

유기산의 해리평행에 미치는 치환기효과와 그의 온도 및 압력의 영향. (5) 수용액에서 루신의 해리상수

黃正儀[†] · 李惠麟 · 趙點濟

경북대학교 기초과학연구소

(1987. 4. 13 접수)

The Effects of Substituent, Pressure and Temperature on the Dissociation Constants of Organic Acids. (5) Dissociation Constants of Leucine in Aqueous Solution

Jung-Ui Hwang[†], Wo-Bung Lee, and Jeum-Jae Cho

Research Institute of Basic Science, Kyungbuk National University, Daegu 635, Korea

(Received April 13, 1987)

요 약. 루신의 해리상수를 전도도법을 이용하여 온도(15~40°C)와 압력(1~2,500bar)을 변화시키면서 측정했다. 루신의 두가지 해리상수는 온도가 높아지면 모두 증가하였다. 그러나 압력이 높아지면 첫째 해리상수는 증가하였으나 둘째 해리상수는 낮은 온도에서는 감소하고 높은 온도에서는 증가했다. 이들 해리상수를 이용하여 해리반응의 열역학적 성질들을 계산하고 이들 성질로부터 해리반응의 특성을 알아보았다.

ABSTRACT. The two dissociation constants of leucine were measured in the temperature range from 15 to 40°C and pressure up to 2,500 bar by conductometric method. Both constants were increased as the temperature increased but pressure effect was not same as temperature effect. The first constants were increased as pressure increase but the second constants were decreased as pressure increase in the low temperature range but increased in some higher temperature range. These phenomena were discussed from the thermodynamic properties of the dissociation reactions.

양쪽성 물질의 한종류인 아미노산의 해리상수는 일찌기 1901년에 Winkelblech¹에 의하여 측정되었고 그후 많은 연구자^{2~6}에 의해서 다루어져 왔다.

이들의 연구는 대부분이 특정온도에서 이루어졌고 몇가지 아미노산에 대해서만 해리상수의 온도에 따른 변화를 다루어왔다.^{7~9} 더우기 해리상수의 압력의존성이나 상압 이외의 압력에서의 해리상수는 거의 측정된 바 없다.

그래서 본 연구에서는 아미노산 중에서도 그 구조가 비교적 간단한 루신의 해리상수를 온도

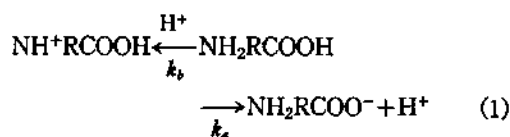
와 압력을 변화시켜가면서 측정하였으며 이들 값에서 해리반응에 대한 열역학적 성질들을 계산하고 해리반응에 대한 특성들을 알아보았다.

아미노산의 해리상수를 측정하는 방법은 보통의 산이나 염기의 해리상수를 측정하는 방법과 같은 원리로 측정할수 있으나 아미노산은 산과 염기성을 동시에 가지고 있으므로 시료의 처리나 조건등이 특이하다. 전도도법은 아미노산의 산성염기나 염기성 염을 이용하면 두가지 해리상수를 측정할 수 있다.¹ 전지의 기전력을 측정하는 방법도 중성염을 이용하여 측정할 수 있

다. ¹⁰⁻¹⁴ 이외에도 분광학적 방법을 이용하거나¹⁵,
¹⁶ 선광도를 측정하여도¹ 구할수 있다.

그러나 고압하에서 측정하는에는 고압용기의 제작과 측정과정의 어려움 때문에 많은 제한이 따른다. 그래서 본연구에서는 전도도법을 이용하여 온도와 압력을 변화시키면서 루신의 해리상수를 측정하였다.

루신의 해리반응은 (1)반응과 같은 두가지 해리반응을 생각할 수 있다.



이때 해리상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.
($R = -\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

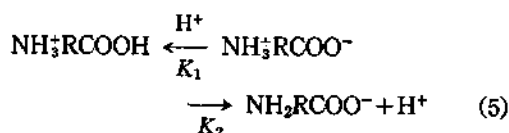
$$k_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{RCOO}^-]}{[\text{NH}_2\text{RCOOH}]} \quad (2)$$

$$k_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]}{[\text{NH}_2\text{RCOOH}]} \quad (3)$$

$$k_b' = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{RCOOH}]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]} = \frac{Kw}{k_b} \quad (4)$$

여기서 k_b' 는 염기 NH_2RCOOH 의 공액산인 $\text{NH}_3^+\text{RCOOH}$ 의 해리상수이고 염기의 해리상수 k_b 와 (4)식의 관계가 성립한다. 여기서 Kw 는 물의 해리상수이다.

