

니켈－알긴산배위화합물의 합성과 그 특성

리옥룡, 봉철웅, 김용성

니켈을 함유한 화합물들이 결핵을 비롯한 전염병을 일으키는 병원성균에 대한 항균 효과를 가지는것으로 하여 최근 이 화합물들에 대한 연구[5-7]가 광범히 진행되고있다. 그러나 항균활성을 나타내는 천연다당의 하나인 알긴산을 함유한 배위화합물에 대한 연구결과는 발표된것이 거의 없다.

우리는 우리 나라에 풍부한 알긴산을 배위한 니켈－알긴산배위화합물을 합성하고 그것의 몇가지 특성을 밝히기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

류산니켈용액의 제조 방온도에서 0.561g의 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 100mL의 증류수에 풀고 60℃의 수욕에서 가열한 다음 뜨거운 상태에서 러과하여 기계적혼입물들을 제거하였다. 여기에 증류수를 보충하여 순수한 0.02mol/L NiSO_4 용액 100mL를 제조하였다.

니켈－알긴산배위화합물의 합성 25℃에서 500mL 삼각플라스크에 0.5% 알긴산나트륨용액 250mL를 넣고 0.02mol/L 류산니켈용액 100mL를 적하하였다. 다음 용액의 pH를 5로 맞추고 계속 교반하였다. 생성물을 24h동안 방치한 다음 상등액은 버리고 겔형태의 앙금을 SO_4^{2-} 이 검출되지 않을 때까지 증류수로 여러번 세척하고 90℃의 건조로에서 3h동안 건조시켜 녹색의 앙금물질을 얻었다. 거둠률은 95.0%였다.

반응방정식은 다음과 같다.



니켈－알긴산배위화합물의 조성결정 앙금물질에 들어있는 Ni^{2+} 의 함량은 폴라로그래프법으로, H_2O 의 함량은 열무게분석법으로, 알긴산이온의 함량은 Ni^{2+} 과 H_2O 의 함량분석결과에 기초하여 계산하였다.

앙금물질의 구조는 열무게분석기(《TGA-50》), 푸리에변환적외선분광기(《FTIR-8101》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

앙금물질에 함유되어있는 성분들의 함량분석결과는 표 1과 같다.

표 1. 앙금물질에 함유되어있는 성분들의 함량

구분	Ni^{2+}		Na^+		SO_4^{2-}		Alg^-		H_2O	
	실험값	계산값*	1	2	1	2	1	2	1	2
함량/%	12.2	12.7	0	0	0	0	75.5	75.6	12.3	11.7
물질량/($\cdot 10^{-3}\text{mol}$)	0.209	0.216	0	0	0	0	0.381	0.382	0.683	0.650

* $\text{Ni}(\text{Alg})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 에 기초한 계산값

표 1에서 보는바와 같이 양금물질에 함유되어있는 성분들의 물질량비는 $\text{Ni}^{2+} : \text{Alg}^- : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1.82 : 3.26$ 이다. 따라서 양금물질의 조성은 $\text{Ni}(\text{Alg})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 이다.

얻어진 양금물질의 적외선흡수스펙트르를 류산니켈과 알긴산나트륨의 적외선흡수스펙트르와 비교하여 분석하였다.(표 2)

표 2. 류산니켈, 알긴산나트륨과 양금물질의 적외선흡수스펙트르분석결과(cm^{-1})

화합물	진동형태				
	S=O기의 비대칭	COO ⁻ 의 비대칭	COO ⁻ 의 대칭	C-O-C기의	OH기의
	신축진동	신축진동	신축진동	신축진동	신축진동
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1 125				3 400
$\text{NaAlg} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	1 642	—	1 095, 1 140	3 400
양금물질	—	1 625	1 425	1 100, 1 140	3 400

표 2에서 보는바와 같이 $3\ 400\text{cm}^{-1}$ 에서 모두 H_2O , COOH , 당잔기에서의 OH기의 신축진동에 해당하는 넓은 흡수띠[1-4]가 나타났다. 또한 알긴산나트륨에서는 $1\ 642\text{cm}^{-1}$ 에서 COO⁻의 비대칭신축진동에 해당하는 세기가 세고 넓은 흡수띠가 나타나지만 양금물질에서는 $1\ 625$, $1\ 425\text{cm}^{-1}$ 에서 COO⁻의 비대칭 및 대칭신축진동에 해당하는 예리한 흡수띠가 나타났다. 알긴산나트륨에서는 $1\ 140$ (어깨모양), $1\ 095\text{cm}^{-1}$ 에서 당잔기의 C-O-C기의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 나타나지만 양금물질에서는 이 흡수띠가 $1\ 140$, $1\ 100\text{cm}^{-1}$ 에서 비교적 뾰족한 흡수띠로 나타났다. Alg⁻의 특징적인 흡수띠가 갈라지거나 그 위치가 변한것은 Alg⁻의 COO⁻이 Ni^{2+} 에 배위되었다는것을 보여준다.

한편 류산니켈에서는 $1\ 125\text{cm}^{-1}$ 에서 SO_4^{2-} 에 해당하는 중간정도의 세기를 가진 넓은 흡수띠가 나타나지만 양금물질에서는 나타나지 않고 $1\ 035$, 725 , 690cm^{-1} 에서 새로운 흡수띠가 나타났다.

적외선흡수스펙트르분석결과 양금물질에 함유되어있는 Alg⁻의 산소원자는 Ni^{2+} 에 배위되어있다는것을 알수 있다.

