

아미노산을 리간드로 갖는 금속착화합물의 합성 및 반응성에 관한 연구(I)

한 재 홍 · 정 평 진*

고려대학교 재료공학과
* 단국대학교 재료공학과

The Study of Synthesis and Reactivity of Metal Complexes With Amino Acidic Ligands(I)

Han, Je-Hong · Chung, Pyung-Jin*

Dept. of Materials Eng., Korea University
* *Dept. of Materials Eng., Dankook University*

(Received Sep. 30, 1994)

ABSTRACT

The metal complexes containing amino acidic ligands were prepared by using 11 kinds of amino acids as ligands and Ni, Cu, Co, Zn, Fe as a central metal. The starting was continued for 4hrs at room temperature. But Bis(D,L-Serine)Ni (II), and (D,L-Serine)Co (II) were prepared by heating method(80°C).

In order to investigated reaction activity of Bis(D,L-Aspartato) Metal(II), stirring time was varied and Bis(D,L-Tyrosine) Metal(II) used different divalent metal salts.

We anticipate getting a great value from these prepared complexes as a monomer and a catalyst of polymerization which has peculiar characteristics.

I. 서 론

현재 우리 사회는 기술의 새로운 비약을 위해 한층 더 특이하고, 극한적인 새로운 재료의 출현을 기대하고 있다. 재료를 구성하고 있는 물질 혹은 소재에 따른 분류로서, 종전에는 유기화합물과 무기화합물로 크게 구분되었지만, 현재는 이들 이외에 제3의 물질로서 유기금속화합물이 추가되고 있다. 유기금속화합물은 유기화합물의 다양성과 무기화합물의 개성을 겸비하고 있으며, 더욱 특이성을 나타내는 물질이 많

기 때문에 신소재의 연구대상으로서 필수적인 존재이다.^{1~6)} 더욱 재료로서의 적응성을 향상시키기 위해서 이것을 고분자화 하려고 하는 연구가 확대되고 있다.^{7~21)}

본 연구는 중심금속으로서 촉매분야에 많이 사용되고 있는 Ni, Cu, Co, Zn, Fe의 5종류의 금속염류를 사용하였고, 리간드로서는 단백질을 구성하는 11종류의 아미노산을 선택하여 이들의 합성반응을 연구검토 하였다. 이와 같은 연구수행의 목적은 기존의 아미노산을 이용하여 새로운 형태의 착화물을 합성하고, 독특한 특성을 갖는 고분자물질의 합성에서 반

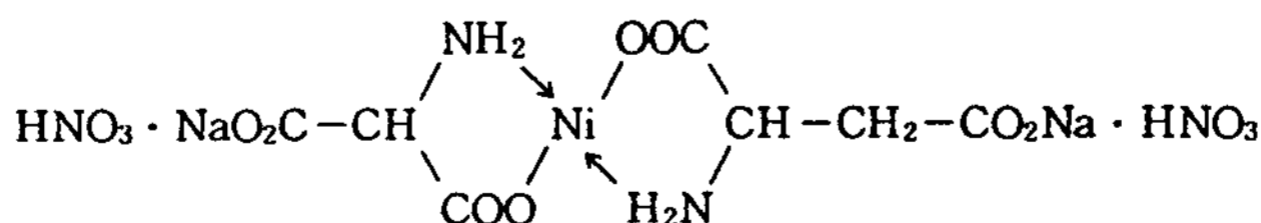
응시약과 촉매로서의 응용을 연구검토 하는데 있다.

II. 실험

단백질을 구성하는 아미노산 중 D,L-Aspartic acid, L-Asparagine, L-Cysteine, L-Lysine, D, L-Threonine의 5종류의 시약은 Sigma Chem. Co. 제품이고, D,L-Serine, L-Tyrosine의 2종류의 시약은 Aldrich Chem. Co. 제품이며, L-Glutamic acid(國産化學), L-Glutamine(東京化成), L-Arginine(BDH Chem. Ltd.), L-Tyrosine(Junsei Chem. Co.)의 제품의 특급시약으로서 정제없이 그대로 사용했다. 중심금속으로는 2가의 염인 nickel nitrate, zinc nitrate, ferrous sulfate, cadmium nitrate, cupric acetate, copper sulfate의 6종류의 시약은 Hayashi Chem. Co. 제품이고 nickel acetate, cupric chloride의 2종류의 시약은 Shinyo Chem. Co. 제품이며, 또한 cupric nitrate, barium nitrate, lead nitrate의 4종류의 시약은 Wako pure Chem. Co. 제품이고, mercuric nitrate(BDH Chem. Ltd.), cobalt nitrate(純正化學)의 제품의 특급시약으로서 정제없이 그대로 사용하였다.

실험기기로서는 제일과학의 강력교반기(30W, R. P.M 4000)로 반응을 행하였으며, 생성물은 Silicagel(35~70mesh ASTM)을 충전제로 사용하여 Column Chromatography 방법으로 분리한 후, 진공 건조기(Tokyo Rikakikai Co.)로 건조시켰다.

분석기기로서는 IR Spectrum(Perkin-Elmer Model 1310)와 원소분석기(CHN Analyzer, Yanaco Co., MT-3)를 사용하였고, 분해온도의 측정에는 용점측정장치(Gallenkamp Model 4A 0875)를 사용하였다. 그러나 NMR분석은 합성한 금속착화합물을 용해시키는 용매가 부적당하여 부득이 수행할 수 없었다.



