

## 염기성 촉매에 의한 $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$ (3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine)에 대한 Carbonato 혹은 Oxalato 리간드의 고리열림 반응

尹斗千 · 吳昌彦\* · 金福祚 · 都命基

영남대학교 이과대학 화학과

(1996. 5. 6 접수)

## The Base-Catalysed Carbonato or Oxalato Ring Opening of $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$ (3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine)

Doon Cheon Yoon, Chang Eon Oh\*, Bok Jo Kim, and Myung Ki Doh

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

(Received May 6, 1996)

**요 약.** 염기성 용액속에서  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$  (3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine,  $C_2O_4$ =oxalate)에 대한 carbonato 혹은 oxalato 리간드의 고리열림 반응이 수용액 및 유기용매-물 혼합용매속에서 조사되었다. 그 결과  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$ 에서 킬레이트된  $CO_3^{2-}$  혹은  $C_2O_4^{2-}$ 의 두 개의 산소원자 중 한 개가 해리하여  $OH^-$ 가 치환되고 3,2,3-tet의 재배열이 일어나  $cis-\alpha-[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO_2 \text{ or } OC_2O_3)]$ 가 생성되었고, 반응은 해리성인 Dcb(dissociative conjugated base) 메커니즘으로 진행되었다. 연이어  $C_2O_4^{2-}$  혹은  $CO_3^{2-}$ 의 나머지 한 개의 산소원자가 해리하여  $cis-\alpha-[Co(3,2,3-tet)(OH)_2]^+$ 가 생성되었고 이것은 다시  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(OH)_2]^+$ 로 이성질화 반응이 일어났다.

**ABSTRACT.** The base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$  (3,2,3-tet=4,7-diazadecane-1,10-diamine,  $C_2O_4$ =oxalate) has been investigated in aqueous solution and in mixed aqueous-organic solvent. The rearrangement of 3,2,3-tet and carbonato or oxalato ring opening of  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$  occurred via the dissociation of one of the two coordinating carbonato or oxalato oxygen atoms. The resulting product was  $cis-\alpha-[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO_2 \text{ or } OC_2O_3)]$ . It has been suggested that the base-catalysed reaction of  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$  takes place via the Dcb(dissociative conjugated base) mechanism. The other oxygen atom of carbonato or oxalato was dissociated continuously to give  $cis-\alpha-[Co(3,2,3-tet)(OH)_2]^+$ .  $cis-\alpha-[Co(3,2,3-tet)(OH)_2]^+$  was isomerized to  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(OH)_2]^+$ .

### 서 론

리간드가 킬레이트로 전이금속 이온에 배위된 금속착물에 염기를 작용시켰을 때 리간드의 고리열림 반응이 일어날 수 있고 그 반응 메커니즘은 다양하다.<sup>1-4</sup>  $[Co(NH_3)_4(sar)]^{2+}$  (sar=sarcosine)는 염기성 용액속에서 sarcosine 리간드의  $CH_3-N-H$ 에서 수소이온(proton)이  $OH^-$ 에 의하여 제거되므로써 sarco-

sine 리간드의 고리열림 반응이 일어난다. 또한 염기성 용액속에서  $[Co(en)_2(C_2O_4)]^+$  (en=1,2-diaminoethane,  $C_2O_4$ =oxalate)는  $C_2O_4^{2-}$ 의 C-O결합이 끊어지므로써 킬레이트된  $C_2O_4^{2-}$ 의 고리열림 반응이 일어나  $OH^-$ 가 치환되고,<sup>5</sup>  $[Co(en)_2(\beta-ala)]^{2+}$  ( $\beta-ala$ = $\beta$ -alanine)는  $OH^-$ 가 코발트(III)에 공격하므로써  $\beta$ -alanine의 두 개의 산소원자 중 한 개의 산소원

자가 코발트(III)으로부터 결합이 끊어지므로써 고리열림 반응이 일어나 *cis*-(70%) 및 *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(β-ala)(OH)]<sup>+</sup>(30%)가 생성되고 연이어 남아있는 β-alanine의 한 개의 산소원자가 해리하여 *cis*- 및 *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>가 생성된다.<sup>6</sup>

여러 가지 산 또는 염기를 작용시켰을 때 일어나는 입체화학적 구조적 변화를 조사하므로써 반응 메카니즘을 추정하기 위하여 라세미 대신에 광학 활성인 금속착물을 사용한다. 일반적으로 수용액 및 산성용액에서 광학활성인 금속착물의 반응은 일반적으로 절대구조가 그대로 유지되고, 염기성 용액 속에서는 일반적으로 라세미체가 생성되거나 혹은 그 절대구조가 완전히 반전되어 나타나기도 한다.<sup>7,8</sup>

