

납 카드뮴 및 구리의 Histidine 과 수산화이온과의 혼합착물 생성의 폴라로그래프적 연구

金教秀 · 朴永圭 · 徐宗德 · 李哲熙

영남대학교 공과대학 화학공학과

(1973. 5. 26 접수)

A Polarographic Study of Mixed-Ligand Complex Formation by the Reactions of Histidine and Hydroxide Ion with Pb(II), Cd(II) and Cu(II)

Kyo-Su Kim, Yung-Kyu Park, Jong-Duck Suh and Chul-Heui Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yeungnam University

(Received May 26, 1973)

요 약. 과염소산나트륨으로 이온강도를 0.1로 조절한 histidine 용액 중에서 Pb(II), Cd(II) 및 Cu(II)의 polarography 적 거동을 조사하였다.

그리고 Pb(II), Cd(II) 및 Cu(II)들의 각각의 histidine 과 수산화이온과의 혼합착물의 생성정수를 Schaap의 방법에 의하여 구하였으며, 또 한 이 계에서의 전극반응도 검토하였다.

Abstract. The polarographic behaviors of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) in histidine solutions were studied at ionic strength (μ) of 0.1 with the use of NaClO₄ as a supporting electrolyte.

The formation constants of the mixed-ligand complexes of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) were calculated by Schaap's method in the presence of both histidine and hydroxide ion.

The results of the electrode reactions in the systems are also discussed.

1. 서 론

수용액 중에서 histidine 과 금속간의 착물 형성에 관해서 전위차적정법과 분광광도법으로 연구하여 그 조성이 1:1인 착물과 2:1인 착물이 형성되고, 또 한 이 때의 농도안정도정수를 구한 보고는 많이 있다¹⁻⁷. 그러나 polarograph 법으로는 histidine 과 Cu(II) 사이의 over-all stability

constant를 Taketo⁸에 의하여 측정된 바 있으나 아직 다른 금속들과 histidine 간의 착물에 관한 연구는 보고된 바 없다.

저자들은 Cu(II), Pb(II), Cd(II)들과 histidine 간의 착물의 조성과 농도안정도정수를 polarograph 를 이용한 Deford-Hume⁹의 방법으로 구했으며, 또 높은 pH 영역에서 hydroxide ion 이 혼합착물을 형성하므로⁸ 그 때의 조성과 혼합착물의 농도안정도정수를 Schaap¹⁰의 방법으로 구하

여 pH에 따른 착물들의 분포상태, 착물종 상호간의 농도안정도정수와의 관계 및 polarograph cell내에서의 전극 반응을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약. L-histidine (free base)은 E. Merck 제 특급을 사용하였으며, 금속용액들은 금속산화물을 과염소산으로 처리하여 과염소산염으로 만든 후 E. D. T. A 표준액으로 표정하였다. Hg는 일급 시약을 Yanagimoto 제 수은 증류기를 사용하여 증류한 것을 사용하였다. 그외의 기타 시약들은 일급시약 내지 특급시약을 사용하였다. 또한 사용한 물은 이온교환수지 순수제조장치를 통과시켜서 완전 탈염한 물을 다시 pyrex 초자 증류기로 2회 증류하여 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법. polarogram은 Yanagimoto 제 직류-교류 polarograph PA-102 type를 사용하여 측정하고 전해 Cell은 과염소산칼륨의 침전을 피하기 위하여 염화칼륨 대신에 염화나트륨을 사용한 감홍전극을 대극으로한 H-Cell를 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지한 항온조에서 항온시키고, N_2 gas를 pyrogallol KOH 용액을 통과시켜 정제하여 이 gas를 10분간 Cell에 통하였다.

