

광학활성 비스(L-Prolinato)(2,2'-bipyridine)코발트(III)와 비스(L-Prolinato)(1,10-phenanthroline)코발트(III)의 합성과 구조적인 특성

吳昌彦* · 金福祚 · 尹斗千 · 都命基 · 許南湖†

영남대학교 이과대학 화학과

† 경북대학교 공과대학 공업화학과

(1995. 6. 19 접수)

Synthesis and Structural Characterization of Optically Active Bis(L-Prolinato)(2,2'-bipyridine)Co(III) and Bis(L-Prolinato)(1,10-phenanthroline)Co(III)

Chang Eon Oh*, Bok Jo Kim, Doo Cheon Yoon, Myung Ki Doh, and Nam Ho Heo†

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

† Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University,

Taegu 702-701, Korea

(Received June 19, 1995)

요 약. $Trans-[Co(py)_4Cl_2]^+$ ($py = \text{pyridine}$)과 L-proline 및 diimine (=2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline)과의 반응에서 $[Co(L-pro)_2(bipy)]^+$ (L-pro = L-prolinato, $bipy = 2,2'$ -bipyridine)과 $[Co(L-pro)_2(phen)]^+$ ($phen = 1,10$ -phenanthroline)이 각각 생성되었다. 판 크로마토그래피상에서 입체특이성을 가지는 L-prolinato의 입체선택성으로 인하여 $[Co(L-pro)_2(bipy)]^+$ 에서는 Λ - $trans(N)$ 만이 얻어졌고 $[Co(L-pro)_2(phen)]^+$ 에서는 Δ - $trans(N)$ 과 Λ - $cis(O)cis(N)$ 이 얻어졌다. 결정구조 연구의 결과는 다음과 같다: Λ - $trans(N)$ - $[Co(L-pro)_2(bipy)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ (1): monoclinic, space group $P2_1$ (#4), $a = 9.807(3)$, $b = 10.421(1)$, $c = 12.778(2)$ Å, $\beta = 109.90(2)^\circ$, $V = 1227.8(5)$ Å³, $Z = 2$; 1571 data ($I > 3.0\sigma(I)$) $R = 0.060$ and $R_w = 0.067$; Δ - $trans(N)$ - $[Co(L-pro)_2(phen)]Cl \cdot 3H_2O$ (2): monoclinic, space group $P2_1$ (#4), $a = 9.838(2)$, $b = 12.892(2)$, $c = 10.747(2)$ Å, $\beta = 113.79(2)^\circ$, $V = 1247.2(4)$ Å³, $Z = 2$; 2433 data ($I > 3.0\sigma(I)$) $R = 0.043$ and $R_w = 0.050$.

ABSTRACT. Reaction between $trans-[Co(py)_4Cl_2]^+$ and L-proline and diimine (=2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline) gives two products, $[Co(L-pro)_2(bipy)]^+$ and $[Co(L-pro)_2(phen)]^+$ complexes, respectively. On column chromatography, $[Co(L-pro)_2(bipy)]^+$ was obtained only as Λ - $trans(N)$ and $[Co(L-pro)_2(phen)]^+$ was obtained both as Δ - $trans(N)$ and Λ - $cis(O)cis(N)$ due to the stereoselectivity of L-prolinato which was stereospecific. Crystal data are as follows: Λ - $trans(N)$ - $[Co(L-pro)_2(bipy)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ (1): monoclinic, space group $P2_1$ (#4), $a = 9.807(3)$, $b = 10.421(1)$, $c = 12.778(2)$ Å, $\beta = 109.90(2)^\circ$, $V = 1227.8(5)$ Å³, $Z = 2$; 1571 data with $I > 3.0\sigma(I)$ were refined to $R = 0.060$, $R_w = 0.067$; Δ - $trans(N)$ - $[Co(L-pro)_2(phen)]Cl \cdot 3H_2O$ (2): monoclinic, space group $P2_1$ (#4), $a = 9.838(2)$, $b = 12.892(2)$, $c = 10.747(2)$ Å, $\beta = 113.79(2)^\circ$, $V = 1247.2(4)$ Å³, $Z = 2$; 2433 data with $I > 3.0\sigma(I)$ were refined to $R = 0.043$, $R_w = 0.050$.

서 론

아미노산을 포함하는 금속 착물의 구조적 특이성

에 관한 연구는 X-선 구조 분석에 의하여 많은 연구가 행해지고 있다. 특히 $[Co(gly)_3]$ ($gly = \text{glycinato}$)

의 X-선 결정 구조 해석에 의하여 meridional Δ 형태로 존재한다는 것으로 확인되었고,¹ 이와 유사한 트리스 형태의 착물인 $[\text{Co}(\text{L-ala})_3]^2$ ($\text{L-ala}=\text{L-alaninato}$), $[\text{Co}(\beta\text{-ala})_3]^3$ ($\beta\text{-ala}=\beta\text{-alaninato}$)와 $[\text{V}(\text{L-pro})_3]^4$ 등은 meridional Δ 형태로 존재한다는 것으로 확인되었다. 그러나 크롬(III)인 경우는 facial 형태로 존재한다는 것으로 확인되었고,⁵ $[\text{Co}(\text{gly})_3]$ 과 $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$ 의 구조 연구¹⁵에서 금속 이온의 종류에 따라 착물의 입체적 구조가 영향을 받음을 보여주었다.