그러나 루신과 같은 아미노산은 수용액중 주로 쌍극자이온(Zwitter ion)으로 존재하므로¹⁷⁻¹⁹
($K_D = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]}{[\text{NH}_2\text{RCOOH}]} = 10^{5.29}$) 그의 해리평형을 (5)식과 같은 평형으로 보는 것이 보통이다.



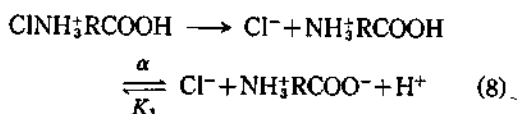
이때 평형상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]} \quad (6)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{RCOO}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]} \quad (7)$$

Winkelblech의 중성염법은 이미 전보에서²⁰ 피리딘의 해리상수를 측정하는 과정에서 설명한 바 있으며, 그 결과식만 표시하면 다음과 같다.

염산염의 해리반응은 다음과 같이 일어나고



해리도는 전도도와 다음과 같은 관계식이 성립한다.

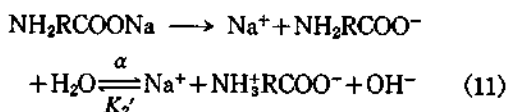
$$\alpha = \frac{A - A_{\text{NH}_3^+\text{RCOOH}}}{A_{\text{HCl}} - A_{\text{NH}_3^+\text{RCOOH}}} \quad (9)$$

여기서 A 는 염용액의 당량전도도이고 A_{HCl} 은 같은 농도의 염산용액의 당량전도도이며 $A_{\text{NH}_3^+\text{RCOOH}}$ 은 해리가 억제된 상태에서의 염용액의 전도도이다. 해리상수 K_1 은

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-]}{[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (10)$$

(1)식과 같다.

염기성염의 해리반응도 (11)식과 같이 나타낼 수 있다.



해리도 α 는 (12)식과 같이 계산된다.

$$\alpha = \frac{A - A_{\text{NH}_2\text{RCOO}^-}}{A_{\text{NaOH}} - A_{\text{NH}_2\text{RCOO}^-}} \quad (12)$$

또 해리상수 K_2 는 (13)식과 같다.

$$K_2' = \frac{[\text{NH}_3^+\text{RCOO}^-][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{RCOO}^-]} = \frac{Kw}{K_2} \quad (13)'$$

$$K_2 = \frac{Kw}{K_2'} \quad (13)$$

실 험

본실험에서 사용한 전도도 측정용기와 고압장치는 전보에서와 같은 장치이다. 해리상수의 측정온도는 15~40°C 범위에서 5°C 간격으로 측정했다. 압력은 1~2500bar 범위에서 500bar 간격으로 측정했다.

실험에 사용한 약품은 모두 특급시약을 사용했다. 염산과 가성소다 용액의 농도는 탄산소다 표준용액으로 적정하여 농도를 결정하였다. 루신은 Aldrich 사의 특급시약을 공급받은대로 사용하였으며 염산과 가성소다 용액으로 중화적정하여 농도를 결정함과 동시에 중성염을 만들어서 측정액으로 하였다. 헤리가 억제된 용액은 과량의 루신을 중성염에 가하여(전도도가 최소가 되는 점까지 첨가함) 전도도가 더이상 감소하지 않은 상태에서 측정에 임하였다.

결과 및 고찰

25°C, 1bar 에서 측정된 전도도값을 이용하여 해리상수를 계산한 예를 보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 C &= 1.418 \times 10^{-3} \text{ mole/l} \\
 \lambda &= 349.12 \text{ Mho cm}^2 \\
 \lambda_{\text{HCl}} &= 410.74 \text{ Mho cm}^2 \\
 \lambda_{\text{NH}_3^+ \text{RCOOH}} &= 110.70 \text{ Mho cm}^2
 \end{aligned}$$

