

유기산의 해리평형에 미치는 치환기효과와 그의 온도 및 압력의 영향. (3) 수용액중에서 알킬화피리딘의 해리상수

黃正維[†] · 李宗彥 · 鄭在元 · 張景喜

경북대학교 물리화학 연구소
(1985. 7. 29 접수)

The Effect of Substituent, Pressure and Temperature on the Dissociation Constants of Organic Acids. (3) Dissociation Constants of Some Alkyl Pyridines in Aqueous Solution

Jung-Ui Hwang[†], Jong-Eon Lee, Jae-Won Jung, and Kyung-Hee Chang

The Research Institute for Physics and Chemistry, Kyungpook

National University, Daegu 635, Korea

(Received July 29, 1985)

요 약. 몇가지 알킬화피리딘(2, 3 and 4-methyl and ethylpyridine)의 해리상수의 온도 및 압력 의존성을 알아 보았으며 해리상수는 전도도법을 이용하여 측정했다. 이들 치환피리딘의 해리는 온도가 높아지면 증가하고 압력이 높으면 감소함을 알았다. 또 이들 해리상수 값에서 해리반응의 열역학적 성질을 계산하여 해리반응의 여러가지 성질을 알아 보았으며 알킬화피리딘의 특이성을 알 수 있었다.

ABSTRACTS. The effects of substituents, pressure and temperature on the dissociation constants of alkylpyridines(2, 3 and 4-methyl and ethyl) were studied by measuring the dissociation constants of pyridines by conductance method at various temperatures and pressures in aqueous solution. The constants were increased as the temperature increase but decreased as pressure increase. From the constants various thermodynamic properties were calculated and discussed the dissociation reactions. It was estimated that alkylpyridines have exceptional dissociation reactions.

1. 서 론

약산이나 약염기의 해리상수는 이들 산, 염기의 중요한 성질이다. 그러나 피리딘과 같은 약염기의 해리상수를 측정하기는 쉽지 않으며 특히 고압하에서 측정하는에는 어려움이 있다.

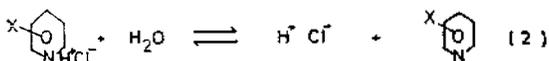
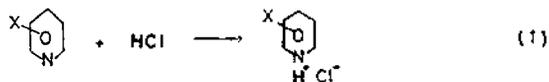
그래서 상압하에서는 비교적 많은 치환피리딘류의 해리상수가 수용액중에서 측정되어 있으나¹⁻⁵ 고압하에서는 그 측정예가 거의 없고 다만 저자들에 의해서 몇가지 치환체가 측정 보고된 바 있다^{6,7}.

전보에서 설명한바와 같이 피리딘과 같은 약

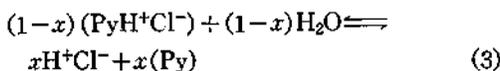
염기의 해리상수를 전도도법으로 측정하는에는 어려움이 있어서 약염기의 염을 만들어 염용액의 전도도를 측정하고, 해리상수를 계산해내는 방법을 설명한 바 있거니와 본 실험에서는 Winkelblech⁸ 등에 의해 개발되고 아미노산의 해리상수 결정에 이용하던 염용액의 전도도 측정법을 이용하여 몇가지 메틸 및 에틸피리딘의 해리상수를 측정하였다.

그의 이론을 피리딘에 응용하면 다음과 같다. 피리딘에 당량의 HCl을 반응시키면 피리딘염도체의 염산염이 만들어 진다.

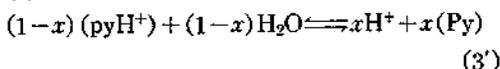
생성된 염산염은 가수 분해하여 염산과 피리



던 유도체가 생성하여 (2)식 반응과 같이 된다. 이 반응을 기호로서 나타내고 가수분해된 당량을 x 로 나타내면 (3)식과 같다.



(3) 식 반응의 평형반응은



이므로 이 반응의 평형 상수 K_a 는 (4)식과

$$K_a = \frac{x^2 C}{1-x} = \frac{K_w}{K_b} \quad (4)$$

같이 표시되며 여기서 K_b 는 치환피리딘의 염기로서의 해리상수이고 K_a 는 그 공액산의 해리상수이다. 여기서 x 는 염의 가수분해도임과 동시에 공액산의 해리도이다.