최근에는 리간드의 입체특이성으로 인하여 착물에 대하여 입체선택성을 가지는 L-prolinato와 D-prolinato를 각각 비스 형태로 철(II)에 배위시키고, 다른 두자리 위치에는 1,10-phenanthroline으로 고정시킨 $[\text{Fe}(\text{L-pro})_2(\text{phen})]$ 과 $[\text{Fe}(\text{D-pro})_2(\text{phen})]$ ($\text{D-pro}=\text{D-prolinato}$)의 구조적 특성에 관한 X-선 결정 구조 해석이 보고되었다.⁶ 여기서 특기할 만한 사실은 $[\text{Fe}(\text{L-pro})_2(\text{phen})]$ 의 절대 배열은 입체선택적으로 Δ 배열을 나타내고, 반면에 $[\text{Fe}(\text{D-pro})_2(\text{phen})]$ 절대 배열은 입체선택적으로 Λ 배열을 나타낸다고 알려져 있다. 그리고 철 이온과 5원환 고리를 형성하는 L-prolinato의 고리 배열은 δ 이고, D-prolinato의 고리 배열은 λ 배열을 취한다고 보고되어 있다.

입체특이적인 L-prolinato를 비스 형태로 코발트(III)에 배위시키고 다른 두자리 위치에는 2,2'-bipyridine과 1,10-phenanthroline으로 배위시킨 $[\text{Co}(\text{L-pro})_2(\text{bipy})]^+$ 와 $[\text{Co}(\text{L-pro})_2(\text{phen})]^+$ 를 합성하였을 때 예상되는 기하 이성질체는 Fig. 1에 제시된 3가지가 가능하다. 본 연구에서는 이들을 합성하고 합성된 착물들의 절대 구조를 규명하였으며 또한 di-

mine인 2,2'-bipyridine 리간드와 1,10-phenanthroline 리간드가 착물의 구조에 미치는 특성을 조사하고자 한다.

실 험

착물의 합성

Λ -*trans*(N)- $[\text{Co}(\text{L-pro})_2(\text{bipy})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). *Trans*- $[\text{Co}(\text{py})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}^-$ (39.8 g, 0.0879 mol)과 L-proline (20.2 g, 0.175 mol)을 증류수에 녹인 후, NaOH 수용액으로 pH 8.0로 조정한다. 이 혼합물을 70°C에서 2시간 가열한다. 반응물을 실온으로 냉각시킨 후 여과한다. 여액을 SP-Sephadex C-25(Na^+ 형) 양이온 교환 수지 및 Dowex IX-8(Cl^- 형) 음이온 교환수지에 통과시킨다. 흡착되지 않고 용리된 용액을 회전 감압 농축기로 농축시킨다. 얻어진 $[\text{Co}(\text{L-pro})_2(\text{Cl})(\text{OH}_2)]$ (5.8 g, 0.0172 mol)과 2,2'-bipyridine (2.7 g, 0.0172 mol)을 물:메탄올(40:60) 혼합용매에 녹인다. 이 용액을 6시간 수조상에서 가열 환류시킨다. 반응물을 실온으로 냉각시킨 후 여과한다. 여액을 농축시켜 부피를 줄인 후, SP-Sephadex C-25(Na^+ 형, 2×30 cm) 양이온 교환 수지상에 흡착시킨다. 용리제인 0.2 M NaCl 수용액으로 용리시킨다. 흡착된 때는 용리순서에 따라 적색과 암갈색 그리고 황색의 3개의 띠로 분리된다. 그 중 첫번째 흡착띠인 적색 착물을 감압 농축시킨 후, 메탄올을 가하여 염을 제거한다. 염이 제거된 착물을 소량의 물에 녹인 후, 적당량의 NaClO_4 를 가한 후, 냉장고에서 하루밤 방치한다. 얻어진 적색 결정을 소량의 물에 녹여 여러번 재결정하고 난 후, X-선 분석에 알맞은 결정을 얻는다(2.0 g, 20%). 착물의 원소 분석치는 다음과 같다. $\text{CoClO}_4 \cdot 10\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4$ 의 계산치: C, 41.50; H, 4.88; N, 9.68. 분석치: C, 40.81; H, 4.49; N, 9.37.

