

S,S-prodien(=1,9-bis(*S*)-prolyl-1,9-dioxo-2,5,8-triazanonane)의 입체특이성 반응(I); Λ - α β (*ffm*)-[Co(*S,S*-prodien)H₂O]ClO₄의 합성

李培旭 · 金鎮佑 · 李東鎮¹ · 金奉坤¹¹ · 吳昌彦 · 都命基*

영남대학교 이과대학 화학과

¹경일대학교 공업화학과

¹¹경상대학교 화학교육과

(1997. 6. 3 접수)

Stereospecific Reaction of *S,S*-prodien(= 1,9-bis(*S*)-prolyl-1,9-dioxo-2,5,8-triazanonane) (I); Synthesis of Λ - α β (*ffm*)-[Co(*S,S*-prodien)H₂O]ClO₄

Bae-Wook Lee, Jin-Woo Kim, Dong-Jin Lee¹, Bong-Gon Kim¹¹

Chang-Eon Oh, and Myung-Ki Doh*

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

¹Department of Industrial Chemistry, Kyungil University, Gyongsan, 713-701, Korea

¹¹Department of Chemical Education, Gyongsang National University, Chinju, 660-701, Korea

(Received June 3, 1997)

요약. 입체특이성 반응을 나타내는 키랄성 다섯자리 리간드, 1,9-bis(*S*)-prolyl-1,9-dioxo-2,5,8-triazanonane(*S,S*-prodien)를 *S*-proline과 diethylenetriamine(dien)으로부터 합성하여 ¹³C-NMR 스펙트럼으로 확인하고, CoCl₂ · 6H₂O와 반응시켜 적자색의 착물인 [Co(*S,S*-prodien)H₂O]ClO₄를 합성하였다. 원소분석, 전자흡수스펙트럼, ¹³C-NMR스펙트럼 자료에 따라 *S,S*-prodien은 5자리로 배위되면서 중심의 dien부분은 *fac*형태로 결합하고, 한자리 리간드인 H₂O는 dien에 있는 2차질소원자에 대하여 *cis* 위치에 존재하는 α β (*ffm*)-형임을 알게되었다. 또한 CD스펙트럼에 따라 키랄화된 리간드는 입체선택적으로 배위되어 Λ - α β (*ffm*)-[Co(*S,S*-prodien)H₂O]⁺의 절대구조를 갖는다고 생각하였다.

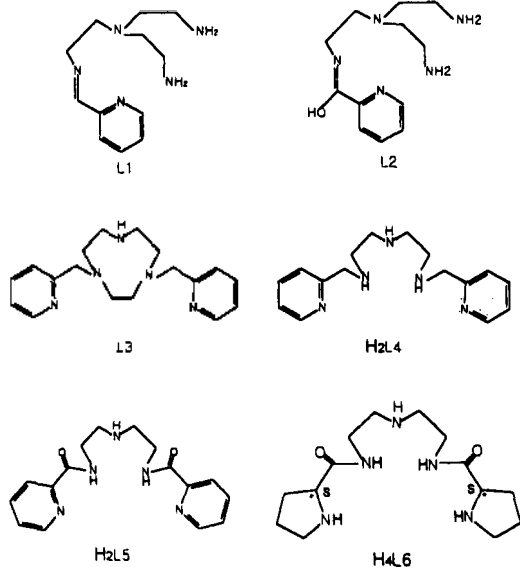
ABSTRACT. A chiral pentadentate ligand, 1,9-bis(*S*)-prolyl-1,9-dioxo-2,5,8-tri-azanonane, (*S,S*-prodien) which shows the stereospecific reaction was synthesized from the reaction of *S*-proline and diethylenetriamine (dien). The red-violet [Co(*S,S*-prodien)H₂O]ClO₄ was prepared by the oxidation of the aqueous solution dissolving CoCl₂ · 6H₂O and *S,S*-prodien. Elemental analysis, electronic absorption spectroscopy, and ¹³C-NMR spectroscopy suggest that the geometrical structure of the Co(III) complex to be an α β (*ffm*) form, where the dien moiety of the ligand chelates the metal center to comprise a facial isomer, and an aqua ligand coordinates a *cis* site to the secondary nitrogens of the dien. Based upon the CD spectroscopic analysis, it seems that the absolute configuration of the α β (*ffm*)-[Co(*S,S*-prodien)H₂O]ClO₄ has the Λ -form.