염용액의 비전도 κ 는 용액중의 각 이온의 비전도도의 합과 같다.

$$\kappa = \kappa_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-} + \kappa_{\text{H}^+} + \kappa_{\text{Cl}^-} \quad (5)$$

비전도도는 이온전도도와 $\lambda_i = \frac{1000\kappa_i}{C_i}$ 관계가 있

으므로 $\kappa_i = \frac{C_i}{1000} \lambda_i$ 을 위의 각 이온 또는 염에 적용하면

$$\kappa = \frac{C_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-}}{1000} \lambda_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-} + \frac{C_{\text{H}^+}}{1000} \lambda_{\text{H}^+} + \frac{C_{\text{Cl}^-}}{1000} \lambda_{\text{Cl}^-}$$

이다. 이때 농도관계는 치환피리딘염의 초농도를 C_0 라고 하면

$$C_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-} = C_0(1-x)$$

$$C_{\text{H}^+} = C_0 x$$

$$C_{\text{Cl}^-} = C_0 x$$

이므로

$$\kappa = \frac{C_0(1-x)}{1000} \lambda_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-} + \frac{C_0 x}{1000} \lambda_{\text{H}^+} + \frac{C_0 x}{1000} \lambda_{\text{Cl}^-}$$

이므로, 변형하면

$$A = \frac{1000\kappa}{C_0} = (1-x) \lambda_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-} + x \lambda_{\text{HCl}} \quad (6)$$

(6)식과 같이 된다. (6)식에서 A 는 염용액의 당량전도도이고 $\lambda_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-}$ 는 염의 해리가 억제되어 염의 형태로만 존재할 때의 당량전도도이다.

λ_{HCl} 는 염과 같은 농도에서의 HCl의 당량전도도이다. 이들 세가지 전도도를 측정하면 x 가 계산되고 x 를 (4)식에 대입하면 공액산의 해리 상수 K_a 를 계산할 수 있다.

본 연구에서는 이와같은 방법을 사용하여 *o*-methyl, *m*-methyl, *p*-methyl, *o*-ethyl, *m*-ethyl 및 *p*-ethylpyridine의 해리상수를 온도와 압력을 바꾸어 가면서 측정하고 이들 상수를 이용하여 해리반응의 열역학적 성질들을 계산하여 해리반응의 성질을 알아보았다.

2. 실험

1. 시약. 치환피리딘류는 Aldrich 회사의 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용했으나 농도를 정확히 알고있는 염산으로 적정하여 중성염을 만듦과 동시에 농도를 정할 수 있었다. 중류수의 순도는 이 실험의 경우 크게 영향이 없으나 모두 3차 중류한 전도도 용수로 시약을 조제하였다.

2. 장치 및 전도도 셀. 전도도 셀은 pyrex 유리로 가공하여 만들었으며 2-3ml들이 소형 유리용기의 양쪽에 백금전극을 봉입하고 백금촉도금을 하여 전도도 셀로 사용했다. 압력을 가하기 위해서 셀 윗쪽에 나와있는 2개의 유리관에 teflon의 얇은 관을 연결하고 측정액을 주입하고 유리구로 막아서 가압시 액의 유입을 방지하여 가압이 되도록 하였다.

가압은 유압으로 가압하므로 teflon 관은 액의 분획 역할을 함과 동시에 압력전달 역할도 하는 중요한 부분이다. 유리와의 접촉이 좋지않거나 급작스러운 가압이나 감압으로 가압유가 약간 유입 하더라도 용액의 오염을 방지하기 위하여 셀의 전극부를 아래쪽에 teflon 관을 윗쪽에 오도록 장치하면 액의 오염을 막을 수 있다. 이와같이 만든 셀의 용기상수는 $0.40 \sim 0.90 \text{cm}^{-1}$ 범위에 있는 것을 사용했다. 용기상수의 온도 의존도는 (7)식으로⁹ 보정하여 사용했다.

$$J(t) = J(25^\circ\text{C}) [1 + 4(25-t) \times 10^{-6}] \quad (7)$$

고압용기는 강철로 만들어 사용했고 3000bar 까지 가압할 수 있는 용량이 약 150ml 들이 용기이다. 이 강철고압용기에 전도도 셀을 장치하고 전극을 연결한 후 가압장치에 연결하고 고압용기를 항온조속에 고정하여 온도와 압력을 조절하면서 전도도를 측정한다. 압력은 장치된 압력계(Burdon, U.S.A.)로 읽으며 온도는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절하여 측정하였다.