Δ -*trans*(N)- $[\text{Co}(\text{L-pro})_2(\text{phen})]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2). 이 착물은 Λ -*trans*(N)- $[\text{Co}(\text{L-pro})_2(\text{bipy})]^+$ 와 같은 방법으로 합성 및 분리하였다. 관 크로마토그래피상에서 흡착된 때는 용리순서에 따라 적갈색, 적색, 그리고 암갈색으로 분리된다. 두번째 흡착띠인 적색 착물을 감압 농축시킨 후, 메탄올을 가하여 염을 제거한다. 염이 제거된 착물을 소량의 물에 녹여 여러번 재결정하고 난 후, X-선 분석에 알맞은 결

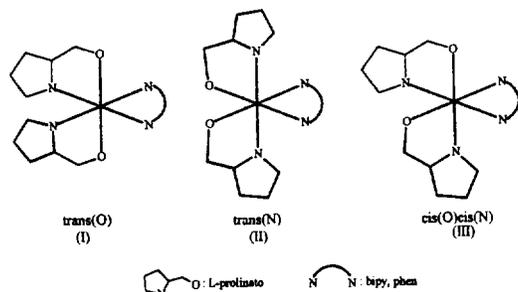


Fig. 1. Three possible isomers (all Λ) for the $[\text{Co}(\text{L-pro})_2(\text{diimine})]^+$.

정을 얻는다(1.4 g, 15%). 착물의 원소 분석치는 다음과 같다. $\text{CoClO}_7\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4$ 의 계산치: C, 47.45; H, 5.43; N, 10.06. 분석치: C, 47.09; H, 5.29; N, 9.78.

Λ -*cis*(O), *cis*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]Cl·3H₂O. [Co(L-pro)₂(phen)]Cl·3H₂O의 합성과정중 관 크로마토그래피상에서 첫번째 흡착띠인 적갈색 착물을 감압 농축시킨 후, 메탄올을 가하여 염을 제거한다. 염을 제거한 후, 소량의 물에 녹여 재결정한다(0.6 g, 6%). 얻어진 착물의 원소 분석치는 다음과 같다. $\text{CoClO}_7\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4$ 의 계산치: C, 47.45; H, 5.43; N, 10.06. 분석치: C, 47.23; H, 5.50; N, 9.75.

분광학 측정 및 X-선 결정 구조 해석

각 착물의 전자 흡수 스펙트럼은 Hewlett Packard 8452 Diode array spectrophotometer, 원편광 이색성(CD, circular dichroism) 스펙트럼은 JASCO J 500C spectropolarimeter를 이용하여 수용액상에서 측정하였다(Fig. 2). X-선 결정 구조 해석은 다음과 같은 방법으로 행하였다.

각 착물의 단결정을 glass rod 위에 장착시켜 X-선 실험을 수행하였다. 모든 측정은 흑연을 이용하여 단색화한 Mo-K α 선($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$)과 50 kW rotating anode generator가 장착된 Enraf Nonius CAD4 TURBO diffractometer를 이용하였다. 각 결정에 대한 cell parameters와 orientation matrix를 얻기 위한 초기 X-선 실험에서는 $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 사이의 25개 reflection을 사용하여 최소 자승법으로 수행하였다. 각 결정의 회절 강도는 다양한 주사 속도에서 ω -2 θ 법을 이용하여 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 항온에서 얻어졌다. 얻어진 결정 자료와 자료 수집에 대한 부가적인 설명 및 구조결정 변수들은 Table 1에 요약되어 있다.

결정 구조 초기 모델은 직접 방법(direct method)에 의하여 구하였고, full-matrix least-squares 방법을 이용하여 정밀화 하였다. 수소를 제외한 모든 원자들은 이등방성 온도 변수(anisotropic thermal parameter)들을 이용하여 정밀화 하였다. 원자들의 산란 인자(scattering factor)들은 Cromer and Waber⁹의 값을 이용하였다. Anomalous dispersion 효과 보전을 위한 $\Delta f'$ 와 $\Delta f''$ 은 Cromer¹⁰의 값을 이용하였다. 모든 계산은 Molen¹¹ package를 이용하여 행해졌다. 수소를 제외한 모든 인자들의 final positional 및 thermal parameter들은 Table 2에 선택된

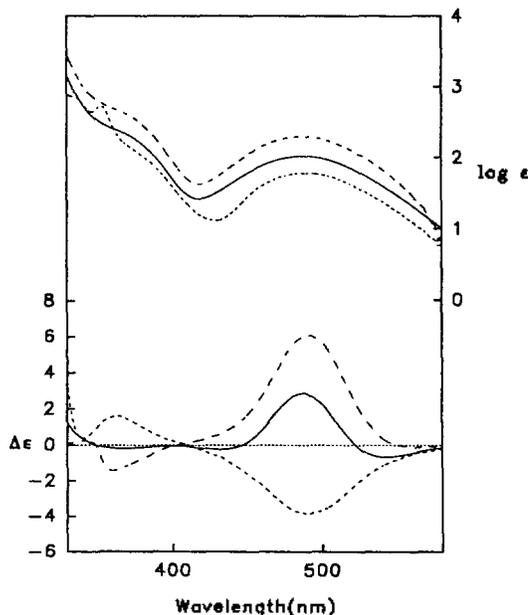


Fig. 2. Electronic absorption and circular dichroism spectra of Λ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(bipy)]⁺ (—), Δ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]⁺ (.....), and Λ -*cis*(O)*cis*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]⁺ (---).

