.00	1.40

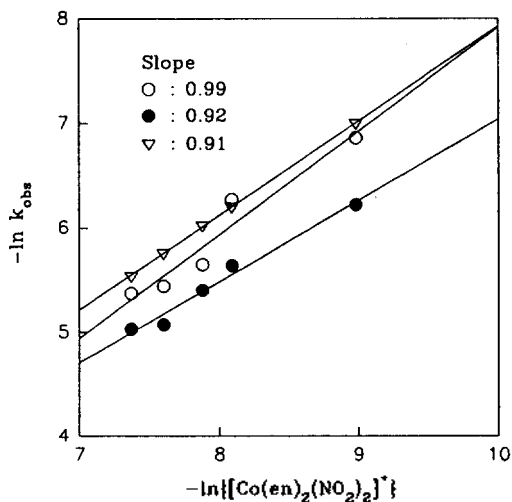


Fig. 1. Plot of $-\ln[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ vs. $-\ln k_{obs} [Co(Y)]^{2-}$: $1.5 \times 10^{-2} M$, $HClO_4$: $2.5 \times 10^{-2} M$. ○: EDTA, ●: PDTA, ▽: CyDTA.

축대로 작용하고 있음을 나타내며 H^+ 의 농도변화에 따른 $k'_{obs} (=k_{obs}/[cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+])$ 의 변화로 식 (2)에 의해서 $[H^+]$ 의 반응차수 및 축매에 의한 반응속도상수 k_{H^+} 를 구할 수 있다.

식 (1)에서 얻을 수 있는 관측속도상수 $k_{obs} = k_{H^+}$

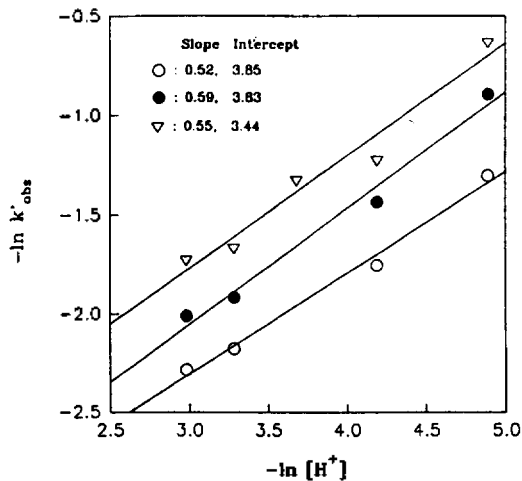


Fig. 2. Plot of $-\ln[H^+]$ vs. $-\ln k'_{obs} (=k_{obs}/[Co(en)_2(NO_2)_2]^+ [Co(en)_2(NO_2)_2]^+)$: $2.5 \times 10^{-4} M$, $[Co(Y)]^{2-}$: $1.1 \times 10^{-2} M$. ○: EDTA, ●: PDTA, ▽: CyDTA.

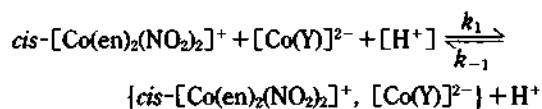
$[H^+] \cdot [cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+]$ 이 되고 $k_{obs}/[cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+]$ 이 되며 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

$$k'_{obs} = \ln(k_{obs}/[cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+]) = l \ln[H^+] + \ln k_{H^+} \quad (2)$$

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 직선의 기울기로부터 H^+ 에 대한 반응속도 상수 l 은 0.5차임을 알 수 있으며 직선의 절편으로부터 축매에 의한 속도상수 k_{H^+} 는 2.12×10^{-2} , 2.17×10^{-2} , $3.2 \times 10^{-2} L^2 mol^{-1} min^{-1}$ 이 됨을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 이 반응은 $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ 과 $[Co(Y)]^{2-}$ 에 대해서 1차, H^+ 에 대해서 0.5차로 전자전달반응이 진행되는 반응임을 알 수 있다. 따라서 총괄반응속도식은 다음과 같다.

$$v = k_{H^+} [H^+]^{0.5} [Co(Y)]^{2-} [cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+]$$

이상과 같은 속도론적 자료로부터 수소이온 존재 하에서 $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ 과 $[Co(EDTA)]^{2-}$ 간의 전자전달반응 메커니즘은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



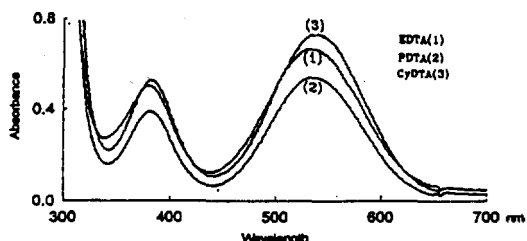


Fig. 3. The electron absorption spectra of the products $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ after the electron transfer reaction between the $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ and $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ in the presence of H^+ .

