

아스파라긴산동(II)착화합물의 구조분석

황철미, 강명수

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《다른 나라들에서 연구한 과학기술적문제들가운데서 우리 나라의 실정에 맞는것을 받아들이는 사업도 잘하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 173페이지)

아스파라긴산은 아스파라긴과 아르기닌합성, 단백질, 핵산 및 신경전달물질합성경로 뿐아니라 비타민대사와 노소순환, 아스파라긴산/사과산왕복계 등 생체내 물질대사에서 중요한 역할을 하는것으로 하여 간장질환치료제, 암모니아해독제, 뇌신경부활제, 임신중독해소제, 류마치스치료제 등으로 널리 리용되고있다.[1-3, 8]

한편 동은 에네르기대사와 뇌기능개선, 골격 및 결합조직의 형성, 영양대사와 조혈과정, 항산화계통에서 중요한 역할을 한다.[4, 5, 7]

우리는 아스파라긴산과 동의 생리적작용뿐아니라 항염증, 항산화, 조혈특성을 나타내는[9, 10] 아스파라긴산동(II)착화합물의 구조를 분석하기 위한 연구를 하였다.

재료와 방법

아스파라긴산동(II)착화합물은 다음과 같이 제조하였다.

아스파라긴산 0.005mol과 초산동 0.005mol을 각각 더운 증류수에 푼 다음 비커에 두 용액을 넣고 100mL 되게 증류수를 넣어 pH 5.4 되게 맞추고 85°C의 항온수욕조에서 30min동안 교반하였다. 반응과정에 연한 푸른색의 결정이 생기는데 반응이 끝난 즉시 려과하여 맑은 려액은 버리고 결정은 더운 2차증류수로 3번 반복세척한 다음 려지우에 얹게 펴놓아 48h동안 자연건조시켰다. 원소분석과 적외선스펙트럼분석, 초고성능액체크로마토그래프-질량스펙트럼분석을 위한 시료는 140°C의 건열기에서 항량이 될 때까지 건조시켜 썼다.

시약으로는 아스파라긴산(《REANAL》)과 초산동(분석순)을, 실험기구로는 항온수욕조(《WSZ-133-65》)와 전자천평(《LIBROR-EB 330D》), 원자흡광기(《PERKIN ELMER 5100-PC-ZL》), 자동원소분석기(《PI-2400》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》), 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 시차열분석기(《DTA-50》), 열무게분석기(《TGA-50》), 초고성능액체크로마토그래프-질량분석기(《Acquity™ UPLC-SQD2》)를 리용하였다.

결과 및 해석

1) 아스파라긴산동(II)착화합물의 조성분석

원자흡광분석기와 자동원소분석기를 리용하여 제조한 아스파라긴산동(II)착화합물의 조성을 분석한 결과는 표와 같다.

표. 아스파라긴산동(II)착화합물의 조성분석결과(질량%)

구분	Cu	C	N	H
리론값	29.8	22.6	6.58	3.29
실험값	29.1	23.0	6.62	3.41

표에서 보는바와 같이 배위화합물조성을 $[CuAspH_2O]$ 라고 추정하고 성분조성을 계산하여 원소분석결과와 대비한데 의하면 잘 일치한다는것을 알수 있다.

2) 아스파라긴산동(II)착화합물의 자외(UV)가시선(VR)흡수스펙트르

우리가 제조한 아스파라긴산동(II)착화합물의 자외가시선 흡수스펙트르를 아스파라긴산을 대조로 하여 측정한 결과는 그림 1과 같다.

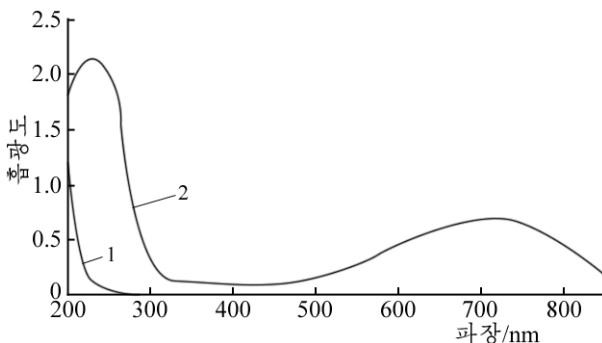


그림 1. 아스파라긴산과 아스파라긴산동(II) 착화합물의 자외가시선 흡수스펙트르
1-아스파라긴산, 2-아스파라긴산동(II)착화합물,
용매: 디메틸설폭사이드(DMSO)

그림 1에서 보는바와 같이 아스파라긴산은 자외선대역에서 흡수극대가 없지만 아스파라긴산동(II)착화합물은 227nm에서 흡수극대가 나타났다.