원자간 거리 및 각도는 Table 3에 각각 나타내었다. 그리고 각 착물의 X-선 결정 구조 결과는 ORTEP 구조로 Fig. 3과 4에 나타내었다.

결과 및 고찰

Fig. 1에서 (I)의 이성질체 구조는 [Co(L-pro)₂(diimine)]⁺ 중의 L-prolinato 리간드가 *trans*(O) 기하 구조로서 코발트(III)에 배위될 때, L-prolinato 리간드 중의 pyrrolidinyll 고리가 서로 인접하게 되어 고리간의 입체적 반발로 인하여 그 생성은 어려울 것으로 예측된다. 그리고 *cis*(O)*cis*(N)인 (III) 이성질체 구조도 L-prolinato 중의 pyrrolidinyll 고리가 시스 위치로 서로 인접하여 고리간의 반발이 예상되어지나, 서로 다른 위치에 고리가 놓여 있어 (I) 이성질체에 비하여 고리간의 반발 정도가 약하여 생성이 가능하리라고 예측된다. 반면, *trans*(N)인 (II) 이성질체 구조는 pyrrolidinyll 고리간의 반발이 예상되지 않으므로 가장 안정한 구조 형태일 것으로 예측된다. 본 실험에서도 [Co(L-pro)₂(bipy)]⁺은 Λ -

Table 1. Summary of crystallographic data and intensity collection for Λ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(bipy)]ClO₄·2H₂O (1) and Δ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]Cl·3H₂O (2)

Compound	1	2
Empirical formula	CoClO ₄ N ₄ C ₂₀ H ₂₈	CoClO ₄ N ₄ C ₂₂ H ₃₀
F_w	578.85	556.89
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_1$ (# 4)	$P2_1$ (# 4)
Z	2	2
Cell parameter		
a (Å)	9.807(3)	9.838(2)
b (Å)	10.421(1)	12.892(2)
c (Å)	12.778(2)	10.747(2)
β (deg)	109.90(2)	113.79(2)
V (Å ³)	1227.8(5)	1247.2(4)
D_{calc} (g/cm ³)	1.728	1.408
μ (cm ⁻¹ with Mo-K α)	8.8	8.3
Transmission factor	90.52~99.99	93.81~99.96
Scan type	ω -2 θ	ω -2 θ
Scan width(ω)(deg)	2.45+1.21 tan θ	0.94+0.66 tan θ
2 θ_{max} (deg)	52.64	52.64
No. of reflections measured	2741	2807
No. of reflections observed ($I > 3\sigma(I)$)	1571	2433
$F(000)$	588	520
No. of variables	325	316
Discrepancy indices		
R^a	0.060	0.043
R_w^b	0.067	0.050
Goodness of fit indicator ^c	2.03	1.03
Maximum shift in final cycles	0.01	0.01

^a $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$, ^b $R_w = [(\sum w(F_o - |F_c|)^2 / \sum w(F_o^2))]^{1/2}$, where $w = [\sigma F^2 + (0.02F)^2 + 1.00]^{-1}$. ^cEstimated standard deviation of an observation of unit weight: $[\sum w(F_o - |F_c|)^2 / (N_o - N_v)]^{1/2}$, where N_o = number of observations and N_v = number of variables.

trans(N) 이성질체만이 얻어졌고, [Co(L-pro)₂(phen)]⁺인 경우는 대부분이 Δ -*trans*(N) 이성질체가 얻어졌으며, Λ -*cis*(O)*cis*(N) 이성질체는 Δ -*trans*(N)에 비하여 적게 얻어졌다.

Fig. 2는 관 크로마토그래피를 행한 후 결정을 얻은 [Co(L-pro)₂(bipy)]⁺과 [Co(L-pro)₂(phen)]⁺의 CD 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. 서론에서 나

타낸 바와 같이 철(II) 착물에서 L-prolinato인 경우는 Λ 이성질체, D-prolinato인 경우는 Δ 이성질체만이 얻어졌으나, Fig. 2의 CD 양상으로 보아 [Co(L-pro)₂(bipy)]⁺의 경우에는 Λ -*trans*(N) 이성질체가 얻어졌고, [Co(L-pro)₂(phen)]⁺인 경우는 Δ -*trans*(N) 이성질체와 소량의 Λ -*cis*(O)*cis*(N)가 각각 얻어졌다. 그리고 [Co(L-pro)₂(phen)]⁺인 경우 관 크로마토그래피상에서 먼저 용리되어진 Λ -*cis*(O)*cis*(N) 이성질체와 나중에 용리되는 Δ -*trans*(N) 이성질체의 CD 스펙트라의 형태가 서로 대칭이 아닌 것으로 보아 서로가 거울상 이성질체가 아님을 알 수 있다. 위의 두 착물을 합성할 때 광학 분할제를 사용하지 않았으므로 라세미 착물이 합성되어야 하나 광학활성 물질이 얻어졌다. 이것은 입체특이적인 L-prolinato가 착물이 형성될 때 입체선택적으로 작용된 결과라고 보여진다. 따라서 2,2'-bipyridine과 1,10-phenanthroline이 착물의 입체적인 구조에 미치는 영향을 조사하고자 Λ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(bipy)]ClO₄·2H₂O (1)과 Δ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]Cl·3H₂O (2)의 결정에 대한 X-선 구조 해석을 행하였다.

