

Montmorillonit 와 Cysteamin 의 반응 (점토의 효율적인 이용을 위한 기초연구-1)

신 권 철
강원대 재료공학과
(1983년 11월 24일 접수)

On the Reaction of Montmorillonit with Cysteamin

Kun-Chul Shin
Dept. of Material Eng., Kangwon National Univ.
(Received Nov. 24, 1983)

ABSTRACT

The Cation Exchange Isotherm of Na⁺-Montmorillonit with Cysteaminium ion is determined. It is shown that Cysteaminium ion is bonded relatively good on the silicate interlayer of Montmorillonit. And it is also shown that the bonded HSCH₂CH₂NH₃⁺ ion on the Silicate interlayer reacts with the transition metal ion, Co²⁺, in its SH group.

1. 서 론

점토는 알려진 바¹⁾와 같이 생의 발생에 대한 의문에 관하여 특별한 의미를 지니고 있다. 점토는 무생물의 유기물을 점토특유의 구조인 layer 사이의 공간에 intercalation 반응을 통하여 함유할 수 있다²⁾. 그 함유된 유기물은 표면흡착에 의하여 강하게 결합되어 생의 우연한 자연발생을 위한 적절한 조건을 만족시킬 수 있다. 이러한 점토는 복제능(Replication)³⁾이 있는 하나의 Inorganic Model system 이며 그 자신 스스로 일종의 진화(Evolution)⁴⁾를 할 수 있다. 이 진화는 바로 적절한 주위환경 하에서의 촉매심격생성⁵⁾을 의미하는 것이다.

생물학에서 생의 발생에 관한 문지와 관련된 것은 진화효소는 모두 Protein 을 기본으로 하여 만들어져 있다. 이 효소의 대표적인 한 예로 Ferredoxine^{3,4,6)}의 진화효소 System 을 들 수 있는데, 그의 Prosthetic group 은 Fe-S-complex⁶⁾로 구성되어 있다. 그 구조는 Fe 를 중심으로 6 개의 S 로 둘러 쌓여진 octaeder 형을 하고 있는 Fig. 1 과 같은 구조⁷⁾로 추정되며 일부

S 는 무기결에서 얻유하고 다른일부는 protein 의 peptide Helix 에 고정되어 있는 Cystein 의 -SH group 에 얻유하며 그 각각의 얻유개수는 고등동물과 하등동물에 따라 다르다. 또한 이 Ferredoxine 의 Redoxpotential 은 매우 넓은 범위에 걸쳐 있으며⁸⁾, 현저히 결합 구조 즉 Fe-S-결합결이에 따라 좌우된다.

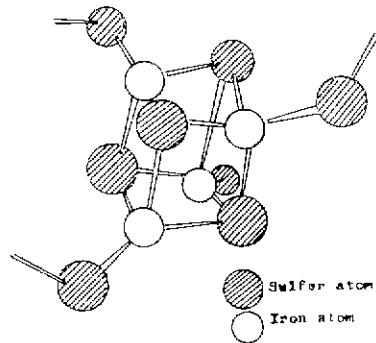


Fig. 1 A postulated structure for the iron and sulfur atoms in the iron-sulfur proteins.⁸⁾

이러한 견지에서 볼때 protein의 peptide Chain 대신 silicate layer를 이용 그 layer의 공간에 Ferredoxine과 유사한 Fe-S-Model 형성의 가능성부와 가능할 경우 Ferredoxin이 효소로 작용하듯 Redox Catalyst로서의 작용여부는 지대한 관심사가 아닐 수 없다. 본 연구에서는 먼저 Silicate layer 사이의 Model System 형성을 위한 기초연구로서 다음과 같은 반응단계를 생각하고 이를 수행 하였다.

- 1) Montmorillonit의 Cysteammonium ion과의 Cation exchange reaction.
- 2) Cysteammonium-Montmorillonit와 전이금속이온의 반응

2. 실험방법

2.1 재료와 전처리

점토는 Wyoming 산 천연 점토를 사용하였다. 이 원료는 극히 양질의 montmorillonit(이하 mont.로 표시)이지만 다시 한번 원심분리기로 Quartz를 제거시켜 High Vacuum(HV), 110°C에서 건조정량하였다. 10g을 취하여 100ml의 수용액에 Suspension시켜 125ml의 Citratpuffer에 혼합 75°C로 가열한 후 2g의 Na-Dithionit를 넣어 약 15min 가량 70°C에서 잘 저은후 100ml HCl 용액으로 2번 세척후, 500ml H₂O₂ 용액에 suspension시켜 약 30분 동안 70°C에서 가열하였다. 그후 slurry 상태의 점토는 100ml, 0.5 n NaCl 용액으로 5번(1번에 1일 소요) Cation exchange시키고 dest. H₂O로 3번 세척후 냉동건조 시켰다.

