

아연-알긴산화합물의 합성과 구조

리 목 록

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《의학부문 과학자, 기술자들은 과학연구사업에서 주체를 철저히 세워 우리 나라의 구체적실정에 맞는 가치있는 과학기술적문제를 많이 연구해내야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 83페이지)

당뇨병과 같은 난치성질병들을 치료하기 위한 약물들을 개발하는것은 인민들의 건강과 관련되는 중요한 문제의 하나이다.

최근에 아연을 함유한 배위화합물들이 당뇨병치료에서 효과가 큰것으로 하여 그것에 대한 기초연구가 많이 진행되고있다.[3, 4] 그러나 알긴산을 배위한 함아연화합물을 당뇨병치료의 혈당하강제로 리용하기 위한 연구결과는 아직 발표되지 않았다.

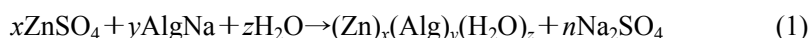
우리는 새로운 혈당하강제로 알긴산을 배위한 아연-알긴산화합물을 합성하고 그것의 구조를 밝혔다.

실 험 방 법

아연-알긴산화합물합성방법은 다음과 같다.

방온도에서 0.500% 알긴산나트륨용액 340.00mL가 들어있는 500mL들이 평밀플라스크에 0.242mol/L 류산아연용액 20.00mL를 교반하면서 적하하였다. 이때 솜모양의 흰색무정형양금이 생긴다. 적하후 류산용액으로 용액의 pH를 5로 맞추고 반응이 충분히 진행되도록 1h동안 계속 교반하였다. 다음 반응혼합물을 12h동안 방치하고 상등액을 제거한 다음 SO_4^{2-} 이 나타나지 않을 때까지 증류수로 여러번 세척하였다. 얻은 흰색의 양금을 건조로(90℃)에서 항량이 될 때까지 8h동안 건조시켰다. 이때 거뭇물은 90.5%였다.

반응방정식은 다음과 같다.



여기서 x, y, z, n 은 옹근수이다.

아연-알긴산화합물의 구조는 열무게분석기(《TGA-50》), 적외선분광광도계(《FT-IR 8101》)와 자외가시선분광광도계(《UV 2201》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

생성물의 조성 먼저 Zn^{2+} 의 함량을 콤플렉손적정법으로 결정하였다. 0.300g의 양금물질을 98% 정제류산 10.00mL로 분해시킨 다음 증류수로 희석시켜 50.00mL의 시료용액을 제

조하였다. 시료용액 10.00mL를 분취하여 삼각플라스크에 넣고 암모니아완충용액(pH 10) 5.00mL와 ET-00(에리오크롬흑)알림약 0.020g을 첨가하였다. 이때 용액은 붉은 앵두색을 띠었다.

0.020mol/L 트릴론베적정용액으로 시료용액의 색이 붉은 앵두색으로부터 청색으로 변할 때까지 적정한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 콤플렉슨적정결과

실험회수	트릴론베적정용액의 체적/mL	Zn ²⁺ 의 농도/(g · L ⁻¹)	
		측정한 농도	평균농도
1	7.05	0.920	
2	7.00	0.915	0.920±0.006
3	7.10	0.928	

표 1의 결과로부터 시료용액

50.00mL에 들어있는 Zn²⁺의량은 0.046 0g으로서 생성물에 들어있는 아연이온의 함량은 15.3%이다.

다음으로 물의 함량을 열무계분석법으로 결정하고 알긴산이

온의 함량은 위에서 진행한 성분들의 함량분석결과로부터 계산하여 결정하였다.

양금물질의 조성으로 함유되어있는 성분들의 함량은 표 2와 같다.

표 2로부터 아연을 기준

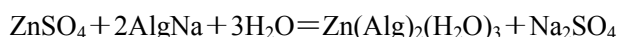
으로 하여 생성물의 조성식 (Zn)_x(Alg)_y(H₂O)_z에서 x, y, z를 계산하면 각각 1.00, 1.73, 3.17이므로 x≈1, y≈2, z≈3

으로 볼수 있다. 즉 생성물은 Zn(Alg)₂(H₂O)₃의 조성을 가지게 된다.