Fig. 3은 Λ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(bipy)]ClO₄·2H₂O (1)의 ORTEP 구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 diimine인 2,2'-bipyridine이 코발트(III)에 배위되어 있고, 비스(L-prolinato)가 *trans*(N) 형태로 배위되어 있다. 여기서 L-prolinato 리간드의 질소원자(N1과 N1')와 코발트(III)가 이루는 결합각(N1-Co-N1')이 168.4(5)°로써 일반적으로 팔면체 착물이 취하는 기하학 구조에서 트랜스 위치간의 각도인 180°에서 상당히 벗어나 뒤틀려 있다. 또한 L-prolinato 리간드의 산소원자(O1과 O1')와 2,2'-bipyridine의 질소원자(N2과 N2')가 이루는 결합각(N2-Co-O1'과 N2'-Co-O1)은 각각 176.0(5)°, 175.9(5)°로써 180°로부터 약간 뒤틀림이 관측된다. 그리고 코발트(III) 착물에서 사스 위치간의 결합각이 90°일 것이라는 예측에 비하여 2,2'-bipyridine의 질소원자(N2 및 N2')와 코발트(III)간의 결합각(N2-Co-N2')은 82.9(5)°이고 L-prolinato 리간드의 산소원자와 코발트(III)간의 결합각은 89.7(4)°이다. 그리고 N1-Co-N2 및 N1'-Co-N2' 평균 결합각은 96.4°로써 (1) 착물의 구조가 전반적으로 뒤틀려 있음을

Table 2. Final positional parameters and B_{eq} temperature factors^a for (1) and (2)