Cysteamin은 Merck사의 특급 Cysteamin hydrochloride(HSCH₂·CH₂·NH₂·HCl)용액을 사용하였으며 사용전 SO₂ gas를 용액에 흡수시켜 pH=3.5로 조정시켰다.

2.2 화학반응

Cation exchange reaction은 전처리된 1g의 Na-Mont.를 25ml의 Cysteamin hydrochloride 수용액과 질소 분위기에서 앰플에 봉인 24 hour 반응 시켰다. 반응후 침전물을 SO₂ gas가 흡수된 dest. H₂O로 Cl⁻ion이 free로 될 때까지 세척한후 사용하였다. 민화시킨 반응용액의 농도변화는 Tab. 1.과 같다.

Co²⁺ ion과 Cysteammonium-Mont.의 반응은 냉동 건조된 0.802 mMol HS·CH₂·CH₂·NH₃⁺/1g Mont. (Sample No. 6)과 0.392 mMol HS·CH₂·CH₂·NH₃⁺/1g Mont. (Sample No. 3) 각각을 0.5g씩 취하여 25 ml의 0.5 m, 0.25 m Co²⁺-Acetat 용액과 5일간 반응시켰다.

Tab. 1 Concentration of Cysteaminchlorid per 1g Na-Mont.

실험 Series No.	제공한 Amin 용액의 농도 (mol/l)	제공한 Amin 용액의 Volume (ml)	제공한 Amin 의 량 (mmol/25ml)
1	0.005	25	0.125
2	0.01	25	0.25
3	0.03	25	0.75
4	0.06	25	1.50
5	0.1	25	2.50
6	0.3	25	7.50
7	0.5	25	12.50

2.3 분석방법

Mont.와 반응한 Cysteammonium ion (HS·CH₂·CH₂·NH₃⁺)의 양은 Kjeldahl 방법에 의한 N 분석으로 2가지 측면에서 분석되었다. 그 하나는 반응후 침전물로부터 HS·CH₂·CH₂·NH₃⁺-Mont.를 분석한 것이고 다른 하나는 상층액을 취하여 분석후 간접적으로 침전물 속의 Cysteammonium의 량을 계산한 것이다.

전이금속이온과 Cysteammonium-Mont.의 반응경우 Co²⁺의 농도는 반응후의 맑은 상층액을 취하여 Titriplex III를 사용하여 Complexometry로 분석하였다. (지시약 : Xylenolorange)

相分析은 phillips사의 Debye-Scherrer Camera($\phi=114.8\text{mm}$)에 의하였다.

3. 결과 및 고찰

① 시료처리 :

출발물질인 Wyoming점토는 천연적으로 Na⁺ ion을 exchange Cation으로 대부분 갖고 있으며 기초 DATA가 잘 알려진 Na⁺-Mont.¹⁰⁾로서 본 실험을 위하여 최적이라고 생각된다. layer charge; 0.33/Si₄O₁₀, CEC : 87m Val/100g, equivalent area 50-90Å²/e이며 HV, 110°C 건조시의 dool=10.7Å이다.

출발물질이 포함하고 있는 Fe^{2+,3+} 성분 제거를 위하여 Na-Dithionit method¹⁰⁾를 사용하였으며 Fe^{2+,3+} 성분 제거는 본 실험을 위하여는 필연적이다. 왜냐하면 추후 실험예정인 Silicate-layer 속의 Ferredoxine Model 형성에 미치는 영향을 제거해야 하기 때문이다. 그 후의 1N-NaCl 용액처리는 출발물질의 상태를 보다 완전한 Na⁺-Mont.로 하기 위한 ion 교환 반응이다. 이 과정을 통하여 Dithionit 처리중 회색으로 변했던 점토가 다시 원래의 색인 녹색으로 변함을 볼 수 있었다. 또한 반응물인 Cysteamin hydrochlorid는 pH<6에서

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4^+$ 로 생성되며 그것은 negative charge 를 띤 Silicate layer 와 결합된 것이다.

