

중금속과 리간드의 착물 형성에 대한 전도도 분석법

김남정[†] · 최상원*

삼육대학교 화학과, *여수대학교 화공과

Conductivity Analysis on the Complex of Heavy Metals and Ligands

Nam Jeong Kim[†] and Sang Won Choi*

[†]Department of Chemistry, Sahmyook University

*Department of Chemical Engineering, Yosu University

The complex of various metal with composite amino acid as bidentate ligands were studied by conductivity method. The complex stability and complex type of individual metals with composite amino acid and the stability constants of the complex with various metals were determined. There complex are stable within pH values of 3~12. The composite amino acids with ions of metals as well as single amino acid were formed complex of ML, ML2 and ML3.

Key words: conductivity, complex, heavy metals, ligand

1. 서 론

근래에 와서 유기 chelate 화제가 분석화학적으로만 중요한 것이 아니라 생물화학 기타 분야에 있어서도 매우 중요시되고 있다.^{1,2)} 따라서 유기금속 chelate 화합물의 여러 성질로의 연구,^{1,3-7)} 특히 이 화합물들의 안정화상수를 측정^{1,10,11)} 한다는 것은 매우 중요하다. 유기금속의 착물 중 아미노산 착물은 좋은 모델이 되고 있다. Jasmina Sabolovice 등은 아미노산 또는 아미노산의 유도체 리간드와의 구리(II)착화합물은 protein에서 metal-ligand자리의 화합물들에 있어서 좋은 모델이라고 언급하였으며,⁸⁾ Teesch. L. M 등⁹⁻¹²⁾은 기체상에서 아미노산과 펩타이드의 금속 착화합물은 금속 부분의 모델로서 최근 매우 흥미롭게 여겨진다고 말했다.¹³⁾ 따라서 금속 착물의 모델로서 아미노산 착물의 중요성과 관심은 더욱 고조되고 있으며, 아미노산과 그들의 금속 착물은 생물학적 그리고 화학적 적용에 흔하게 이용되는데, 이들의 안정화 상수 및 경향을 연구하는데 있어서 다음과 같은 방법이 사용되고 있다.

최근 Khalil *et al.*은 착물의 평형과 알칼리성 토류와 dipicolinic acid와 전위차와 전기 전도도의 기술을 이용

한 글리시딘을 포함한 전이금속 이온의 2·3중성 착물의 안정성 상수 감정을 연구하였으며,¹⁴⁾ Ashraf A. El-Bindary 등은 AHMP의 해리상수와 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} 의 착화합물의 안정화 상수를 다른 온도와 전위차를 측정하는 방법으로 연구하였다.¹⁵⁾ 또, Conductivity 측정법을 이용해 Haruhiko Yokoyama 등은 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ 착화합물이 hydrophobic ion¹⁶⁾처럼 행동해 물에 용해되는 것을 O-,m-benzenedisulfonat와 2,6-, 2,7-naphthalene disulfonate ion과 관련하여 제시하였고,^{17,18)} Hanan M. Kera 등은 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , UO_2^{2+} , Th^{4+} 와 AHMP의 착화합물의 화학적양론을 Conductometry에 의한 측정 방법으로 얻었으며, 1:1, 1:2(metal : ligand)착화합물이 형성을 적정 곡선을 통해 추적하는 방법을 사용하였다.

본 연구에서는 단일 아미노산이 아닌 복합 아미노산을 사용하여 금속과의 착물 형성에 대한 연구를 하였다. 아미노산은 유기산과 산소산에 비해 금속과의 착화합물 안정도가 큰 장점이 있지만 고가이기 때문에 실제 이용이 용이하지 않았으나, (주)하나에서는 저비용의 복합 아미노산을 합성하여 중금속 안정화제로 개발하

[†]To whom correspondence should be addressed.