Atom	x	y	z	$B_{eq}(A^2)^b$	Atom	x	y	z	$B_{eq}(A^2)^b$
(a) Δ - <i>trans</i> (N)-[Co(L-pro) ₂ (bipy)]ClO ₄ ·2H ₂ O (1)									
Co	0.0655(1)	0.315	0.2231(1)	2.43(2)	C7	0.320(1)	0.032(1)	0.145(1)	4.5(3)
O1	0.0269(7)	0.3525(7)	0.0722(5)	3.4(2)	C8	0.373(1)	-0.034(1)	0.242(1)	5.2(4)
O1'	-0.0658(7)	0.4441(7)	0.2297(5)	2.9(2)	C9	0.338(1)	0.005(1)	0.334(1)	4.6(3)
O2	0.0602(9)	0.4972(8)	-0.0419(6)	4.2(2)	C10	0.246(1)	0.112(1)	0.3208(8)	3.1(2)
O2'	-0.2970(9)	0.4993(9)	0.1499(7)	4.8(2)	C1'	-0.137(1)	0.114(1)	0.2562(9)	4.5(3)
N1	0.2108(9)	0.4529(9)	0.2550(6)	2.8(2)	C2'	-0.301(1)	0.094(1)	0.1938(9)	4.7(3)
N1'	-0.1040(8)	0.2042(9)	0.1724(6)	2.4(2)	C3'	-0.363(1)	0.221(1)	0.149(1)	4.8(3)
N2	0.1939(9)	0.1763(9)	0.2229(7)	3.1(2)	C4'	-0.233(1)	0.258(1)	0.1226(8)	2.9(3)
N2'	0.1184(9)	0.2705(8)	0.3787(6)	3.0(2)	C5'	-0.198(1)	0.419(1)	0.1682(8)	3.0(2)
C1	0.084(1)	0.455(1)	0.0499(8)	3.0(2)	C6'	0.072(1)	0.335(1)	0.4495(8)	4.0(3)
C2	0.176(1)	0.531(1)	0.1475(9)	3.8(3)	C7'	0.109(1)	0.290(1)	0.5606(9)	4.6(3)
C3	0.327(2)	0.560(2)	0.138(1)	8.7(5)	C8'	0.187(1)	0.181(2)	0.5893(9)	5.6(4)
C4	0.436(1)	0.536(2)	0.256(1)	5.3(4)	C9'	0.240(1)	0.113(1)	0.516(1)	5.1(4)
C5	0.369(1)	0.422(1)	0.293(1)	4.6(3)	C10'	0.202(1)	0.166(1)	0.4091(8)	3.3(3)
C6	0.230(1)	0.137(1)	0.1333(9)	3.4(3)					
(b) Δ - <i>trans</i> (N)-[Co(L-pro) ₂ (phen)]Cl·3H ₂ O (2)									
Co	0.30684(7)	0.678	0.85703(6)	2.30(1)	C8	0.0877(7)	1.0096(6)	0.7555(6)	3.8(1)
O1	0.4915(4)	0.7150(4)	0.9945(4)	3.31(9)	C9	0.0192(6)	0.9194(5)	0.6891(6)	3.1(1)
O1'	0.3783(4)	0.5408(4)	0.8630(4)	3.16(9)	C10	0.0934(6)	0.8252(5)	0.7306(5)	2.7(1)
O2	0.6232(5)	0.7062(4)	1.2169(4)	4.2(1)	C11	-0.1259(7)	0.9150(6)	0.5740(6)	3.8(1)
O2'	0.5084(5)	0.4390(4)	0.7879(5)	4.7(1)	C1'	0.4920(8)	0.7909(6)	0.7412(7)	4.5(2)
N1	0.2384(5)	0.6515(4)	1.0018(4)	2.8(1)	C2'	0.613(1)	0.7472(9)	0.707(1)	11.7(3)
N1'	0.3821(5)	0.7048(4)	0.7169(4)	2.8(1)	C3'	0.6110(8)	0.6407(8)	0.712(1)	9.6(2)
N2	0.2296(5)	0.8187(4)	0.8356(4)	2.6(1)	C4'	0.4526(7)	0.6082(5)	0.6936(6)	3.5(1)
N2'	0.1135(5)	0.6436(4)	0.7182(4)	2.52(9)	C5'	0.4498(6)	0.5223(5)	0.7890(6)	3.0(1)
C1	0.1798(8)	0.5449(6)	1.0105(7)	4.7(2)	C6'	0.0573(6)	0.5510(5)	0.6713(6)	3.1(1)
C2	0.232(1)	0.5295(8)	1.1655(8)	6.1(2)	C7'	-0.0885(6)	0.5416(6)	0.5652(6)	3.5(1)
C3	0.378(1)	0.5780(9)	1.2221(8)	7.0(2)	C8'	-0.1705(7)	0.6287(6)	0.5098(6)	3.7(1)
C4	0.3642(6)	0.6741(7)	1.1364(5)	3.3(1)	C9'	-0.1136(6)	0.7270(6)	0.5606(5)	3.1(1)
C5	0.5050(6)	0.6993(5)	1.1193(5)	2.9(1)	C10'	0.0303(5)	0.7304(5)	0.6686(5)	2.6(1)
C6	0.2939(7)	0.9043(5)	0.9004(6)	3.2(1)	C11'	-0.1874(7)	0.8246(7)	0.5147(6)	4.0(2)
C7	0.2271(8)	1.0017(6)	0.8635(7)	4.1(2)					

^aNumbers in parentheses are estimated standard deviations in the units of the least significant figure given for the corresponding parameter. ^b B_{eq} 's for anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as $(4/3)[a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + (ab \cos \gamma)B_{12} + (ac \cos \beta)B_{13} + (bc \cos \alpha)B_{23}]$.

알 수 있다.

Fig. 4는 Δ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]Cl·3H₂O (2)의 ORTEP 구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 비스(L-prolinato)가 *trans*(N) 형태로 배위되어 있고 1,10-phenanthroline이 코발트(III)에 배위되어 있다. L-prolinato 리간드의 질소원자(N1과 N1')와 코발트(III)가 이루는 결합각(N1-Co-N1')이 178.1(2)°이다. 이 결합각은 (1) 착물의 것과 비

교할 때, 그 뒤돌림 정도가 훨씬 작다는 것을 알 수 있다. 그리고 1,10-phenanthroline의 질소원자(N2 및 N2')와 L-prolinato 리간드의 산소원자(O1 및 O1')간의 결합각(N2-Co-O1' 및 N2'-Co-O1)은 각각 175.5(2)°, 177.9(2)°로써 (1) 착물의 것과 비교하여 볼 때 그 뒤돌림 정도에서 차이가 없다. 반면에 1,10-phenanthroline 리간드 중의 질소원자와 코발트(III)가 이루는 결합각(N2-Co-N2')은 84.7(2)°로,

Table 3. Selected bond distances (Å) and angles (°) for Λ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(bipy)]ClO₄·2H₂O (1) and Δ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]Cl·3H₂O (2)