이것은 아스파라긴산의 카르복실기가 카르본산음이온으로 되어 동과 금속-산소결합을 이루면서 킬레이트화합물이 형성되었을수 있다는것을 보여준다. 카르본산음이온에서는 카르복실기에서 볼수 없었던 COO^- 공액계를 형성하여 가까운 자외선대역에서 에너르기가 큰 짧은 파장을 흡수한다고 볼수 있다.

한편 아스파라긴산동(II)착화합물은 가시선대역의 715nm에서 흡수극대가 나타났다. 이것은 동원자의 d궤도전자의 d-d이행에 의한 흡수라고 볼수 있다.

결과는 아스파라긴산의 카르복산기에 동이 결합되어 킬레이트화되었을수 있다는것을 보여준다.

3) 아스파라긴산동(II)착화합물의 적외선(IR)흡수스펙트르분석

적외선분광기를 리용하여 이 두 물질에 대한 적외선 흡수스펙트르를 측정한 결과는 그림 2와 같다.

아스파라긴산의 적외선 흡수스펙트르에서 $1685cm^{-1}$ 흡수띠는 카르복실기의 신축진동띠이며 1616 , $1495cm^{-1}$ 흡수띠는 아민기의 비대칭변각진동과 대칭변각진동띠이다.[8]

그림 2에서 보는바와 같이 아스파라긴산동(II)착화합물의 적외선 흡수스펙트르에서는 아스파라긴산의 적외선 흡수스펙트르에서 나타난 카르복실기의 신축진동

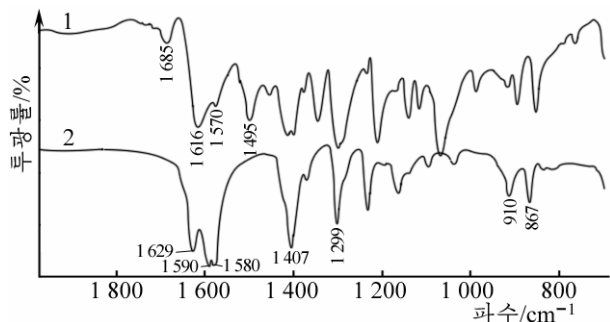


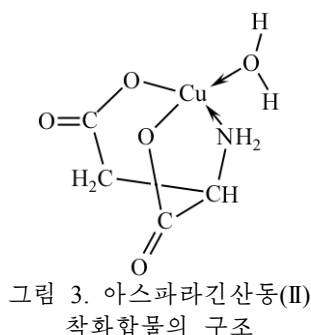
그림 2. 아스파라긴산과 아스파라긴산동(II) 착화합물의 적외선 흡수스펙트르
1-아스파라긴산, 2-아스파라긴산동(II)착화합물;
시료와 KBr를 0.8 : 300비로 섞은 다음 시편을 만들어 25℃에서 측정

띠는 없어졌으며 $1\,580$, $1\,590$, $1\,407\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 세고 넓은 흡수띠는 $[\text{CuGluH}_2\text{O}]$ 착화합물과 $[\text{Zn}\{\text{Zn}(\text{Cys})_2\}_2]^{2+}$ 착화합물의 적외선 흡수스펙트럼자료와 비교해볼 때 배위된 $-\text{COO}^-$ 의 비대칭 및 대칭신축진동과 관련된다.[6, 10]

또한 아민기의 비대칭변각진동띠는 $1\,616\text{cm}^{-1}$ 에서 $1\,629\text{cm}^{-1}$ 로 이동하였고 대칭변각진동띠($1\,495\text{cm}^{-1}$)는 없어졌다. 즉 아민기와 동사이의 배위결합이 형성되면서 아민기의 수소와 질소사이결합이 세졌으며 대칭성이 강해져 아민기의 대칭변각진동이 불활성되었다는 것을 알 수 있다. 또한 아스파라긴산에서 나타나는 $\text{C}-\text{O}$ 신축진동띠($1\,067\text{cm}^{-1}$)가 아스파라긴산동(II)착화합물에서는 카르보산음이온의 형성으로 없어졌다.