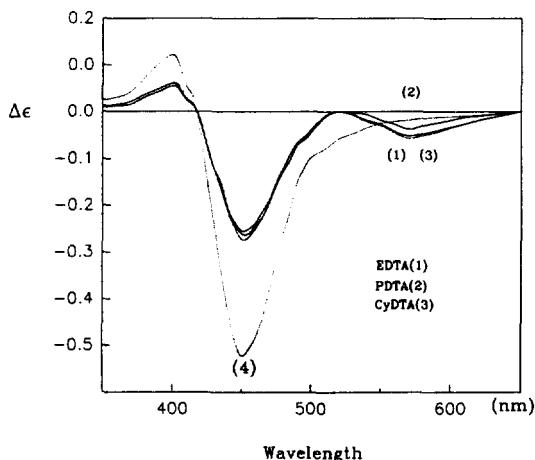
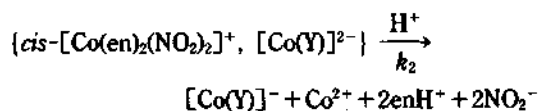


Fig. 4. Variation of induced circular dichroism spectra after the stereoselective electron transfer reaction between the $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ and $\Delta\text{-cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ in the presence of H^+ .



이로부터 구한 이론적 속도식(V_{theo})을 유도해 보면 식 (3)과 같이 나타낼 수 있으며,

$$V_{\text{theo}} = \{k_1 k_2 [\text{H}^+] / (k_{-1} [\text{H}^+] + k_2)\} [[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}] [\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+] \quad (3)$$

조사한 속도론적 결과와 일치함을 알 수 있었다. 수소이온 존재하에서 $\text{cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 과 $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ 간의 전자전달반응에 의해 생성된 생성물을 확인하기 위하여 크로마토그래피로써 분리한 후 전자흡수 스펙트라로써 측정된 결과 $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ 의 최

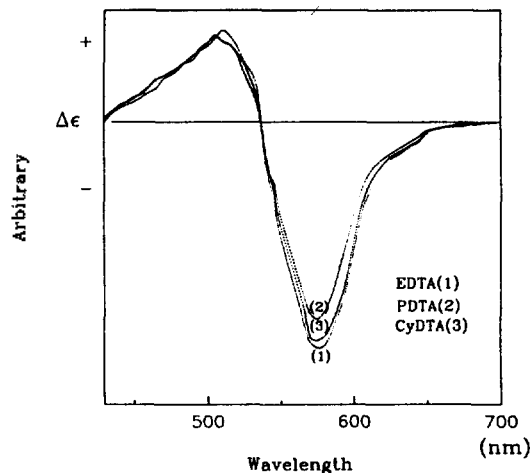


Fig. 5. Circular dichroism spectra of the $\Delta-[\text{Co}(\text{Y})]^-$ produced after the stereoselective electron transfer reaction between the $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ and $\Delta\text{-cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ in the presence of H^+ .

대흡수띠 위치와 같은 534, 536, 538 nm에서 나타났으므로 생성물은 $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ 임을 알 수 있었고(Fig. 3),¹⁶ 전자전달반응은 수소이온이 촉매역할을 하여 내부전 반응으로 진행된다고 볼 수 있다.

한편, 절대구조가 결정된 $\Delta\text{-cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 착물을 산화제로 사용하였을 때 생성물인 $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ 착물에 입체선택성이 나타나는 것으로 보아 산화제인 $\Delta\text{-cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 의 C_2 축과 환원제인 $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ 의 유사 C_3 축간에 수소결합^{2,30}을 형성하여 입체선택적 이온화합이 작용하였다고 생각된다. $\Delta\text{-cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 과 $[\text{Co}(\text{Y})]^{2-}$ 간에 일어나는 입체선택적 전자전달반응과정을 원편광 이색성스펙트라의 변화로써 살펴보면 반응의 초기상태에서는 $\Delta\text{-cis}-[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ 의 스펙트럼이 주로 존재하였으나, 시간이 경과함에 따라 584 nm에서 각각의 새로운 스펙트라가 생성되어 나타났다(Fig. 4(1)~(3)). 여기서 순수한 $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ 만 분리하기 위하여 음이온교환수지(DowexIX-8, Cl^-)로 처리하여 전자흡수 스펙트라로 측정된 결과 $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ 의 전자흡수스펙트럼(Fig. 3)과 동일한 파장에서 흡수띠를 확인하였으며, 분리된 $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ 의 절대구조를 알아보기 위하여 원편광이색성 스펙트라를 측정하였다(Fig. 5) Fig. 5에서 볼 수 있듯이 $[\text{Co}(\text{Y})]^-$ 착물의 절대구조는 제 1흡수영역에서 음의 Cotton 효과가 나타났