2. Bis(L-Arginine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)의 합성과

III. 결과 및 고찰

1. Bis(D,L-Aspartato)Metal(II)의 합성

D,L-Aspartic acid 2.67g(0.02mol)과 NaOH 0.81g(0.02mol)을 250ml의 등근바닥 플라스크에 넣고 물 100ml로서 완전히 용해시킨다. 여기에 nickel nitrate 2.91g(0.01mol)을 물 100ml에 완전히 용해시켜 서서히 가한 후, 실온에서 4시간 교반시켰다. 수용성의 반응생성물을 농축한 후, 컬럼으로 분리하였다. 100℃로 진공건조하여 4.33g의 Bis(D,L-Aspartato)Ni(II)의 착화합물을 합성했다. 이와 같은 방법으로 같은 몰수의 D,L-Aspartic acid와 Co, Zn의 질산염 및 Fe의 황산염을 반응시켜, 각각 Bis(D,L-Aspartato)Co(II) 3.25g, Bis(D,L-Aspartato)Zn(II) 3.27g, Bis(D,L-Aspartato)Fe(II) 3.93g을 합성했다. 그러나 cupric nitrate와의 반응에서는 생성물이 결정으로 석출되었기 때문에 여과시킨 후 100℃로 진공건조한 결과, Bis(D,L-Aspartato)Cu(II) 2.06g이 얻어졌다. 또한, 반응조건을 동일하게 하고 D,L-Aspartic acid와 다른 3종류의 염을 4시간 반응시킨 결과, Bis(D,L-Aspartato)Cu(II)가, 각각 cupric acetate의 경우에는 2.24g, cupric chloride의 경우에는 1.76g, cupric sulfate의 경우에는 1.69g이 얻어졌다. D,L-Aspartic acid의 배위로 생성된 착화합물을 IR spectrum에서 1385 cm⁻¹ 부근에서 예민한 아미노기의 stretching bond가 나타났으며, 1610cm⁻¹ 부근에서 카르복시기의 금속에 대한 결합으로 broad한 stretching band가 나타났다. Table 1에 이들 착화합물의 수득율, 분해음점 및 원소분석의 특성을 나타냈다.

Table 1에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(D,L-Aspartato)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.

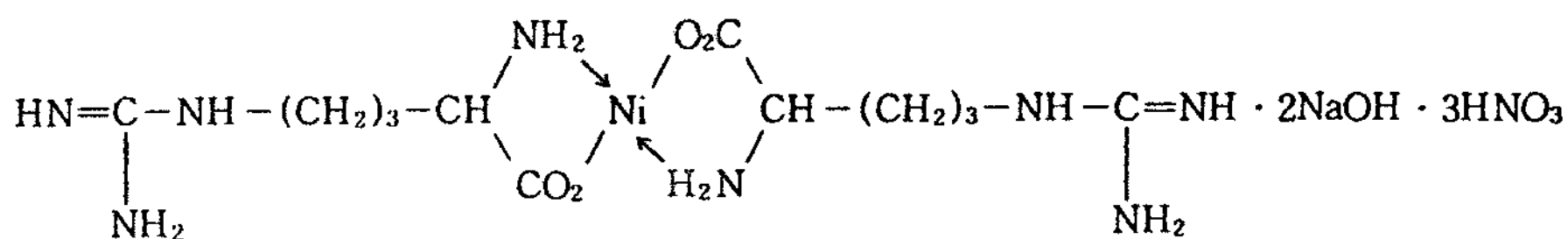
마찬가지의 방법으로, L-Arginine 3.49g(0.02mol)과 같은 몰수의 NaOH 0.81g(0.02mol) 및 nickel ni-

Table 1. Characteristics of Bis(D,L-Aspartato)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp. (°C)	CHN Anal. (%) found(calcd.)
Bis(D,L-Aspartato)Ni(II)	88	284	C : 19.82(19.50) H : 2.52(2.45) N : 10.85(11.37)
Bis(D,L-Aspartato)Cu(II)	86	237	C : 21.48(20.85) H : 3.93(4.16) N : 8.21(9.12)
Bis(D,L-Aspartato)Co(II)	70	191	C : 22.13(20.61) H : 4.13(3.24) N : 9.12(9.29)
Bis(D,L-Aspartato)Zn(II)	87	123	C : 24.37(25.72) H : 3.53(2.70) N : 8.99(7.50)
Bis(D,L-Aspartato)Fe(II)	83	270	C : 20.22(20.35) H : 3.77(4.27) N : 5.75(6.17)

trate 2.91g(0.01mol)로부터 Bis(L-Arginine)Ni(II) 3.07g을 합성했다. 또한 같은 방법으로 Bis(L-Arginine)Cu(II) 3.41g을 합성했다.

또한 실험방법은 동일하지만, L-Arginine이 물에 잘 용해하기 때문에 cobalt nitrate와 ferrous sulfate의 경우에는 염기인 NaOH를 사용하지 않고 4시간 반응시킨 결과, Bis(L-Arginine)Co(II) 4.54g과 Bis(L-Arginine)Fe(II) 3.81g을 얻었다. 그러나 Bis(L-Arginine)Zn(II)의 합성에 있어서는 반응생성물에 아세톤을 첨가해서 착화합물을 석출시키는 방법으로 4.86g을 얻었다.



3. Bis(L-Asparagine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)의 합성과 마찬가지로의 방법으로, L-Asparagine 3.00g(0.02mol)과 같은 몰수의 NaOH 0.81g(0.02mol) 및

Arginine의 배위로 생성된 착화합물은 IR spectrum에서 본 연구에서 합성한 착화합물 고유의 특성 피크를 나타내고 있다. 즉 1400cm^{-1} 부근에서 아미노기의 신축진동에 의한 피크와 1600cm^{-1} 부근에서 카르복시기의 신축진동에 의한 broad한 피크를 나타냈다. Table 2에 이들 착화합물의 수득율, 분해용점 및 원소분석의 특성을 나타냈다.

Table 2에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(L-Arginine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.

nickel nitrate 2.91g(0.01mol)로부터 Bis(L-Asparagine)Nickel(II) 3.05g을 합성했다. 이와같은 방법으로 Bis(L-Asparagine)Co(II) 2.25g, Bis(L-Asparagine)Fe(II) 2.49g을 합성했다.