이들 값을 (9)식에 대입하면 해리도는 $\alpha=0.7946$ 이다. 해리도와 농도값을 (10)식에 대입하면 $K_1=4.360 \times 10^{-3}$ 이고 $pK_1=2.360$ 이다. K_2 의 값도 마찬가지로 방법으로 계산할 수 있으나 물의 해리상수 K_w 의 값을 알아야 한다. 물의

Table 1. PK_w Values* at various temperatures and pressures

Press. (bar)	Temp. (°C)					
	15	20	25	30	35	40
1	14.3463	14.1670	13.9965	13.8333	13.6801	13.5348
500	14.1508	13.9799	13.8153	13.6564	13.5041	13.3540
1000	13.9822	13.8182	13.6584	13.5030	13.3514	13.9169
1500	13.8339	13.5200	13.5200	13.3676	13.2164	13.0581
2000	13.7016	13.5484	13.3962	13.2464	13.0955	12.9336
2500	13.5821	13.4334	13.2843	13.1366	12.9861	12.8209

*Cited from reference 21 and 22.

Table 2. The dissociation constants of leucine

Press. (bar)	Temp. (°C)					
	15	20	25	30	35	40
(a) first dissociation constants (pK_1)						
1	2.417	2.394	2.360	2.343	2.332	2.299
500	2.343	2.333	2.307	2.299	2.278	2.262
1000	2.290	2.281	2.266	2.256	2.239	2.223
1500	2.253	2.243	2.234	2.213	2.209	1.198
2000	2.230	2.220	2.210	1.196	2.187	2.179
2500	2.212	2.204	2.190	2.186	2.178	2.168
(b) 2nd dissociation constants (pK_2)						
1	9.789	9.690	9.572	9.466	9.350	9.246
500	0.785	6.699	9.587	9.466	9.343	9.247
1000	9.843	9.705	9.593	9.467	9.355	9.227
1500	9.848	9.719	9.598	9.474	9.337	9.216
2000	9.872	9.726	9.614	9.488	9.339	9.213
2500	9.881	9.744	9.618	9.496	9.347	9.207

Kw 값도 온도와 압력의 함수이다. 이들 값은 문헌치를 이용하여 계산했으며^{21,22} 인용된 값들은 Table 1과 같다.

표에서 알 수 있는 바와같이 루신의 해리상수는 온도가 높아지면 증가한다. 25°C 1기압에서의 해리상수($K_1=2.360$, $K_2=9.572$)는 문헌치($pK_1=2.329^2$, $pK_2=9.747^2$ or $pK_1=2.36^{11b}$, $pK_2=9.60^{11b}$)와 약간의 차이는 있으나 오차범위를 고려한다면 비교적 잘 맞는다고 생각된다.

압력증가에 따른 해리상수의 변화는 첫째 해리상수는 압력이 증가하면 증가하나 둘째 해리상수는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이와같은 현상은 전자는 하전이 증가하는 반응이고 후자는 하전의 변화가 없는 반응임을 감안할때 수긍이 되는 현상이다. 이것은 뒤에서 설명한 열역학적 성질에서 알 수 있는 바와같이 해리반응의 부피변화와 관계된다.

Table 3은 Table 2의 해리상수를 이용하여 계산한 해리반응의 열역학적 성질들이다.

반응의 엔탈피 변화(ΔH^0)는 압력에 따라서 변하기는 하지만 첫째 해리에 대해서는 대략 1~2

Kcal/mole 정도의 값을 가지는 반면 둘째 해리반응에 대해서는 9~11 Kcal/mole 정도의 큰값을 나타낸다. 이들값은 문헌치² ($\Delta H_1^0=0.382$ cal/mole, $\Delta H_2^0=10.814$ Kcal/mole)와 비교하여보면 ΔH_1^0 는 큰 차이가 있으나 ΔH_2^0 는 비교적 좋은 일치를 보여준다. 문헌치 값은 $pK = \frac{A}{T} + B + CT$ 와 같이 표현된다고 하여 (넓은 온도 범위) 계산하였으나 본연구에서는 $pK = \frac{A}{T} + B$ 와 같은 온도의존성을 적용하여 전체 온도 범위에서 평균하였기 때문에 생긴 차이라고 생각된다. 또 이들 값을 첫째 해리평형과 같은 유형인 $RCOOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$ 반응에서 프로피온산의 해리반응은 $\Delta H^0 = -0.168$ Kcal/mole 인 반면에 마레인산은 $\Delta H^0 = 1.280$ Kcal/mole 인 것을 감안한다면 첫째 해리반응의 반응 엔탈피는 산의 R기에 따라 현저히 다르기는 하나 대략 이 정도의 크기를 가질것으로 추측할 수 있다. 또 암모늄기의 해리반응에 대한 ΔH^0 는 암모늄이온에서 $\Delta H^0 = 12.800$ Kcal/mole 이고 에칠암모늄기에서는 $\Delta H^0 = 13.300$ Kcal/mole 이라고 알려져 있다. 아미노산에서도 둘째 해리반응의 ΔH^0 값은 이들 값과 비슷한 값을 가진다는 것을 알 수 있다.