여 실용화 될 수 있는 가능성이 커졌다. 본 실험에서는 (주)하나의 제품인 중금속 안정화제를 사용하여 복합 아미노산의 금속 착물 형성 경향과 단일 아미노산의 금속 착물 형성의 경향을 비교해 보았다. 그 방법으로 Potentiometric Titration과 Conductivity 측정법을 사용하였으며, 단일 아미노산과 관련해 복합 아미노산의 pH에 따른 금속 착물형성 경향과 금속과 리간드의 착물형성 형태와 금속들 간의 안정화 정도를 알 수 있었다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

2.1.1. 시약

중금속 안정화제는 (주)하나의 제품으로 복합 아미노산이다. pH는 11~12이고, 농도는 0.25 M이며, 제품의 성분은 Fig. 1과 Table 1의 내용과 같다. 원액을 필요한 농도에 맞게 증류수에 희석하여 사용하였다. Potentiometric Titration에서는 0.25 M(원액), 0.15 M, 0.1M을 제조하여 사용하였고, Conductivity 측정법에서는 금속과 리간드와의 비가 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 가 되도록 100 ppm의 용액을 제조하여 부피 비로 첨가하였다.

2.1.2. 기기

pH meter는 EUTECH CYBERNETICS pH 500 을 사용하였고, Conductivity meter는 EUTECH INSTRUMENT Con 500을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. Potentiometric Titration

표준 NaOH용액을 사용해 전위차로 적정했다. 중금속 안정화제 그대로의 농도를 사용했으며, 적정에 0.25 mol NaOH 표준용액으로 적정했다. 두 가지 형태

로 실험을 진행시켰는데, 농도별(0.25 M, 0.15 M, 0.1 M) 중금속 안정화제만의 Potentiometric Titration과 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 각각의 mobile metal ion이 포함된 용액을 중금속 안정화제에 첨가해 Potentiometric Titration한 방법이다. 첫 번째 실험이 표준이 되며, 두 번째 실험을 통해 중금속안정화제가 금속을 안정화시키는지를 알아보려고 한다.

2.3. Conductometric method

일정농도의 metal 용액에 중금속안정화제의 농도를 변화시켜가면서 mobile metal의 감소량(=complex형성 정도) 을 측정한다. mobile metal의 감소량을 통해 metal ion과 중금속안정화제의 complex형성 비율을 알 수 있다. Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} 각각의 mobile metal ion이 포함된 용액을 대략 100 ppm정도로 제조하여 Conductivity를 측정하고, 중금속 안정화제는 mobile metal ion 농도와의 비(M:Ln)가 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5이 되도록 희석시킨다. 각각의 비이커에 안정화제와 metal ion과의 비가 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6이 되도록 안정화제를 첨가한다. 첨가 후 Conductivity를 측정한다(이 때, 반응속도는 순식간에 일어나므로 Conductivity meter를 이용하여 complex형성과정을 확인할 수 없다).

Table 1. Amino acid ratio of detoxification of heavy metal

	Name	Ret time (min)	Amount (pmol)	%Amount
1	Cys	3.268	62.270	0.14
2	Asp	3.522	3117.782	6.98
3	Glu	3.887	4892.614	10.95
4	Ser	6.604	1610.073	3.60
5	Gly	7.222	7755.794	17.36
6	His	7.901	258.787	0.58
7	Arg	9.078	106.436	0.24
8	Thr	9.812	105.917	0.24
9	Ala	10.240	4979.645	11.15
10	Pro	11.098	6058.935	13.56
11	Tyr	15.414	548.057	1.23
12	Val	16.424	3901.818	8.74
13	Met	16.965	358.237	0.80
14	Cys2	17.923	37.397	0.08
15	Ile	18.651	1026.128	2.30
16	Leu	18.846	3881.819	8.69
17	Phe	19.702	1929.258	4.10
18	Trp	20.022	3259.581	7.30
19	Lys	20.616	877.922	1.97

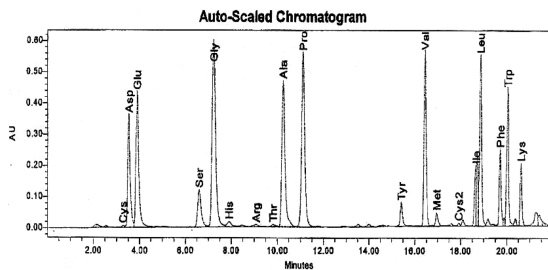
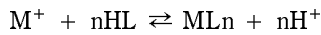


Fig. 1. Auto-Scaled Chromatogram of Detoxification of heavy metal.