유기용매-물 혼합용매속에서 *trans*-[Co(dap)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (dap=1,3-diaminopropane), [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl]<sup>2+</sup>, *trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 및 [ReCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>에 대한 아쿠화 반응은 Grunwald-Winstein이 제안한 용매의 성질인 Y(ionizing power)의 값<sup>9</sup>에 대한 속도상수를 도시하였을 때의 기울기(*m*) 값에 따라 반응 메카니즘을 추정하였다. *m*값이 1보다 훨씬 작거나 직선의 상관성이 없는 양상을 나타낼 때는 반응이 해리성 메카니즘으로 진행된다고 보고되어 있다.<sup>10-14</sup>

본 연구에서는 라세미 및 광학활성인 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>를 합성하여 이 착물을 수용액 및 유기용매-물 혼합용매속에서 OH<sup>-</sup>를 작용시켰을 때 3,2,3-tet 리간드의 특성으로부터 생성되는 생성물의 구조를 여러 가지 분광학적 방법에 의하여 조사하였고, 그리고 속도론적인 자료와 Grunwald-Winstein의 *m*값 등을 이용하여 그 반응메카니즘을 추정하였다. 아울러 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>와 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 간의 속도상수값의 크기를 비교하여 구조적인 특성에 따른 OH<sup>-</sup>의 영향을 조사하였다.

## 실 험

**시 약.** 모든 시약은 일급 또는 특급시약을 정제없이 사용하였고, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤은 감압, 증류한 것을 Molecular sieve 5A(Aldrich Chem. Co.)로 탈수 처리하여 사용하였다. 그리고 리간드의 고리열림 반응 및 여러 가지 기기 측정

사용된 용액은 이차 증류수를 이온교환수지 시스템인 ELGA Co. ULTRA PURE WATER를 통과시켜 정제한 물을 사용하였다.

**착물의 합성.** 라세미인 *cis*-β-[Co(R,R,S,S-3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>)와 광학 활성인 Λ-*cis*-β-[Co(S,S-3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>) 및 Δ-*cis*-β-[Co(R,R-3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)는 문헌에 의하여 합성하였다.<sup>15</sup> SP-Sephadex C-25를 충전시킨 관 크로마토그래피와 전자흡수 스펙트라(Hitachi Model 320 Spectrophotometer) 및 원편광이색성 스펙트라(JASCO J500C Automatic Spectropolarimeter)에 의하여 그 순수성과 절대구조<sup>15,16</sup>를 확인하였다.

**반응속도의 측정.** 수용액 및 유기용매-물 혼합용매에서 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>)에 여러 가지 농도의 NaOH를 각각 가하여 반응시킨다. 이 반응에 대한 착물의 관측속도상수(*k*<sub>obs</sub>)는 분광학적 방법에 의하여 각 착물의 최대흡수띠에 상응하는 파장을 선택하여 유사일차 반응 조건하에서 식 (1)에 의하여 구하였다.<sup>17</sup> A<sub>t</sub>는 시간 *t*에서의 흡광도이고 A<sub>∞</sub>는 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>의 고리 열림 반응결과 첫번째 OH<sup>-</sup>가 치환된 생성물의 흡광도를 의미한다.

$$-\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)] = k_{obs} \cdot t \quad (1)$$

열역학 파라메타 중 활성화 에너지(E<sub>a</sub>)는 Arrhenius plot의 기울기로부터 구하였고, 또한 활성화 엔탈피(ΔH<sup>‡</sup>) 및 엔트로피(ΔS<sup>‡</sup>)는 Eyring plot으로부터 구하였다.<sup>17</sup> 모든 반응은 NaClO<sub>4</sub>로써 이온강도(μ)를 1.0으로 고정하여 행하였다.

**반응 생성물의 확인.** OH<sup>-</sup>에 의하여 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 및 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>가 고리열림 반응이 일어나 중성착물이 생성되었다. 또한 이 중성착물은 아주 느리게 다른 구조로 반응이 계속 진행되었다. 생성물의 혼합물의 유무 및 전하의 값을 확인하기 위하여 *cis*-β-[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>)와 광학 활성인 Λ-*cis*-β-[Co(S,S-3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)](ClO<sub>4</sub>) 및 Δ-*cis*-β-[Co(R,R-3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)](ClO<sub>4</sub>)에 각각 NaOH를 작용시킨 생성물을 일정한 시간 간격으로 양이온 교환 수지인 SP-Sephadex C-25를 충전시킨 관(φ1.5×40 cm)에 흡착시켜 0.4 mol·dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub> 용액으로써 용리시켰다.

그 결과 각 단계에 대한 생성물은 한 개의 띠로 용리되었으며 혼합물은 생성되지 않았다. 반응 생성물에 대한 전하의 확인은 본 연구에서 사용된 착물과 상응하는  $N_4O_2$ 형 착물을 사용하여 용리부피(retention volume)의 값을 비교함으로써 확인하였다. 또한 반응결과 생긴 중성착물의 확인은 양이온 교환 수지를 충전시킨 관을 통과시키고 음이온 교환수지인 Dowex 50W-IX8을 충전시킨 관( $\phi 1.5 \times 20$  cm)을 통과시켜 확인하였다. 생성물의 구조는 전자흡수 스펙트라, 원편광이색성 스펙트라와  $^{13}C$  NMR(Bruker ARX 300 MHz spectrometer)로써 확인하였다.