Bond distances and angles	1	2
Bond distances (Å)		
Co-N1	1.97(1)	1.959(5)
Co-N1'	1.94(1)	1.958(5)
Co-N2	1.92(1)	1.947(5)
Co-N2'	1.931(9)	1.935(5)
Co-O1	1.875(8)	1.881(4)
Co-O1'	1.887(8)	1.896(5)
O1-C5	1.28(1)	1.309(7)
O1'-C5'	1.29(2)	1.280(8)
O2-C5	1.20(1)	1.214(7)
O2'-C5'	1.25(2)	1.222(8)
N1-C1	1.49(2)	1.509(9)
N1'-C1'	1.54(2)	1.498(9)
N1-C4	1.53(2)	1.503(7)
N1'-C4'	1.48(2)	1.496(9)
N2-C6	1.37(2)	1.322(9)
N2'-C6'	1.33(2)	1.328(9)
N2-C10	1.36(2)	1.361(8)
N2'-C10'	1.33(2)	1.363(8)
C1-C2	1.51(2)	1.55(1)
C2-C3	1.54(2)	1.45(1)
C3-C4	1.56(2)	1.52(1)
C4-C5	1.50(2)	1.504(8)
C6-C7	1.39(2)	1.40(1)
C7-C8	1.35(2)	1.40(1)
C8-C9	1.39(2)	1.39(1)
C9-C10	1.40(2)	1.395(9)
C9-C11	—	1.46(1)
C10-C10'	1.46(2)	1.412(9)
C11-C11'	—	1.35(1)
C1'-C2'	1.55(2)	1.50(1)
C2'-C3'	1.48(2)	1.38(2)
C3'-C4'	1.58(2)	1.55(1)
C4'-C5'	1.50(2)	1.52(1)
C6'-C7'	1.42(2)	1.43(1)
C7'-C8'	1.35(2)	1.37(1)
C8'-C9'	1.40(2)	1.41(1)
C9'-C10'	1.40(2)	1.422(8)
C9'-C11'	—	1.44(1)
Bond angles (deg)		
N1'-Co-N1	168.4(5)	178.1(2)
O1'-Co-N2	176.0(5)	175.5(2)
O1-Co-N2'	175.9(5)	177.9(2)
O1'-Co-O1	89.7(4)	89.0(2)
N2-Co-N2'	82.9(5)	84.7(2)
N2'-Co-N1	92.3(4)	91.5(2)

Table 3. Continued

Bond distances and angles	1	2
O1'-Co-N2'	94.1(4)	92.7(2)
O1'-Co-N1'	85.2(4)	86.6(2)
O1'-Co-N1	85.9(4)	92.9(2)
O1-Co-N2	93.4(4)	93.6(2)
O1-Co-N1'	86.1(4)	90.8(2)
O1-Co-N1	86.5(4)	87.3(2)
N2-Co-N1'	92.5(4)	89.7(2)
N2-Co-N1	96.9(4)	90.8(2)
N2'-Co-N1'	95.8(4)	90.4(2)

^aThe numbers in parentheses are estimated standard deviations in the units of the least significant digit given for the corresponding parameters.

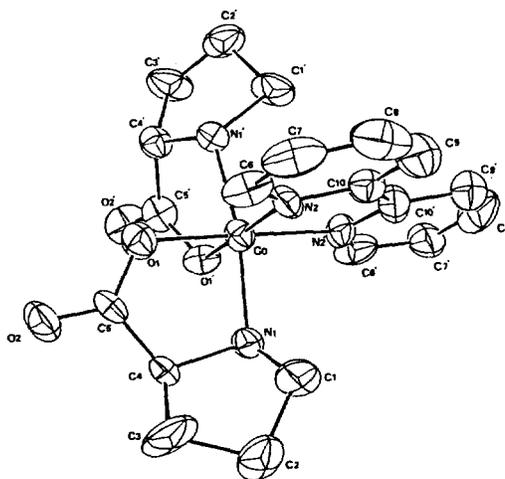


Fig. 3. ORTEP drawing for Λ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(bipy)]ClO₄·2H₂O (1). Atoms are represented by 50% probability thermal ellipsoids.

이 결합각은 (1) 착물에 비하여 더 크게 나타난다. 그 이유는 (1) 착물중의 2,2'-bipyridine 리간드의 질소원자간(N2---N2')의 공간 거리는 2.55 Å인데 비하여 1,10-phenanthroline 리간드의 질소원자간(N2---N2')의 공간 거리는 2.62 Å으로서 (2) 착물에서의 공간 길이가 (1) 착물에 비하여 더 크므로 인하여 N2-Co-N2' 결합각이 더 크게 나타난 결과라고 본다. 그리고 L-prolinato 리간드의 산소원자와 코발트(III)가 이루는 결합각은 89.0(2)°이고 N1-Co-N2 및 N1'-Co-N2' 평균 결합각은 90.6°로써 (1) 착물의 경우와 다르게 착물의 구조가 뒤틀림이 거의

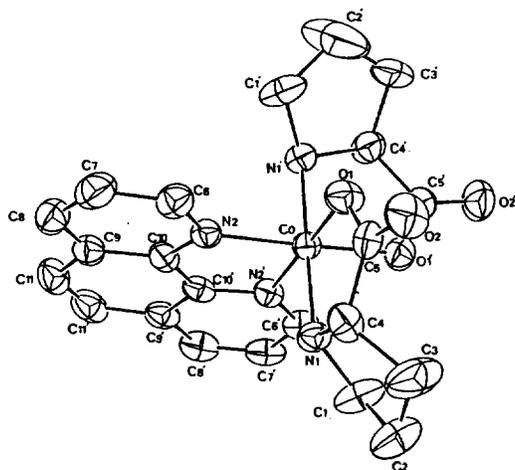


Fig. 4. ORTEP drawing for Δ -*trans*(N)-[Co(L-pro)₂(phen)]Cl·3H₂O (2). Atoms are represented by 50% probability thermal ellipsoids.

