

분자진동방법을 사용한 2, 2'-Bipyridyl Crown Ether의 다른자리 입체성 효과에 관한 연구

金完奎[†] · 鄭舜亮*

승전대학교 자연과학대학 화학과

*진주우석대학 화학과

(1984. 11. 30 접수)

Molecular Vibrational Study of the Allosteric Effect in 2, 2'-Bipyridyl Crown Ether

Wan Kyu Kim[†] and Soon Ryang Chung*

Department of Chemistry, Soong Jun University, Seoul 151, Korea

*Department of Chemistry, Chunju Woo-Suk University, Chunju-520, Korea

(Received November 30, 1984)

요 약. 2, 2'-bipyridyl crown ether에 관한 allosteric 효과를 분자진동연구방법을 사용하여 연구하였는데, 방법으로는 mass-weighted cartesian 좌표방법을 사용하였다. Crown ether의 pore opening 운동에 관여하는 모드로는 235, 234, 188 그리고 178cm⁻¹에 해당되는 파수가 얻어졌고, bipyridyl 축을 통한 회전운동이 crown ether에 영향을 미치는 rotational vibration 운동은 168, 104 그리고 67cm⁻¹에서 파수가 얻어졌다. 특히 178cm⁻¹의 모드는 allosteric 효과를 가장 많이 포함한 것으로 생각되어 진다.

ABSTRACT. By using the Mass-Weighted-Cartesian coordinate method, the allosteric effect of 2, 2'-bipyridyl crown(4) ether is studied. The vibrational modes of 235, 234, 188, and 178cm⁻¹ belong to the pore opening motion of crown ether and those of 168, 104, and 67cm⁻¹ belong to the rotational vibration motion of bipyridyl. Especially the mode appearing at 178cm⁻¹ shows a large allosteric effect by activation of the allosteric site.

1. 序 論

生化學이 관여하는 많은 고분자들의 反應은 대부분 선택성 자리 (site selectivity)가 중요한 역할을 하는데 이것은 電子論의으로는 설명될 수 없다.

또 선택이온 電極(Ion Selective Electrode; I. S. E)의 경우에도 선택성 자리는 이온을 선택적으로 흡착하는데 중요한 역할을 한다. 많은 實驗들이 酵素와 ISE에 있어서의 다른 자리 입체성효과(allosteric effect)를 提案하고 있으나 이것들에 對한 理論的인 說明은 거의 없는 狀態이고 또 酵素에 關해서는 酵素가 너무 많은 原子

들로 構成된 高分子이기 때문에 理論的으로는 취급하기에 힘든 형편이다. 그러나 ISE에 使用되는 有機物質들은 분자의 크기가 별로 크지 않아서 理論的으로 취급하기가 적당하고 또 다른 자리 입체성 效果를 理論的으로 研究하는데 알맞는 대상물질이 되고 있다.

이 論文의 窮極的인 目的은 다른 자리 입체성 效果를 작은 분자에 작용하여 이론적인 說明을 한 후 酵素와 같은 큰 물질에 적용하는 것이다. 大部分의 酵素에서 일어나는 反應은 다른 자리 입체성 效果를 동반하는데, 다른 자리 입체성 效果란 입체성 다른 자리(allosteric site)가 이것으로부터 멀리 떨어져 있는 활성자리(active site)

의 反應性에 影響을 미치는데 그 主要因은 形態 變化(conformational change)에 있다고 볼 수 있다. 모델로서 다른 자리 입체성 效果를 說明하려면, 이 모델은 먼저 두가지 構造의 特性을 갖추어야 한다. 첫번째는 활성자리이고, 두번째는 입체성 다른 자리이다. 또 理論的인 研究란 입체성 다른 자리의 變化가 어떤 메카니즘을 거쳐서 활성자리에 전달되는가를 밝히는 것이다. 2,2'-bipyridyl crown ether의 物理的 또는 化學的 性質에 對한 研究는 많이 이루어져 있다^{1~6}. Fig. 1에는 2,2'-bipyridyl crown ether의 구조가 그려져 있다. 여기서 2,2'-bipyridyl은 입체성 다른 자리로 作用하고, crown ether는 활성자리로 作用한다. 一般的으로 溶液狀態에서는 bipyridyl이 C¹⁸~C¹⁹軸을 회전축으로 하여 회전진동을 하고 있으므로 이 效果가 crown ether에 미쳐서 O¹, O⁴, O⁷ 그리고 O¹⁰이 平面을 이루지 못하고 C¹⁸~C¹⁹軸의 회전에 따라서 계속해서 Z-軸(분자평면에 상하로)으로 진동한다. 따라서 이 경우에는 이 crown ether의 크기에 맞는 양이온이 溶液속에서 存在하여도 이 활성자리에서 結合(binding)이 일어나지 않는다.