전도도의 측정은 가변저항과 가변용량이 따로 된것을 differential transformer 을 거쳐서 검출기로 일치점을 찾는 Jones-Josephs 형전도도 브릿지(Rhode Schwarz, Germany)를 사용했으며 0.1%까지 정확도가 보장되는 브릿지로 하였다. 한번 측정하고 온도나 압력을 변화시켜 재조정했을때 약 40분간의 안정되는 시간이 필요하였다. 이때 사용한 압력발생기는 Hand-pump(NO VA, Swiss)로서 4000bar 까지 가압할 수 있는 장치이다. 전도도 셀과 장치의 전체 개요도는 전보[(1)수용액중에서 몇가지 치환 피리딘의 해리

상수]의 Fig. 1 및 2와 같다.

3. 측정. 측정액은 미리 중화측정으로 치환피리딘의 농도를 정해놓고 치환피리딘과 HCl의 동농도 용액을 만들고 (stock solution) 측정사두용액을 동량취해서 혼합하고 충분히 반응시킨 후 측정용기에 충전하고 전도도를 측정하여 Λ 을 구한다. 다음은 위의 HCl액을 2 배로 희석하여 위와같이 측정하면 Λ_{HCl} 을 구할 수 있다. $\Lambda_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-}$ 는 HCl 용액을 2 배로 희석할때 충분한 치환피리딘을 가하고 희석하여 가수분해를 억제시키고 이용액의 전도도를 측정하여 구한다. 이와같이 측정된 Λ , Λ_{HCl} 및 $\Lambda_{\text{PyH}^+\text{Cl}^-}$ 값을 (6)식에 대입하여 해리도 x 를 구하고 이 x 를 다시 (4)식에 대입하여 K_a 를 구한다.

Table 1에 있는 데이터는 2-ethylpyridine의 측정 예를 대기압하에서 온도에 따른 변화와 25°C 에서 압력에 따른 변화를 알기쉽게 나타낸 것이다. Table 1a는 대기압하에서 온도를 변화시키면서 세가지 용액의 전도도를 측정하고 (6)

Table 1. The measured conductance properties and dissociation constants of 2-ethylpyridine ($C=3.6085 \times 10^{-3}$ mole/l)
(a) at atmospheric pressure

Temp. ($^\circ\text{C}$)	Λ	Λ_{PyH^+}	Λ_{HCl}	x	pK_a
15	94.44	89.72	355.44	1.77631×10^{-2}	5.981
20	109.11	104.59	397.33	1.87921×10^{-2}	5.932
25	121.82	115.84	418.05	1.97876×10^{-2}	5.887
30	134.35	127.88	441.14	2.06538×10^{-2}	5.850
35	146.51	139.52	459.07	2.15683×10^{-2}	5.811
40	161.15	153.29	470.35	2.26633×10^{-2}	5.770
45	174.42	166.90	485.32	2.36116×10^{-2}	5.732
50	190.81	182.91	506.77	2.43933×10^{-2}	5.703
55	202.18	193.86	524.24	2.51831×10^{-2}	5.675

(b) at 25°C

Press. (bar)	Λ	Λ_{PyH^+}	Λ_{HCl}	x	pK_a
1	121.82	115.84	418.05	1.97876×10^{-2}	5.887
500	126.46	120.33	438.68	1.92555×10^{-2}	5.911
1000	128.83	122.56	445.62	1.88254×10^{-2}	5.931
1500	130.26	123.87	470.86	1.84155×10^{-2}	5.945
2000	130.80	124.13	487.18	1.83721×10^{-2}	5.952
2500	131.26	124.49	497.64	1.81428×10^{-2}	5.963

식에 대입하여 x 를 계산하고 x 와 용액의 농도 (C)를 (4)식에 대입하여 해리상수 K_a 를 계산했으며 pK_a 값으로 나타낸 것이다. Table 1b는 25°C에서 압력을 변화시키면서 같은 실험을 한 것이다.

결과 및 고찰

실험부에서 설명한 방법으로 온도와 압력을 변화시키면서 측정된 3가지 메틸피리딘의 해리상수는 Table 2~4와 같다.

온도는 5~70°C 사이의 값을 5°C마다 측정했고 압력은 1~3000bar 사이에서 500bar마다 측정했다.