이와 같은 양금의 화학조성을 고려하면 반응식 (1)은 다음과 같이 구체적으로 표시될 수 있다.

표 2. 양금물질에 대한 함량분석결과

양금물질의 성분	Zn ²⁺		H ₂ O		Alg ⁻	
	실험값	계산값	실험값	계산값	실험값	계산값
함량/%	15.3	13.9	13.4	11.5	71.3	74.6
물질량/(·10 ⁻³ mol)	0.704	0.638	2.230	1.920	1.220	1.280



생성물의 구조분석 생성물의 적외선 흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

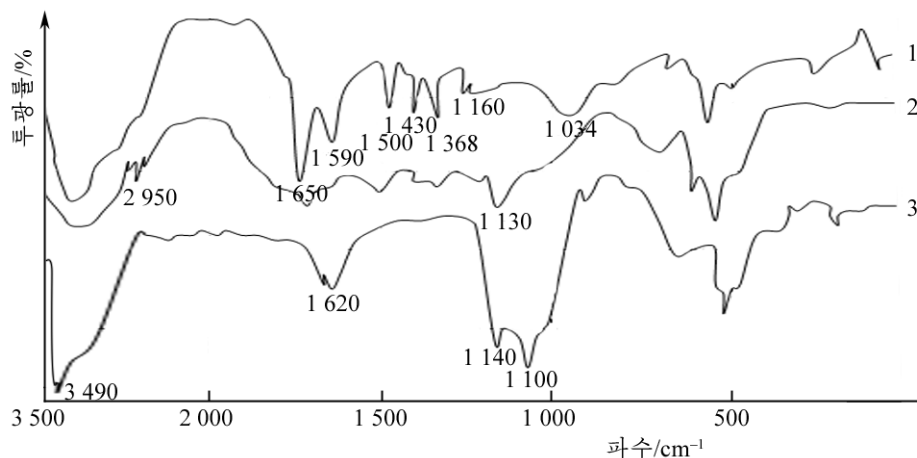


그림 1. 생성물의 적외선 흡수스펙트르

1—Zn(Alg)₂(H₂O)₃, 2—Alg-Na, 3—ZnSO₄ · 7H₂O

그림 1에서 보는바와 같이 모든 화합물들에서 3 400cm⁻¹근방에서 —OH의 신축진동에 해당하는 넓고 매우 센 흡수띠가 나타난다.

이것은 $\text{Fe}_3\text{O}_5(\text{OH})_5 \cdot (\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2 \cdot [(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})]_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 과 같은 수산기나 카르복실기를 가지고있는 철화합물에서도 나타난다.[5]

알긴산나트륨과 류산아연의 경우 2900cm^{-1} 근방에서 세기가 약한 예리한 흡수띠가 나타나는데 이것은 알긴산나트륨에서 카르복실기의 분자내수소결합과 류산아연에서 물 분자의 $-\text{OH}$ 신축진동에 해당한것이다. $\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 의 경우에도 2900cm^{-1} 근방에서 약한 흡수띠가 나타나지만 이것은 알긴산나트륨과 비교할 때 거의 무시할수 있다. 이것은 Zn^{2+} 에 Alg^- 의 COO^- 이 배위되어 카르복실기의 분자내수소결합수가 적어진것과 관련된다 고 볼수 있다.

Alg-Na 의 경우에는 카르복실기의 대칭 및 비대칭신축진동에 해당하는 흡수띠가 1650 , 1420cm^{-1} 에서 나타나지만 $\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 의 경우에는 1650 , 1590 , 1360cm^{-1} 에서 나타난다. 이것은 Alg^- 의 COO^- 과 H_2O 가 Zn^{2+} 에 배위된 결과 자체의 고유한 흡수띠가 갈라지거나 이동한것과 관련된다 고 볼수 있다. 이러한 현상은 COO^- 과 H_2O 를 배위한 화합물들인 $\text{Fe}_3\text{O}_5(\text{OH})_5 \cdot (\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2 \cdot [(\text{O}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})]_2$ 에서도 나타나는데[5] 이것은 $\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 에서 Zn^{2+} 에 Alg^- 의 COO^- 과 H_2O 가 배위되어있다는것을 보여준다.