또한 Bis(L-Asparagine)Cu(II)의 경우에는, 생

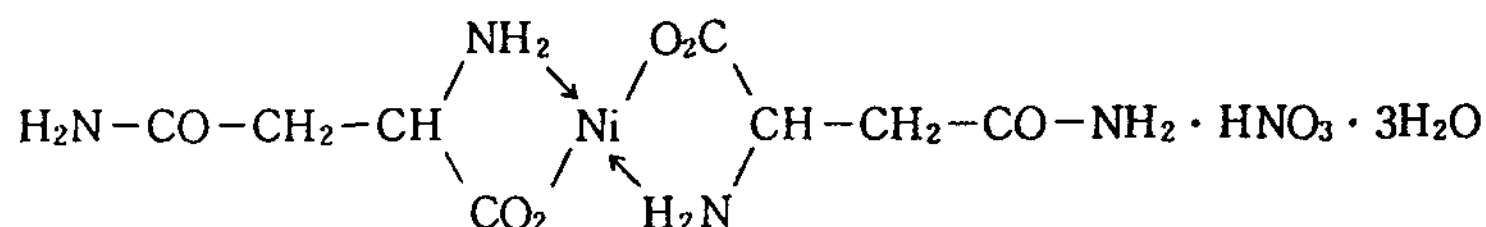
Table 2. Characteristics of Bis(L-Arginine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp.(°C)	CHN Anal.(%) found(calcd.)
Bis(L-Arginine)Ni(II)	42	168	C: 18.13(19.55) H: 3.71(4.38) N: 23.27(22.80)
Bis(L-Arginine)Cu(II)	50	136	C: 20.64(21.23) H: 4.18(4.60) N: 23.80(22.69)
Bis(L-Arginine)Co(II)	74	127	C: 23.68(23.54) H: 5.92(5.10) N: 24.39(25.16)
Bis(L-Arginine)Zn(II)	90	147	C: 25.98(26.80) H: 6.22(5.25) N: 26.39(26.05)
Bis(L-Arginine)Fe(II)	95	134	C: 27.69(28.24) H: 8.11(7.51) N: 22.74(21.96)

성물이 결정으로 석출되기 때문에 여과하고 100°C로 진공건조시켜 2.63g 합성했다. 그러나 Bis(L-Asparagine)Zn(II)는 상기의 방법으로 합성되지 않았다. L-Asparagine 배위의 착화합물은 IR spectrum에서 본 연구에서 합성한 착화합물 고유의 특성 피이크를 나타내고 있다. 즉 1385cm⁻¹에서 아미노기의 금속에 대한 배위결합에 의한 신축진동을 나타내

며, 1610cm⁻¹ 부근에서 카르복시기의 금속과의 결합에 의한 신축진동의 피이크가 나타났다. Table 3에 이들 착화합물의 수득율, 분해용점 및 원소분석의 특성을 나타냈다.

Table 3에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(L-Asparagine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.



4. Bis(L-Cysteine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)의 합성방법과 같지만 L-Cysteine은 물에 잘 용해하기 때문에 NaOH는 사용하지 않았다. L-Cysteine 2.43g(0.02mol)과 nickel nitrate 2.31g(0.01mol)로부터 Bis(L-Cysteine)Nickel(II) 2.01g을 합성했다.

이와 같은 방법으로, Bis(L-Cysteine)Zn(II) 2.15g과 Bis(L-Cysteine)Co(II) 2.63g을 얻었다. Bis(L-Cysteine)Cu(II)의 경우에는 생성물이 석

출하였기 때문에 여과하여 분리하고 100°C로 진공건조하여 1.96g을 얻었다. Bis(L-Cysteine)Fe(II)의 경우에는 동일한 조건으로 반응시켰고, 석출법으로 합성하여 1.89g을 얻었다.

L-Cysteine 배위의 착화합물은 IR spectrum에서 1620cm⁻¹와 1390cm⁻¹에서 고유의 특성피이크를 나타내고 있다.

Table 4에 이들 착화합물의 수득율, 분해용점 및 원소분석의 특성을 나타냈다.

Table 4에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(L-Cysteine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.

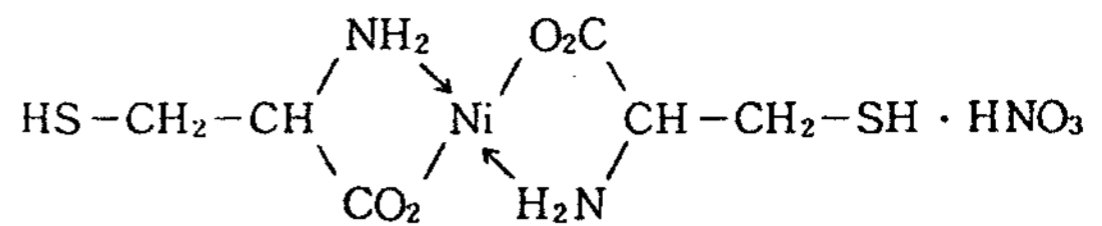


Table 3. Characteristics of Bis(L-Asparagine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp.(°C)	CHN Anal.(%) found(calcd.)
Bis(L-Asparagine)Ni(II)	70	230	C : 20.81(21.94) H : 3.68(4.83) N : 15.12(15.99)
Bis(L-Asparagine)Cu(II)	81	250	C : 28.69(29.50) H : 4.14(4.33) N : 17.70(17.20)
Bis(L-Asparagine)Co(II)	66	245	C : 28.77(28.34) H : 4.05(4.76) N : 16.81(16.52)
Bis(L-Asparagine)Zn(II)	—	—	
Bis(L-Asparagine)Fe(II)	70	235	C : 27.05(27.14) H : 4.81(5.12) N : 15.22(15.83)