메틸치환체의 해리상수는 치환되지 않은 피리딘의 값보다 모두 작은 해리상수 값을 나타내고 있다. 25°C에서 피리딘의 pK_a 는 5.17인데 비하여 2-methyl 치환체는 5.925, 3-methyl은 5.644, 4-methyl은 5.943이다. 이와같이 methyl 치환체는 공액산의 해리를 억제하는 역할을 한다. 이와같은 현상은 메틸기가 전자를 밀어주어 수소이온이 떨어져나가기 어렵게 한다는 1-effect로 설명할 수 있다. 치환체의 위치에 따른 영향은 2위치에서 크게 나타나고 위치가 3위치로 멀어지면 감소한다. 그러나 4위치에서는 오히

려 2위치 보다 크나 3위치보다 더욱 해리를 억제하는 작용을 하여 해리상수를 더욱 감소시키고 있다. 이는 4위치에 메틸기가 들어가면 R-effect가 작용하고 공액산을 더욱 안정화시켜서 해리가 억제된다고 해석된다. 해리상수는 온도가 높아지면 더욱 커지고 압력이 증가하면 감소한다. 온도의 영향은 해리반응이 흡열반응으로서 온도 상승에 따라 해리가 더욱 진행된다고 해석되고 압력에 따른 영향은 해리반응이 부피의 증가를 가지고 와서 압력이 증가하면 해리가 억제된다고 생각된다. 이와같은 현상은 공액산의 해리반응과 같이 전하의 해리평형에서는 흔히 볼 수 있는 현상이다¹⁰. 이와같은 변화를 더욱 상세히 알아보기 위해서 해리상수를 이용하여 해리반응의 열역학적 파라미터를 구하고 Table 7에 나타내었다. 해리상수의 온도의존성을 ΔH° 로 나타내어진다. ΔH° 값은 치환체의 위치나 압력에 따라 크게 차이가 없었으며 대략 +2~3Kcal/mole 정도의 비교적 작은 값을 나타내었다. 해리상수의 압력에 따른 변화는 ΔV° 로 나타낼수 있다 $\left[\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta V^\circ}{RT}\right]$.

그러나 pK_a 와 P 간에는 정비례 관계가 성립하지 않으므로 pK_a 와 P 관계를 (8)식과 같이

Table 2. pK_a of 2-methyl pyridine of the dissociation reaction at various temperatures and pressures in aqueous solutions

Temp. (°C)	Press. (bar)						
	1	500	1000	1500	2000	2500	3000
5	6.074	6.103	6.129	6.149	6.169	6.186	6.200
10	6.036	6.066	6.090	6.109	6.130	6.145	6.162
15	5.998	6.027	6.092	6.075	6.092	6.109	6.125
20	5.959	5.990	6.015	6.036	6.053	6.069	6.087
25	5.925	5.954	5.998	6.001	6.026	6.036	6.050
30	5.889	5.919	5.943	5.965	5.984	5.998	6.015
35	5.854	5.884	5.909	5.930	5.965	5.965	5.981
40	5.821	5.850	5.876	5.896	5.917	5.933	5.949
45	5.792	5.821	5.847	5.867	5.886	5.902	5.919
50	5.761	5.789	5.814	5.835	5.854	5.872	5.886
55	5.733	5.763	5.787	5.807	5.828	5.843	5.850
60	5.706	5.735	5.761	5.780	5.801	5.817	5.833
65	5.682	5.712	5.737	5.756	5.776	5.792	5.808
70	5.660	5.690	5.714	5.735	5.754	5.772	5.787

Table 3. pK_a of 3-methyl pyridine of the dissociation reaction at various temperatures and pressures in aqueous solutions

Temp. (°C)	Press. (bar)						
	1	500	1000	1500	2000	2500	3000
5	5.796	5.824	5.850	5.872	5.891	5.909	5.922
10	5.765	5.787	5.812	5.831	5.850	5.867	5.884
15	5.712	5.748	5.774	5.796	5.812	5.831	5.847
20	5.680	5.710	5.737	5.756	5.774	5.801	5.810
25	5.644	5.676	5.700	5.731	5.741	5.756	5.772
30	5.609	5.641	5.664	5.686	5.706	5.718	5.737
35	5.575	5.605	5.629	5.650	5.670	5.686	5.702
40	5.541	5.569	5.596	5.616	5.637	5.664	5.670
45	5.511	5.541	5.567	5.587	5.607	5.662	5.642
50	5.480	5.510	5.535	5.555	5.575	5.592	5.607
55	5.452	5.482	5.506	5.528	5.548	5.562	5.580
60	5.422	5.452	5.480	5.500	5.521	5.536	5.533
65	5.401	5.430	5.457	5.475	5.495	5.511	5.530
70	5.379	5.408	5.433	5.453	5.474	5.492	5.506