이 활성자리가 活性化되지 못하는 理由는 바로 C¹⁸~C¹⁹ 결합을 통한 두개의 pyridyl기의 회전운동 때문인데 이 회전운동을 2,2'-bipyridyl과 전이금속의 이온과의 금속착화합물(Transition metal complex)을 만들어서 C¹⁸~C¹⁹ 결합을 통한 회전운동을 제한시켜 주면, 즉, 입체성 다른 자리를 고정시켜 주면, 활성자리인 crown ether에서 양이온, 주로 알칼리 금속들이 結合하게 되는데 이 경우 crown ether는 平面構造를 이루게 된다.

이 研究의 目的은 다른 자리 입체성 效果를

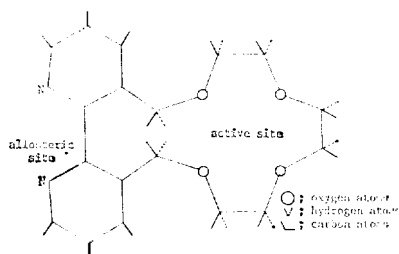


Fig. 1. Structure of 2,2'-bipyridyls crown(4) ether.

電子論的으로 說明하려는 것이 아니라, 이 分子의 진동기준 방식(normal mode)들을 研究함으로써 C¹⁸~C¹⁹軸을 통한 회전진동이 crown ether의 pore opening mode에 미치는 影響을 研究하는 것이다.

따라서 이 研究에서는 C¹⁸~C¹⁹軸을 통한 회전진동과 O¹, O⁴, O⁷ 그리고 O¹⁰을 포함한 pore motion에 焦點을 맞추어 研究하였다.

Crown ether나 2,2'-bipyridyl에 관한 분자진동의 研究는 이미 다 이루어져 있으나, 두 物質이 結合된, 即 입체성 다른 자리와 활성자리가 結合된 경우에 대해서는 研究된 적이 없다. 이 研究는 4개의 산소를 갖고 있는 Crown ether와 결합되어 있는 2,2'-bipyridyl을 모델로서 研究하였다.

2. 모 델

構 造. 이 研究에서는 C-H진축운동이 활성자리나 입체성 다른 자리에 미치는 影響은 거의 없으므로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 계산에서는 C-H를 포함한 內部座標(internal coordinate)는 고려되지 않았다. 그러나 CH와 CH₂군(group) 경우를 한단위로 생각하여 질량을 13과 14로 使用하였다. 2,2'-bipyridyl crown ether의 構造에 關한 X-ray 研究는 아직 발표되지 않았다. 따라서 結合길리와 角은 bipyridine과 diethyl ether 그리고 toluene에서 綜合性質이 같은 結合길리와 角을 찾아서 使用하였다.

Table 1에는 이 計算에서 使用한 모델에 對한 結合길리와 角이 나타나 있다.

이 計算에서는 4가지의 모델에 對하여 計算하였는데 첫번째 모델로는 2,2'-bipyridyl crown ether만을 計算하고, 두번째 모델은 이 物質의 입체성 다른 자리에 Fe²⁺ 이온이 결합된 경우, 세번째로 crown ether에 Na⁺이온이 결합된 경

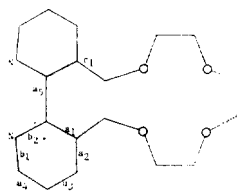


Fig. 2. Figure of models used in this study.

Table 1. Bond lengths and angles of 2,2'-bipyridyl crown ether

Bipyridyl*	Crown ether ring**
a_1 ; 1.41	C-C ; 1.50
a_2 ; 1.40	C-O ; 1.43
a_3 ; 1.37	\angle COC ; 130
a_4 ; 1.37	\angle CCO ; 110
a_5 ; 1.50	
b_1 ; 1.37	
b_2 ; 1.35	
c_1 ; 1.52	
$\angle a_1 a_2$; 118.3	
$\angle a_2 a_3$; 119.7	
$\angle a_3 a_4$; 118.5	
$\angle a_4 b_1$; 124.3	
$\angle b_1 b_2$; 116.7	
$\angle b_2 a_1$; 122.5	
$\angle b_2 a_5$; 116.1	

Lengths in Å and angles in degree. * Obtained from the geometry of bipyridin. ** Obtained from the geometry of diethyl ether.

우 그리고 네번체 모델은 Fe^{2+} 이온과 Na^+ 이온이 입체성 다른 자리와 활성자리에 각각 결합된 경우이다.