서론

키랄중심을 가지고 있는 화합물에서 광학이성질체만을 분리하기 위해서는 광학분할제를 이용하는 방법¹과 리간드의 입체특이성을 이용하여 금속에 배위시켰을 때 입체선택성을 이용하는 방법²이 있다. 이렇게 합성된 광학활성 전이금속착물은 금속착물간의 입체선택적 이온회합과 전자전달반응을 이용

하여 라세미체를 광학분할할 수 있었고,^{3,4} 입체선택적 리간드 치환반응에 의해서도 라세미체를 광학분할할 수 있었다.⁵ 최근에는 광학활성 전이금속착물이 갖는 구조적 입체특이성을 이용하여 유기화합물을 입체선택적으로 분리하거나 생물무기화학분야, 즉 금속 착이온과 단백질(DNA, cytochrome, porphyrine)의 반응에서도 많은 관심을 보여 주고 있다.⁶

그러므로 광학활성 전이금속 착물이 생체내에서 작용하는 반응메카니즘을 규명하기 위해서는 광학활성 전이금속착물이 갖는 구조적 특성과 반응성에 관한 연구가 대단히 중요하다.⁷



McLachlan 등⁸은 다섯자리 리간드로 tris(2-aminoethyl)amine(tren)으로부터 유도된 L1{L1=3-[4-(2-pyridyl)-3-azabut-3-enyl]-3-azapentane-1,5-diamine}, L2{L2=3-[4-(2-pyridyl)-3-azabutyl]-3-azapentane-1,5-diamine}가 배워된 코발트(III) 착물을 합성하여 구조적 특성을 조사하였고, 여기서 L1 리간드가 배워된 착물, $[\text{Co}(\text{L1})\text{Cl}]^{2+}$ 에서 imine은 amide로 산화되어 $[\text{Co}(\text{HL2})\text{Cl}]^{2+}$ 가 생성된다고 보고하였다. 그리고, 1,4,7-triazacyclononane(tacn)으로부터 유도된 L3 리간드가 배워된 착물, $[\text{Co}(\text{L3})\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 결정구조 해석에서도 tacn에 달려 있는 pyridyl기는 일반적인 팔면체 착물(OH)보다 크게 일그러져 있었고, 착물내에서 코발트(III)와 tacn에 존재하는 질소(N)간의 거리는 다른 tacn 유도체 보다 짧다고 하였다. 또한, diethylenetriamine(dien)으로부터 유도된 리간드(H₂L₄, H₂L₅)를 이용하여 Ahmed 등⁹은 H₂L₄가 배워된 코발트(III)착물, $[\text{Co}(\text{picdien})\text{X}](\text{ClO}_4)_2$ {X=Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NCS⁻, N₃⁻}, (picdien=1,9-bis-(2'-pyridyl)-2,5,8-triazanonane, H₂L₄)을 합성하여 생성가능한 4가지 이성질체($\alpha\alpha^*$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$ and $\beta\text{-trans}$)중에서 $\text{syn-}\alpha\beta$ -[Co(picdien)X]²⁺와 $\text{anti-}\alpha\beta$ -[Co(picdien)X]²⁺가 얻어졌고, [Co(picditn)X](ClO₄)₂ (picditn= 1,11-bis-(2'-pyridyl)-2,6,

10-triazaundecane)경우에서는 $\text{anti-}\alpha\beta$ -[Co(picdien)X]²⁺만 생성된다고 보고하였으며, Ojima 등¹⁰은 H₂L₅가 배워된 구리(II)착물로서 [Cu(PCdien)]{PCdien=N-(picolinoyl)-N'-(picolinoylaminoethyl)-ethylenediaminato, H₂L₅}와 [Cu(PCenpn)]{PCenpn=N-(picolinoyl)-N'-(picolinoylaminoethyl)-propanediaminato}의 구조적 특성도 보고한 바 있었다.

본 연구에서는 S-proline과 dien간의 peptide결합에 의해 키랄성을 갖는 다섯자리 리간드로서 1,9-bis(S)-prolyl-1,9-dioxo-2,5,8-triazanonane(S,S-prodien), H₄L₆를 합성하고, Co(II)와 반응시킨 후 산화시켜 생성된 Co(III)착물, [Co(S,S-prodien)H₂O]ClO₄의 구조와 특성을 분광학적인 방법으로 조사하였다.