**결과 및 고찰**

Fig. 1은  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3)]^+$  ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )의 수용액에  $OH^-$  ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )를 작용시켰을 때 시간에 따른 전자흡수 스펙트라의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 지남에 따라 스펙트라의 변화가 일어났고, 제 1 및 제 2흡수띠 영역에서 등흡수점이 나타났다. 이것은  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3)]^+$ 가  $OH^-$ 에 의하여 반응이 일어났음을 의미한다. 그리고  $OH^-$ 에 의한  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(C_2O_4)]^+$ 의 반응도 시간이 지남에 따라 전자흡수 스펙트라가

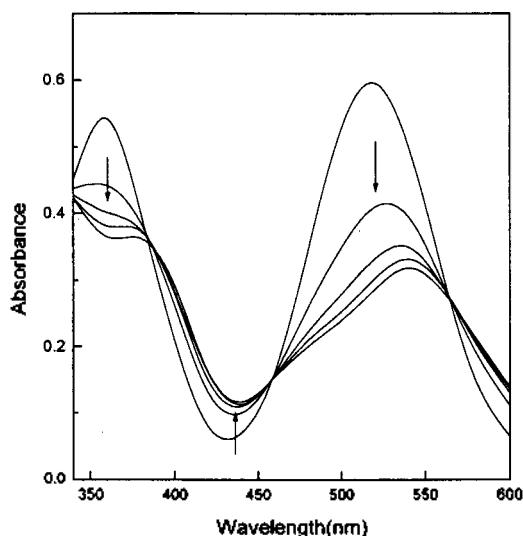


Fig. 1. The absorption spectral change during the base-catalysed carbonato ring opening of  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3)]^+$  ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) at  $25^\circ\text{C}$  and  $\mu = 1.0$ .  $[OH^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , Time interval = 2 min.

Fig. 1과 같은 양상으로 나타났고, 등흡수점도  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3)]^+$ 와 같은 양상으로 나타났으므로  $OH^-$ 에 의하여 반응이 일어났다고 볼 수 있다.  $OH^-$ 에 의한 반응 메커니즘을 규명하기 위하여 먼저 각 착물로부터 반응결과 얻어진 생성물의 전하의 값과 혼합물의 생성 여부를 이온교환 크로마토그래피로써 조사하였다.  $OH^-$ 와 반응시킨 생성물을 각각 양이온 교환수지와 음이온 교환수지에 흡착시켜 용리시킨 결과 반응 생성물은 흡착되지 않고 통과되었으므로 생성물은 전하가 중성이었다. 이것은 킬레이트된  $CO_3^{2-}$  혹은  $C_2O_4^{2-}$ 가  $OH^-$ 에 의하여 고리열림 반응이 일어나  $cis-\alpha-[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO_2 \text{ or } OC_2O_3)]$ 이 생성된 것으로 추정되었고 생성물의 구조는 뒤에 설명하게 될  $^{13}C$  NMR로써 확인하였다. 또한 반응 메커니즘을 규명하기 위하여 속도론적인 조사를 하였다.  $OH^-$ 에 의한  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3 \text{ or } C_2O_4)]^+$ 의 반응은 유사일차로 진행되므로 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

$$-d[\text{complex}]/dt = k_{obs}[\text{complex}] \quad (2)$$

착물에 대한  $OH^-$ 의 반응 의존성을 알아보기 위하여 여러 가지 농도의  $OH^-$ 에 대한  $cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)$

Table 1. Spectrophotometrically determined pseudo-first-order rate constants for the base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of Co(III) complexes at  $25^\circ\text{C}$  and  $\mu = 1.0$

Complex <sup>a</sup>	$[OH^-]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$10^3 \cdot k_{obs}/\text{s}^{-1}$
$cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(CO_3)]^+$	0.01	0.239
	0.10	1.995
	0.15	3.093
	0.20	4.372
	0.24	5.048
	0.28	5.633
	0.40	7.837
$cis-\beta-[Co(3,2,3-tet)(C_2O_4)]^+$	0.01	0.223
	0.10	2.085
	0.15	3.207
	0.20	4.597
	0.24	5.742
	0.28	6.457
	0.40	8.677

<sup>a</sup> $[\text{complex}] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

