

바나딜-시스테인배위화합물의 합성과 그 특성

리옥룡, 리혁수, 리분

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《오늘의 시대는 과학기술로 발전하고 과학기술로 살아가는 시대이며 실력전의 시대입니다.》

최근 바나디움을 함유한 배위화합물들은 당뇨병치료에서 효과가 크게 기대되는것으로 하여 그것에 대한 기초연구가 많이 진행되고있다.[1-6] 그러나 시스테인을 배위한 함바나딜화합물을 당뇨병치료제로 리용하기 위한 연구결과는 거의 발표되지 않았다.

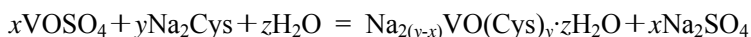
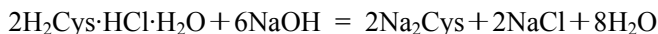
우리는 바나디움에 기초한 새로운 혈당하강제를 개발하기 위하여 시스테인을 배위한 바나딜-시스테인배위화합물을 합성하고 그 특성을 밝혔다.

실험 방법

바나딜-시스테인배위화합물의 합성방법 10℃에서 0.203mol/L 류산바나딜용액 56.6mL에 증류수에 푼 시스테인염산염(5.488g)을 천천히 첨가하고 20%(6.122mol/L) NaOH용액으로 pH를 7로 맞춘다. 이때 용액의 색이 푸른색으로부터 보라색으로 변하는데 10min후 용액체적의 5배정도 되게 아세톤을 넣고 흔들면 보라색침전물이 앙금앉는다. 이것을 리과하여 얻은 앙금을 SO_4^{2-} 이 검출되지 않을 때까지 아세톤으로 여러번 세척한 다음 건조시킨다.

생성물의 거름률은 72.1%이다.

반응식은 다음과 같다.



바나딜-시스테인배위화합물의 조성결정방법 분석장치로는 열무게분석기(《TGA-50》), 적외선분광기(《FT-IR 8101》), 자외가시선분광광도계(《UV 2201》)를 리용하였다.

앙금물질에 들어있는 VO^{2+} 의 함량은 분광광도법으로 결정하였다.

앙금물질 0.531g을 삼각플라스크에 넣고 증류수 10mL에 푼다. 여기에 밀도가 1.695g/cm^3 인 질은류산 3mL를 작용시켜 앙금물질을 분해시킨 다음 증류수를 넣어 시료용액 25.00mL를 제조하고 5배 희석시켰다. 시료용액의 흡광도를 763.9nm에서 측정하여 VO^{2+} 의 함량을 결정하였다.

다음으로 류산바리움침전법으로 앙금물질을 분석한 결과 SO_4^{2-} 은 함유되어있지 않았다.

Na^+ 은 불길광도법으로, H_2O 의 함량은 열무게분석법으로 결정하였다.

앙금물질에 들어있는 시스테인의 함량은 우에서 결정한 VO^{2+} , Na^+ , H_2O 의 함량분석 결과에 기초하여 계산하였다.

실험결과 및 해석

양금물질에 함유되어있는 성분들의 함량분석결과는 표 1과 같다.

표 1. 양금물질에 함유되어있는 성분들의 함량

구분	VO ²⁺		Na ⁺		SO ₄ ²⁻		Cys ²⁻		H ₂ O	
	실험값	계산값*	1	2	1	2	1	2	1	2
함량/%	16.3	17.22	11.3	11.83	0	0	60.7	61.70	10.1	9.25
물질량/($\cdot 10^{-2}$ mol)	0.701	0.741	1.416	1.483	0	0	1.458	1.482	1.617	1.481

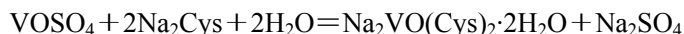
* Na₂[VO(Cys)₂] \cdot 2H₂O에 기초한 계산값

표 1의 결과로부터 양금물질에 들어있는 성분들의 물질량비는 다음과 같다.



즉 $x=1$, $y=2$, $z=2$ 이므로 양금물질의 화학조성은 Na₂[VO(Cys)₂] \cdot 2H₂O이다.

따라서 반응식을 다음과 같이 쓸수 있다.