적하수는 전극의 특성(증류수 중에서 측정할 값)은 수은압 72.4 cm, $m=0.792$ mg/sec, $t=4.1$ sec로 하였으며, 반파전위의 측정은 Shimadzu 제 PD-30 type의 potentiometer로 파의 처음과 끝을 0.01 mv 까지 정확히 측정하여 구간을 등분하여 계산하였다. 또한 pH는 Horiba F-5A type pH-meter (± 0.005)를 사용하였으며, 이온강도는 지지전해질인 과염소산나트륨을 사용하여 0.1로 유지하고, 극대 억제제로 gelatin의 최종 농도가 0.0025%가 되게 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 전극 반응의 가역성. 이온강도를 0.1로 조절하여 각 금속들의 농도를 일정하게 유지하고, histidine의 농도, pH를 변화시키면서 polarogram을 측정하여 $E \sim \log(i/id-i)$ 관계를 조사한 결과는 직선이 되었으며, Table 1에 나타낸 바와 같이 직선의 기울기가 2전자 환원반응

의 이론치 29.5 mv에 거의 일치하므로 전극 반응이 가역성을 알았다.

그러나 Cu(II)의 경우는 pH=5 부근에서 비가역성을 나타내고 있다.

3.2. Histidine 농도의 영향. 이온 강도를 0.1, 금속농도를 1×10^{-4} Mol/l, pH를 7.5로 일정하게 유지한 후 histidine의 전농도 $[X]_t$ 를 변화시켰을 때 반파전위 $E_{1/2}$ 의 변화를 측정하여 $E_{1/2} \sim \log[X]_t$ 의 관계 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 histidine의 농도가 점차 증가함에 따라 각 금속들의 반파전위가 음으로 커지는 것은 금속들이 축차평형을 이루어 고차의 착화합물의 생성을 예상할 수가 있다. 그리고 Deford-Hume⁹의 $dE_{1/2}/d \log[X]_t = -0.0295 \bar{P}$ 식에 의하여 histidine의 농도가 1×10^{-2} Mol/l일때 Cu-histidine의 평균배위수 $\bar{P}=2.0$, Pb-histidine의 $\bar{P}=2.0$ 및 Cd-histidine의 $\bar{P}=2.0$ 를 각각 얻었다.

3.3. pH의 영향. 이온강도 0.1, 각 금속의 농도 1×10^{-4} Mol/l, Cu-histidine제의 histidine의 농도를 3×10^{-2} Mol/l, Pb와 Cd-histidine제의 histidine 농도를 1×10^{-2} Mol/l로 하고 pH를 변화시키면서 반파전위를 측정하여 반파전위 $E_{1/2}$ 의 pH에 대한 의존성을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH가 증가

Table 1. Reversibility of the electrode reactions
($i=0.1$, temp. = $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. H=72.4 cm,
 $t=4.1$ sec., $m=0.792$ mg/sec.)

Metal	Histidine	pH	$-E_{1/2}$ (V. vs. S. C. E.)	$\Delta E/\Delta \log(i/id-i)$
Pb(II)	$1 \times 10^{-2}M$	4.22	0.4225	30
		9.35	0.5672	31
		11.54	0.6800	30
Cd(II)	$1 \times 10^{-2}M$	7.50	0.5022	30
		4.82	0.5620	32
		7.50	0.7050	31
Cu(II)	$1 \times 10^{-2}M$	12.00	0.8001	30
		7.30	0.7246	30
		17.50	0.3254	32
Cu(II)	$3 \times 10^{-2}M$	5.24	0.3108	53
		7.85	0.3552	31
		10.80	0.4150	30

함에 따라 반파전위가 음으로 증가하고 특히 Cu (II)와 Pb(II)계는 pH=10 부근에서 반파전위의 급격한 변화를 보이는 것은 주로 OH⁻의 배위 현상에 기인되는 것으로 추측되며, 이로서 histidine, hydroxide ion의 2종의 혼합 착물이 생성되는 것을 추정 할 수 있다.