Table 4. pK_a of 4-methyl pyridine of the dissociation reaction at various temperatures and pressures in aqueous solutions

Temp. (°C)	Press. (bar)						
	1	500	1000	1500	2000	2500	3000
5	6.079	6.122	6.149	6.169	6.190	6.207	6.222
10	6.056	6.087	6.122	6.129	6.149	6.165	6.180
15	6.018	6.047	6.075	6.097	6.112	6.129	6.145
20	5.981	6.009	6.036	6.056	6.075	6.090	6.112
25	5.943	5.976	5.998	6.021	6.041	6.056	6.072
30	5.909	5.940	5.965	5.987	6.004	6.018	6.036
35	5.876	5.904	5.930	5.951	5.970	5.987	6.007
40	5.843	5.872	5.896	5.919	5.938	5.954	5.970
45	5.812	5.843	5.869	5.886	5.907	5.922	5.940
50	5.733	5.810	5.835	5.857	5.876	5.891	5.907
55	5.754	5.783	5.807	5.828	5.850	5.864	5.881
60	5.727	5.756	5.783	5.801	5.821	5.838	5.854
65	5.702	5.731	5.758	5.778	5.796	5.812	5.831
70	5.862	5.710	5.735	5.756	5.776	5.792	5.807

$$pK_a = a + bp + cp^2 \quad (8)$$

$$\left[\frac{\partial pK_a}{\partial p} \right]_T = b + 2cp = \frac{\Delta V^\circ}{2.303RT} \quad (9)$$

나타내고 (9)식을 이용하여 ΔV° 을 계산하고 Table 7에 나타내었다.

예로서 2-methylpyridine 의 25°C 1000bar 에서

의 ΔV° 값을 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} pK_a &= 5.924 + 7.792 \times 10^{-5}p - 1.405 \times 10^{-8}p^2 \\ \Delta V^\circ &= 2.303 \times 82.0 \times 298 \times [7.792 \times 10^{-5} - 2 \\ &\quad \times 1.405 \times 10^{-8} \times (1000)^2] \\ &= 2.844 (\text{ml/mole}) \end{aligned}$$

ΔV° 값은 치환위치에 따라 다르나 대략 +2.8 ml/mole 정도의 부피증가를 가지고 온다. 이 값은 절대값이 식초산의⁹ 해리반응에 따른 부피감소($\Delta V^\circ = -12$ ml/mole) 보다는 작은 값이나 하전분리가 없는 폼액산의 해리라는 점을 감안할 때 비교적 큰 부피의 증가라고 할 수 있다. 이와 비슷한 현상은 아니리늄 이온¹⁰에서도 볼 수 있다. 아니리늄 이온의 해리에서 ΔV° 는 +5 ml/mole 정도이고 피리디늄이온은 +7 ml/mole 이며¹¹ 치환체가 들어가면 약간 달라지는 것을 볼 수 있다. 반응의 엔트로피 변화 ΔS° 는 -16~ -19 e. u./mole 정도로서 큰 음의 값을 나타낸다.

보통 폼액산의 해리에서는 작은 양의 엔트로피 변화 값을 나타낸 것이 보통이나^{12,13} 메틸피리딘은 비교적 큰 음의 값이 된다는 것은 해리과정에서 반응에 기여하는 이온종들의 수화반응에 기여가 다른 치환체와 다르다고 할 수 있다. 이와 같은 현상이 다른 알킬화피리딘에서도 일어나는가 보기위에서 3 가지 에틸피리딘의 해리반응에 대해서도 측정하여 보았다. 측정법은 모두 메틸피리딘의 경우와 같고 다만 여기에서는 대기압하에서 온도에 따른 해리상수의 변화와 25°C에서 압력에 따른 변화만 조사하여 Table 5와 6에 표시하였다. (이들 데이터만으로도 열역학적 성질이 모두 계산된다.)

표에서 볼 수 있는 바와 같이 에틸 치환체에서 해리상수는 피리딘보다 작아지는 현상이 나타나지만 메틸 치환체보다는 그 차이가 크지는 않았다. 또 치환기의 위치에 다른 해리상수 변화는 메틸치환체와 같은 2 위치가 가장 크고 3 위치에서는 그 영향이 줄어들며 다시 4-위치에는 감소하는 현상이 나타난다. 그러나 에틸 치환체의 경우는 2-치환체에서 가장 작은 해리상수 값이 나타났다. 이들 값을 이용하여 해리반응의 열역학적 성질을 계산하여 메틸치환체의 값과 같이 Table 7에 나타내었다.