$C = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + \dots$ 이므로 mobile metal ion의 감소한 Conductivity를 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

아미노산 배위자와 금속의 착화합물 형성에는 몇 가지 특징이 있다. 금속 이온들은 중성 매질 내의 산성 형태의 배위자와 결합하지 않는데, 그 이유는 다음 조건 때문에 평형이 반응물 쪽으로 치우치기 때문이다.



여기서, βML_n 는 착화합물의 평형상수(안정도 상수)이고, K_{HL} 는 아미노산의 해리상수이다. 이런 이유 때문에 다음과 같은 아미노산 음이온(L-)형태의 배위자와 금속 이온의 반응이 더욱 유리하다.

$$K = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M^+][HL]^n} = \frac{[ML_n]}{[M^+][L^-]^n} \frac{[H^+]^n}{[HL]^n}$$

$$= \beta_{ML_n} K_{HL} \ll 1$$

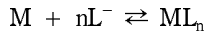


Fig. 2는 중금속안정화제의 농도(0.25 M, 0.15 M, 0.1 M)에 따른 Potentiometric Titration Curve로 금속 2·3중 착물과의 비교를 위한 표준 곡선이다. 2중 착물을 형성하는 금속 0.05 M(5000 ppm)과 0.25 M의 안정화제가 착물형성시 착물에 반응하지 않고 남은 중금속 안정화제의 농도는 0.15 M며, 3중 착물을 형성하는 금속과의 착물에서 남아있는 중금속 안정화제의 농도는 0.1 M이다. Potentiometric Titration Curve를 보면 아미노산 음이온(L-)형태를 띠는 구간은 대략 pH 3~12으로 이 구간에서 아미노산 착물 형성이 유리할 것으로 보여진다. Fig. 3에서도 구리(II)의 아미노산 착물과 망간(II)의 아미노산 착물의 형성은 아미노산 음이온(L-

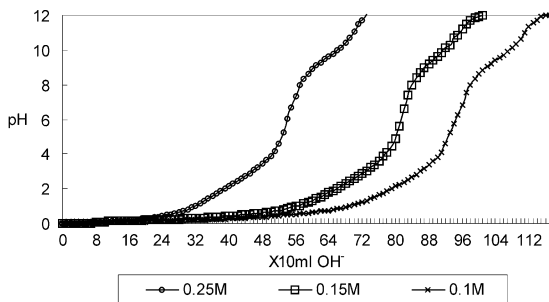


Fig. 2. Potentiometric Titration Curve of detoxification of heavy metal with various concentrations.

형태를 띠는 pH 3~5 사이 구간에서 형성되었음을 확인할 수 있다. 비교적 아미노산 음이온(L-)형태를 띠는 구간이 낮은 pH에서부터 시작하기 때문에 낮은 pH에서도 착물이 형성될 수 있음을 알 수 있다. Mohamed M. Khalil의 Potentiometry를 이용한 실험에서도 2중 성 Cu(II)-DPA 착물들은 낮은 pH에서 구성된다고 하였으며, 적정에 의존하면 다른 아미노산 착물은 pH 3.0~4.5 사이에서 명백히 형성된다고 설명했다.¹¹⁾ 단일 아미노산 금속 착물에서 뿐만 아니라, 복합 아미노산의 금속 착물에서 역시 거의 비슷한 pH영역에서 착물이 형성됨을 보여줬다. 따라서, 착물 형성의 pH에 의한 경향은 복합 아미노산 금속착물이건 단일 아미노산 금속 착물이건 같은 경향을 띠었다.

Fig. 2와 Fig. 3을 비교해 보면 구리 2중 착물이 형성된 curve와 0.15 M의 중금속안정화제의 curve가 거의 일치함을 볼 수 있다. 또, 망간 3중 착물이 형성된 curve와 0.10 M의 중금속안정화제의 curve도 거의 일치하고 있다. 이것은 금속이 중금속 안정화제에 의해 모두 착물로 형성되었다는 것을 나타낸다.