실험

사용된 모든시약은 Aldrich와 FLUKA의 특급제품으로 용매류는 정제없이 그대로 사용하였다. 사용된 기기로서는 전자흡수스펙트럼은 HP 8452 Spectrophotometer, 원편광이색성(CD, Circular Dichroism)스펙트럼은 JASCO J-715 Spectropolarimeter, 원소분석은 Perkin Elmer 240-C, ¹³C-NMR 스펙트럼은 BRUKER ARX(300 MHz)를 이용하였다.

키랄성 다섯자리 리간드 1,9-bis(S)-prolyl-1,9-dioxo-2,5,8-triazanonane(S,S-prodien)의 합성. N-benzoyloxycarbonyl로 Corey 등¹¹의 방법에 따라 (S)-proline의 아민기를 보호하였으며, 합성된 Cbz-(S)-proline을 Kitagawa 등¹²의 방법에 따라 dicyclohexylcarbodiimide(DCC)과 diethylenetriamine(dien)을 dichloromethane 용매하에서 반응시킨후, 수소기류하에서 Pd/C 촉매를 이용하여 아민보호기를 제거하고 S,S-prodien리간드를 얻었다.

S,S-prodien리간드가 배워된 Δ-[1,9-bis(S)-prolyl-1,9-dioxo-2,5,8-triazanonane]aquacobalt(III) perchlorate의 합성. CoCl₂ · 6H₂O과 S,S-prodien의 혼합 수용액에 활성탄을 가하여 24시간 공기산화시킨 후, 양이온 교환수지(SP-Sephadex C25, H⁺)에 흡착시키고 물로 충분히 세척한 다음, 0.1 M NaClO₄로 용리시켜 적자색부분을 모아 처음 부피의 1/3정도로 농축시켜 방치하면 적자색 결정이 얻어진다. {Found(%): C, 35.32; H, 6.10; N,14.59. Calc. for [Co(s,s-prodien)H₂O]ClO₄: C, 35.64; H, 5.77; N, 14.84}.

S,S-prodien 리간드가 배워된 Cu(II)착물의 합성.

Cu(NO₃)₂ · 5H₂O을 50 ml 에탄올에 녹이고, S,S-prodien리간드를 가하면 청색의 고체가 생성된다. 생성된 고체가 함유된 혼합물을 70 °C에서 4시간 동안 반응시킨후 여과하여 알콜과 에테르로 세척하였다(수득율 =60%). 생성된 착물을 3M-HCl로 처리하여 리간드를 해리시킨 다음, 존재하는 구리(II) 이온을 아연으로 환원시켜 제거한 후, 양이온 교환수지(SP-Sephadex C25, H⁺)에 통과시켜 아연(II)를 제거하고, ¹³C-NMR을 측정하여 해리된 S,S-prodien리간드를 확인하였다.

결과 및 고찰

수용액 중에서 CoCl₂ · 6H₂O와 키랄성을 갖는 S,S-prodien리간드를 혼합하고 활성탄을 가하여 공기 산화시킨 후, 양이온 교환수지(SP-Sephadex C25, H⁺)에 흡착시켜 주생성물인 적자색의 착물을 얻어 원소분석자료에서 [Co(S,S-prodien)H₂O]ClO₄의 조성을 갖게됨을 알게되었다. 아울러 수용액에서 [Co(S,S-prodien)H₂O]ClO₄의 전자흡수스펙트럼은 507 nm [¹A_{1g}→¹T_{1g}(v₁)]과 365 nm [¹A_{1g}→¹T_{2g}(v₂)]로서 전형적인 Co^{III}N₅O형태의 흡수띠를 나타내었다(Table 1).