3.4. 착물의 조성 및 안정도 정수. 금속과 histidine 간의 착물 생성 반응은 다음식으로 표시되며



반파전위와 농도안정도정수 β_j 간의 관계를 나타내는 Deford-Hume⁹ 식

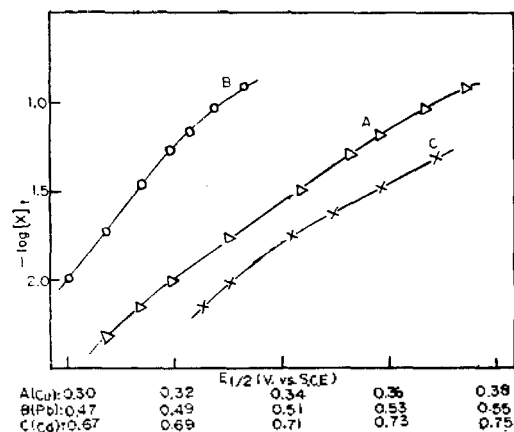


Fig. 1. Plot of antilogarithm of the total concentration vs. half-wave potentials at pH=7.5

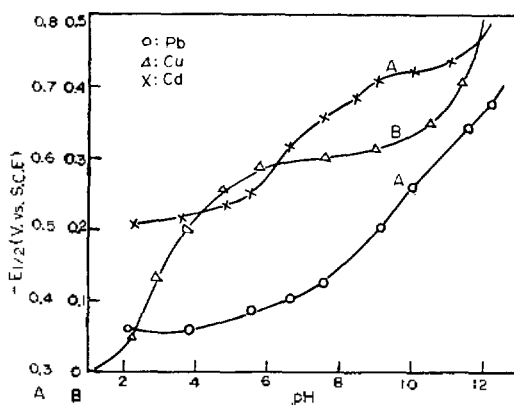


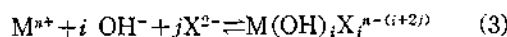
Fig. 2. Plot of half-wave potential vs. pH

$$(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_s}{I_c} \sum_0^N \frac{\beta_j(Cx)^j f(x)^j}{f_{MXj}}$$

$$\sum_0^N \frac{\beta_j(Cx)^j f(x)^j}{f_{MXj}} = F_0(x) = \text{antilog} \left[0.435 \frac{nF}{RT} \right.$$

$$\left. \left\{ (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c \right\} + \log \frac{I_s}{I_c} \right] \\ = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \dots + \beta_N X^N \quad (2)$$

에서 (E_{1/2})_s, (E_{1/2})_c, I_s 및 I_c는 각각 금속 단일 이온의 반파전위, 착물의 반파전위, 금속 단일 이온의 확산전류정수 및 착물의 확산전류정수를 나타내며, pH가 일정 할 때 E_{1/2}~(X)_t의 관계를 나타낸 Fig. 1을 이용하여 F₀를 차례로 구하고, (X)→0일 때 F₀를 외삽하여 β₀를 구한다. hydroxide ion이 관여하는 높은 pH 영역에서 혼합배위착물의 안정도 정수를 구하는 Schapap¹⁰의 방법



$$(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \frac{nF}{RT} \ln \frac{I_{M,c}}{I_s}$$

$$\sum_0^N \frac{\beta_{ij} [OH^-]^i [X]^j}{f_{M(OH)_i X_j}} = \sum_0^N \frac{\beta_{ij} (OH)^i (X)^j}{f_{M(OH)_i X_j}}$$

$$= F_{00}(OH, X) = \text{antilog} \left[0.435 \frac{nF}{RT} \right.$$

$$\left. \left\{ (E_{1/2})_s - (E_{1/2})_{M,c} \right\} + \log \frac{I_s}{I_{M,c}} \right] \quad (4)$$

에서 (E_{1/2})_s, (E_{1/2})_{M,c}, I_s 및 I_{M,c}는 각각 금속 단일 이온과 혼합착물의 반파전위, 확산전류정수를 나타내고, 금속의 배위수가 6, OH⁻를 1과 배위자, X²⁻를 2과 배위자로 볼 때 E₀₀(OH, X)는

$$F_{00}(OH, X) = \{1 + \beta_{01}(X) + \beta_{02}(X)^2 + \beta_{03}(X)^3 + \dots\} \\ + \{\beta_{11}(X) + \beta_{12}[X]^2 + \dots\} (OH) \\ + \{\beta_{21}(X) + \beta_{22}(X)^2 + \dots\} (OH)^2 \\ + \dots \\ = A + B(OH) + C(OH)^2 + \dots \quad (5)$$

histidine의 농도(X)를 일정하게 유지하고 pH를 변화시켜 반파전위를 측정할 E_{1/2}~pH 관계

꼭선인 Fig. 2를 이용하여 (5)식을 [OH]의 함수로 정리한 (6)식으로부터

$$\left. \begin{aligned} F_{10}(\text{OH}, X) &= (F_{00} - A) / [\text{OH}] \\ &= B + C[\text{OH}] + \dots \\ F_{20}(\text{OH}, X) &= (F_{10} - B) / [\text{OH}] = C + \dots \end{aligned} \right\} (6)$$