한편 $1\,298\text{cm}^{-1}$ 에서 공통적으로 나타나는 흡수띠는 CH_2 변각진동으로 나타나는 것으로서 아스파라긴산과 아스파라긴산동(II)착화합물의 $-\text{CH}_2-$ 은 구조적으로 크게 변화가 없다는 것을 말해준다.

아스파라긴산동(II)착화합물에서 나타난 이상의 적외선 흡수 스펙트럼 변화는 아스파라긴산의 두 카르복실기와 아민기가 동이온과 결합하여 킬레이트구조를 형성한 결과로서 그 구조를 그림 3과 같이 예측할 수 있다.



4) 아스파라긴산동(II)착화합물의 시차열 및 열무게특성

아스파라긴산과 아스파라긴산동(II)착화합물의 시차열 및 열무게곡선은 그림 4와 같다.

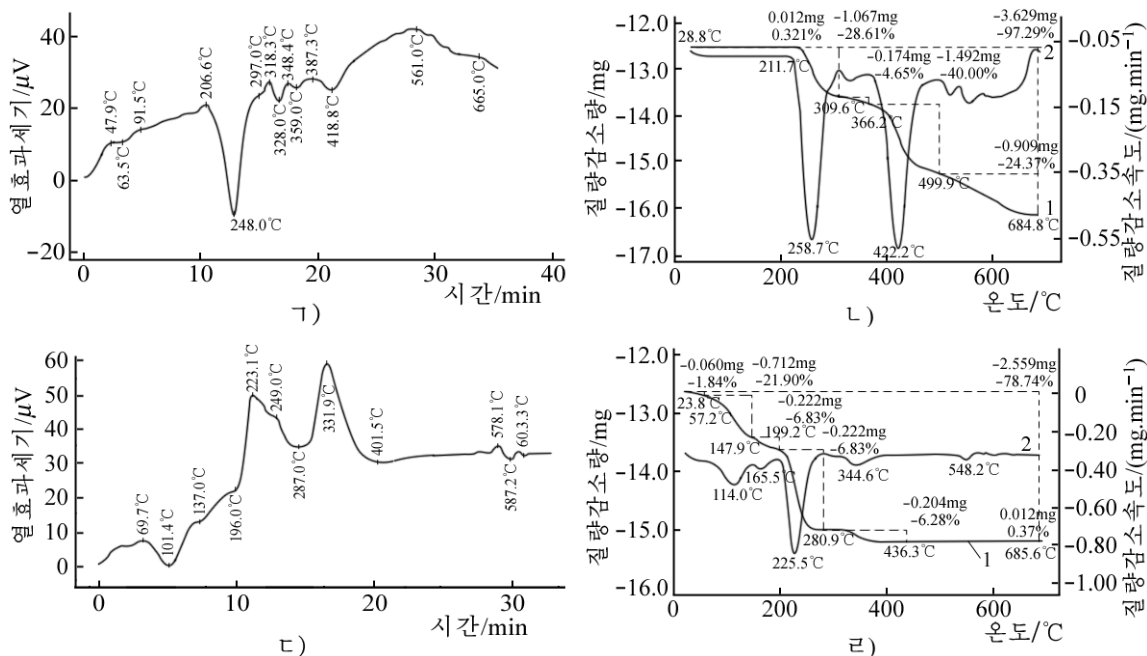


그림 4. 아스파라긴산과 아스파라긴산동(II)착화합물의 열분석곡선

(a), (b)는 아스파라긴산의 시차열(DTA) 및 열무게곡선, (c), (d)는 아스파라긴산동(II)착화합물의 시차열(DTA) 및 열무게곡선; DTA분석조건: 가열속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 유지온도 700°C , 검출기 SHIMATZ DTA-50; 열무게분석조건: 가열속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 유지온도 700°C , 검출기 SHIMATZ TGA-50H; 시료량: 아스파라긴산 3.730mg , 아스파라긴산동(II)착화합물 3.250mg ; 1-열무게(TGA)곡선, 2-미분열무게(DrTGA)곡선