$\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 의 경우 1500 , 1430cm^{-1} 에서 나타나는 약한 흡수띠들은 COO^- 의 신축진동에 해당한것으로 볼수 있다.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 1140 , 1100cm^{-1} 에서 SO_4^{2-} 에 해당하는 센 흡수띠가 나타나며 Alg-Na 의 경우에는 1130cm^{-1} 근방에서 COO^- 의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타난다. 이것은 Zn^{2+} 에 Alg^- 의 COO^- 과 H_2O 가 배위되어 자체의 고유한 흡수띠가 갈라지거나 이동하였다는 뚜렷한 증거로 된다.

3400cm^{-1} 근방에서 $\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 의 경우 Alg-Na 에서보다 센 흡수띠가 나타난다. 이것은 $\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 에 물분자가 조성으로 들어있다는것을 보여준다. 또한 820 , 750 , 700cm^{-1} 에서 Alg-Na 와 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 에서 나타나지 않았던 새로운 흡수띠들도 나타난다.

적외선흡수스펙트르분석결과 합성된 물질이 반응출발물질들인 Alg-Na 와 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와는 전혀 다른 새로운 화합물이며 Alg^- 의 COO^- 과 H_2O 가 Zn^{2+} 에 배위되어있다는것을 알수 있다.

생성물의 자외선흡수스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 Alg-Na 와 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 201 , 198nm 에서 극대봉우리가 나타난다. 그러나 $\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 에서는 205nm 에서 극대봉우리가 나타난다.

착체를 이루는 경우 착화합물의 자외선흡수파장이 출발물질과 다르게 나타나는 현상은 알기나토바나딜과 $\text{VO}(\text{Asp}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 조성의 착화합물에서도 찾아볼수 있다.[1] 즉 아스파라긴산의 수용액에서는 208nm 에

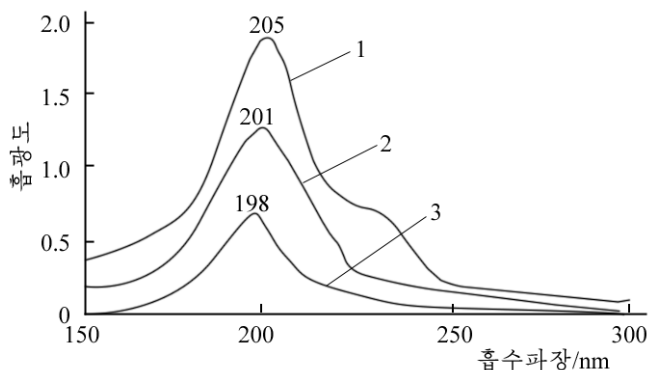


그림 2. 생성물의 자외선 흡수스펙트르
1- $\text{Zn}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, 2- Alg-Na , 3- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

서 흡수극대봉우리가 나타나지만 $\text{VO(Asp)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에서는 217nm에서 나타난다.

$\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 과 Alg-Na에서 흡수극대봉우리가 나타나는 파장은 조금 차이 있지만 에너지적으로는 큰 차이가 있으므로 두 화합물의 상태는 다르다고 말할수 있다. 그것은 파장이 짧은 쪽으로 갈수록 그것에 해당하는 에너지가 커지기때문이다.

자외선흡수스펙트르분석결과로부터 생성물은 출발물질들과는 다르며 Zn^{2+} 을 착핵으로 하고 COO^- 과 H_2O 를 배위자로 하는 배위화합물이라고 볼수 있다.

생성물의 열무게분석결과는 그림 3과 같다.