Table 4. Characteristics of Bis(L-Cysteine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp.(°C)	CHN Anal.(%) found(calcd.)
Bis(L-Cysteine)Ni(II)	55	123	C : 19.97(19.90) H : 3.50(3.62) N : 10.16(11.60)
Bis(L-Cysteine)Cu(II)	64	235	C : 23.60(23.71) H : 3.88(3.98) N : 9.49(9.22)
Bis(L-Cysteine)Co(II)	58	210	C : 19.64(19.89) H : 3.77(3.62) N : 11.10(11.60)
Bis(L-Cysteine)Zn(II)	73	194	C : 19.40(19.54) H : 3.48(3.55) N : 11.27(11.39)
Bis(L-Cysteine)Fe(II)	64	247	C : 24.13(24.33) H : 4.42(4.08) N : 8.56(9.46)

5. Bis(L-Glutamato)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)의 합성과 마찬가지로 방법으로, L-Glutamic acid 2.94g(0.02 mol)과 같은 몰수의 NaOH 0.80g(0.02mol) 및 nickel nitrate 2.91g(0.01mol)로부터 Bis(L-Glutamato)Nickel(II) 4.16g을 합성했다.

이와같은 방법으로 Bis(L-Glutamato)Co(II) 3.85g, Bis(L-Glutamato)Zn(II) 4.26g, Bis(L-Glutamato)Fe(II) 3.90g을 합성했다. 그러나 Bis(L-Glutamato)Cu(II)는 결정으로 석출되었기 때

문에 여과하여 분리하고, 100°C로 진공건조하여 2.33g을 얻었다. Table 5에 이들 착화합물의 수득율, 분해용점 및 원소분석의 특성을 나타냈다.

L-glutamic acid 배위의 착화합물은 IR spectrum에서 1620cm⁻¹에서 카르복시기의 금속결합에 의한 신축진동과 1400cm⁻¹에서 아미노기의 금속과의 배위결합에 의한 신축진동을 나타내고 있다.

Table 5에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(L-Glutamato)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.

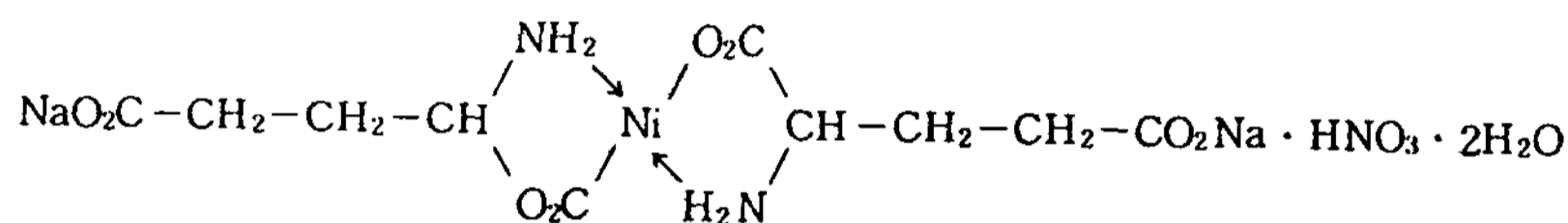


Table 5. Characteristics of Bis(L-Glutamato)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp.(°C)	CHN Anal.(%) found(calcd.)
Bis(L-Glutamato)Ni(II)	84	115	C : 24.18(24.32) H : 4.53(3.88) N : 9.07(8.51)
Bis(L-Glutamato)Cu(II)	62	220	C : 32.80(32.13) H : 4.70(4.85) N : 7.69(7.49)
Bis(L-Glutamato)Co(II)	89	128	C : 27.15(27.79) H : 5.43(4.43) N : 9.04(9.72)
Bis(L-Glutamato)Zn(II)	93	110	C : 27.19(26.30) H : 5.05(4.64) N : 7.80(9.20)
Bis(L-Glutamato)Fe(II)	74	210	C : 22.42(22.83) H : 3.47(3.83) N : 5.28(5.32)

6. Bis(L-Glutamine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)와 같은 합성방법으로, L-Glutamine 2.93g(0.02mol)과 같은 몰수의 NaOH 0.80g(0.02mol) 및 nickel nitrate 2.92g(0.01mol)로부터 Bis(L-Glutamine)Nickel(II) 3.92g을 합성했다.

이와 같은 방법으로 Bis(L-Glutamine)Co(II) 3.02g, Bis(L-Glutamine)Zn(II) 4.03g, Bis(L-Glutamine)Fe(II) 3.62g을 얻었다.

그러나 Bis(L-Glutamine)Cu(II)의 경우에는 생성물이 결정으로 석출되었기 때문에, 여과하여 분리하고 100°C로 진공건조하여 2.75g을 얻었다. Table

6에 이들 착화합물의 수득율, 분해융점 및 원소분석의 특성을 나타냈다.

L-Glutamine 배위의 착화합물은 IR spectrum에서 1620cm^{-1} 와 1385cm^{-1} 에서 특정피이크가 관찰된

다.

Table 6에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(L-Glutamine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.