류산니켈, 알긴산나트륨, 양금물질의 자외선흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

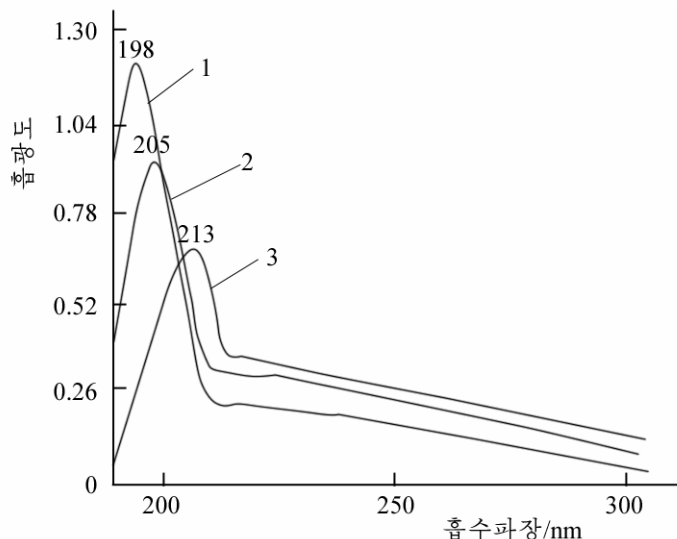


그림 1. 류산니켈(1), 알긴산나트륨(2), 양금물질(3)의 자외선흡수스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 류산니켈과 알긴산나트륨, 양금물질의 최대흡수봉우리 위치는 서로 다르다. 류산니켈에서는 198nm, 알긴산나트륨과 양금물질에서는 각각 205, 213nm에서 최대흡수봉우리가 나타났다.

착체를 형성하는 경우 최대흡수봉우리가 출발물질에서와 다르게 나타나는 현상은 $[\text{VO}(\text{Asp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 같은 조성의 바나딜배위화합물에서도 나타난다. AspH 의 수용액의 경우 208nm에서 최대흡수봉우리가 나타나지만 $\text{VO}(\text{Asp}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 경우에는 217nm에서 최대흡수봉우리가 나타난다.[1] 최대흡수봉우리가 나타나는 파장차이는 비록 9nm밖에 되지 않지만 에네르기적으로는 크게 차이날수 있으며 따라서 이 화합물들의 화학적거동은 서로 차이난다.

양금물질에 대한 열분석을 진행한 결과 185°C에서 3개의 물분자에 해당하는 완전탈리가 일어났다.

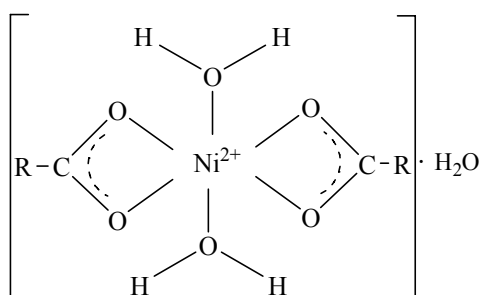


그림 2. $[\text{Ni}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 배위결합구조모형

$[\text{VO}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에서 물분자의 완전탈리가 176.7°C[3]에서 일어나며 Ni^{2+} 의 포배위수가 6이라는것을 고려하면 2개의 물분자는 니켈이온에 배위되고 다른 1개의 물분자는 배위권밖에 존재한다고 볼수 있다.

분석결과로부터 양금물질은 그림 2와 같은 배위결합구조를 가진다고 가정할수 있다.

그림 2에서 보는바와 같이 조성이 $[\text{Ni}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 인 니켈-알긴산배위화합물은 Alg^- 의 COO^- 의 O원자와 물분자의 O원자가 Ni^{2+} 에 각각 배위된 $\text{Ni}(\text{O}_6)$ 형 6배위8면체구조를

형성한다.

맺 는 말

$[\text{Ni}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 가지는 니켈-알긴산배위화합물을 합성하고 그것의 배위결합구조를 예측하였다. $[\text{Ni}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 Alg^- 의 COO^- 의 O원자와 물분자의 O원자가 Ni^{2+} 에 각각 배위된 $\text{Ni}(\text{O}_6)$ 형 6배위8면체구조를 이룬다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 49, 2, 99, 주체92(2003).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 62, 9, 91, 주체105(2016).
- [3] 김일성종합대학학보(자연과학), 50, 2, 83, 주체93(2004).
- [4] 김일성종합대학학보(자연과학), 52, 3, 72, 주체95(2006).
- [5] M. A. Al-Omar et al.; Microchemical Journal, 145, 113, 2019.
- [6] N. Mahlooji et al.; Inorganic Chimica Acta, 445, 124, 2016.
- [7] H. Chen et al.; Material Science and Engineering, C 70, 287, 2017.

주체109(2020)년 10월 5일 원고접수

Synthesis of Nickel-Alginate Coordination Compound and Its Characteristics

Ri Uk Ryong, Pong Chol Ung and Kim Yong Song

We synthesized nickel-alginate coordination compound of composition $[\text{Ni}(\text{Alg})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and predicted its coordination bond structure. The nickel-alginate coordination compound has $\text{Ni}(\text{O}_6)$ type six-coordinated octahedral structure where negatively charged O of COO^- of Alg^- and O of water are coordinated to Ni^{2+} , respectively.

Keywords: nickel-alginate coordination compound, synthesis, characteristics