다음으로 얻어진 양금물질의 IR 흡수스펙트르를 반응출발물질로 리용한 시스테인염산염의 IR 흡수스펙트르와 비교하여 해석하였다.(표 2)

표 2. 시스테인염산염과 양금물질의 IR 흡수스펙트르자료(cm^{-1})

화합물	진동형태							
	$\nu_{\text{V=O}}$	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{H COO-}}$	$\nu_{\text{HCOO-}}$	$\nu_{\text{S-C}}$	ν_{OH}	ν_{NC_α}	$\nu_{\text{S-H}}$
시스테인염산염	—	1 350	1 652	1 418	898	3 429	1 158	2 563
양금물질	982 강	1 345	—	1 417	889	3 432	1 135	—

표 2에서 보는바와 같이 양금물질에서는 3 432 cm^{-1} 에서 ν_{OH} 에 해당하는 넓고 센 흡수띠가 나타나며 시스테인염산염에서는 3 429 cm^{-1} 에서 비교적 센 흡수띠로 나타난다. 이것은 VO(Asp) \cdot 2H₂O, VO(Alg) \cdot 3H₂O, Na₂[(VO)₂(Mal)(SO₄)₂(H₂O)]에서와 유사하다.[1-8]

또한 시스테인염산염에서는 1 652 cm^{-1} 에서 $\nu_{\text{H|COO-}}$ 에 해당하는 흡수띠가, 1 418 cm^{-1} 에서 $\nu_{\text{HCOO-}}$ 에 해당하는 흡수띠가 각각 어깨모양 또는 뾰족한 센 흡수띠로 나타난다.[8] 양금물질에서는 시스테인염산염과 마찬가지로 1 417 cm^{-1} 에서 $\nu_{\text{HCOO-}}$ 에 해당하는 흡수띠가 나타난다. 그리고 1 633 cm^{-1} 에서 세고 넓은 흡수띠가 나타나는데 이것은 배위된 물분자의 δ_{OH} 와 $\nu_{\text{H|COO-}}$ 에 해당하는 흡수띠가 겹치기때문이다.

시스테인염산염에서는 1 350 cm^{-1} 에서 ν_{NH_2} 에 해당하는 예리한 비교적 센 흡수띠가, 1 158 cm^{-1} 에서 ν_{NC_α} 에 해당하는 중간세기 정도의 흡수띠가 나타나지만 양금물질에서는 이와 같은 흡수띠가 1 345, 1 135 cm^{-1} 에서 나타난다. 이것은 시스테인의 NH₂기의 질소원자가 VO²⁺에 배위되었기때문이다.

시스테인염산염에서는 2 563 cm^{-1} 에서 $\nu_{\text{S-H}}$ 에 해당하는 흡수띠가 나타나지만 양금물질에서는 나타나지 않는다.

한편 ν_{S-C} 에 해당하는 흡수띠가 시스테인염산염에서는 898cm^{-1} 에서, 앙금물질에서는 889cm^{-1} 에서 나타난다. 즉 시스테인의 티올기의 S원자와 아미노기의 N원자가 VO^{2+} 에 배위되어있다는것을 알수 있다.

앙금물질에서는 982cm^{-1} 에서 $\nu_{V=O}$ 에 해당하는 센 흡수띠가 나타난다. 이것은 VOSO_4 과 차이 나며 따라서 VO^{2+} 이 시스테인이나 H_2O 에 의하여 배위되었다고 볼수 있다.

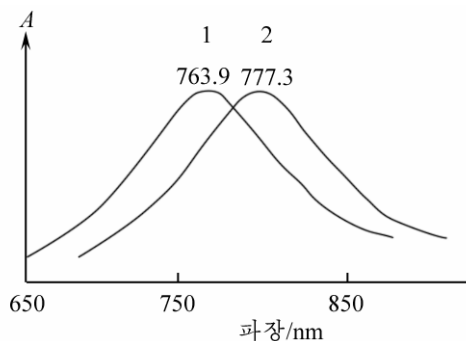


그림 1. 류산바나딜(1)과 앙금물질(2)의 가시선흡수스펙트르

IR흡수스펙트르분석결과 앙금물질에서 시스테인의 $-\text{NH}_2$ 기와 $-\text{SH}$ 기의 질소와 류황원자, H_2O 가 VO^{2+} 에 배위되어있다는것을 알수 있다.