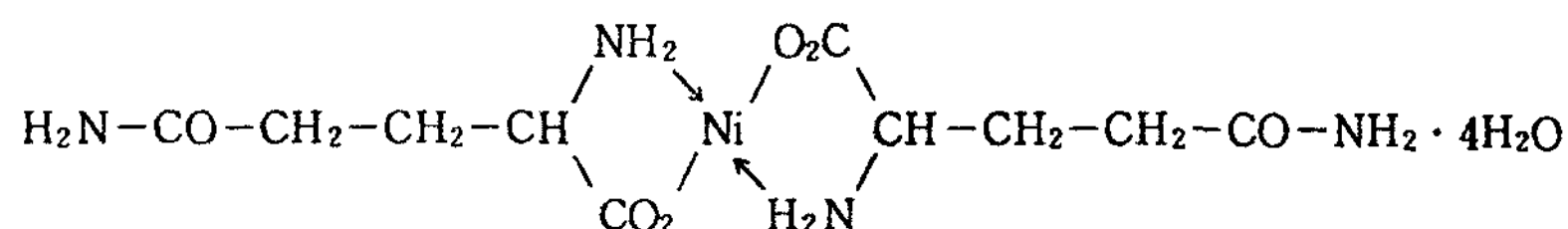


Table 6. Characteristics of Bis(L-Glutamine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp. (°C)	CHN Anal. (%) found(calcd.)
Bis(L-Glutamine)Ni(II)	93	221	C : 28.78(28.53) H : 5.48(6.22) N : 14.14(13.31)
Bis(L-Glutamine)Cu(II)	78	252	C : 32.98(33.95) H : 5.39(5.13) N : 15.60(15.83)
Bis(L-Glutamine)Co(II)	75	191	C : 28.38(29.78) H : 6.15(6.00) N : 14.69(13.89)
Bis(L-Glutamine)Zn(II)	75	106	C : 21.76(22.42) H : 4.63(4.89) N : 16.71(15.69)
Bis(L-Glutamine)Fe(II)	81	192	C : 26.91(27.04) H : 4.28(4.99) N : 11.03(12.61)

7. Bis(L-Lysine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)와 같은 합성방법으로 L-Lysine 3.66g(0.02mol)과 같은 몰수의 NaOH 0.81g(0.02mol) 및 nickel nitrate 2.92g(0.01mol)로부터 Bis(L-Lysine)Nickel(II) 4.84g을 합성했다. 이와 같은 방법으로 Bis(L-Lysine)Co(II) 4.48g, Bis(L-Lysine)Zn(II) 3.06g을 합성했다. 그러나 Bis(L-Lysine)Cu(II)와 Bis(L-

Lysine)Fe(II) 착화합물은 결정으로 석출되기 때문에 여과하여 분리하고, 100°C 로 진공건조하여 각각 3.28g과 3.29g을 얻었다. Table 7에 이들 착화합물의 수득율, 분해융점 및 원소분석의 특성을 나타냈다.

L-Lysine 배위의 착화합물은 IR spectrum에서 1400cm^{-1} 와 1600cm^{-1} 부근에서 특정피이크를 나타내고 있다. Table 7에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(L-Lysine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.

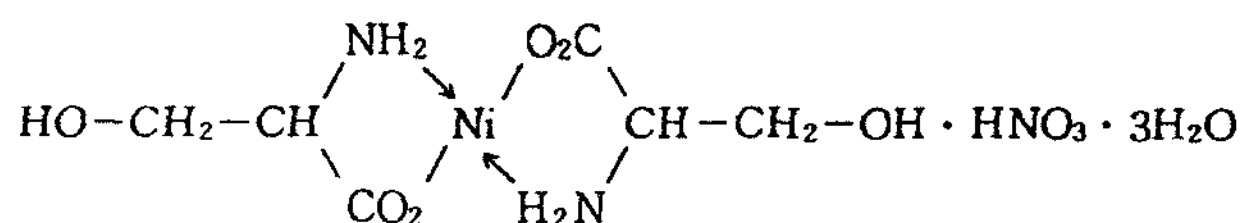


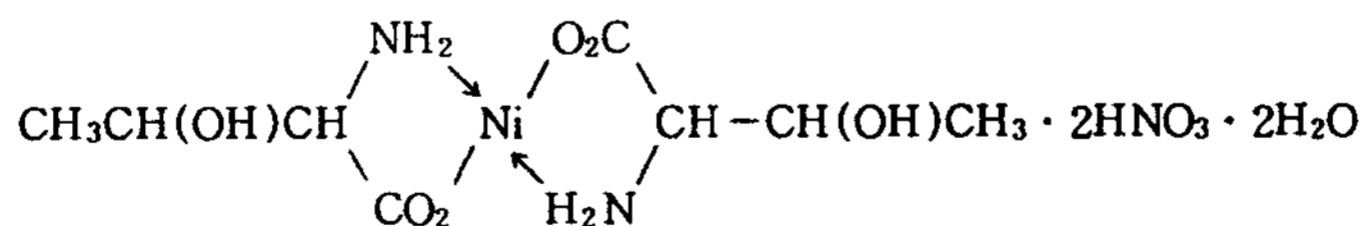
Table 7. Characteristics of Bis(L-Lysine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec. temp. (°C)	CHN Anal. (%) found(calcd.)
Bis(L-Lysine)Ni(II)	79	127	C : 23.30(23.63) H : 5.90(4.96) N : 13.08(13.78)
Bis(L-Lysine)Cu(II)	66	232	C : 25.70(25.75) H : 5.59(5.40) N : 15.12(15.01)
Bis(L-Lysine)Co(II)	67	126	C : 21.92(21.70) H : 5.80(5.46) N : 12.67(12.65)
Bis(L-Lysine)Zn(II)	61	164	C : 28.37(28.84) H : 6.91(6.86) N : 16.96(16.82)
Bis(L-Lysine)Fe(II)	82	250	C : 35.78(36.01) H : 9.96(9.07) N : 13.94(14.00)

8. Bis(D,L-Serine)Metal(II)의 합성

이들의 착화합물은 실온에서의 반응으로는 진행되지 않기 때문에 80°C로 가온하면서 4시간 반응시켜 합성했다. 또한 D,L-Serine은 물에 잘 용해하기 때문에 NaOH는 사용하지 않았다. D,L-Serine 2.11g(0.02mol)을 250ml의 둥근바닥 플라스크에 넣고, 물 100ml에 완전히 용해시킨다. 여기에 nickel nitrate 2.92g(0.01mol)을 물 100ml에 용해시킨 수용액을 서서히 가한 후, 80°C로 가온하면서 4시간 교반

했다. 수용성의 반응생성물을 농축하고, 컬럼으로 분리한 후, 100°C로 진공건조하여 3.06g의 Bis(D,L-Serine)Ni(II)의 착화합물을 합성했다. 이와같은 방법으로 반응을 행하고, 생성물은 석출법을 행하여 분리한 결과, Bis(D,L-Serine)Cu(II) 1.04g, Bis(D,L-Serine)Co(II) 1.81g, Bis(L-Lysine)Fe(II) 3.15g을 각각 합성했다. 그러나 Bis(D,L-Serine)Zn(II) 착화합물은 합성하지 못했다. Table 8에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(D,L-Serine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.