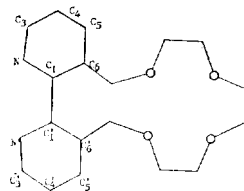
힘상수. 이 계산에서는 서로 直交(orthogonal)하는 내부좌표를 사용하여 진동하는 運動을 묘사하려 한다. 내부좌표로는 신축, 굽힘, 그리고 비틀림 좌표가 사용된다. 이 각 座標에 對한 힘상수를 구하는데 있어서도 모델의 결합길이와 각을 구하는 경우와 마찬가지로 다른 物質로부터 結合의 性質이 유사한 경우에 알려진 힘상수로 부터 구하였다.^{4,6,8}

Table 2에는 각 내부좌표에 관한 힘 상수가 적혀 있다. Fe^{2+} -N 간의 신축과 굽힘 힘상수는 $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ 착화합물의 진동 진동수로 부터 구하였고⁹ Na^+ -O 간의 신축 힘상수는 Na^+ 이온과 crown ether가 결합된 물질의 진동스펙트럼으로부터 구했다.⁵

3. 결과 및 고찰

Table 3에는 활성자리와 입체성 다른 자리의 진동에 參與하는 기준방식을 따라서 이 계산에

Table 2. Force constants used in the calculation



	Force constants (mdvne/Å)
$^a k_{C-O}$ (str. crown)	1.9096
$^b k_{C-C}, k_{C-N}$ (str. bipy.)	5.10
$^c k_{C-C}, k_{C-N}$ (str. bipy.)	5.20
$^d k_{C-N}$ (str. bipy.)	3.0
$^e k_{C-C-O}, k_{C-O-C}$ (bd. crown)	0.2960
$^f k_{C-C-C}, k_{C-C-N}$ (bd. crown)	0.6768
$^g k_{C-C-O}$ (tor. crown)	0.0904
$^h k_{C-C-O-C}$ (tor. crown)	0.0313
$^i k/4$ (tor.) ($k=0.279$, C-C' angles)	0.0698
$^j k$ (tor.) (the other C-C' angles)	0.269
$^k k/2$ (tor.) ($k=0.269$)	0.1345
$^l k/4$ (tor.) ($k=0.269$)	0.673
$^m k/2$ (tor.) ($k=0.259$)	0.1295
$^n k$ (tor.) ($k=0.259$)	0.259

str.; stretching force constant. bd.; bending force constant. tor.; torsional force constant. a, e, g, h ; from *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 3249(1982).; from *J. Chem. Phys.*, **17**, 249 (1949). b, c, d, i, m, n ; from *Mem. Fac. ang.*, **4**(3), 117(1972).

서 사용한 4 종류의 모델에 대하여 정리해 놓았다. 활성자리에는 Na^+ 이온이 결합되어 있고 입체성 다른 자리에는 Fe^{2+} 이온이 결합되어 있는 경우의 기준방식들이 Fig.4에 그려져 있다.

Fig.3은 Table 3에 있는 pore opening과 회전진동의 기준 방식을 보여주고 있다. 이 기준 방식은 dynamical vector(eigen vector)로 부터 얻었는데 화살표는 原子의 변위를 나타내고 +, -는 分子가 이루는 平面의 위, 아래로 진동하는 원자의 운동을 나타낸 것이다. 순수한 2,2'-bipyridyl crown ether의 경우는 $C^{18} \sim C^{19}$ 결합을 통한 회전진동은 168, 104, 67 cm^{-1} 에서 나타나고, crown ether의 pore motion은 235, 234, 188, 178 cm^{-1} 에서 나타나는데 特히 178 cm^{-1} 에서 나타나는 진동은 pore opening으로 crown ether의 활성화에 제일 많이 관여되어 있는 방