Table 1. UV/Visible spectral data for N₅O type Co^{III} complexes

Complexes	λ _{max} /nm	Ref.
Δ-β ₁ -[Co(R,R-L)(R-ala)] ²⁺	505	13
Δ-α-[Co(R-L)(S-ala)] ²⁺	505	14
Δ-α-[Co(S,S-picchxnMe ₂)(S-pro)] ²⁺	508	15
	497	
Δ-α[Co(S,S-picchxnMe ₂)(rac-ala)] ²⁺	500	15
Δ-α β(ffm)-[Co(S,S-prodien)H ₂ O] ⁺	507	this study

R,R-L=3R,4R-diphenyl-1,6-di(2-pyridyl)-2,5-diazahexane
 R-L=N,N'-dimethyl-3R-methyl-1,6-di(2-pyridyl)-2,5-diazahexane
 S,S-picchxnMe₂=N,N'-dimethyl-N,N'-di(2-picolyl)-1S,2S-diaminocyclohexane

또한, [Co(S,S-prodien)H₂O]ClO₄의 ¹³C-NMR 스펙트럼은 리간드에 존재하는 탄소 피이크가 모두 14개로 나타났으며, Dept-135 ¹³C-NMR 스펙트럼에서도 S,S-prodien에 있는 10개의 -CH₂- 피이크를 확인할 수 있었다(Fig. 1).

한편, 합성된 S,S-prodien 리간드를 Cu(NO₃)₂ · 5H₂O의 에탄올 용액에 가하여 얻은 청색 구리(II) 착물의 전자흡수스펙트럼에서 최대흡수 위치는 595 nm

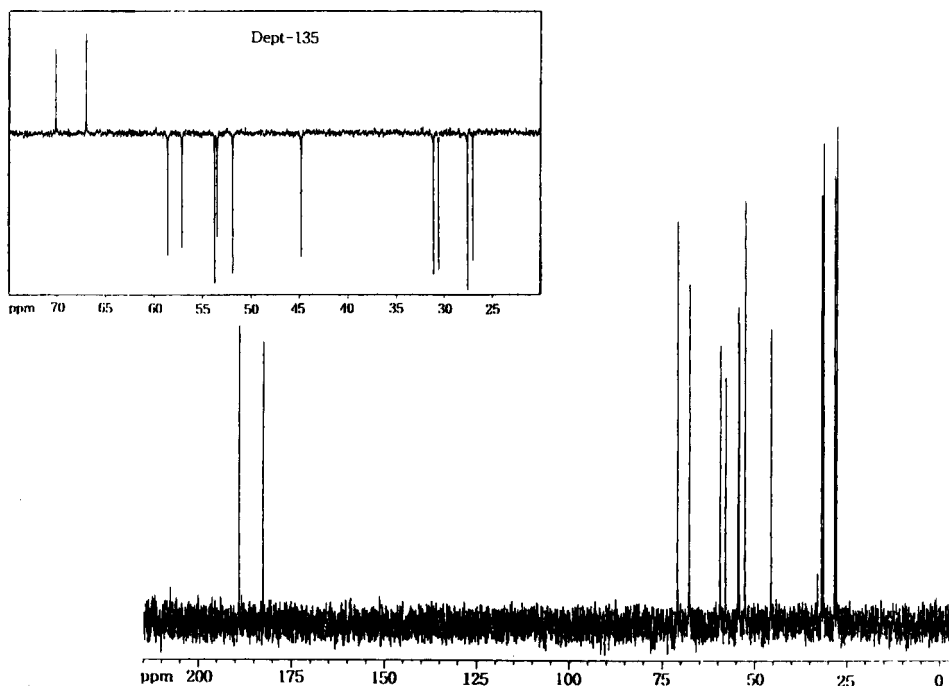


Fig. 1. ¹³C-NMR spectrum of [Co(S,S-prodien)H₂O]ClO₄.