Fig. 4~11은 Conductivity meter를 이용하여 아미노산을 L, 금속을 M으로 표시하였을 때 어떤 ML_n 형태를 띠는 지를 실험한 것이다. Conductometric method는 Potentiometric Titration에 비해 측정 방법이 간편하고 빠르고 쉽게 실험 결과를 얻을 수 있는 것이 특징이다. Fig. 4~11에서 보듯이 대부분의 착물이 ML_2 와 ML_3 형태를 띠고 있다. 구리, 칼슘, 아연은 ML_2 형태이고, 망간, 마그네슘, 니켈, 코발트, 철은 ML_3 형태이다. 러시아의 연구 자료에 의하면 금속과 아미노산의 착물은 ML , ML_2 , ML_3 형태의 착물에서 더 이상의 배위자가 추가될 수 없고 다른 생태계 배위자에 의하여 치환되지 않으며, 따라서 그들은 금속이온 형태로 분해되지 않는 안정한 구조로 남아있게 된다고

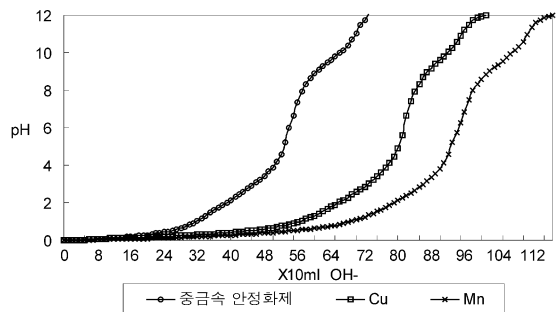


Fig. 3. Potentiometric Titration Curve of detoxification of heavy metal, Cu-complex, and Mn-complex.

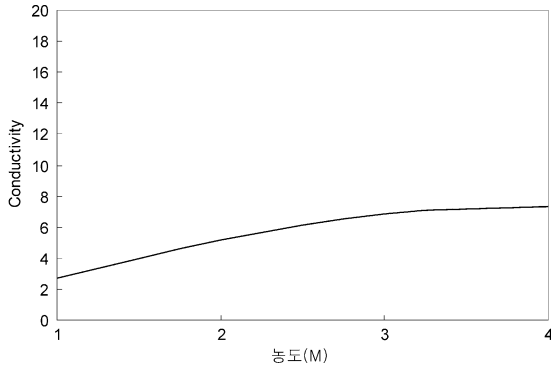


Fig. 4. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Ca^{2+} ion.

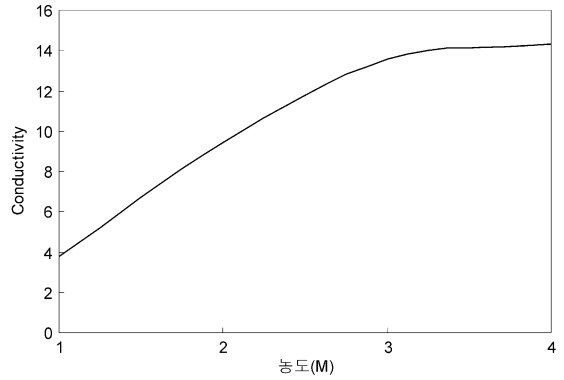


Fig. 7. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Co^{2+} ion.

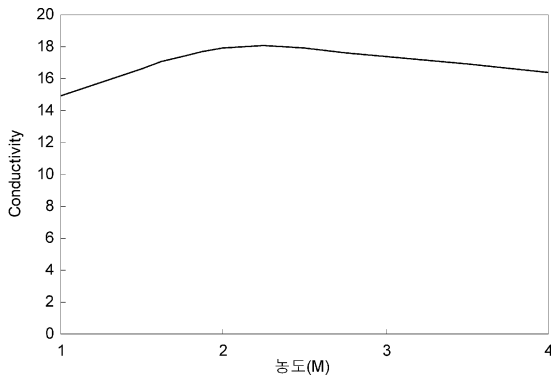


Fig. 5. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Cu^{2+} ion.