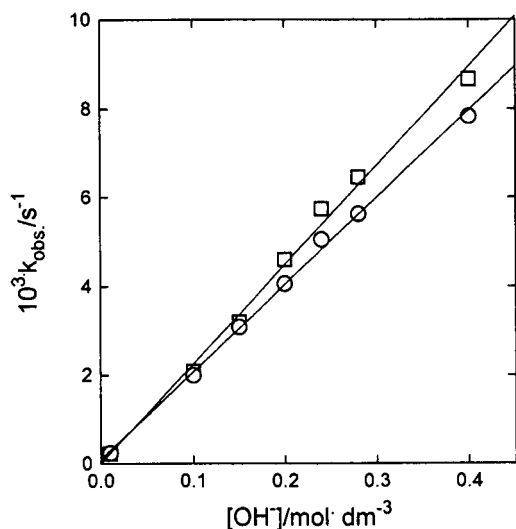


Fig. 2. Dependence of  $k_{\text{obs}}$  on the concentration of hydroxide ion.  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^+$  (○),  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^+$  (□) at 25 °C and  $\mu=1.0$ .

(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>-</sup>의  $k_{\text{obs}}$ 의 값을 구하였고(Table 1), Table 1의 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Table 1 및 Fig. 2에서 볼 때 OH<sup>-</sup>의 농도가 증가함에 따라  $k_{\text{obs}}$ 의 값이 증가하였다. 따라서  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{ or C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 는 OH<sup>-</sup>의 농도에 의존함을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에서  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^-$  및  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^+$ 에 대한 절편의 값이  $1.062 \times 10^{-4}$  및  $1.821 \times 10^{-5}$ 으로써 0에 가까운 값을 나타내었다. Table 2는  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{ or C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 의 고리열림 반응에 대한 OH<sup>-</sup>의 반응차수를 나타낸 것이다.  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^-$  및  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^+$ 에 대한 OH<sup>-</sup>의 반응차수의 값은 각각 0.95 및 1.01로써 1차로 진행되었다. 지금까지 속도론적 결과로부터 식 (2)는 식 (3)과 같이 표현할 수 있고, OH<sup>-</sup>에 의한  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{ or C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 의 고리열림에 대한 반응 메커니즘을 식 (4)와 같이 제안할 수 있다.

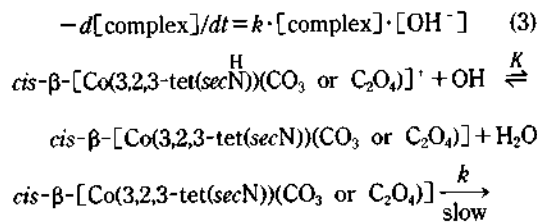
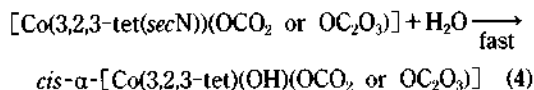


Table 2. Rate parameters for the base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of Co(III) complexes at 25 and  $\mu=1.0$

Complex <sup>a</sup>	$-\ln[\text{OH}^-] - \ln k_{\text{obs}}$	Reaction order	$10^2 \cdot k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1b}$	
$\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^+$	0.916	4.849		
	1.273	5.179		
	1.427	5.289		
	1.609	5.507	0.95	1.91
	1.897	5.779		
	2.303	6.217		
$\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^+$	4.605	8.338		
	0.916	4.747		
	1.273	5.043		
	1.427	5.160		
	1.609	5.382	1.01	2.26
	1.897	5.743		
2.303	6.173			
4.605	8.407			

[complex] =  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , <sup>a</sup>The value of  $k$  is determined from the plot of  $-\ln[\text{OH}^-]$  vs.  $-\ln k_{\text{obs}}$ .



$\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{ or C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 는 OH<sup>-</sup>에 의해 3,2,3-tet의 두 개의 이차질소(sec. nitrogen) 원자 중 한 개의 N-H에서 수소이온이 제거되어 3,2,3-tet의 해리에 의한 재배열이 일어나고 킬레이트된 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 혹은 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 고리열림 반응이 일어나 OH<sup>-</sup>가 치환되는 Dcb 메커니즘으로 진행된다고 볼 수 있다. 이 메커니즘을 뒷받침하기 위하여 활성화에너지( $E_a$ ), 활성화엔탈피( $\Delta H^\ddagger$ ) 및 엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ )의 값을 Table 3에 나타내었다. 일반적으로  $\Delta S^\ddagger$ 가 양의 값이면 해리성 메커니즘으로, 음의 값이면 회합성 메커니즘으로 반응이 진행된다고 한다.<sup>18</sup> 따라서 Table 3에서  $\Delta S^\ddagger$ 의 값이 양으로 나타났으므로 리간드의 고리열림 반응은 해리성 메커니즘으로 일어난다고 볼 수 있다. 또한 이러한 반응 메커니즘을 좀 더 명확하게 규명하기 위하여 광학 활성인 착물을 사용하였다. Fig. 3은  $\Lambda\text{-cis-}\beta\text{-[Co(S,S-3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^+$ 에 OH<sup>-</sup>를 가하였을 때 시간이 지남에 따른 원편광이색성