공기중의 산소에 의한 Disulfide 가 생성됨을 방지 할 목적으로 SO_2 gas 를 용액에 흡수 시킴이 시도되었 고 침전생성이 없이 $\text{PH}=3.5$ 로 고정시킴이 가능하였 다. 세척시의 dest. H_2O 도 SO_2 처리를 한 것은 같은 이유이다. 반응후 시료의 냉동건조는 시료의 activity 를 높이기 위함이다.

② Cation Exchange Isotherm;

Cation Exchange Isotherm 은 Silicate layer 사이에 Ferredoxine Model System 을 형성시킴에 있어서 매우 중요하다. 왜냐하면 Negative Charge 를 띤 점토의 Silicate layer 사이에 Cysteammonium ion 은 Cation 으로서 결합되며, 결합된 Cysteammonium 의 -SH group 중 proton 을 Fe ion 과 치환시켜 Model System 에 알맞는 Fe-S 거리를 유지시키려면 Cysteammonium ion 의 packing density 를 임의로 조절할 수 있어야 하는데, 이는 Cation exchange Isotherm 이 가능하게 하기 때문이다. 이 Model 에서 negative charge 을 띤 Silicate layer 는 바로 protein 의 polypeptid chain 에 해당되며 그것은 Cysteammonium ion 을 고정시켜 -SH group 간

의 거리를 일정하게 유지시킬 것으로 생각된다.

Mont. 와 Cysteamin hydrochlorid 의 반응후 침전물 로 부터의 kjeldahl 분석에 의한 결과를 Tab. 2 에 증합 하였으며, 상층액을 취하여 분석후 1g Mont. 에 반응 한 양을 추정 계산한 결과를 Tab. 3 에 적었다.

또한 Fig. 2 에 이 결과를 도시하였다.

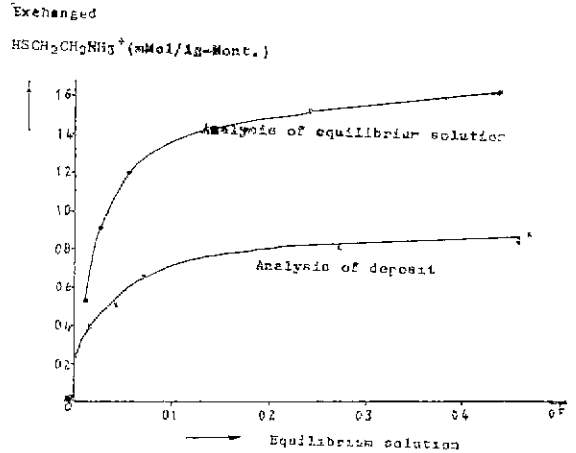


Fig. 2 Exchange of $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ion in Na-Montmorillonit

Tab. 2 Analysis Data of Deposit

Kjeldahl 분석							
Sample No.	취한침전물의 량 (mg)	0.1 n HCl(ml)	0.1 n NaOH (ml)	취한침전물속 의 NH_3 량 (mmol)	1g Mont.에 든 NH_3 량 (mmol)	용액의 평형 농도 (mol/l)	
2	310,04	6,00	5,30	0,070	0,226	0,00096	
3	326,38	6,00	4,72	0,128	0,392	0,01432	
4	497,78	8,00	5,53	0,247	0,497	0,04012	
5	359,77	8,00	5,68	0,232	0,645	0,07420	
6	372,82	8,00	5,01	0,299	0,802	0,26792	
7	251,75	8,00	5,84	0,216	0,856	0,46576	

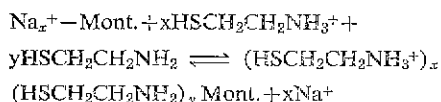
Tab. 3 Analysis Data of Equilibrium Solution

Sample No.	Kjeldahl 분석					점토로 들 어간 (mmol/1g Mong)	용액의 평형 농도 (mol/l)
	취한상층액 V Nol(ml)	0,1 n HCl (ml)	0,1 n NaOH (ml)	취한상층액속 의 NH_3 량 (mmol)	평형용액		
1	10	10					
2	10	10					
3	10	10	9,12	0,088	0,220	0,530	0,0088
4	10	10	7,60	0,240	0,600	0,900	0,0240
5	10	20	14,76	0,524	1,31	1,190	0,0524
6	5	20	8,04	1,196	5,98	1,520	0,2392
7	5	30	8,20	2,180	10,90	1,600	0,4360