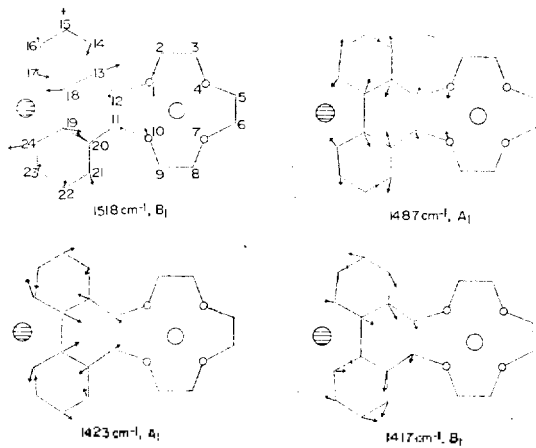


Fig. 3-1

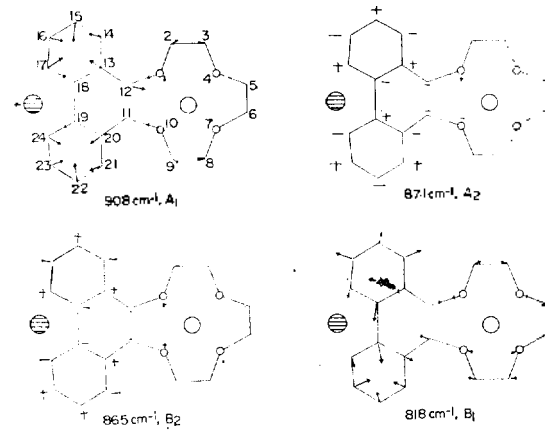


Fig. 3-4

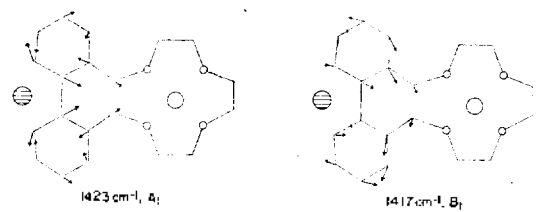


Fig. 3-2

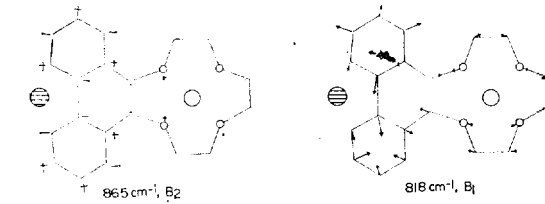


Fig. 3-5

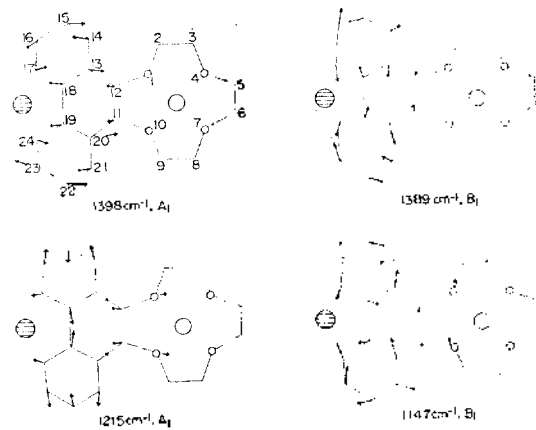


Fig. 3-3

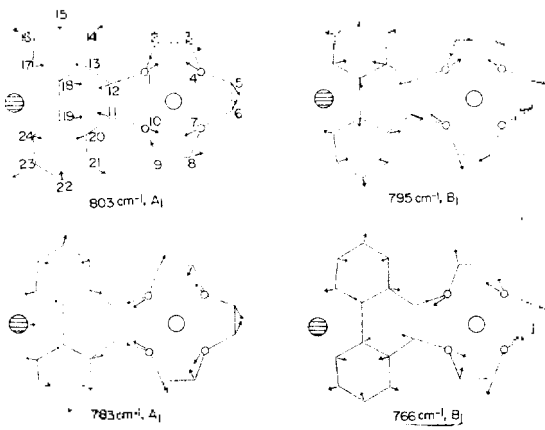


Fig. 3-6

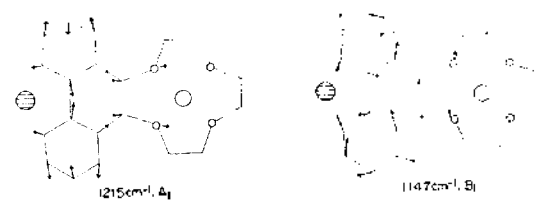


Fig. 3-4

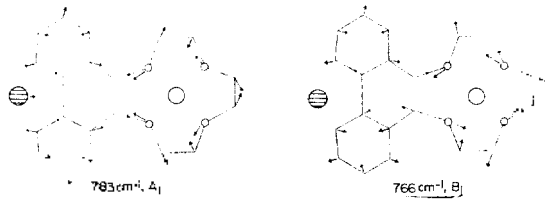


Fig. 3-5

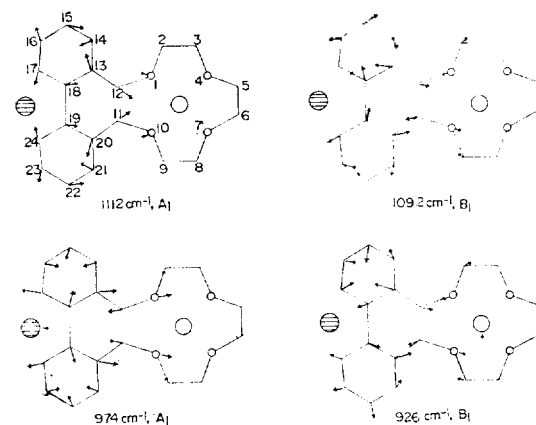


Fig. 3-3

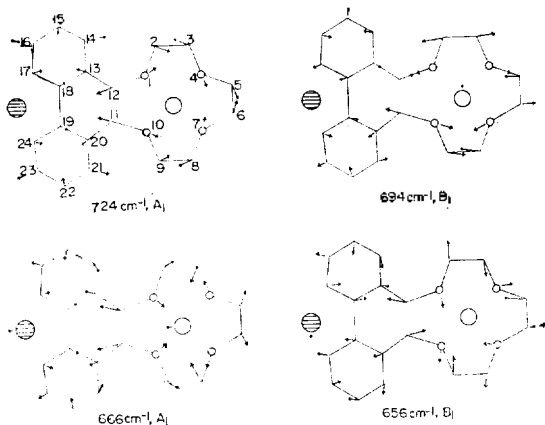


Fig. 3-6

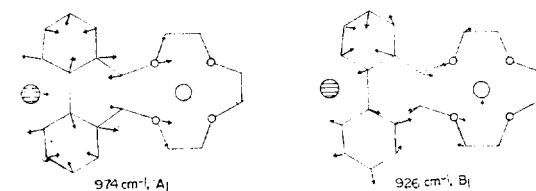


Fig. 3-3

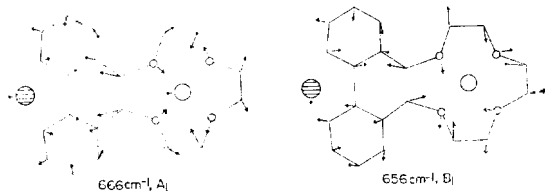


