

바나딜-말톨배위화합물의 합성과 그 특성

리 옥 룡

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《기초과학부문들을 발전시켜야 나라의 과학기술수준을 빨리 높일수 있고 인민경제 여러 분야에서 나서는 과학기술적문제들을 원만히 풀수 있으며 과학기술을 주체성있게 발전 시켜나갈수 있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제10권 485페이지)

세계적으로 사망률이 제일 높은 3대질병의 하나로 알려져있는 당뇨병치료에 전통적으로 리용되고있는 인슐린주사법은 인슐린의존성 및 인슐린비의존성당뇨환자들에서 부작용을 일으키는것과 같은 일련의 부족점이 있다.

최근 세계적으로 당뇨병치료제를 복용약으로 개발하기 위한 연구가 진행되고있는데 특히 함바나딜화합물을 당뇨병치료제로 리용하기 위한 연구가 더욱 심화되고있다.[1-6]

우리는 우리 나라의 원료에 기초한 당뇨병치료제를 개발하기 위하여 바나딜-말톨(VO-ma)화합물을 새롭게 합성하고 그 특성을 평가하였다.

실 험 방 법

반응출발물질인 류산바나딜은 류산산성에서 V_2O_5 (분석순)을 SO_2 기체와 반응시켜 환원하는 방법으로 제조하였다.[1]

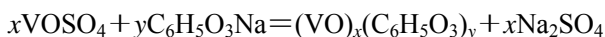
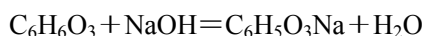
0.203mol/L 류산바나딜용액 62.50mL(0.0127mol)를 100mL들이 유리비커에 넣고 60°C로 가열한 다음 말톨($C_6H_6O_3$) 3.180g(0.0252mol)을 천천히 첨가하고 전부 풀릴 때까지 계속 저어주면서 20% NaOH용액을 적하하여 반응용액의 pH를 8로 조절하였다. 이 용액을 60°C에서 10min동안 계속 저어주면 어두운 밤색이 도는 녹색/청색의 진용액이 얻어진다.

이것을 4°C에서 하루밤동안 방치하여 약간 어두운 녹색/청색의 침전물을 얻었다. 용액을 려과하고 류산이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 여러번 세척한다.

침전물을 향량이 될 때까지 60°C의 건조로에서 건조시킨 다음 질은류산(98%)이 들어있는 데시케터에 넣어 보관하였다.

침전물의량은 2.281g이며 거둬들은 57.0%이다.

반응방정식은 다음과 같다.



VO^{2+} 은 분광광도법으로, SO_4^{2-} 은 류산바리움침전법으로, Na^+ 은 불길광도법으로, H_2O 는 열무게분석법으로 분석하였다.

말톨이온($C_6H_5O_3^-$)의 함량은 매 이온들에 대한 함량분석에 기초하여 계산하였다.

실험결과 및 해석

생성물에 함유되어있는 성분들의 함량은 표 1과 같다.

표 1. 생성물에 함유되어있는 성분들의 함량

구분	VO ²⁺		Na ⁺		SO ₄ ²⁻		C ₆ H ₅ O ₃ ⁻		H ₂ O	
	실험값	계산값	1	2	1	2	1	2	1	2
함량/%	20.4	21.4	1.32	0	0	0	79.6	78.9	0.01	0
물질량/mmol	0.347	0.364	0.654	0	0	0	0.726	0.720	0.633·10 ⁻³	0

표 1의 실험값으로부터 생성물에는 VO²⁺ : C₆H₅O₃⁻ = 1 : 2.1로 들어있다는것을 알수 있다. 즉 생성물의 조성은 VO(C₆H₅O₃)₂이다.

생성물의 IR흡수스펙트르를 말톨과 비교한 결과는 그림 1과 같다.

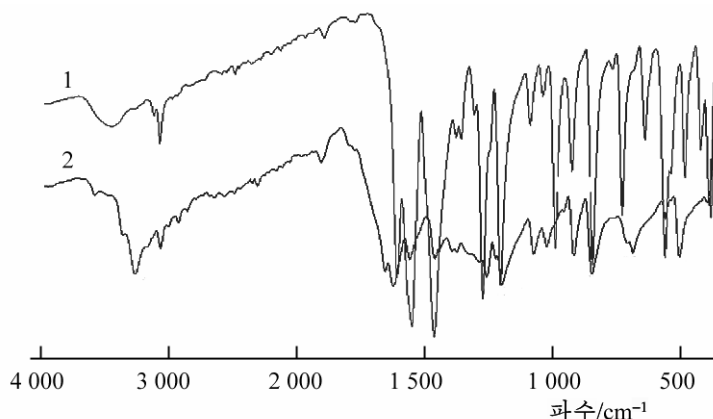


그림 1. 생성물의 IR흡수스펙트르

1-생성물, 2-말톨

그림 1에서 보는바와 같이 말톨의 경우 3 261.25cm⁻¹에서 OH의 신축진동에 해당하는 센 흡수띠가 나타나지만 생성물에서는 나타나지 않았다. 이것은 생성물에 화학조성으로 H₂O가 함유되어있지 않다는것을 의미한다.[7]

말톨의 경우 C=O와 C=C의 신축진동에 해당하는 센 흡수띠가 1 623.84cm⁻¹근방에서 나타나지만 생성물에서는 1 461.78~1 608.77cm⁻¹에서 나타난다. 이것은 말톨의 카르보닐기와 탈프로톤화된 히드록실기의 산소원자가 VO²⁺에 배위된 결과라고 볼수 있다.