9. Bis(D,L-Threonine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)의 합성방법과 같지만, D,L-Threonine은 물에 잘 용해하기 때문에 NaOH는 사용하지 않았다. D,L-Threonine 2.39g(0.02mol)과 nickel nitrate 2.91g(0.01mol)로부터 Bis(D,L-Threonine)Nickel(II) 3.69g을 합

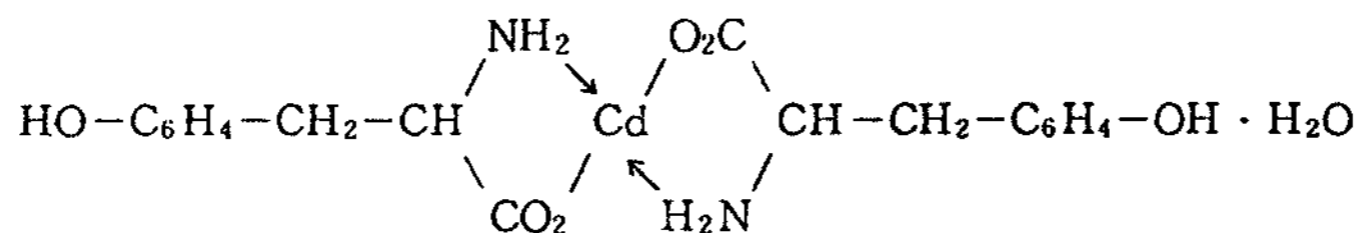
성했다. 이와 같은 방법으로, Bis(D,L-Threonine)Co(II) 1.83g, Bis(D,L-Threonine)Cu(II) 3.88g, Bis(D,L-Threonine)Zn(II) 3.25g을 각각 합성했다. 그러나 Bis(D,L-Threonine)Fe(II)의 착화합물은 석출법으로 분리하여 3.54g이 얻어졌다. Table 9에 이들 착화합물의 수득율, 분해융점 및 원소분석의 특성을 나타냈다. D,L-Threonine 배위의 착화

Table 8. Characteristics of Bis(D, L-Serine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp. (°C)	CHN Anal. (%) found(calcd.)
Bis(D,L-Serine)Ni(II)	80	128	C : 17.13(18.77) H : 5.49(4.91) N : 11.69(10.94)
Bis(D,L-Serine)Cu(II)	38	226	C : 25.76(26.52) H : 4.17(4.45) N : 10.32(10.31)
Bis(D,L-Serine)Co(II)	68	130	C : 27.95(26.98) H : 5.75(4.53) N : 10.81(10.49)
Bis(D,L-Serine)Zn(II)	—	—	
Bis(D,L-Serine)Fe(II)	89	118	C : 19.81(20.35) H : 5.37(6.26) N : 7.20(7.91)

합물은 IR spectrum에서 1400cm^{-1} 와 1600cm^{-1} 부근에서 특정피크를 나타내고 있다. Table 9에 표시

한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(D,L-Threonine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.



10. Bis(D,L-Tyrosine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)와 같은 합성방법으로, D,L-Tyrosine 3.63g(0.02mol)과 같은 몰수의 NaOH 0.81g(0.02mol) 및 nickel nitrate 2.92g(0.01mol)로부터 Bis(D,L-Tyrosine)Nickel(II) 3.46g을 합성했다. 이와같은 방법으로 nickel acetate와 D,L-Tyrosine을 반응시켜 3.67g의 Bis(D,L-Tyrosine)Ni(II)의 착화합물을 합성했다. 그리고 동일한 방법으로, D,L-Tyrosine과 cupric nitrate 혹은 cupric acetate로부터 Bis(D,L-Tyrosine)Cu(II)의 착화합물을 각각 3.01g, 2.44g을 합

성했다. 또한, 같은 방법으로 D,L-Tyrosine과 cobalt nitrate와의 반응으로 Bis(D,L-Tyrosine)Co(II) 1.15g을 zinc nitrate와의 반응으로 Bis(D,L-Tyrosine)Zn(II) 3.28g을 합성했다. Table 10에 이들 착화합물의 수득율, 분해융점 및 원소분석의 특성을 나타냈다. IR spectrum에서 D,L-Threonine 배위의 착화합물을 분해융점 및 원소분석의 특성을 나타냈다. IR spectrum에서 D,L-Threonine 배위의 착화합물은 1610cm^{-1} 와 1400cm^{-1} 부근에서 특정피크를 나타내고 있다. Table 10에 표시한 CHN의 분석결과로부터 고려해 보면 Bis(D,L-Tyrosine)Ni(II)는 다음과 같이 생각된다.