얻어진 앙금물질의 가시선흡수스펙트르를 류산바나딜과 비교하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 앙금물질의 최대 흡수파장은 777.3nm 이다. 이와 같은 현상은 바나딜착체에서도 나타나는데[9, 10] 착핵이 같은 경우에도 배위자가 달라지면 최대흡수파장도 변한다.(표 3)

표 3. 몇가지 함카르복실라토바나딜착화합물의 최대흡수파장

함카르복실라토바나딜 착화합물	최대 흡수파장/nm
$\text{Na}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	778.0
$\text{Na}_2[(\text{VO})_2(\text{Mal})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$	800.1
$[\text{VO}(\text{Asp}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	831.5
$[\text{VO}(\text{Alg})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	750.0
$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	763.9
$\text{VO}(\text{Cys})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	777.3

표 3에서 보는바와 같이 함카르복실라토바나딜 착화합물의 최대흡수파장은 $750 \sim 830\text{nm}$ 에서 변한다. 즉 우리가 합성한 앙금물질 바나딜-시스테인화합물은 배위화합물이라는것을 알수 있다.

앙금물질에 대한 열무게분석을 통하여 160°C 에서 두 분자에 해당하는 물의 탈리가 일어난다는것을 알수 있다. 바나디움의 배위수가 6이므로 물분자 1개는 바나딜이온에 배위되고 다른 1개는 배위권박에 놓인다고 볼수 있다.

실험결과로부터 앙금물질은 그림 2와 같은 배위결합구조를 가진다고 가정할수 있다.

그림 2에서 보는바와 같이 바나딜-시스테인화합물은 Cys^{2-} 의 아미노기의 N과 티올기의 S, 물분자의 O가 VO^{2+} 에 6원고리형태로 각각 배위된 $\text{VO}(\text{N}_2\text{S}_2\text{O})$ 형 찌그러진 8면체6배위구조를 이룬다.

이와 같은 구조는 $[\text{VO}(\text{TGA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 같은 티오글리콜산의 바나딜배위화합물에서도 찾아볼수 있다.[9]

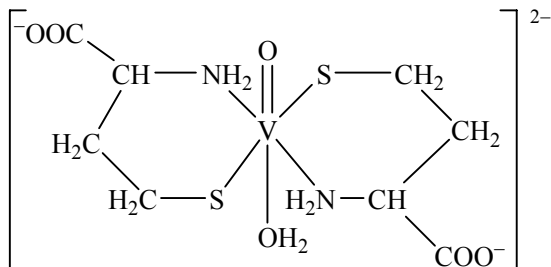


그림 2. $[\text{VO}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 의 배위결합구조모형

맺는 말

$\text{Na}_2[\text{VO}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 조성의 바나딜-시스테인배위화합물을 새롭게 합성하고 그 합성방법을 확립하였다. 10°C 에서 pH 7인 수용액에 류산바나딜과 시스테인염산염을 넣은 다음 아세톤을 첨가하여 바나딜-시스테인배위화합물을 보라색의 침전물로 얻었다.

바나딜-시스테인배위화합물은 Cys^{2-} 의 아미노기의 N, 티올기의 S, 물분자의 O원자가 VO^{2+} 에 6원고리형태로 각각 배위된 $\text{VO}(\text{N}_2\text{S}_2\text{O})$ 형 찌그러진 8면체6배위구조를 이룬다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 3, 92, 주체101(2012).
- [2] J. Gaetjens; Eur. J. Inorg. Chem., 3, 575, 2006.
- [3] H. Yasui; J. Inorg. Biochem., 102, 843, 2007.
- [4] H. Sakurai; Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, 1645, 2006.
- [5] K. Kanamori; Bull. Chem. Soc. Jpn., 80, 324, 2007.
- [6] J. Korbecki et al.; Acta Bio. Polo., 59, 2, 195, 2012.
- [7] I. Yoshie; Spectrochim. Acta, A 29, 11, 1933, 1973.
- [8] M. P. Schubert; J. Am. Chem. Soc., 55, 3336, 1933.
- [9] S. B. Etcheverry; J. Inorg. Biochem., 88, 94, 2002.
- [10] J. Novosad; Transition Met. Chem., 25, 6, 664, 2000.

주체106(2017)년 6월 5일 원고접수

Synthesis of Vanadyl-Cysteinate Coordination Compound and Its Characteristics

Ri Uk Ryong, Ri Hyok Su and Ri Pun

We newly synthesized vanadyl-cysteinate coordination compound with the composition of $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and established the synthetic method. Putting vanadyl sulphate and cysteine hydrochloride in the aqueous solution of pH 7 at 10°C , adding acetone, we got vanadyl-cysteinate coordination compound as the violet precipitate.

Vanadyl-cysteinate coordination compound has distorted six-coordinated octahedral structure of $\text{VO}(\text{N}_2\text{S}_2\text{O})$ type where N of amino group, S of thiol group of Cys^{2-} and O of water are in form of six-membered ring coordinated to VO^{2+} separately.

Key words: vanadyl-cysteinate coordination compound, synthesis