으며 문헌¹⁶⁻¹⁸과 비교한 결과 Δ -[Co(Y)]⁻임을 확인하였다. 또한, Δ -[Co(Y)]⁻ 광학순도는 전자흡수 스펙트럼으로 농도를 결정하여 $\Delta\epsilon$ 값을 계산해 본 결과 Δ -[Co(EDTA)]⁻의 $\Delta\epsilon_{584} = -0.011$, Δ -[Co(PDTA)]⁻의 $\Delta\epsilon_{580} = -0.0046$, Δ -[Co(CyDTA)]⁻의 $\Delta\epsilon_{595} = -0.0044$ 임을 알았으며 완전 광학분할된 Δ -[Co(Y)]⁻의 문헌값¹⁷⁻¹⁹인 $\Delta\epsilon_{584, 580, 595} = -1.79, -1.58, -1.43$ 과 비교해 보면 약 6.0, 2.9, 3.0% e.e.에 해당된다. 이러한 현상은 Λ -[Ni^{IV}((s)-Me₂L)]²⁺ (L = chiral hexadentate bis oxime-imine ligand)와 [Co(Y)]²⁻간의 입체선택적 전자전달반응에서 나타난 사실²⁰과 유사함을 알게 되었다.

입체선택성을 갖는 Δ -[Co(EDTA)]⁻, Δ -[Co(PDTA)]⁻, Δ -[Co(CyDTA)]⁻이 생성되는 것은 Δ -*cis*-[Co(en)₂(NO₂)₂]⁺과 라세미-[Co(Y)]²⁻간에 수소 결합에 의하여 먼저 입체선택적 이온회합을 이루고, 전자전달반응이 수반되는 것으로 볼 수 있다.

본 연구는 학술진흥재단의 자유공모과제(1993년)와 영남대학교 학술연구 자유공모과제(1994)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Tatehata, A.; Iiyoshi, M.; Kotsuji, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7391.
2. a) Sakaguchi, U.; Yamamoto, I.; Izumoto, S.; Yoneda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 153. b) Sakaguchi, U.; Yamamoto, I.; Izumoto, S.; Yoneda, H. *ibid.* **1983**, *56*, 1407. c) Miyoshi, K.; Sakamoto, Y.; Ohguni, A.; Yoneda, H. *ibid.* **1985**, *58*, 2239.
3. a) Daniel, P. M.; Osvath, P.; Lappin, G. A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3094. b) Marusak, R. A.; Christopher, S.; Lappin, G. A. *ibid.* **1990**, *29*, 4453. c) Steven, E.; Lappin, G. A. *ibid.* **1992**, *31*, 51.
4. a) Marusak, R. A.; Marie, A.; Ivanca, K. J.; Lappin, G. A. *ibid.* **1991**, *30*, 618. b) Robert, M. L. W.; Tatehata, A.; Lappin, G. A. **1993**, *32*, 1191. c) Robert M. L. W.; Kenneth, J. H.; Tatehata, A.; Lappin, G. A. **1994**, *33*, 227.
5. Geselowitz, D. A.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4525.
6. Geselowitz, D. A.; Taube, H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4036.
7. Geselowitz, D. A.; Taube, H. *ibid.* **1987**, *26*, 1842.
8. Lee, D. J.; Oh, C. E.; Doh, M. K. *J. Korean Chem. Soc.* **1990**, *34*, 159.
9. Lee, D. J.; Jung, M. J.; Doh, M. K. *ibid.* **1991**, *35*, 500.
10. Marusak, R. A.; Osvath, P. A.; Kemper, M.; Lappin, A. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1542.
11. Mei, C.; Creutz, C.; Sytim, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5615.
12. Ogino, H.; Ogino, K. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2208.
13. Woodruff, W. H.; Burke, B. A.; Margerum, D. W. *ibid.* **1974**, *13*, 2573.
14. Dwyer, F. P.; Garvan, F. L. *Inorg. Synthesis*; Vol. 14, p 72.
15. Dwyer, F. P.; Garvan, F. L. *Inorg. Synthesis*; Vol. 6, p 195.
16. Norio, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2356.
17. Osvath, P.; Lappin, G. A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 195.
18. Douglas, B. E.; Radanovic, D. J. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *124*, 139.
19. Brennan, B. J.; Igi, K.; Douglas, B. E. *J. Coord. Chem.* **1974**, *4*, 19.
20. Daniel, P. M.; Osvath, P.; Robert D. P.; Lappin, G. A. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4693.