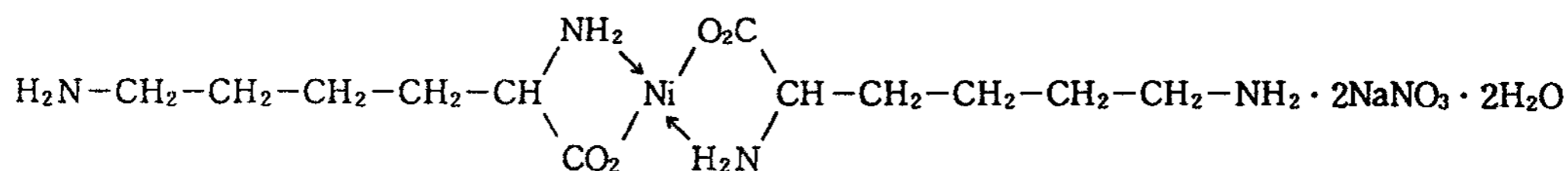


Table 9. Characteristics of Bis(D, L - Threonine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp. (°C)	CHN Anal. (%) found(calcd.)
Bis(D,L-Threonine)Ni(II)	81	139	C : 20.69(21.03) H : 5.01(4.85) N : 12.21(12.26)
Bis(D,L-Threonine)Cu(II)	84	110	C : 21.62(20.81) H : 4.83(4.80) N : 11.40(12.13)
Bis(D,L-Threonine)Co(II)	40	118	C : 20.27(21.02) H : 3.47(4.85) N : 11.41(12.26)
Bis(D,L-Threonine)Zn(II)	65	133	C : 19.09(19.23) H : 5.56(5.25) N : 11.62(11.21)
Bis(D,L-Threonine)Fe(II)	81	203	C : 19.09(19.23) H : 5.54(5.11) N : 11.62(11.21)

Table 10. Characteristics of Bis(D, L - Tyrosine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp. (°C)	CHN Anal. (%) found(calcd.)
Bis(D,L-Tyrosine)Ni(II) ¹	76	320	C : 46.44(47.51) H : 4.91(4.87) N : 5.93(6.16)
Bis(D,L-Tyrosine)Ni(II) ²	81	320	C : 46.93(47.51) H : 4.87(4.87) N : 5.50(6.16)
Bis(D,L-Tyrosine)Cu(II) ³	65	249	C : 47.94(47.01) H : 4.23(4.82) N : 6.09(6.09)
Bis(D,L-Tyrosine)Cu(II) ⁴	53	249	C : 47.79(47.01) H : 5.00(4.82) N : 6.51(6.09)
Bis(D,L-Tyrosine)Co(II)	22	253	C : 41.72(41.79) H : 4.97(4.68) N : 5.89(5.42)
Bis(D,L-Tyrosine)Zn(II)	71	291	C : 46.99(46.82) H : 4.97(5.24) N : 5.73(6.07)

1. nickel nitrate로부터, 2. nickel acetate로부터, 3. cupric nitrate로부터, 4. cupric acetate로부터

11. Bis(L-Tyrosine)Metal(II)의 합성

1절의 Bis(D,L-Aspartato)Nickel(II)와 같은 합성방법으로 L-Tyrosine 3.63g(0.02mol)과 같은 몰수의 NaOH 0.81g(0.02mol) 및 cadmium nitrate 2.36g(0.01mol)으로부터 Bis(L-Tyrosine)Cd(II) 4.48g을 합성했다. 같은 방법으로 L-Tyrosine과 lead nitrate로부터 Bis(L-Tyrosine)Pb(II) 5.09g, barium nitrate로부터 Bis(L-Tyrosine)Ba(II) 3.10g, manganese nitrate로부터 Bis(L-Tyrosine)Mn(II) 3.02g, mercuric nitrate로부터 Bis(L-

Tyrosine)Hg(II) 1.30g, ferrous sulfate로부터 Bis(L-Tyrosine)Fe(II) 4.43g을 합성했다. 그러나 calcium nitrate 또는 strontium nitrate와의 반응으로부터는 착화합물을 합성하지 못했다. Table 11에 이들 착화합물의 수득율, 분해용점 및 원소분석의 특성을 나타냈다. IR spectrum에서 L-Tyrosine 배위의 착화합물은 고유의 특성피이크를 1600cm^{-1} 와 1400cm^{-1} 부근에서 나타냈다. Table 11에 표시한 CHN의 분석결과로부터 구조를 고려해 보면 Bis(L-Tyrosine)Cd(II)는 다음과 같이 생각된다.

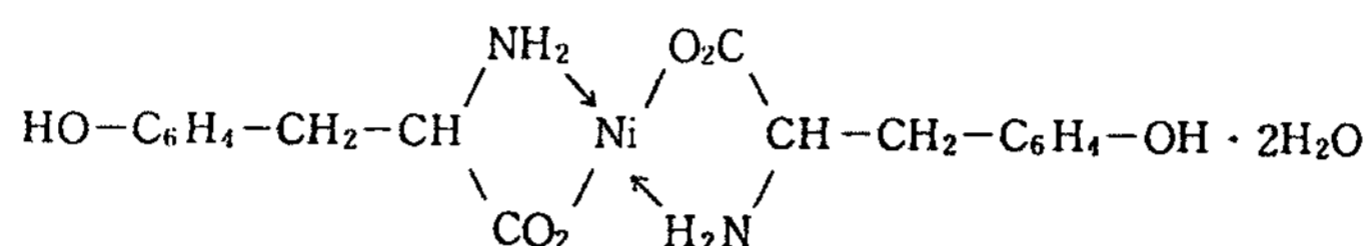


Table 11. Characteristics of Bis(L-Tyrosine)M(II)

Complexes	Yield(%)	Dec.temp.(°C)	CHN Anal.(%) found(calcd.)
Bis(L-Tyrosine)Cd(II)	91	312	C : 45.64(44.05) H : 4.25(4.52) N : 5.46(5.71)
Bis(L-Tyrosine)Pb(II)	83	253	C : 35.49(35.35) H : 2.80(2.97) N : 5.05(4.58)
Bis(L-Tyrosine)Ba(II)	55	267	C : 38.04(37.95) H : 4.33(4.95) N : 4.59(4.92)
Bis(L-Tyrosine)Mn(II)	64	282	C : 46.58(46.07) H : 5.12(5.58) N : 5.52(5.97)
Bis(L-Tyrosine)Hg(II)	22	225	C : 46.10(45.94) H : 5.15(5.14) N : 6.07(5.96)
Bis(L-Tyrosine)Fe(II)	96	285	C : 37.81(37.34) H : 3.99(3.83) N : 4.41(4.84)
Bis(L-Tyrosine)Ca(II)	—	—	
Bis(L-Tyrosine)St(II)	—	—	

IV. 결 론

아미노산을 리간드로 갖는 금속착화합물을 합성하기 위해서 각종 아미노산을 2가의 금속염류와 실온에서 4시간 반응시킨 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 11종류의 아미노산과 촉매로서 많이 사용되고 있는 5종류의 금속염류를 반응시켜 50여종의 아미노산을 리간드로 갖는 금속착화합물을 합성했다.