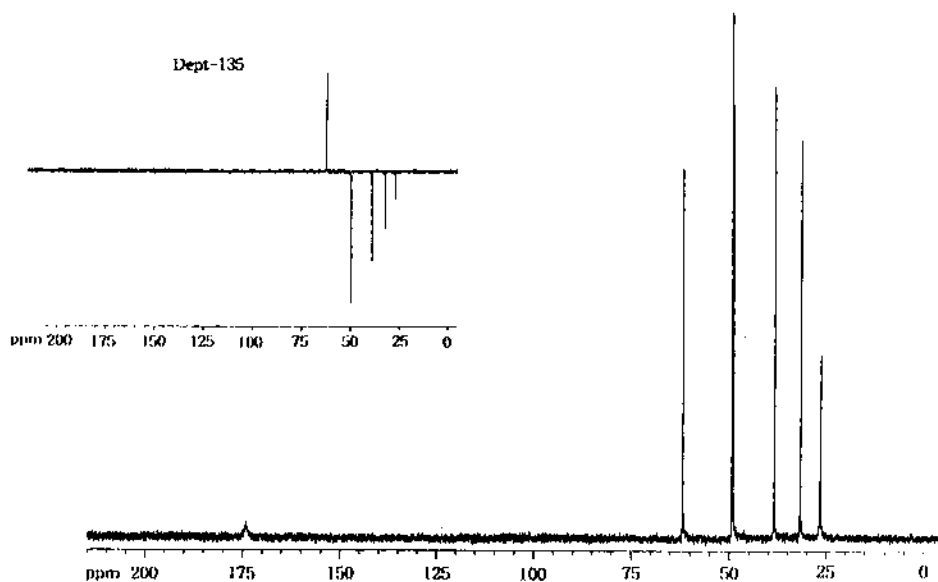
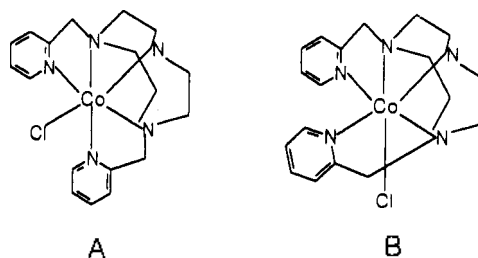


Fig. 2. ^{13}C -NMR spectrum of S,S -prodien ligand.

에서 얻어졌고, Ojima 등¹⁰이 보고한 5배위 구리(II) 착물, $[\text{Cu}(\text{PCdien})](\text{PCdien}=\text{N}-(\text{picolinoyl})-\text{N}'-(\text{picolinoylaminoethyl})\text{-ethylenediaminato})$ 와 $[\text{Cu}(\text{PCenpn})]$ ($\text{PC-enpn}=\text{N}-(\text{picolinoyl})-\text{N}'-(\text{picolinoylaminoethyl})\text{-propanediaminato}$)의 스펙트럼과 비슷한 양상을 나타내었다. 이 구리(II)착물을 환원시켜 얻어진 free-리간드 (L6)의 ^{13}C -NMR을 측정하였다. 리간드에 존재하는 전체 탄소는 14개이지만, C_2 -대칭으로 인해 탄소 피이크는 7개만 나타났으며, Dept-135 ^{13}C -NMR의 스펙트럼에서는 S,S -prodien에 있는 5개의 $-\text{CH}_2-$ 피이크를 확인할 수 있었다(Fig. 2).

이러한 사실로 보아 자유 리간드에서는 C_2 -대칭에 의해 탄소 피이크가 7개로 나타났지만, 리간드가 중심금속에 배위하였을 때에는 비대칭성을 갖게됨을 알 수 있으며, S,S -prodien이 배위된 $\text{Co}(\text{III})$ 착물, $[\text{Co}(S,S\text{-prodien})\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ 의 가능한 이성질체는 Fig. 3과 같이 예상할 수 있다. McLachlan 등⁸은 L3 리간드가 배위된 착물, $[\text{Co}(\text{L3})\text{Cl}]^{2+}$ 에서 중심의 tacn은 *fac*형태가 우선적으로 배위되므로 α α^* (*fff*)에 해당하는 A와 α β (*ffm*)에 해당하는 B형태의 이성질체가 가능하다고 하였다. 또한, Ahmed 등⁹도 $\text{H}_2\text{L4}$ 가 배위된 착물, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L4})\text{X}]^{2+}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^- , NCS^- , N_3^-)에서 중심의 dien이 *fac*로만 배위된 *syn*- α β $[\text{Co}(\text{picdien})\text{X}]^{2+}$ 과 *anti*- α β $[\text{Co}(\text{picdien})\text{X}]^{2+}$ 생성물을 얻었다. A이

성질체의 경우 한 자리 리간드가 2차아민의 *trans* 위치에 배위되므로 C_2 -대칭이 유지되며, B이성질체의 경우 한 자리 리간드가 2차아민의 *cis*위치에 배위하며 C_2 -대칭이 존재하지 않는다. 따라서 $[\text{Co}(\text{L3})\text{Cl}]^{2+}$ 에서 A이성질체는 자유 리간드와 동일한 수의 ^{13}C -NMR 피이크가 예상되지만, B이성질체는 착물의 대칭성이 없어서 존재하고 있는 탄소 18개에 해당하는 ^{13}C -NMR 피이크가 생긴다고 하였다.