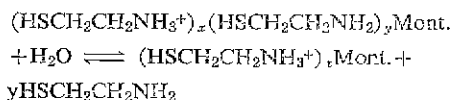
결과에서 보듯이 상증액으로 부더 행한 분석치는 침전 Mont. 자체에서 행한 분석치보다 거의 2배나 높다. 이러한 값은 단순한 실험오차로 보기에에는 그 수치가 벌써 오차범위를 훨씬 넘어져 있다. 고로 여기에 반드시 특별한 이유가 있다고 판단된다. 쉽게 추측할 수 있는 가능성은 이 반응이 일어날 시 단순한 Cation exchange 만 일어난 것이 아니고 free 한 Cysteamin의 intercalation reaction도 일어났을 것이라는 점이다.

다시 말하여, 상증액으로 부더의 분석치는 Cation exchange 된 Cysteammonium ion 과 free 한 Cysteamin 둘 모두의 양을 분석한 것이고 침전물로 부더의 분석치는 Cation exchange 된 Ammonium ion 형태의 Cysteamin 양만의 분석치이기 때문에 차이가 날 수 밖에 없다는 고찰이 가능하다. 그 이유는 반응후의 침전물은 SO₂ gas 가 흡수된 dest. H₂O로 충분히 세척하였으므로 침전물에는 free cysteamin 이 있을 수 없기 때문이다. 상기한 고찰내용을 반응식으로 요약하면

Exchange Reaction;



세척시의 반응 ;



세척시 세척수를 모으지 않았기에 이 추정의 증거 실험은 유감스럽게 수행하지 못하였다.

③ Cysteammonium-Mont. 와 전이금속이온의 반응;

Tab. 4는 Cation exchange 된 Cysteammonium-Mont. 의 전이금속과의 반응을 연구하기 위하여 Cation exchange Isotherm (Tab. 2, Fig. 2 참조)에 근거한 두 Sample (No. 6, No. 3) 과 전이금속이온으로서 Co²⁺ ion

을 반응시킨 후 Co²⁺의 함량을 분석한 결과이다.

Sample No. 6 는 80.2m Mol Cysteammonium cation /100g Mont 트저 출발물질의 CEC로 보아 대부분 양이온 교환이 이루어진 Sample 이며, Sample NO. 3 는 39.2 m Mol Cysteammonium Cation/100g Mont. 로서 부분적인 양이온교환이 일어난 것이다.

전이금속으로서 Fe²⁺ ion 은 공기중의 산소에 의한 산화때문에 다루기 쉽지 않으므로 뒤로 미루고 우선 순위은 Co²⁺ ion 을 택하였으려 반응후 Cysteammonium-Mont. 가 함유한 Co²⁺ 양을 제공한 25m Cobaltacetat 용액중의 Co²⁺ 함량과 반응후 상증액의 Co²⁺ 함량 분석치의 차로 계산된 결과이다.

결과에서 보듯이 상당량의 Co²⁺ ion 이 결합되었으려 특히 부분적으로 HSCH₂CH₂NH₃⁺ 와 결합된 Cation 에 결합되었다고 보아지며 이 경우 Tab. 4 마지막 란의 Co²⁺:-SCH₂CH₂NH₃⁺ 의 Milliequivalent Cation 비는 1:1 보다 크다.

이러한 사실은 아라도 Sample No. 3 가 부분적으로 Cysteammonium ion 과 결합되지 않은 나머지 양이온 교환자리중의 일부에 Co²⁺ ion 이 반응하였다고 추정 된다.

④ layer distance (d₀₀₁)

각 반응 생성물의 구조적인 특성을 보기 위하여 X-

Tab. 5 Layer Distance of Cysteammonium-Mont. and Co²⁺-Cysteammonium Mont.

Sample	d ₀₀₁ (Å)
Sample No. 6	12.8 ₁
Sample No. 3	11.8 ₇
Co ²⁺ +Sample 6	13.0 ₉
Co ²⁺ +Sample 3	12.6 ₉

Tab. 4 Analysis Data of Co²⁺ Ion in Cysteammonium-Mont. Concentration of Reactant Solution for No. 6; 0.02m, 25ml solution/0.5g Mont for No. 3; 0.07m, 25ml solution/0.5g Mont.