없음을 알 수 있다.

각 착물의 코발트(III)와 2,2'-bipyridine 및 1,10-phenanthroline 중의 질소원자간의 평균 결합 거리는 각각 1.93 Å과 1.95 Å이다. 그리고 각 착물의 코발트(III)와 L-prolinato의 산소 원자간의 평균 결합 거리는 각각 1.89 Å으로써 그 차이가 없다. 한편, (1) 착물에 있어서 Co-N1간의 결합 거리(1.97(1) Å)와 Co-N1'간의 결합거리(1.94(1) Å)를 비교하여 볼 때에 Co-N1간의 결합 거리가 조금 더 길다. 이러한 결합 길이의 상대적인 길어짐은 (1) 착물에서 N1-Co-N1'의 결합각이 상대적으로 뒤틀림이 큰 것과 관련 있는 것으로 생각된다. (1) 착물의 경우 L-prolinato 중의 산소와 질소원자 그리고 중심 금속인 코발트(III)가 이루는 면에서 C4 및 C5의 거리는 각각 0.57(1) Å과 0.43(1) Å으로써 고리 배열은 envelope(ϵ) 배열에서 많이 벗어나 있고, (2) 착물에서 C4 및 C5의 거리는 각각 0.02(1) Å과 0.09(1) Å으로써 ϵ 배열에서 거의 벗어나지 않는다. 그밖에 각 착물의 C-N 및 C-C간의 결합거리들은 일반적으로 보고된 값들과 유사하다.

철(II) 착물의 X-선 결정 구조 해석⁶에서 L-prolinato와 D-prolinato 착물의 절대 배치는 각각 Δ -*trans*(N)와 Λ -*trans*(N)라고 한다. 그러나 본 연구에서 2,2'-bipyridine이 배워진 (1) 착물의 경우는 입

체선택적으로 Λ -*trans*(N) 이성질체만 얻어졌고 1,10-phenanthroline이 배워진 (2) 착물의 경우는 서로 거울상 이성질체가 아닌 Δ -*trans*(N)와 Λ -*cis*(O)cis(N) 이성질체가 각각 생성되었다. (1)과 (2) 착물의 구조를 서로 비교하여 볼 때 2,2'-bipyridine이 배워진 (1) 착물의 구조는 전반적으로 정상적인 평면체 구조에서 상당히 뒤틀려 있음으로 인하여 생성 가능한 3가지 이성질체 구조중에서 가장 안정한 Λ -*trans*(N) 이성질체만 생성되었고, (2) 착물은 전반적으로 뒤틀림이 거의 없기 때문에 안정한 Δ -*trans*(N) 이성질체와 반발이 약간 예상되는 Λ -*cis*(O)cis(N) 이성질체가 소량으로 얻어졌다고 볼 수 있다.

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

인 용 문 헌

- (a) Miyana, A.; Sakaguchi, U.; Morimoto, Y.; Kushi, Y.; Yoneda, H. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1389.
(b) Dewan, J. C. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1988**, *C44*, 2199.
- (a) Herak, R.; Prelesnik, B.; Krstanovic, I. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *34*, 91. (b) Drew, M. G. B.; Dunlop, J. H.; Gillard, R. D.; Rogers, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 42.
- Soling, H. *Acta. Chem. Scand.* **1978**, *A32*, 361.
- Magill, C. P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2729.
- Bryan, R. F.; Greene, P. T.; Stokely, P. F.; Wilson, Jr., E. W. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1468.
- Magill, C. P.; Floriani, C.; Chiesi-Villa, A.; Rizzoli, C. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1928.
- Werber, A.; Feenstra, R. *Ber.* **1906**, *39*, 1538.
- Function minimized: $\sum w(F_o - |F_c|)^2$, where $w = [\sigma^2 F^2 + (0.002F)^2 + 1.00]^{-1}$.
- Cromer, D. T.; Waber, J. T. *International Tables for X-ray Crystallography*; The Kynoch Press: Birmingham, England, 1974; Vol. IV, Table 2.2A.
- Cromer, D. T. *International Tables for X-ray Crystallography*; The Kynoch Press: Birmingham, England, 1974; Vol. IV, Table 2.3.1.
- Mol. Structural Analysis Package*; Enraf-Nonius, Netherland, 1990.