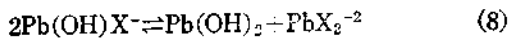
차례로 F_{1i} 를 구하여 [OH]가 $\rightarrow 0$ 가 되도록 외삽하여 A, B, C, ...를 구한 다음, 같은 방법으로 pH를 일정하게 하고 histidine의 농도를 변화시킨 Fig. 1의 $E_{1/2} \sim (X)t$ 의 관계부터

$$\left. \begin{aligned} F_{11}(\text{OH}, X) &= B / (X) = \beta_{11} + \beta_{12}(X) \\ F_{12}(\text{OH}, X) &= (F_{11} - \beta_{11}) / (X) = \beta_{12} \\ F_{21}(\text{OH}, X) &= C / (X) = \beta_{21} + \beta_{22}(X) \\ F_{22}(\text{OH}, X) &= (F_{21} - \beta_{21}) / (X) = \beta_{22} + \dots \end{aligned} \right\} (7)$$

(7)식을 이용하여 차례로 F_{ij} 를 plot하여 [X] $\rightarrow 0$ 로 외삽하여 β_{ij} 를 구하고, E_{ij} 가 [X]에 대해서 변화가 없을 때 즉 기울기가 0일때 착물의 생성종 $M(\text{OH})_i X_j$ 를 결정한다. 이와 같은 방법으로 Cu(II), Pb(II) 및 Cd(II) 등과 histidine 간의 착물의 농도안정도정수를 구하고, pH = 9~13 범위의 혼합착물의 조성과 농도안정도정수를 구한 결과를 문헌치와 비교한 값은 Table 2와 같다.

금속과 histidine 간의 생성되는 착물들의 농도안정도정수와 각 생성종 간의 상호 관계는 Fig. 3 (숫치는 $\log B_{ij}$ 를 나타냄)과 같다.

Pb계를 예를 들어보면



의 평형을 이룰 때 안정도정수를 이용한 값 $\log k = -0.6$ 은 평형이 좌측으로 일어나는 것을 시사한다. 환인하면 수산화물이 생성되는 높은 pH 영역에서 $\text{Pb}(\text{OH})_i X_j$ 혼합배위착물이 생성된다는 것을 더욱 확실히 알 수 있다.

각 금속의 농도를 1×10^{-4} Mol/l, histidine의 농도를 1×10^{-2} Mol/l로 하여 pH에 따른 용액 중의 각종 생성물의 조성을 농도안정도정수를 이용하여 구한 결과는 Fig. 4, 5, 6과 같다. 그리고 Fig. 2의 Pb^{2+} 의 $E_{1/2}$ 변화를 보면 pH 6

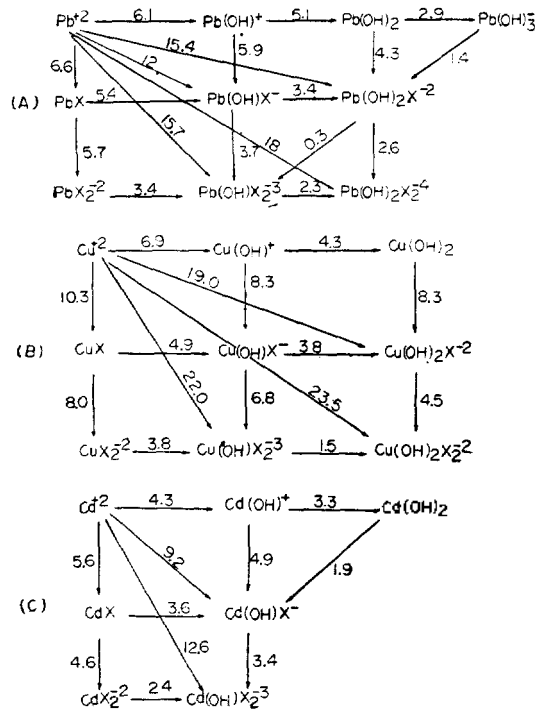


Fig. 3.