Table 3. Activation parameters for base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of Co(III) complexes at 25 °C and  $\mu=1.0$

Complex	$E_a$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (e.u.)
<i>cis</i> - $\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	19.83	19.22	1.81
<i>cis</i> - $\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )] <sup>+</sup>	19.47	18.86	2.81

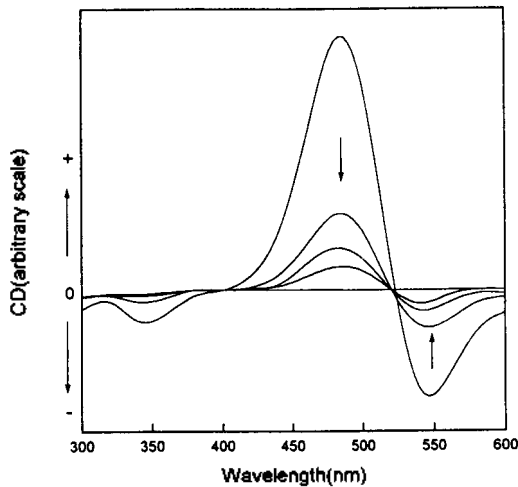


Fig. 3. The CD spectral change during the base-catalysed oxalato ring opening of  $\Delta$ -*cis*- $\beta$ -[Co(S,S-3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> at 25 °C and  $\mu=1.0$ .

스펙트라의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 지남에 따라 스펙트럼의 값이 점점 감소하여 결국에는 스펙트럼이 사라졌다.  $\Delta$ -*cis*- $\beta$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 도  $\Delta$ -*cis*- $\beta$ -[Co(S,S-3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 와 같은 양상으로 나타났다. 이것은 시간에 따라 OH<sup>-</sup> 가  $\Delta$ -*cis*- $\beta$ -[Co(R,R-3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 및  $\Delta$ -*cis*- $\beta$ -[Co(S,S-3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 에 접근하여 3,2,3-tet가 해리하여 재배열되고, 또한 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 혹은 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 가 해리하므로써 광학활성 정도가 점점 줄어드는 것으로 볼 수 있다. 따라서 이것은 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 혹은 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 의 고리열림 반응은 해리성 메카니즘으로 진행된다고 볼 수 있다.

염기성 용액속에서 유기용매-물 혼합용매가 착물에 대하여 미치는 영향과 반응 메카니즘을 조사하였다. Table 4는 에탄올-물 혼합용매속에서 *cis*- $\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 가 OH<sup>-</sup> 에 의하여 *cis*- $\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO<sub>2</sub> or OC<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)]가 생성되는

Table 4. Rate parameters for the base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of Co(III) complexes in pure water and in ethanol-water mixtures at 25 °C and  $\mu=1.0$

Complex	Ethanol v/v, %	Y	10 <sup>3</sup> ·k/dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1e</sup>
<i>cis</i> - $\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO <sub>3</sub> )] <sup>-</sup>	0	3.49	1.845
	10	3.31	2.428
	20	3.05	3.435
<i>cis</i> - $\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )] <sup>-</sup>	30	2.72	4.357
	0	3.49	2.085
	10	3.31	2.627
	20	3.05	4.190
	30	2.72	7.157

$k = k_{obs}/[OH^-]$ .

반응에 대한 속도상수의 값을 나타낸 것이다. 이 결과로부터 에탄올의 양이 증가할수록 속도상수의 값이 증가함을 알 수 있다. 또한 Table 4의 결과로부터 Y값에 대한 logk를 도시하여 얻은 기울기인 m값은 *cis*- $\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> 및 *cis*- $\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> 에 대하여 각각 -0.48 및 -0.71이었다. 이것은 m값이 음의 값으로써 1보다 훨씬 작게 나타났고, 그리고 촉매를 사용하였을 때 반응이 해리성 메카니즘으로 일어나는 다른 코발트(III) 착물과 비슷한 m값<sup>10-14</sup>을 나타내었다. 따라서 OH<sup>-</sup> 에 의한 고리열림 반응은 해리성 메카니즘으로 진행된다고 할 수 있다. 그리고 Table 4에서 에탄올의 양이 증가함에 따라 고리열림 반응의 속도상수의 값이 증가함을 보여주었다. 그리고 30% 유기용매-물 혼합용매속에서도 착물의 고리열림 반응을 조사하였다 (Table 5). Table 5의 결과로부터 고리열림 반응에 대한 속도상수 값의 크기는 30% 아세톤-물>30% 2-프로판올-물>30% 에탄올-물>물의 순서를 보여주었다. 이 현상은 에탄올의 양이 증가할수록 소수성이 증가<sup>19</sup>하고, 그리고 물 혹은 30% 에탄올-물에서 보다 30% 아세톤-물 혼합용매에서 소수성이 증가<sup>19</sup>하여 착물에 대한 용매화가 작아지고 또한 OH<sup>-</sup> 의 용매화도 작아지는 것으로 설명할 수 있다. 용매화가 큰 친수성 물질은 역시 용매화가 큰 친수성 물질과, 용매화가 작은 소수성 물질은 용매화가 작은 소수성 물질과 상호작용이 강하다는 보고<sup>20</sup>에 따라 Fig. 4에서와 같이 친수성인 물에서 보다 소수성인 30% 에