$[\text{Co}(\text{L3})\text{Cl}]^{2+}$ 의 경우 tacn에 결합한 pyridyl기가 평면으로 존재하므로 A이성질체가 C_2 대칭이 존재하지만, 본 연구에서 합성한 $[\text{Co}(S,S\text{-prodien})\text{H}_2\text{O}]^{+}$ 는 pyridyl기가 평면형 분자가 아니므로 착물 전체에서 C_2 대칭이 생길 수가 없다. 그러나 한 자리 리간드가 2차아민의 *trans*위치에 배위되는 α α^* (*fff*) 이성질체의 경우 dien부분과 pyridyl기의 입체적장애로 인하여 반발이 예상되며, 유사 C_2 축이 존재하므로

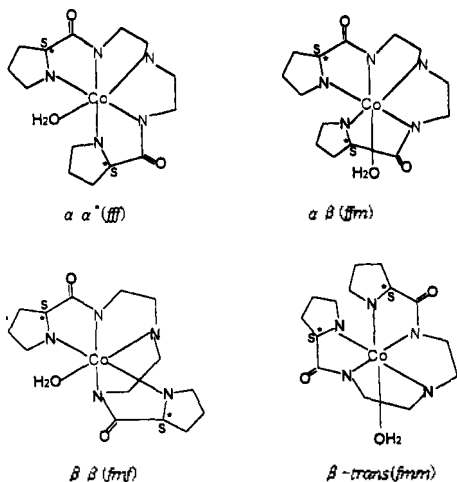


Fig. 3. Possible isomers for $[Co(S,S\text{-prodien})H_2O]ClO_4$.

로 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 $-CH_2-$ 및 $C=O$ 피이크는 각각 8개와 1개가 예상된다. 따라서 $-CH_2-$ 및 $C=O$ 피이크가 ^{13}C -NMR에서 각각 10개와 2개가 나타난 결과와 *tren*, *taen*, *dien*으로부터 합성된 다섯자리 리간드가 금속에 배위될 때 생성되는 착물은 중심의 *tren*, *taen*, *dien* 부분이 *fac*형으로 배위되는 이성질체가 우선적으로 생성되었다는 사실이나, $[Co(H_2L_4)X]^{2+}$, $[Co(L_3)Cl]^{2+}$ 의 X-선 결정구조 해석을 통하여 한 자리 리간드가 2차 아민의 *cis*위치에 배위되는 B이성질체가 우선적으로 생성되었다는 것을 고려한다면, $[Co(S,S\text{-prodien})H_2O]^+$ 는 Fig. 3에 나타난 4가지 이성질체중에서 $\alpha \beta(ffm)$ 이성질체로 생각된다. 동시에 원소분석 결과와 양이온 교환수지에 의한 착물의 분리과정에 따라 생성된 착이온은 +1가 착물임을 알 수 있다. Gillard¹⁶, Barnet¹⁷ 등에 의하면 $[Co(gly\text{-}glyO^-)_2]^-$ 에서 amide oxygen이 protonation된 $[Co(Hgly\text{-}glyO)_2]^+$ 과 비교했을 때, 리간드내의 C-N, C-O과 착물의 Co-N(amide)의 결합길이는 다르게 나타났다, 또한 McLachlan 등⁸이 보고한 $[Co(L_3)Cl]^{2+}$ 착물에서도 amide부분내의 결합길이는 리간드의 N이 배위된 경우 deprotonated amide group의 C-N, C-O사이 전자 비편재화로 인해 음전하가 예상되므로, C-N와 C-O 결합길이의 차이가 있음을 X-선 결정구조 해석에서 resonance I 형태의 기여가 크다고 보고하였다. 이러한 사실로 보아 얻어진 착물의 구조는 I의 구조가 우선적이라고 생각되고, 착이온의 하전 이 +1이라는 사실과 일치하였다.