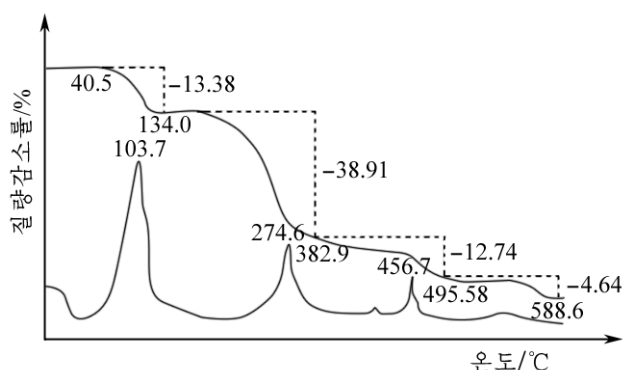
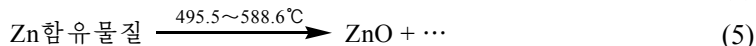
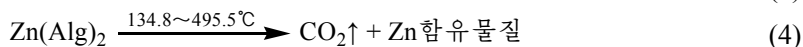
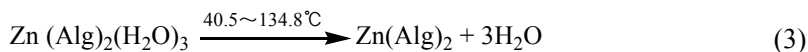


그림 3. 생성물($\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$)의 열무게분석결과

서 이것과 관련되는 세기가 중정도인 미분열봉우리가 나타난다. 또한 382.9~495.5°C사이에서 12.74%에 해당하는 질량감소가 일어나며 456.7°C에서 비교적 작은 미분열봉우리가 나타난다.

495.5~588.6°C사이에서는 4.64%에 해당하는 질량감소가 일어나는데 이것은 생성물의 산화와 관련된다. 이와 같은 현상은 253.8~461.3°C사이에서 3.45%의 질량감소를 일으키는 $(\text{VO})_2(\text{Mal})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ 조성의 바나딜-말론산화합물에서도 나타난다.[2]

생성물의 열분해과정을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



이상의 분석결과들로부터 생성물은 그림 4와 같은 배위결합구조를 가진다고 예측할 수 있다.

그림 4와 같은 구조를 반영하여 $\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 의 조성식을 정확히 $[\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 라고 쓸수 있다.

그림 4에서 보는바와 같이 $\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 조성의 화합물에서 Zn^{2+} 은 Alg^- 의 COO^- 과 H_2O 에 의하여 6배위4원킬레트구조를 형성한다. 이와 같은 킬레트구조류형은 $\text{Na}_2(\text{VO})_2(\text{Mal})(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{VO(Asp)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 함바나딜화합물들에서도 찾아볼수 있다.[1, 2]

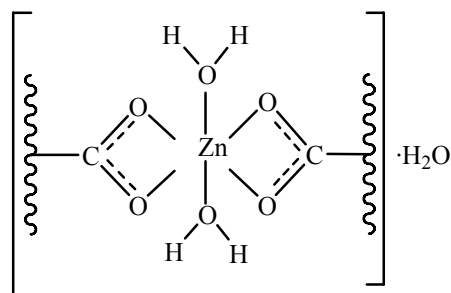


그림 4. $\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 의 구조

맺 는 말

$\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ 과 같은 조성의 아연-알긴산화합물을 새롭게 합성하고 그 조성을 밝혔으며 화합물의 배위결합구조를 예측하였다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), **49**, 2, 99, 주체92(2003).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), **52**, 3, 75, 주체95(2006).
- [3] H. Sakurai et al.; Coord. Chem. Rev., **226**, 187, 2002.
- [4] J. Korbecki et al.; Acta Bio. Polo., **59**, 2, 195, 2012.
- [5] P. Lumine; Acta Chemica Scandinavica, **27**, 2287, 1973.

주체104(2015)년 9월 5일 원고접수

Synthesis and Structure of Zinc-Alginate Compound

Ri Uk Ryong

We synthesized new zinc-alginate compound of composition $\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$. We cleared the composition of zinc-alginate compound and predicted coordination bond structure.

Key words: $\text{Zn(Alg)}_2(\text{H}_2\text{O})_3$, zinc-alginate compound, synthesis