Table 5. Rate parameters for the base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of complexes in pure water and in mixed aqueous-organic solvent at 25 °C and  $\mu=1.0$

Complex	Solvent <sup>a</sup>	$10^3 \cdot k / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1b}$
$\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^+$	water	1.845
	ethanol	4.357
	2-propanol	5.853
	acetone	7.508
$\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$	water	2.085
	ethanol	7.157
	2-propanol	8.022
	acetone	11.553

<sup>a</sup>The volume percent of each organic solvent in aqueous solution is 30%. <sup>b</sup> $k=k_{obs}/[\text{OH}^-]$ .

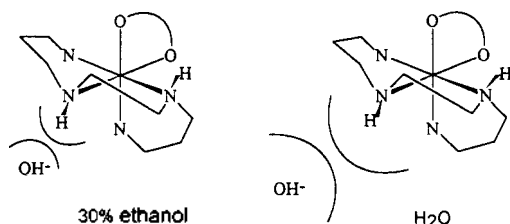


Fig. 4. The model on the difference of an attack of  $\text{OH}^-$  in pure water and in 30% ethanol-water mixed solvent for base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{ or C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ .

탄올-물 혼합용매속에서 그리고 30% 아세톤-물 혼합용매속에서 용해도가 작은  $\text{OH}^-$ 가 3,2,3-tet의 N-H로 가장 용이하게 접근하여 해리가 쉽게 일어난 결과라고 할 수 있다.

$\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^-$  및  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 가  $\text{OH}^-$ 에 의하여 고리열림 반응이 일어나  $\text{cis-}\alpha\text{-[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO}_2\text{ or OC}_2\text{O}_3\text{)]}$ 인 중성착물이 생성되는데 대한 속도를 비교하므로써 착물의 안정성을 조사하였다. Table 2에서  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^-$  및  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 에 대한 속도상수( $k$ )의 값이 각각  $1.91 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  및  $2.26 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 로  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 가  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^-$ 보다 더 큰 값을 나타내었다. 해리성 메커니즘으로 진행되는 금속착물의 킬레이트 고리의 크기가 클수

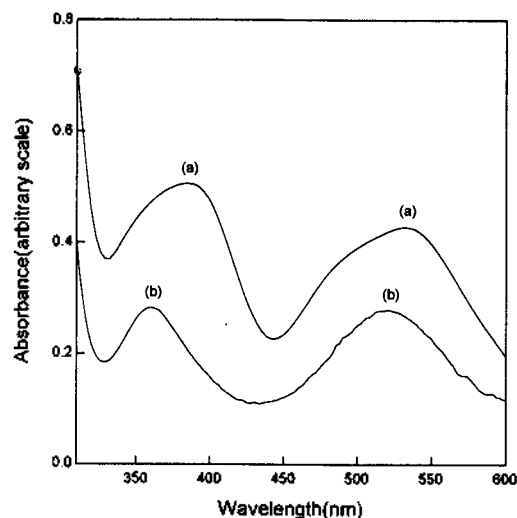


Fig. 5. Absorption spectra of  $\text{cis-}\alpha\text{-[Co(3,2,3-tet)(OH)}_2\text{]}^+$  (a) and  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(OH)}_2\text{]}^+$  (b) obtained from the base-catalysed carbonato ring opening of  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{ or C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ .

록 착물의 속도상수의 값은 더 크게 나타난다고 한다.<sup>21,22</sup> 이것은 킬레이트 고리의 크기가 클수록 더 flexible하므로 중간체가 생성될 때 뒤틀림이 더 쉽기 때문이라고 한다. 따라서 본 연구에서  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 가  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^-$ 보다 고리열림 반응에 대한 속도상수의 값이 더 큰 경향을 보이고 있는 것은 코발트(III)에 배위되었을 때 5원 고리인  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 가 4원고리인  $\text{CO}_3^{2-}$ 보다 더 flexible하므로 중간체가 생성될 때 뒤틀림이 더 쉽기 때문이라고 할 수 있다.