생성물의 경우 991.07cm⁻¹에서 V=O의 신축진동에 해당하는 센 흡수띠가 나타난다. 이것은 VO²⁺이 말톨에 의하여 배위된 결과이다.

한편 VOSO₄·xH₂O와 SO₄²⁻을 배위한 바나딜-싱아산화합물에서는 S-O의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 600.9, 642.4cm⁻¹와 620, 640cm⁻¹에서, S=O의 신축진동에 해당하는 흡수띠가 1 096.7, 1 128.7cm⁻¹와 1 125cm⁻¹에서 나타난다.[9] 그러나 생성물에서는 이와 같은 흡수띠들이 나타나지 않았다.

IR흡수스펙트르분석결과 VO-ma에서 말톨의 카르보닐기와 탈프로톤화된 히드록실기의

산소원자는 각각 VO^{2+} 에 배위되어있다는것을 알수 있다.

생성물과 몇가지 바나딜배위화합물들의 최대흡수파장은 표 2와 같다.

표 2. 바나딜배위화합물의 최대흡수파장

바나딜배위화합물	최대흡수파장/nm
$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	763.9
$\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$	872.0
$\text{Na}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	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

표 2에서 보는바와 같이 생성물의 최대 흡수봉우리는 872.0nm에서 나타나며 바나딜 배위화합물들의 최대흡수파장은 대체로 750 ~870nm에서 변한다.[1, 8, 9]

가시선 흡수스펙트럼으로부터 생성물은 바나딜배위화합물이라는것을 알수 있다.

이상의 결과로부터 생성물($\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$)

은 그림 2와 같은 배위결합구조를 가진다고 볼수 있다.

그림 2에서 보는바와 같이 생성물은 2개의 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^-$ 의 카르보닐기와 탈프로톤화된 히드록실기의 O가 VO^{2+} 에 5원고리형태로 각각 4배위된 $\text{VO}(\text{O}_4)$ 형 짜그러진 4배위 4각추구조를 이룬다.

이와 같은 구조류형은 $[\text{M}(\text{ma})_3](\text{M}=\text{Al}, \text{Fe})$ 과 같은 조성의 말톨과 금속이온과의 배위화합물들에서도 찾아볼수 있다.[4]

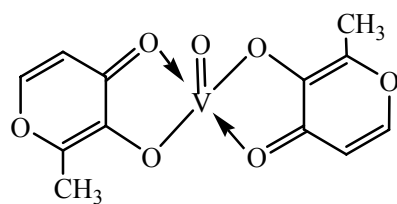


그림 2. 생성물의 배위결합구조모형

맺 는 말

$\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$ 과 같은 조성의 바나딜-말톨배위화합물을 새롭게 합성하고 그 합성방법을 확립하였다. 바나딜-말톨배위화합물은 어두운 녹색/청색의 분말이며 바나딜과 말톨의 물질량비는 1 : 2이다.

화합물은 2개의 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^-$ 의 카르보닐기와 탈프로톤화된 히드록실기의 O가 VO^{2+} 에 5원고리형태로 각각 4배위된 $\text{VO}(\text{O}_4)$ 형 짜그러진 4배위 4각추구조를 이룬다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 9, 83, 주체101(2012).
- [2] R. R. Crichton; Biological Inorganic Chemistry, 27, 228, 2008.
- [3] C. Jones; Medicinal Application of Coordination Chemistry, RSC Publishing, 142, 2007.
- [4] S. B. Etcheverry; J. Inorg. Biochem., 88, 94, 2002.
- [5] S. B. Lee; Biomaterials, 26, 1961, 2005.
- [6] J. Korbecki et al.; Acta Biochim. Pol., 59, 2, 195, 2012.
- [7] I. Yoshie; Spectrochim. Acta, A 29, 11, 1933, 1973.
- [8] J. Novosad; Transition Met. Chem., 25, 6, 664, 2000.
- [9] H. Sakurai et al.; J. Inorg. Biochem., 80, 99, 2000.

Synthesis of Vanadyl-Maltolate Coordination Compound and Its Characteristics

Ri Uk Ryong

We newly synthesized vanadyl-maltolate coordination compound of composition as $\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$ and established the synthetic method. Vanadyl-maltolate coordination compound is dark green/blue powder and the molar ratio of vanadyl and maltol is 1 : 2.

This compound has $\text{VO}(\text{O}_4)$ type distorted tetracoordinated tetragonal pyramidal structure where O of carbonyl group and deprotonated hydroxyl of $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^-$ are tetracoordinated to VO^{2+} in form of pentamembered ring respectively.

Key words: vanadyl-maltolate coordination compound, synthesis