에틸치환체에서도 메틸에서와 같이 양의 ΔH° 와 ΔV° 값을 가지고 있고 ΔH° 값은 메틸보다 약간 크고 ΔV° 값은 메틸과 비슷한 값을 가지고 있으나 ΔS° 값은 메틸치환체보다 약간 작은 음의 값을 나타낸다. 즉 알킬화 피리딘의 특징

Table 5. pK_a for the dissociation reaction of substituted pyridines at various temperatures and atmospheric pressure

Temp. (°C)	Subst.		
	2-ethyl	3-ethyl	4-ethyl
15	5.98	5.67	5.90
20	5.93	5.64	5.86
25	5.89	5.59	5.81
30	5.85	5.57	5.76
35	5.81	5.54	5.74
40	5.77	5.50	5.73
45	5.73	5.47	5.65
50	5.70	5.45	5.62
55	5.67	5.42	5.59

Table 6. pK_a for the dissociation reaction of substituted pyridines at various pressures and 25°C

Press. (bar)	Subst.		
	2-ethyl	3-ethyl	4-ethyl
1	5.89	5.59	5.81
500	5.91	5.62	5.83
1000	5.93	5.64	5.84
1500	5.95	5.66	5.86
2000	5.95	5.68	5.87
2500	5.96	5.70	5.89

Table 7. Thermodynamic properties of the dissociation reactions of some methyl and ethylpyridines in aqueous solutions

Pyridines	Properties			
	ΔG° (Kcal/mole) (25°C, 1 bar)	ΔH° (Kcal/mole) (1 bar)	ΔS° (e. u./mole) (25°C, 1 bar)	ΔV (ml/mole) (25°C, 1000bar)
2-methyl	8.16	2.74	-18.2	2.844
3-methyl	7.78	2.79	-16.7	2.845
4-methyl	8.19	2.60	-18.7	2.753
2-ethyl	8.03	3.45	-15.4	2.285
3-ethyl	7.63	2.66	-16.7	2.513
4-ethyl	7.92	3.38	-15.2	1.714

은 메틸이나 에틸피리딘의 경우 모두 나타나지만 메틸의 경우보다는 에틸에서 그 효과는 줄어들고 있음을 알 수 있다. 메틸이나 메틸치환체에서 나타나는 공통점은 엔트로피 변화이다. 일

반적으로 부피가 감소하는 반응에서 엔트로피 변화는 음의 값을 가지는 것이 기대되는 현상이고 이는 반응물의 수화(용매화)에 따른 엔트로피의 감소로 설명할 수 있다. 그러나 본 실험에서 다른 두 가지 알킬화피리딘류에서는 그 크기의 차이는 있지만 모두 음의 엔트로피 변화를 동반하고 있다. 이들은 알킬화 치환체의 특징으로 음의 수화¹⁴한다고 하면 설명이 가능하다.

본 연구는 1984년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임을 밝혀둔다.

인 용 문 헌

1. H. C. Brown and D. H. McDaniel., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3752 (1955).
2. H. C. Brown and X. R. Mihm, *ibid.*, **77**, 1723 (1955).
3. M. Chas ton, *ibid.*, **86**, 2033 (1964).
4. R. J. L. Andon, J. D. Cox, and E. F. G. Herington, *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 918 (1954).
5. H. C. Brown and B. Kanner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3865 (1953).
6. 황정의 외 3인, "경대논문집", **38**, 85, 97 (1984)
7. 황정의 외 3인, "대한화학회지" **30**, 145(1986)
8. (a) K. Z. Winkelblech, *Physik. Chem. (Leibzig)*, **36**, 546 (1901); (b) J. P. Greenstein and M. Winitz, "Chem. of Amino Acid" Vol. 1. p.435, Robert E. Krieger Pub. Co., Florida (1984).
9. J. E. Lind, J. J. Zwolenik, and R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557(1959).
10. S. D. Hamann, and M. Linton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **71**, 485 (1975).
11. A. bodanszky and W. Kauzmann, *J. Phys. Chem.*, **66**, 177 (1962).
12. P. D. Bolton and F. M. Hall, *Aust. J. Chem.*, 1797 (1967).
13. T. W. Zawidzki, *et. al, Trans. Faraday Soc.*, **55**, 738 (1959).
14. E. S. Amis and J. F. Hinton, "Solvents Effects on Chemical Phenomena" Vol. 1, Academic Press., New York and London (1973).