지금까지  $\text{OH}^-$ 에 의하여  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(CO}_3\text{)]}^-$  및  $\text{cis-}\beta\text{-[Co(3,2,3-tet)(C}_2\text{O}_4\text{)]}^-$ 가 고리열림 반응이 일어나  $\text{cis-}\alpha\text{-[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO}_2\text{ or OC}_2\text{O}_3\text{)]}$ 이 생성될 때의 반응 메커니즘에 대하여 고찰하였다. 그러나 이 중성착물은 아주 느리게 다른 구조로 반응이 계속 진행되었다. 중성착물로부터 변화된 생성물을 이온교환 관에 흡착시켜 용리시킨 결과 +1가로 추정되었고 전자흡수 스펙트럼은 Fig. 5(a)와 같다. 스펙트럼의 제 1 및 제 2흡수띠의 모양이 각각 가우스(gauss) 대칭이 아니고 배가 약간 생긴 비대칭으로 나타났다. 흡수띠의 위치와 형태로부터 생성물은  $\text{cis-}\alpha\text{-[Co(3,2,3-tet)(OH)}_2\text{]}^+$ 인 것으로 생각된다.<sup>16</sup> 그리고  $\text{cis-}\alpha\text{-[Co(3,2,3-tet)(OH)}_2\text{]}^+$ 는 계속 구

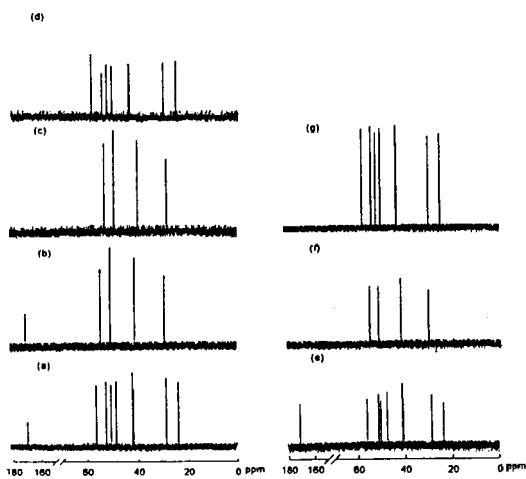


Fig. 6. <sup>13</sup>C NMR spectra for the complexes obtained from the base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> ( $2.5 \times 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup>) in H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O(95 : 5). [OH<sup>-</sup>]=0.10 mol·dm<sup>-3</sup>,  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> (a);  $cis-\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO<sub>2</sub>)] (b);  $cis-\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (c), (f);  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (d), (g);  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup> (e).

조적으로 변화되었다.  $cis-\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>로부터 변화된 생성물에 대한 전자흡수 스펙트럼을 Fig. 5(b)에 도시하였다. Fig. 5(b)에서 스펙트럼의 형태는 Fig. 5(a)에서와 다르게 제 1과 제 2 흡수띠의 모양이 각각 가우스 대칭으로 나타났다. Fig. 5(b)의 제 1 및 제 2 흡수띠의 위치와 형태로부터 생성물은  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>로 추측된다.<sup>16</sup> 각 생성물들의 구조를 명확하게 확인하기 위하여 <sup>13</sup>C NMR을 측정하였다. Fig. 6은  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>에 대한 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼과 이 착물에 OH<sup>-</sup>를 가하여 고리열림 반응이 일어났을 때의 생성물을 이온교환 크로마토그래피로써 분리한 후 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼을 측정한 것이다. Fig. 6(a), (e)는 OH<sup>-</sup>와 반응하기 전 착물에 대한 스펙트라로서 20~60 ppm에서 나타난 8개의 피크는  $cis-\beta$ 형으로 배워진 3,2,3-tet에서 8개의 CH<sub>2</sub>의 탄소원자에 대한 시그널이고, 약 170 ppm에서 나타난 피크는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 혹은 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 탄소원자의 시그널이다. Fig. 6(b)의 30~55 ppm에서는 4개의 피크가 나타났고, 또한 약 170 ppm에서 피크가 나타났다. 이것은 3,2,3-tet가 코발트(III)에  $cis-\alpha$ 형으로 배워진 것으로 여겨진다.

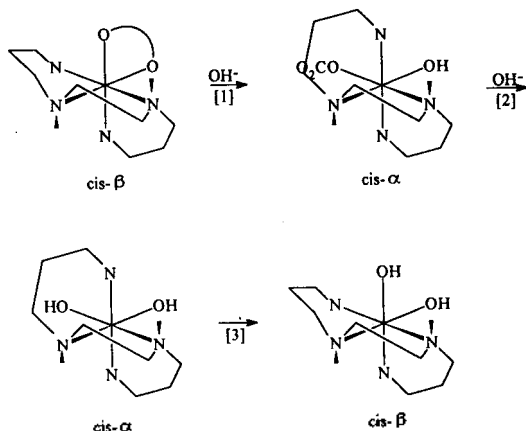


Fig. 7. The reaction pathway of the base-catalysed carbonato or oxalato ring opening of  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub> or C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>.