Fig. 3-6

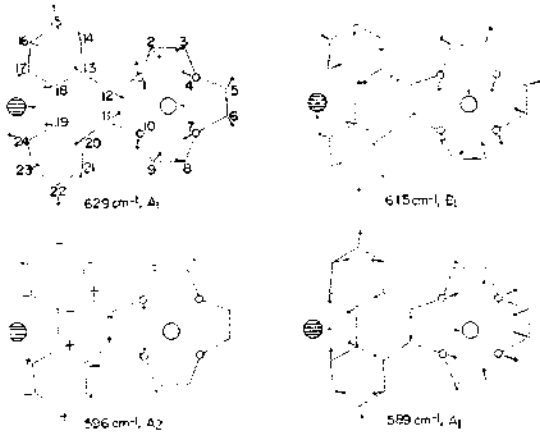


Fig. 3-7

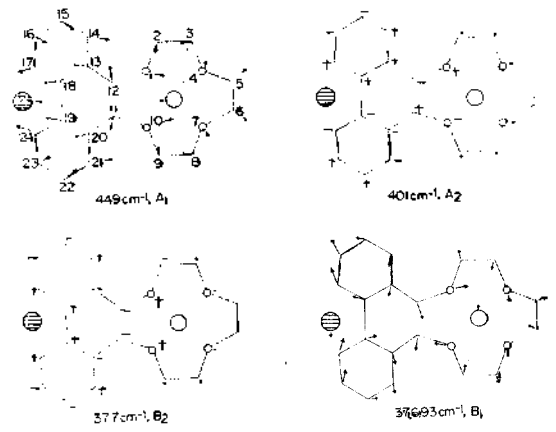


Fig. 3-10

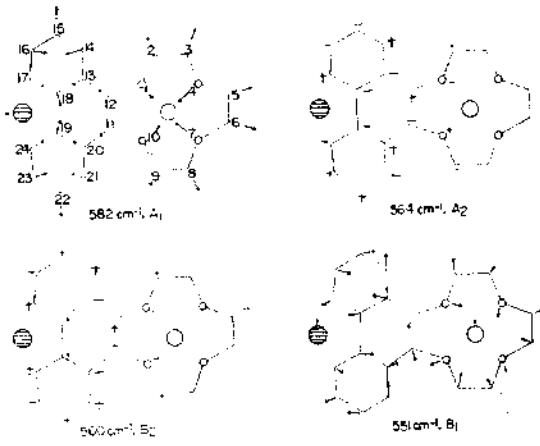


Fig. 3-8

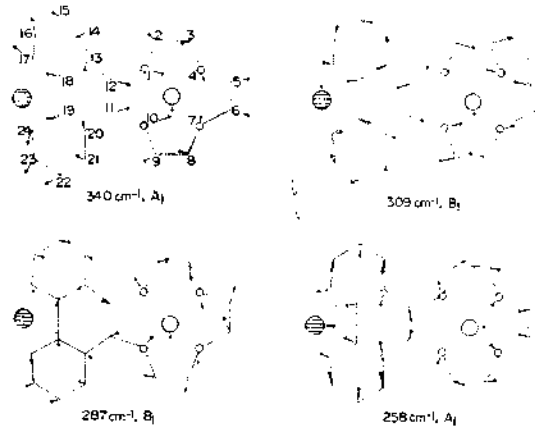


Fig. 3-11

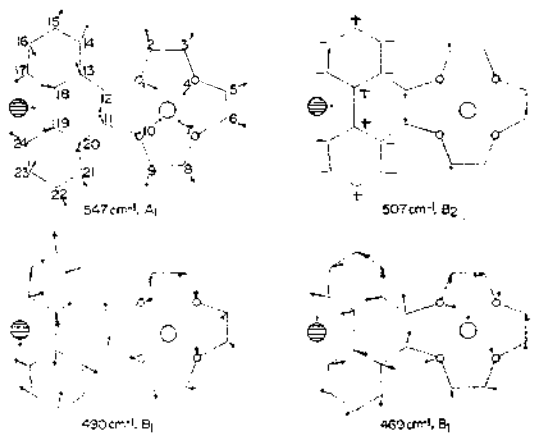


Fig. 3-9

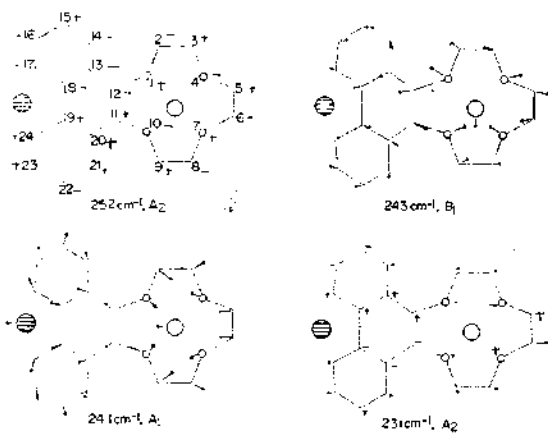


Fig. 3-12

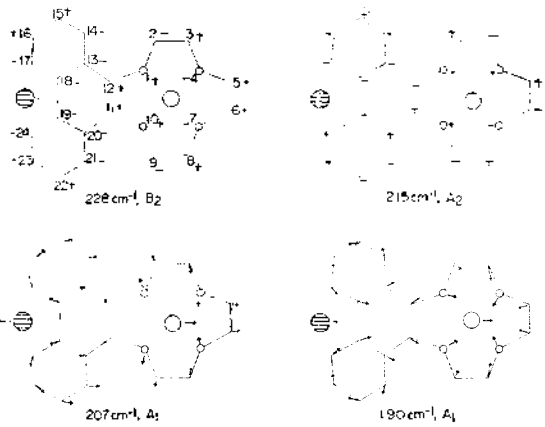


Fig. 3-13

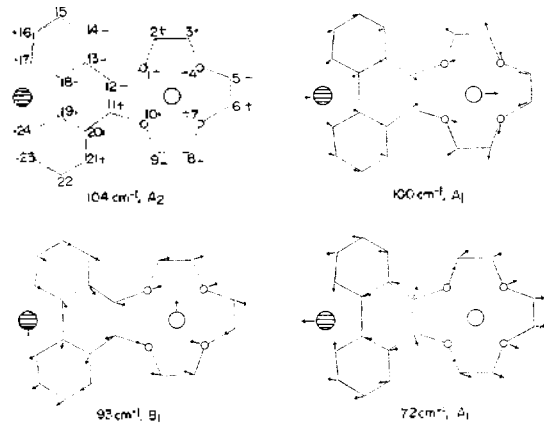


Fig. 3-16

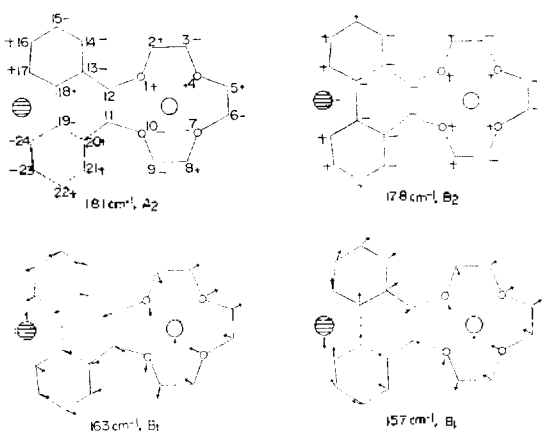


Fig. 3-14

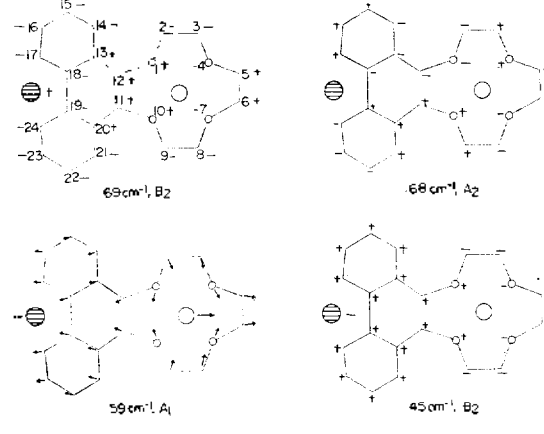


Fig. 3-17

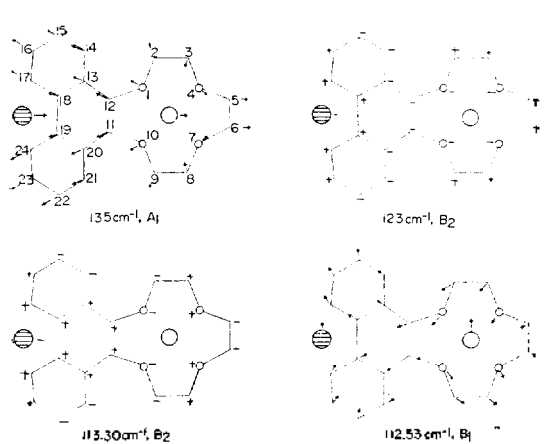