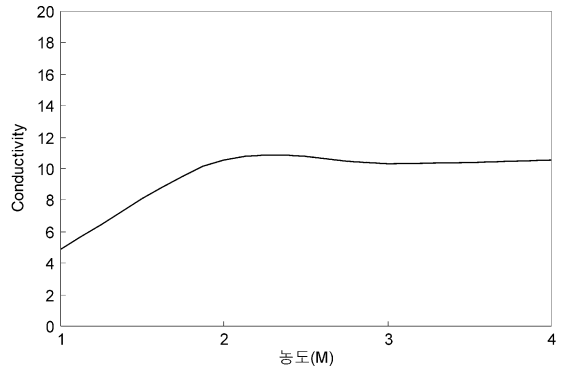


Fig. 8. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Ni^{2+} ion.

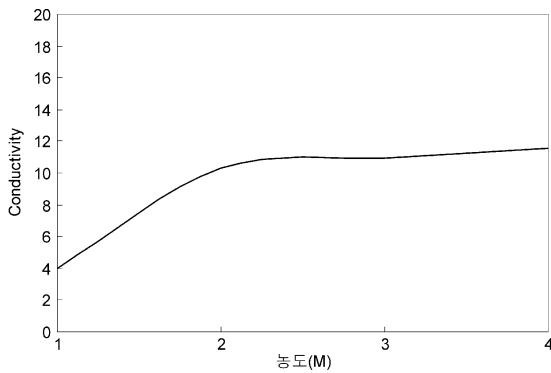


Fig. 6. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Zn^{2+} ion.

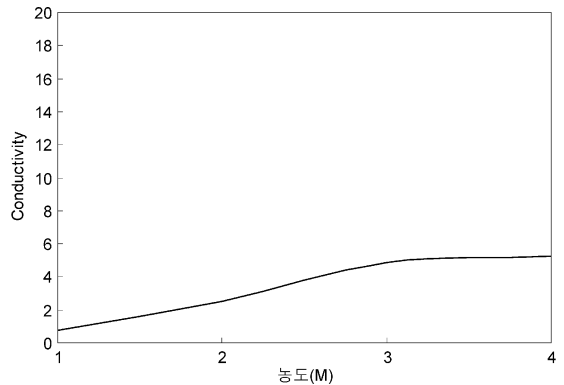


Fig. 9. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Mg^{2+} ion.

설명하였다.

중금속 안정화제에 대한 금속 착화합물의 안정화에 관해 러시아의 연구 자료를 살펴보면, 아미노산 음이온이 배위된 금속 착화합물의 안정도 상수는 망간에 대하여 $10^6 \sim 10^8$, 크롬에 대하여 $10^{14} \sim 10^{17}$, 코발트에 대

하여 $10^8 \sim 10^{10}$, 니켈에 대하여 $10^9 \sim 10^{11}$, 구리에 대하여 $10^{12} \sim 10^{14}$, 아연에 대하여 $10^9 \sim 10^{10}$, 카드뮴에 대하여 $10^7 \sim 10^9$, 납에 대하여 $10^9 \sim 10^{10}$ 등으로써 금속에 따라 $Cr > Cu > Ni, Zn > Pb, Co > Cd > Mn$ 순으로 착화합물 안정도가 증가한다고 밝혔다. Fig.

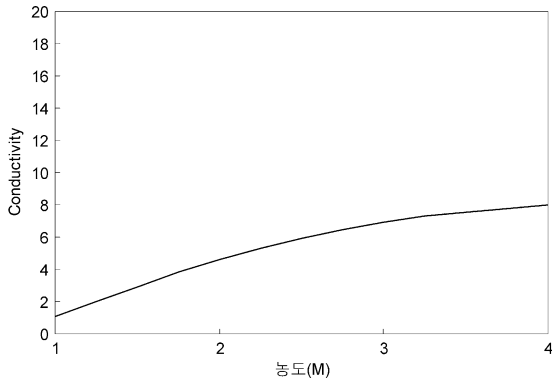


Fig. 10. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Mn^{2+} ion.

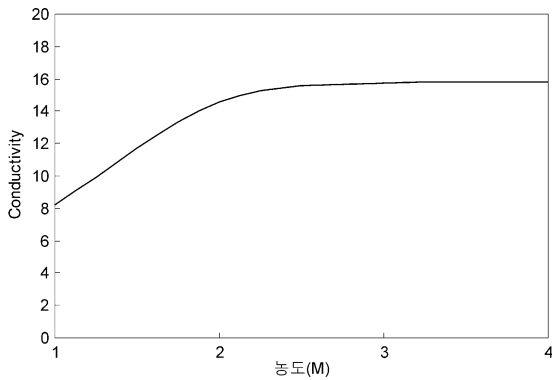


Fig. 11. Conductivity values with coordination numbers of detoxification of heavy metal and Fe^{2+} ion.