3,2,3-tet에서 8개의 CH<sub>2</sub>기의 탄소원자가  $cis-\alpha$ 형으로 배워질 때는 팔면체 구조에서 equatorial면 위의 4개의 탄소원자와 면 아래의 4개의 탄소원자가 서로 화학적으로 환경이 같아 피크의 수가 4개로 나타난다. 따라서 OH<sup>-</sup>에 의하여  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 고리열림 반응이 일어나고 구조적으로 변화하여 첫번째 OH<sup>-</sup>가 치환된  $cis-\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO<sub>2</sub>)]인 것을 알 수 있었다. Fig. 6(c)는  $cis-\alpha$ 형이고 전하가 +1가로 추정된 착물에 대한 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼이다. 30~55 ppm에서 4개의 피크가 나타났고 약 170 ppm에서 있었던 피크는 사라졌다. 이것은  $cis-\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)(OCO<sub>2</sub>)]로부터 반응이 진행되어 한자리로 배워져 있던 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 해리하므로써  $cis-\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>가 생성되었다고 볼 수 있다. 그러나 반응이 더 진행되었을 때 Fig. 6(d)는 Fig. 6(a)에서와 같이 20~60 ppm에서 피크의 수가 4개에서 다시 8개로 나타났지만 약 170 ppm에서의 피크는 사라졌다. 이것은  $cis-\alpha$ -[Co(3,2,3-tet)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>가  $cis-\beta$ 형으로 이성질화가 일어났다고 볼 수 있다. 그리고  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>에 OH<sup>-</sup>를 가하였을 때 나타난 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼도  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(CO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>의 것과 같은 결과를 보여주었다. Fig. 6(f)는 Fig. 6(c)와 같이 30~55 ppm에서 4개의 피크가 나타났지만 Fig. 6(g)에서는 피크의 수가 4개에서 다시 8개로 나타났다. 따라서  $cis-\beta$ -[Co(3,2,3-tet)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>도  $cis-\beta$ -

$[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{CO}_3)]^+$  와 같이  $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{OH})(\text{OC}_2\text{O}_3)]$  이 생성되고 두번째의  $\text{OH}^-$  가 치환되어  $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{OH})_2]^+$  가 생성되었다. 이 생성물은 계속 이성질화 반응이 일어나  $\text{cis-}\beta$ 형 착물로 된 것으로 생각할 수 있다. 따라서 실험적인 결과에 의하여 Fig. 7에서와 같이  $\text{OH}^-$  와 반응시킨  $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{CO}_3 \text{ or } \text{C}_2\text{O}_4)]^+$  는  $\text{CO}_3^{2-}$  혹은  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  의 고리열림 반응이 일어나 구조적으로 변화하여 첫번째  $\text{OH}^-$  가 치환되고 연이어 두번째  $\text{OH}^-$  가 치환된  $\text{cis-}\alpha\text{-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{OH})_2]^+$  를 거쳐  $\text{cis-}\beta\text{-}[\text{Co}(3,2,3\text{-tet})(\text{OH})_2]^+$  로 이성질화가 일어났다고 볼 수 있다.

이 논문은 1995학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

#### 인 용 문 헌

- Buckingham, D. A.; Clark, C. R. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3478.
- Kawaguchi, H.; Niiyama, R.; Ama, T.; Yasui, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3953.
- Baraniak, E.; Buckingham, D. A.; Clark, C. R.; Moynihan, B. H.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3466.
- Baraniak, E.; Buckingham, D. A.; Clark, C. R.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1956.
- Francis, D. J.; Jordan, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6626.
- Baraniak, E.; Buckingham, D. A.; Clark, C. R.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1952.
- Anderson, B. F.; Bell, J. D.; Buckingham, D. A.; Creswell, P. J.; Gainsford, G. J.; Marzilli, L. G.; Robertson, G. B.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3233.
- Bosnich, B.; Harrowfield, J. M. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 828.
- Winstein, S.; Fainberg, A. H.; Grunwald, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4146.
- Bentley, T. W.; Schadt, F. L.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 992.
- Thomas, G.; Kane-Maguire, L. A. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1688.
- Blandamer, M. J.; Burgess, J.; Haines, R. I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 607.
- Kane-Maguire, L. A. P.; Thomas, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1324.
- Kim, C. S.; Kwon, C. Y.; Yi, M. P.; Kim, C. W. *J. Korean Chem. Soc.* **1985**, *29*, 623.
- Bosnich, B.; Harrowfield, J. M.; Boucher, H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 815.
- Bosnich, B.; Harrowfield, J. M. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 853.
- Avery, H. E. *Basic Reaction Kinetics and Mechanisms*; Macmillan Press: London, 1974; p 36 and p 50.
- Dimitris, K.; Gilbert, G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*; John Wiley & Sons: 1987; p 175.
- Bush, D. A.; Wells, C. F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 941.
- Yoneda, H.; Muto, M.; Baba, T.; Miura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 689.
- House, D. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2587.
- Miyoshi, K.; Katoda, N.; Yoneda, H. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1839.