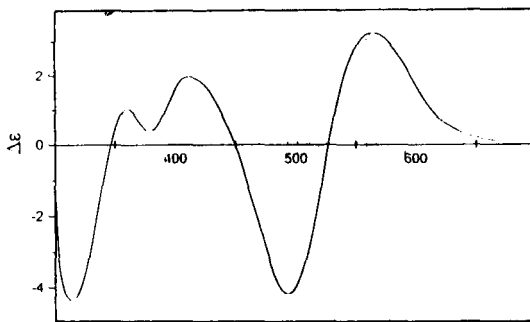
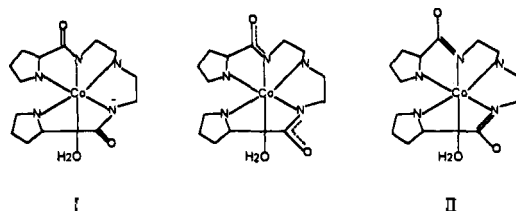


Fig. 4. CD spectrum of $[Co(S,S\text{-prodien})H_2O]ClO_4$.



또한, $\alpha \beta(ffm)\text{-}[Co(S,S\text{-prodien})H_2O]^+$ 의 CD 스펙트럼을 측정된 결과(Fig. 4) 제1흡수띠 영역의 CD 성분은 (+)-부호로 A_2 성분과 E성분의 크기가 거의 비슷하게 나타났고, 리간드가 가지는 입체특이성을 고려한다면 S,S-prodien의 말단의 두 질소원자는 인접한 탄소의 키랄성에 의해 S,S배향을 가지며, proline과 peptide결합된 dien의 말단에 있는 두 질소는 resonance I 형태의 기여구조로 인해 키랄성이 없다는 사실을 고려한다면, 유발된 $\Delta \epsilon$ 으로 보아 절대배치(absolute configuration)에 의해 CD스펙트럼이 생성된 것임을 알 수 있다. 선형인 5자리 리간드 S,S-

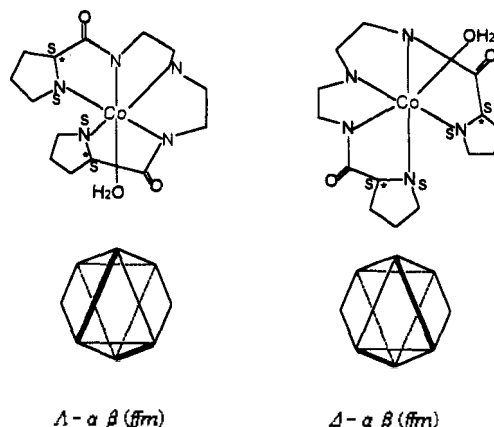


Fig. 5. Possible absolute configuration of $\alpha \beta(ffm)\text{-}[Co(S,S\text{-prodien})H_2O]ClO_4$.

prodien가 배위된 금속착물의 경우 4개의 킬레이트 고리를 형성하므로, 배위형태는 $\alpha\alpha^*(fff)$, $\alpha\beta(ffm)$, $\beta\beta(fmf)$ 와 $\beta\text{-trans}(fmm)$ 의 4가지 이성질체가 가능하고(Fig. 3), 얻어진 $\alpha\beta(ffm)$ 이성질체는 2종류의 부분 입체이성질체가 가능하므로, Hawkins의 방법¹⁸에 따라 $[\text{Co}(\text{S,S-prodien})\text{H}_2\text{O}]^+$ 의 말단의 킬레이트 고리의 나선성을 고려한다면 가능한 절대구조는 Δ 와 Λ 가 가능하다(Fig. 5). 얻어진 $\alpha\beta(ffm)$ - $[\text{Co}(\text{S,S-prodien})\text{H}_2\text{O}]^+$ 의 CD 스펙트럼이 장파장 영역에서 양(+)의 Cotton 효과를 나타내었고, 또한 다섯자리 질소주계 리간드(tetren=tetraethylenediamine)가 배위된 광학활성 착물 $[\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{tetren})]^{3+}$ 의 절대배치는 제1흡수띠 영역의 CD성분이 (+) - 부호를 가지면 Λ -절대배치를 우선적으로 가진다는 사실과 비교한다면, $\alpha\beta(ffm)$ - $[\text{Co}(\text{S,S-prodien})\text{H}_2\text{O}]^+$ 의 절대구조는 Λ -형으로 생각할 수 있다.