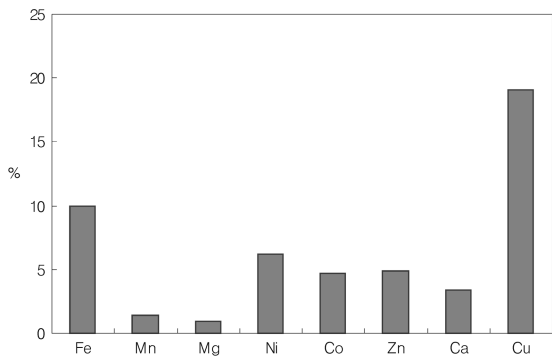


Fig. 12. Relative decrease ratio of conductivity by complex formation of various metal ion with detoxification of heavy metal at concentration ratio 1:1.

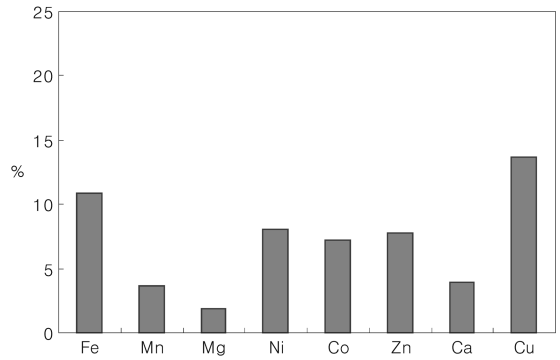


Fig. 13. Relative decrease ratio of Conductivity by complex formation of various metal ion with detoxification of heavy metal at concentration ratio 1:2.

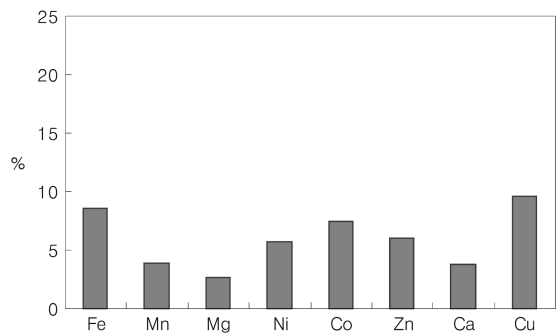


Fig. 14. Relative decrease ratio of Conductivity by complex formation of various metal ion with detoxification of heavy metal at concentration ratio 1:3.

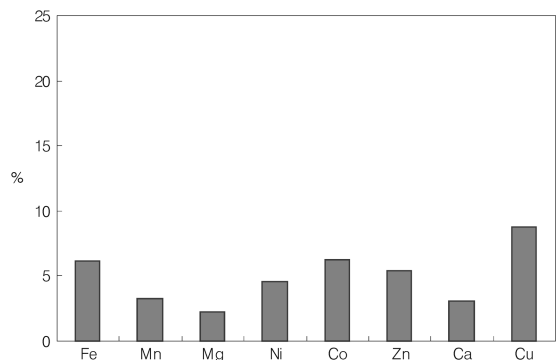


Fig. 15. Relative decrease ratio of Conductivity by complex formation of various metal ion with detoxification of heavy metal at concentration ratio 1:4.

12~15는 Conductivity 측정법을 사용하여 착물 형성에 따른 mobil metal의 감소를 금속의 종류에 따라 상대적 감소비율을 나타낸 것이다. 금속에 따라 착화합물 형성 안정도를 대략적으로 알 수 있다. Fig. 12~15

중에 금속은 대개 ML_2 나 ML_3 형태로 착물을 형성하기 때문에 Fig. 13와 Fig. 14의 자료를 보면 금속별 상대적 안정도를 보여준다. Fig. 13의 금속과 아미노산