Sample No.	상 증 액 의 적 정				Mont. Co ²⁺		Mont. Co ²⁺ : -SCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺ (mequ ; m Mol)
	취한 상증액 ml	0.01m Titriplex 용액	취한상증액 중의 Co ²⁺ 량 (10 ⁻³ g Atom)	용액 25ml 중의 Co ²⁺ 량 (10 ⁻³ g Atom)	10 ⁻³ g Atom/ 0.5g Atom	10 ⁻³ g Atom/ 1.0g	
No. 6	5	7.73	0.0773	0.3865	0.1135	0.2270	1 : 1.823
	5	7.88	0.0788	0.3940	0.1060	0.2120	
No. 3	5	2.58	0.0258	0.1290	0.1210	0.2420	1 : 0.810
	10	5.15	0.0151	0.1288	0.1212	0.2424	

Ray(Debye-Scherrer Camera)로 측정된 layer distance 를 Tab. 5 에 종합하였다.

모두 냉동건조된 시료이지만 layer distance 는 대부분이 12~13 Å 을 나타내고 있다. 이것은 Silicate layer 사이의 공간이 결합된 Cysteammonium ion 때문에 완전히 collapse 하지 못한 결과라고 생각된다.

4. 결 론

1. 점토(Montmorillonit)는 효소 Ferredoxine 과 유사한 Inorganic Model System 을 Silicate layer 사이공간에 형성시키려 시도할 경우 Model System 에 절대 필요한 -SH group 을 점토의 exchange Cation 인 Na^+ 과 Cysteammonium ion($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$)의 Cation exchange reaction 에 의하여 얻을 수 있음을 알았다.

2. Cysteammonium ion 의 Silicate layer 사이 공간에서의 Packing density 조건을 위한 Cation exchange Isotherm 을 측정시켰고 그 중 Montmorillonit 의 Cation exchange Capacity 에 상당하는 80.2m Mol $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+/\text{1g Mont.}$ 와 대략 1배 해당하는 30.2 m Mol $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+/\text{1g Mont.}$ 을 택하여 전이금속이온 중 Co^{2+} 와 각각 반응시켜 본 결과 전자는 $\text{Co}^{2+} : -\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^- = 1 : 0.823$ 으로, 후자는 1:0.810 으로 반응함을 알 수 있었다.

3. Silicate layer 공간에서 Ferredoxine 과 유사한 Inorganic Model 이 요하는 전이금속이온 Fe^{2+} 와 $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 의 결합은 다루기 쉬운 전이금속이온(Ni^{2+} , Cu^{2+} 등)과의 거동을 더 살핀 후, 연구되어야 할 것으로 사료된다.

* 본 연구는 1982년도 한국과학재단 연구비에 의한

것으로 감사드린다.

References

- 1) A Weiss "Replication, Evolution and Differentiation in clay minerals-A model of protolife-" prod 3rd European clay Conference, Oslo, 228-252 (1977)
- 2) A Weiss "Organic Derivatives of clay Minerals, Zeolites and Related Minerals" Organic geochemistry, Springer Verlag, Berlin, 774 (1969)
- 3) Mortenson et al., Biochem. Biophys. Res. Commun. 7, 448 (1962)
- 4) Valentine Bacterial. Rev, 28, 497 (1964)
- 5) Arnon, Science 149, 1460 (1965)
- 6) David O. Hall, Richard Cammack and K. Krishna Rao "Chemie und Biologie der Eisen-Schwefel-protein" Chemie in unserer Zeit/11. Nr. 6 (1977)
- 7) L. H. Jensen. et al., Biochem. Soc. Trans, 1: 27 (1973)
- 8) A. L. Lehninger., Biochemistry 2nd Ed. Worth publishers, INC (1975)
- 9) P. Brunner "Studien Über n-Alkanol Komplexe Von Montmorilloniten mit. 3d-Übergangsmetallkationen und Über Katalytische Reaktionen Von Olycylalkol an Mantmorilloniten" Dessertation, Munchen (1977)
- 10) O. P. Mehra and. M. L. Jackson clays, clay minerals 7., Natl Conf. Washington, 317-327 (1958)