그림 4의 ㄴ)에서 보는바와 같이 얻어진 착화합물의 열분해는 크게 4단계로 진행되었다. 1단계는 57.16°C로부터 147.86°C까지 진행된 흡열반응단계이다. 이때의 질량감소율은 21.904%로서 4분자의 H₂O에 해당하는 값이다. 2단계는 147.86°C로부터 199.20°C에 이르는 결정수가 떨어져나가는 단계이다. 이때의 질량감소율은 6.827%로서 한분자의 H₂O에 해당하는 값이다. 3단계와 4단계는 199.20°C부터 436.34°C까지인데 배위결합이 끊어지고 아스파라긴산이 분해되는 기본분해단계로서 225.46°C와 331.92°C에서 흡열봉우리가 나타났다. 또한 합성된 아스파라긴산동(II)착화합물은 아스파라긴산과 달리 녹기 전에 먼저 분해가 일어난다는것을 알수 있다.(그림 4의 ㄱ)와 ㄷ)) 이때 질량은 48.45% 감소하였는데 아스파라긴산 한분자에 해당된다.

한편 아스파라긴산의 열분해는 크게 3단계로 진행되었는데 1단계는 211.67°C부터 309.62°C까지 진행되는 녹음 및 분해단계로서 248.02°C에서 흡열봉우리가 나타났다. 2단계와 3단계는 309.62°C부터 684.83°C까지의 기본분해단계로서 질량감소율은 64.375%로서 카르복실기 1개가 먼저 분해되고 이어 기본골격이 분해되었다는것을 알수 있다.(그림 4의 ㄴ))

5) 아스파라긴산동(II)착화합물의 초고성능액체크로마토그래프-질량스펙트르(UPLC-MS)분석
초고성능액체크로마토그래프를 리용하여 합성한 아스파라긴산동(II)착화합물을 순수분리한 다음 질량스펙트르분석하여 분자량을 확증하였다.

그림 5에서 보는바와 같이 아스파라긴산의 UPLC그램에서 아스파라긴산의 유지시간은 2.5~3.5min이었다. 아스파라긴산동(II)착화합물의 UPLC그램에서도 2.5~3.5min에서 작은 봉우리가 나타났는데 이것은 제조과정에 채 제거하지 못한 아스파라긴산일것으로 추측된다. 또한 5.2min부근에서 큰 분리봉우리가 나타났는데 이것은 합성한 아스파라긴산동(II)착화합물일수 있다. 봉우리면적계산법으로 순도를 판정한 결과 약 98%였다. 분리한 이 물질을 질량분석기로 분석한 결과는 그림 6과 같다.

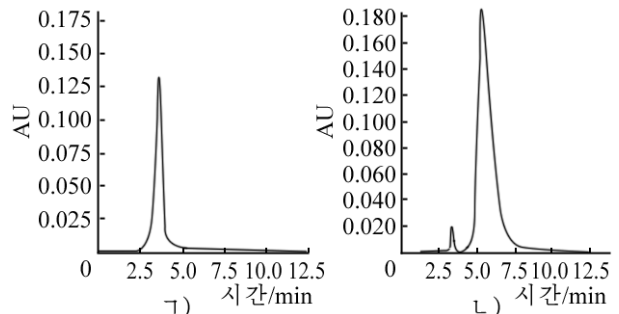


그림 5. 아스파라긴산(Γ)과 아스파라긴산동(II)착화합물(Λ)의 UPLC그램

탑: ACQUITY UPLC BEH C18, 1.7μm, ϕ 2.1mm×150mm;
검출기: ACQUITY UPLC PDA; LC이동상: 1-70% 아세토
니트릴용액, 2-초순수, 류속 0.1ml/min, 탑온도 20°C