Table 2. Stability constants ($\log \beta_{ij}$) of complexes ($\mu=0.1$, $t=25^\circ\text{C}$, $X=\text{Histidine}$.)

Metal	MX	MX_2	$(\text{OH})\text{X}$	$(\text{OH})\text{X}_2$	$(\text{OH})_2\text{X}$	$(\text{OH})_2\text{X}_2$
Pb(II)	6.6	12.3	12	15.7	15.4	18
Cd(II)	5.6	10.2	9.2	12.6		
	5.65 ¹⁾	9.59 ¹⁾				
Cu(II)	10.3	18.3	15.2	22.0	19.0	23.5
	10.30 ²⁾	18.33 ⁷⁾				
	10.37 ¹⁾	18.40 ⁸⁾				

- ; Reference value

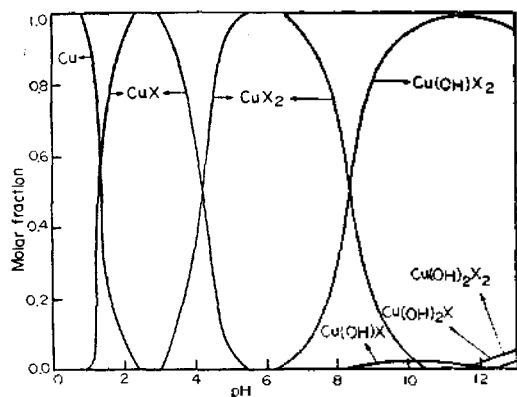


Fig. 4. Distribution curves of Pb(II) species formed at various pH

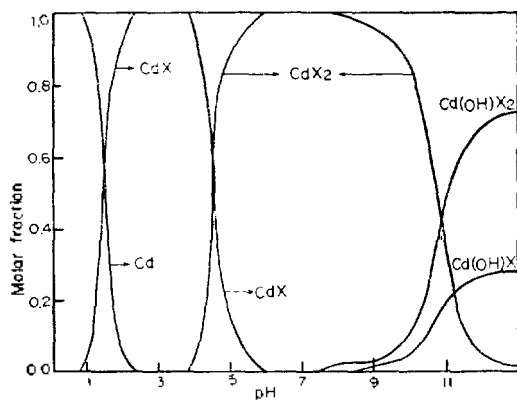


Fig. 5. Distribution curves of Cd(II) species formed at various pH

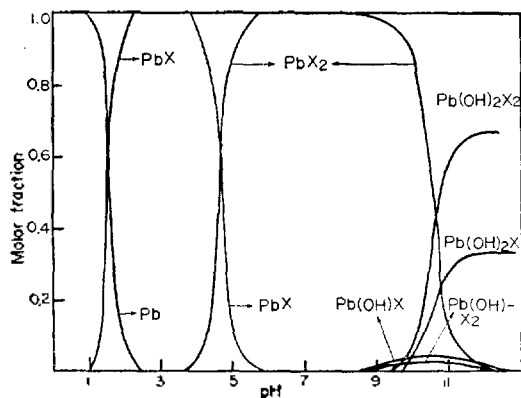
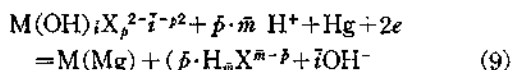


Fig. 6. Distribution curves of Cu(II) species formed at various PH

까지는 완만한 데도 Fig. 4에서는 PbX가 생성된 것은 Fig. 2의 Pb²⁺의 E_{1/2}가 서서히 변화하더라도 Deford-Hume에 따른 안정도 정수를 구하면 PbX가 생성됨을 알수 있으며 마찬가지로 Cd도 같은 현상이고 그러므로 PbX, CdX의 log β는 CuX 보다 매우 적은 값이다.