의 비가 1:2 일 때 금속에 따른 착화합물의 상대적 안정도의 순서는 $Cu > Fe > Ni > Zn > Co > Ca > Mn > Mg$ 이며, Fig. 14의 금속과 아미노산의 비가 1:3 일 때 금속에 따른 착화합물의 상대적 안정도의 순서는 $Cu > Fe > Co > Zn > Ni > Mn > Ca > Mg$ 이다. 두 자료 모두 몇개의 금속을 제외하면 러시아의 연구자료와 거의 같은 결과가 나왔다. 조금씩 다른 결과가 나온 것은 착물 형성과정에서 금속마다의 최적의 pH를 맞춰주지 못한 원인과 금속에 따라 착물형성 형태가 다르기 때문에 중금속 안정화제의 농도 비에 따라 착물형성 정도가 달라지는 것으로 추측된다. 러시아의 자료와 본 실험의 자료 모두 복합아미노산의 금속에 따른 안정도였다. 신 등은 Glutamic acid를 사용하여 금속과의 착물 형성에 대해 연구하였는데, 금속이온의 $\log K_1$ 의 크기의 순서로 나타내면 $Cu > Ni > Co > Cd > Mg > Ca > Sr > Br$ 이며 $\log K_1$ 순위는 전기 음성도의 순위와 일치하고 전기 음성도가 클수록 Chelate의 안정화 상수 K_1 이 커진다고 설명했다.¹⁾

본 연구에서는 복합 아미노산과 여러 금속과의 착물형성을 Potentiometric Titration과 Conductivity 측정법으로 고찰하였으며, 단일 아미노산과 관련해 복합 아미노산의 pH에 따른 금속 착물형성 경향과 금속과 리간드의 착물형성 형태와 금속들 간의 안정화도를 측정하였다. 그 결과 착물의 형성은 pH 3~12구간에서도 이루어지며, 착물형성 형태(ML_n)는 금속에 따라 단일 아미노산과 같이 ML , ML_2 , ML_3 를 형성하고, 금속에 따른 안정화 정도는 $Cu > Fe > Ni > Zn > Co$ 임을 알 수 있었다. 이 결과는 단일 아미노산의 금속 착물형성에서와 같은 경향으로 복합 아미노산과 단일 아미노산은 금속 착물형성에서 같은 경향을 띠고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 신국현, 서울대학교 대학원 약학과 TM 615.19 1963.
2. B. Foth, *Cancer Res.*, **1972**, 32, 804.
3. S.B. El-Maraghy, B. El-Shetary, K.A.R. Salib, M.S. El-Moez, and S.L. Stefan, *Orient. J. Chem.*, **1986**, 2, 72.
4. B. El-Shetary, S.L. El-Stefan, F. Zidan, and M.S. Moez, *J. Chin. Chem. Soc.*, **1986**, 33, 41.
5. S.L. Stefan. *J. Therm. Anal.*, **1994**, 42, 1299.
6. P. Gockel. M. Gelinsky. R. Voqler, H. Vahrenkamp, *Inorganic Chem. Acta.*, **1998**, 272, 15.
7. Julio J. Criado, E. Rodriquez-Fernandez, E. Garcia, M.R. Hermosa, E. Monte, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **1998**, 69.
8. Jasmina Sabolovice and Klaus R. Liedl, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2764.
9. Teesch. L. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4110.
10. *ibid*, **1991**, 113, 812.
11. Teesch. L. M. Orlando R. C. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3668.
12. Hulchens. T. W. Alfen. M. H Rapid, *Commun. Mass spectrum*, **1992**, 6, 469.
13. Christine L. Gatlin. Frantisek Turecek and Tornas Vaisar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3637.
14. Mohamed M. Khalil and Abeer E. Attiabn, *J. Chem. Eng. Data*, **1999**, 44, 180.
15. Ashraf A. El-Bindary, Adel Z. El-Sonbati, and Hanan M. Kera, *Can. J. Chem.*, **1999**, 77, 1305.
16. M. Iida, M. Iwaki, Y. Matsuno, and H. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1990**, 63, 993.
17. Haruhiko Yokoyama, Kazuteru Shinozaki, Shin Hattori, Fumiyo Miyazaki, and Masuo Goto, *Journal of Molecular Liquids*, **1995**, 65, 357.
18. H. Yokoyama, Y. Koyama, and Masuda, *Chem. Lett*, **1988**, 1453.