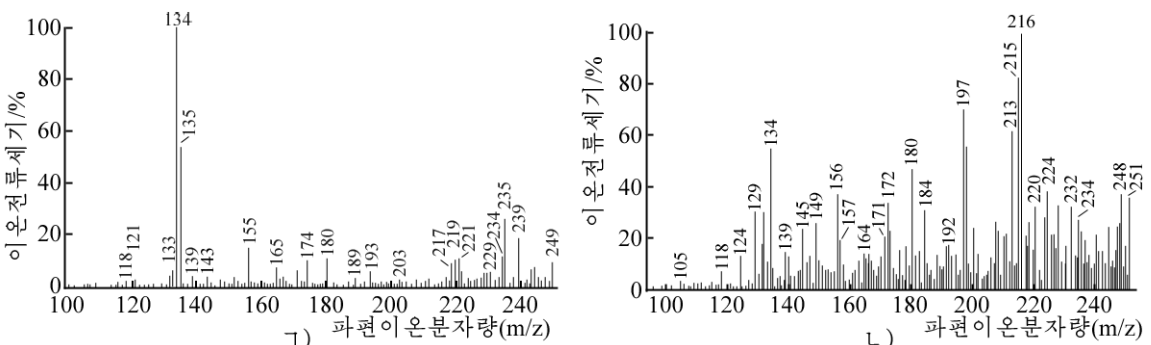


그림 6. 아스파라긴산(Γ)과 아스파라긴산동(II)착화합물(Λ)의 질량스펙트르
cone전압 10eV, 모세관전압 3.5kV, 탈용매화가스흐름속도 650L/h;
탈용매화온도 200°C, 원천온도 150°C

분자량을 확정하기 위해 분석조건을 온화하게 조성하였다.

결과 그림 6에서 보는바와 같이 아스파라긴산의 질량스펙트럼에서 이온전류세기는 $M/e=134$ (아스파라긴산 $C_4H_5O_4NH_2+H^+$)가 100%, $M/e=135$ (아스파라긴산 $C_4H_5O_4NH_2+2H^+$)가 55%로서 다른 파편들에 비해 뚜렷한 이온전류세기를 나타낸다. 한편 아스파라긴산동(II) 착화합물의 질량스펙트럼에서는 $M/e=134$ (아스파라긴산 $C_4H_5O_4NH_2+H^+$)파편이온의 이온전류세기가 60%로 낮아지고 대신 $M/e=216$ (아스파라긴산동(II)착화합물 $C_4H_5O_4NH_2Cu+3H^+$)파편이온의 이온전류세기가 100%로 높아졌으며 $M/e=215$ (아스파라긴산동(II)착화합물 $C_4H_5O_5NH_2Cu+2H^+$)파편이온의 이온전류세기가 80%, $M/e=213$ (아스파라긴산동(II)착화합물 $C_4H_5O_5NH_2Cu$)의 이온전류세기는 60%, $M/e=197$ ($C_4H_3O_4NH_2Cu+3H^+$)파편이온의 이온전류세기가 70%로 새로 생겼으며 $M/e=180$ ($C_2H_3(COO)_2Cu+H^+$)파편이온의 이온전류세기는 15%로 부터 45%로 높아졌다고 볼수 있다.

이상의 결과는 우리가 제조한 아스파라긴산동(II)착화합물의 조성은 $[CuAspH_2O]$ 로서 분자량은 213이라는것을 보여준다.

맺 는 말

제조한 아스파라긴산동(II)착화합물의 순도는 약 98%이고 그 조성은 $[CuAspH_2O]$ 로서 분자량은 213이다.

참 고 문 헌

- [1] B. B. Поройков; Доклады академии наук, 379, 4, 548, 2001.
- [2] S. Smitha et al.; BMC Genomics, 17, 11, 1471, 2010.
- [3] J. S. Michael et al.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Neurobiology, 94, 3, 2013, 1997.
- [4] S. Papa et al.; Biochimie, 80, 821, 1998.
- [5] B. O. Villoutreix et al.; Prot. Sci., 7, 1317, 1998.
- [6] G. L. Eichhorn et al.; J. Inorg. Biochem., 19, 311, 1983.
- [7] You-Ting Di et al.; Thermochimica Acta, 387, 115, 2002.
- [8] D. Heath et al.; Biochem. J., 125, 765, 1972.
- [9] 袁瑾 等; 氨基酸和生物资源, 24, 4, 51, 2002.
- [10] 李金 等; 北京联合大学学报, 15, 3, 62, 2001.

주체104(2015)년 5월 5일 원고접수

Analysis of the Structure of Aspartic Acid-Copper(II) Complex

Hwang Chol Mi, Kang Myong Su

The purity of manufactured aspartic acid-copper(II) complex is approximately 98%. Its molecular composition and molecular weight are determined as $[CuAspH_2O]$ and 213.

Key words: aspartic acid-copper complex, aspartic acid, copper