따라서 입체특이성을 갖는 다섯자리 리간드인 S,S-prodien리간드가 코발트(III)에 배위될 때 입체선택적으로 Λ - $[\text{Co}(\text{S,S-prodien})\text{H}_2\text{O}]^+$ 가 주생성물로 얻어지며, 한자리 리간드인 H_2O 는 dien에 있는 2차 질소 원자에 대해 cis위치에 배위되고, dien은 fac형태로 배위되어 Λ - $\alpha\beta(ffm)$ - $[\text{Co}(\text{S,S-prodien})\text{H}_2\text{O}]^+$ 가 생성되는 것으로 생각된다.

본 연구는 교육부 기초과학 연구 학술조성비(BSRI-96-3403)에 의하여 이루어졌으며, 이에 깊은 감사료를 드립니다.

인 용 문 헌

- (a) Broomhead, J. A.; Dwyer, F. P.; Hogarth, J. W. *Inorganic Synthesis*; **1960**, 6, p183. (b) Marumo, F.; Utsumi, Y.; Saito, Y. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1970**, 26, 1492.
- Nograd, M. *Stereoselective Synthesis*; VCH, Weinheim, 1987.
- (a) Miyoshi, K.; Sakamoto, Y.; Ohguni, A.; Yoneda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2239. (b) Sakaguchi, U.; Yamamoto, I.; Izumoto, S.; Yoneda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 153. (c) Sakaguchi, U.; Yamamoto, I.; Izumoto, S.; Yoneda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1407.
- (a) Lee, B. W.; Kim, D. Y.; Lee, D. J.; Oh, C. E.; Doh, M. K. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, 39, 275. (b) Geselowitz, D. A.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4525. (c) Geselowitz, D. A.; Hammershoi, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4036. (d) Geselowitz, D. A.; Hammershoi, A. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1842. (e) Osvath, P.; Lappin, A. G. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 195. (f) Marusac, R. A.; Othvath, P.; Lappin, A. G. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1542.
- Bernhardt, P. V.; Comba, P.; Gyr, T.; Varnagy, K. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1220.
- (a) Sluka, J. P.; Horvath, S. J.; Bruist, M. F.; Siman, M. I.; Dervan, P. B. *Science* Washington. D. C. **1987**, 238, 1129. (b) Mack, D. P.; Dervan, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7572.
- (a) Bernal, I. Ed.; *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*; Elsevier: Amsterdam, 1986; Vol. 1. (b) Kim, D. Y.; Kim, N. J.; Son, B. S.; Lee, D. J.; Oh, C. E.; Doh, M. K. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, 39, 275. (c) Goodwin, T. J.; Williams, P. A.; Vagg, R. S. *Inorganica Chimica Acta.* **1991**, 182, 59. (d) Jones, P.; Williams, P. A.; Vagg, R. S. *Inorganica Chimica Acta.* **1987**, 126, 91.
- Grant, A. McLachlan; Suzanne, J. B.; Gary D. F.; Raymond L. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 439.
- Ahmed, E.; Chatterjee, C.; Cooksey, C. J.; Tobe, M. L.; Humanes, M.; Williams, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 645.
- Iwasaki, N.; Sone, K.; Ojima, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 2279.
- Corey, E. J.; Shibata, S.; Bakshi, R. K. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2861.
- Kitagawa, S.; Murakami, T.; Hatano, M. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2347.
- Ronald, R. F.; Frederik, S. S.; Vagg, R. S.; William, P. A. *Inorganica Chimica Acta.* **1991**, 182, 59.
- Ronald, R. F.; Frederik, S. S.; Vagg, R. S.; William, P. A. *Inorganica Chimica Acta.* **1992**, 201, 157.
- Ronald, R. F.; Frederik, S. S.; Vagg, R. S.; William, P. A. *Inorganica Chimica Acta.* **1995**, 236, 109.
- Gillard, R. D.; McKenzie, E. D.; Mason, R.; Roberson, G. B. *Nature London* **1966**, 209, 1347.
- Barnett, M. T.; Freeman, H. C.; Buckingham, D. A.; Van der Helm, D. *Chem. Commun.* **1970**, 367.
- Hawkins, C. J. *Absolute Configuration of Metal Complexes*; John Wiley & Sons: 1971; p 27.