3.5. 전극 반응. 전극반응의 일반식



에서 \bar{p} , \bar{i} 및 \bar{m} 는 histidine의 평균배위수, OH⁻의 평균 배위수 및 histidine의 proton의 평균 수를 나타내고, 각 pH에서 \bar{p} 와 \bar{i} 는 Fig. 4, 5, 6의 각 금속의 생성종 분포곡선으로 부터, \bar{m} 는 histidine의 pH-mol분률 곡선으로 부터 계산한다(이론치).

OH⁻가 관여하지 않는 즉 혼합착물이 생성되지 않고, 수소이온이 관여하는 pH영역에서는 $dE_{1/2}/dpH = -0.0295 \bar{m} \cdot \bar{p}$ 의 관계가, 높은 pH영역에서는 OH⁻가 관여하므로 $\bar{m}=0$ 가 되어 $dE_{1/2}/dpH = -0.0295 \bar{i}$ 의 관계가 근사적으로 성

Table 3. Mean number of coordination of histidine and hydroxide ions, and mean number of protons related to the electrode reaction

	pH	\bar{p}	\bar{m}		\bar{i}	
			Meas.	Theor.	Meas.	Theor.
Pb(II)	6.00	2.00	0.52	0.50		
	8.00	2.00	0.67	0.01		
	10.00	1.97			1.80	1.79
	11.00	1.67			2.00	2.00
Cd(II)	6.00	2.00	0.49	0.50		
	8.00	2.00	0.59	0.01		
	10.00	1.95			0.14	0.14
	11.00	1.81			0.68	0.66
Cu(II)	6.00	2.00	0.51	0.50		
	8.00	2.00	0.59	0.01		
	10.00	2.00			0.97	0.97
	11.00	2.01			1.02	1.00
	12.00	1.99			1.04	1.01
	13.00	1.94			1.15	1.05

립한다고 가정하여 Fig. 2의 기울기로 부터 \bar{m} 와 i 의 값(측정치)를 구하여 Table 3에 나타내었다.

각 계에서 pH=6 부근 이하에서는 \bar{m} 의 이론치와 측정치가 일정하여 $i=0$ 로 한 식(9)에 따른 전극 반응이, pH=10 이상에서는 $\bar{m}=0$ 로 한 식(9)에 따른 전극 반응이 진행되어 \bar{m} 와 i 의 이론치와 측정치가 일치한다. pH=6~10에서는 hydroxide 혼합배위착물이 어느 정도 생성되어 proton과 함께 OH⁻도 전극 반응에 관여 하리라고 추정된다.

4. 결 론

수용액 중에서 histidine과 Pb(II), Cd(II) 및 Cu(II)등과의 착물 형성에 관해서 polarography적 거동을 조사한 결과 전 과정에서 (Cu 계; pH=5 부근 제외) 전극반응이 2전자 환원반응의 가역반응임을 알았으며, pH=6 이하에서는 proton이, pH=10 이상에서는 OH⁻가, pH=6~10에서는 proton과 OH⁻가 함께 전극반응에 관여 하는것을 알았다.

그리고 Schaap의 방법에 의하여 각착물의 농도안정도정수를 구하였다.

Reference

1. R. Leberman and B. R. Rabin, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1660(1959)
2. A. Farnshaw and L. F. Larkworthy, *Nature*, 192, 1068(1961).
3. D. Mackay, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 712(1961)
4. A. C. Andrews and J. K. Romary, *J. Amer. Chem. Soc.*, 405(1964).
5. A. Chakravorty and F. A. Cotton, *J. Phys. Chem.*, 67, 2878(1963).
6. Datta, Leberman and Rabin, *Biochem. J.*, 68, 22(1958).
7. L. Maley, D. P. Meller, *Nature*, 165, 453(1950).
8. Taketo Ogiso, *Yakugaku Zasshi*, 87, 507(1967).
9. D. D. Deford and D. N. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5321(1951).
10. W. B. Schaap and D. L. McMasters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 4699(1961).