Fig. 3-15

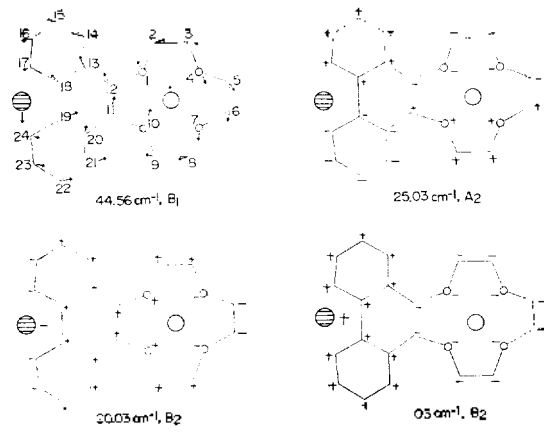


Fig. 3-18

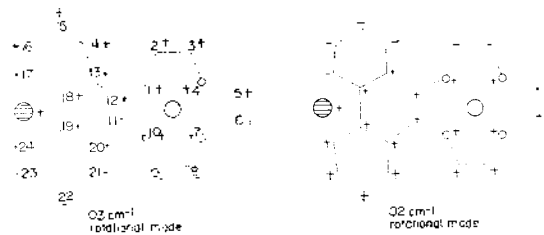


Fig. 3-19

Fig. 3. Normal modes of 2,2'-bipyridyl crown ether where Na ion is bound to active site and Fe ion is bound to allosteric site.

○ : Sodium. ⊖ : Iron.

Table 3. Normal modes which include the vibration of active and allosteric site

freq. modes	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7
displacement vectors							
2,2'-bipyridyl crown ether	235.23	235.55	188.48	177.96	168.28	104.41	66.93
2,2'-bipyridyl crown ether + Na ⁺	243.41	236.25	196.44	186.55	168.28	104.41	66.93
Fe ²⁺ + 2,2'-bipyridyl crown ether	235.23	239.21 (200.33)	(179.03)	180.91	104.46	67.58	
Fe ²⁺ + 2,2'-bipyridyl crown ether + Na ⁺	243.41	240.60	206.93	189.55	180.91	104.46	67.58

ν_1, ν_2 : pore opening motion of the crown ether.

ν_6, ν_7 : rotational vibrations of the bipyridyl frequency in cm^{-1} .

식이다.

Fe²⁺ 이온이 bipyridyl에 결합된 경우에는 C¹⁸~C¹⁹ 축을 통한 회전 진동파수는 104와 66cm⁻¹의 것은 거의 변화가 없으나 168cm⁻¹은 181cm⁻¹로 변화하여 파수의 변화가 13cm⁻¹이고 따라서 C¹⁸~C¹⁹ 축을 통한 회전은 Fe 이온의 결합에 따라서 많은 제한을 받은 것을 알 수 있다. 또 crown ether의 pore motion은 188cm⁻¹의 방식이 (ν_3) 200cm⁻¹로 증가하고, 234cm⁻¹의 방식 (ν_2)은 239cm⁻¹ 증가하여 다른 자리 입체성 효과가 나타나는 것을 보여 준다.