2) D,L-Serine은 다른 아미노산 보다도 금속염류에 대한 반응성이 낮기 때문에 Bis(D,L-Serine)M(II)의 금속착화합물은 80°C에서 4시간 교반으로 합성했다.

3) 일반적으로 Zn(II)계의 금속착화합물은 강한 흡습성을 나타냈다. 또한 Bis(L-Asparagine)Zn(II)와 Bis(D,L-Serine)Zn(II)의 착화합물은 실온 및 80°C에서 4시간 교반을 했지만 합성할 수 없었다. 따라서 아미노산과 아연염류와의 반응성은 다른 4종류의 금속염류 보다도 반응성이 낮음을 알 수 있었다.

4) Bis(D,L-Aspartato)Cu(II)의 합성의 경우, D,L-Aspartic acid와 4종류의 구리염류와의 반응에서 cupric nitrate로부터 2.06g, cupric acetate로부터 2.24g, cupric chloride로부터 1.76g, copper sulfate로부터 1.69g이 얻어졌다. 따라서 D,L-Aspartic acid에 대한 반응성은 cupric acetate, cupric nitrate, cupric chloride, copper sulfate의 순으로 감소했다. 또한 Bis(D,L-Tyrosine)Ni(II)을 합성한 경우 D,L-Tyrosine과 2종류의 니켈염류와의 반응에서 nickel nitrate로부터 3.46g, nickel acetate로부터 3.67g이 얻어졌다. 따라서 nickel acetate가 nickel nitrate보다도 D,L-Tyrosine에 대한 반응성이 높다. 그러나 Bis(D,L-Tyrosine)Cu(II)의 합성의 경우에는 D,L-Tyrosine과 cupric nitrate와의 반응으로부터는 3.01g, cupric acetate와의 반응으로부터는 2.44g이 얻어졌기 때문에 cupric nitrate 쪽이 cupric acetate보다도 D,L-Tyrosine에 대한 반응성이 높았다. 그리고 또한 L-Tyrosine과 2종류의 질산염인 calcium nitrate, strontium nitrate를 각각 실온 및 80°C에서 4시간 교반을 했지만, 이들의

금속착화합물은 합성할 수 없었다.

5) 연구에서 합성한 아미노산을 리간드로 갖는 50여종의 금속착화합물은 IR spectrum에서 모두 1600 cm^{-1} 부근에서 카르복시기의 금속결합에 의한 신축진동과 1400 cm^{-1} 부근에서 아미노기의 금속과의 배위결합에 의한 신축진동을 나타내고 있다.

이상의 결론으로부터 합성된 각종 금속착화합물은 분자내에 각종의 관능기가 존재하기 때문에 독특한 기능을 갖는 기능성 고분자의 단량체로서의 새로운 용도와 촉매로서의 응용도 기대되고 있다. 따라서 이 점에 대해서는 앞으로 더욱 연구검토해야 할 과제라고 생각된다.

문 헌

1. Ieva O. Hartwell and John C. Bailar, Jr., J. Am. Chem. Soc., 92, 1284(1970)
2. G. W. Parshall, J. Mol. Catal., 4, 243(1978); F. R. Hartley, CHEMTECH, 10, 668(1980)
3. R. H. Grubbs, CHEMTECH, 7, 512(1977)
4. E. Tsuchida, H. Nishida, Adv. Polym. Sci., 24, 1(1977); M. Kaneko, E. Tsuchida, J. Polym. Sci. Macromol. Rev., 16, 397(1981)
5. D. D. Whitehurst, CHEMTECH, 10, 44(1980)
6. N. L. Holy, CHEMTECH, 10, 366(1980)
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., John Wiley & Sons, New York(1980)
8. M. J. Farrall, J. M. J. Frechet, J. Org. Chem., 41, 3877(1976)
9. C. U. Pittman, Jr., P. L. Grube, O. E. Ayers, S. P. McManus, M. D. Rausch., G. A. Moser, J. Polym. Sci., Part A-1, 10, 379(1972)
10. S. Vatanatham, M. F. Farona, J. Mol. Catal., 7, 403(1980)
11. C. U. Pittman, Jr., G. V. Marlin, T. D. Rounsefell, Macromolecules, 6, 1(1973)
12. C. U. Pittman, Jr., CHEMTECH, 1, 416(1971)
13. W. D. Bonds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., E. S.

- Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2128 (1975)
14. E. S. Chandrasekaran, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, Jr., *J. Organometal. Chem.*, **120**, 49(1976)
15. K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, *J. Chem. Soc.*, 1953, 4097.
16. B. -H. Chang, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, Jr., *J. Organometal Chem.*, **172**, 81(1979)
17. G. Gubitosa, M. Boldt, H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5174(1977)
18. J. E. Frommer, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5227(1980)
19. N. Kawata, T. Mizoroki, A. Ozaki, M. Ohkawara, *Chem. Lett.*, **1973**, 1165.
20. H. Bruner, J. C. Bailar, Jr., *Inorg. Chem.*, **12**, 1465(1973)
21. J. A. S. Howell, M. Berry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 1039.