Crown ether에 Na⁺ 이온이 포획된 경우에는 대부분의 pore motion이 높은 파수쪽으로 옮겨

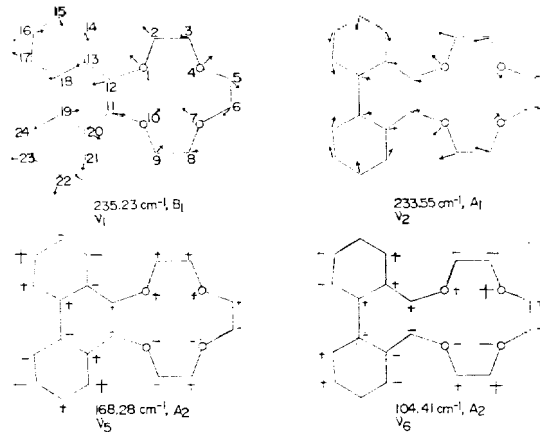


Fig. 4-1

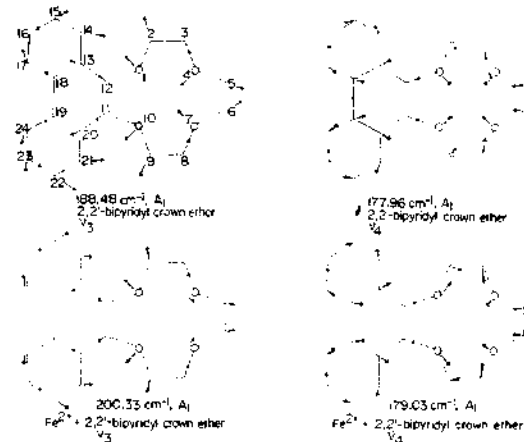


Fig. 4-2

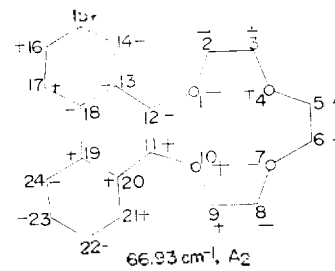


Fig. 4-3

Fig. 4. Pore opening motion of the crown ether and not ational vibration of the bipyridyl.

가는데 188cm⁻¹(ν_3)의 경우의 방식은 Fe 이온과 Na 이온의 파수에 미치는 影響이, 각각 188→196, 196.44→206.93으로 비슷하다. 따라서 이 방식은 활성자리와 입체성 다른 자리의 양쪽에 모두 影響을 받는다.

C¹⁸~C¹⁹의 회전은 crown ether의 결합에는 거의 影響을 받지 않음을 알 수 있다.

Table 3의 3번째 모델에 관한 기준 방식은 Fe 이온만 결합되어 있는 경우, crown ether의 변위의 方向이 2,2'-bipyridyl crown ether와 비교하여 크게 바뀔 정도로 입체성 다른 자리로부터 받는 影響이 크다. 또 이 변한 변위는 다시 Na 이온이 crown ether에 결합되므로써 처음의 形態로 돌아갈 만큼 활성자리에 의한 影響도 매우 크다. ν₆나 ν₇에 해당되는 방식들은 Fe 이온이 회전에 미치는 影響을 나타낸 내부좌표와 거의 직교(orthogonal)하므로 Fe 이온의 결합에 의한 회전파수의 變化는 거의 없다.

그러나 실제에 있어서 ν₆와 ν₇의 파수의 變化는 이 계산에서 계산된 값보다는 큰 값으로 예상된다. 왜냐하면 d 궤도함수를 갖는 Fe 이온과 bipyridyl에 있는 N과의 相互作用을 이 論文에서는 分子에 依해서 形成된 面(molecular plane)으로부터 制限했기 때문이다. (Fe...N stretching, N...Fe...N bending) 또 이 論文의 계산에서 Na 이온과 配素와의 結合에 대한 힘 상수를 crown ether가 이루는 平面안에서만 制限했기 때문에 Na 이온의 out of plane motion은 실제 매우 중요하나 이 論文의 계산결과에서는 나타나지 않는다.

이런 방식은 Na 이온이 crown ether에 수직인 方向으로 움직이는 운동에 대한 힘 상수가 定義되어야만 可能할 것이다. 이런 힘의 原因은 crown ether를 構成하고 있는 산소원자의 비결합 전자와 Na 이온의 s 궤도함수와의 결합에 의

한 것이다.

감사의 말씀

본 연구를 수행하는데 있어서 많은 도움을 주신 노경태 박사님 고평국 선생님 그리고 배동한 선생님에게 감사 드립니다.

인용 문헌

1. J. P. Dix and F. Vogtle, *Chem. Br.*, **111**, 457 (1980).
2. J. Rebek, Jr. and R. V. Wattlely, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 1749 (1980).
3. J. Rebek, Jr., J. E. Trend, R. V. Wattlely, and Schakravorti, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 4333 (1979).
4. Y. Shiro and H. Kuwata, *Nem. Fac. Eng.*, **4**, 117(1972).
5. A. T. Tsatasas, R. W. Stearons, and W. M. Risen, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 5247 (1972).
6. G. Wipff, P. Weiner, and P. Kollman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **104**, 3249 (1982).
7. "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions," The Chemical Society: London, 1958.
8. B. L. Crawford, Jr. and F. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, **17** 249 (1949).
9. B. Hutchinson, J. Takemoto, and K. Nakamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3335 (1970).
10. W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, **55**, 477 (1971).
11. H. Kim, *Biopolymers*, **21**, 2083 (1982).
12. J. Tyson, H. H. Claassen, and H. Kim, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3142 (1972).