엔트로피변화도 대략 문헌치와 일치하는 값을 나타내고 있다.²³ ($\Delta S_1^0 = -6 \sim 7$ cal/deg. mole, $\Delta S_2^0 = -(7 \sim 9)$ cal/deg. mole; 그리신) 압력에 따른 해리상수의 변화는 K_1 에 대해서는 압력이 증가하면 해리상수는 증가하여 반응의 ΔV^0 값은 모두 음의 값을 나타내고 있다. 온도에 따라서나 압력에 따라 약간 다르기는 하지만 대략 $\Delta V^0 = -(4 \sim 5)$ cc/mole 정도의 값을 가진다. 그러나 둘째 해리반응에서는 부피변화가 크지 않을 뿐만 아니라 변화도 다양하다. 낮은 온도에서는 대략 해리상수가 압력이 증가하면 감소하지만 높은 온도에서는 오히려 증가한다. 표의값은 각 온도에서 1000bar에서의 ΔV^0 값을 표시했으며 ΔV_2^0 값은 비교적 작은 값이고 낮은 온도에서는 양의 값을 나타내고 온도가 높아지면 음의 값으로 변한다.

압력에 따른 해리상수의 측정예가 없으므로 문헌치와 바로 비교할 수는 없지만 일반 산이나 염기의 해리반응과 비교하면 루신은 비교적 작

Table 3. Thermodynamic properties of the dissociation reaction of leucine in aqueous solution

Press (bar)	Props.			ΔV^0 (cc/mole) at 1000bar
	ΔH^0 (Kcal/ mole)	ΔS^0 (e. u. / mole) at 25°C	ΔG^0 (Kcal/ mole) at 25°C	
(a) first dissociation				
1	1.88	-4.5	3.22	15°C -5.0
500	1.36	-6.0	3.15	20 -4.9
1000	1.04	-6.9	3.10	25 -4.1
1500	0.94	-7.1	3.05	30 -4.9
2000	0.87	-7.2	3.02	35 -4.0
2500	0.71	-7.7	2.99	40 -3.8
(b) 2nd dissociation				
1	8.99	-13.6	13.07	15°C 2.0
500	8.90	-14.0	13.09	20 1.2
1000	10.18	-9.7	13.10	25 1.0
1500	10.46	-8.8	13.11	30 0.6
2000	10.90	-7.4	13.13	35 -0.1
2500	11.16	-6.6	13.13	40 -0.9

온 값을 가지는 것이 특징이다. $^{24}(\Delta V^0 = -12.5$ cc/mole; 식초산, $\Delta V^0 = -28.9$ cc/mole; 암모니아).

즉 루신의 해리는 온도가 높아지면 더 많이 해리된다. 압력이 증가하면 첫째 해리는 증가하지만 둘째 해리는 낮은 온도에서는 감소하고 온도가 높아지면 일차해리와 같이 증가하는 경향이 있다.

첫째 해리(COOH의 해리)는 온도에 큰 변화를 받지 않으나 둘째 해리(NH₃⁺ 해리)는 온도에 따라 크게 변한다. 반대로 압력의 영향은 첫째 해리가 크고 둘째 해리에는 적다.

본 연구는 1983년도 문교부 기초과학육성연구비의 지원으로 이루어 졌음.

인용 문헌

1. K. E. Winkelblech, *Z. Physik. Chem. (Leibzig)*, **36**, 546 (1901).
2. E. J. Cohn and J. T. Edsall, "Protein, Amino Acids, and Peptides" Reinhold, New York (1943).
3. J. Walker, *Z. Physik. Chem. (Leibzig)*, **4**, 319 (1889).
4. H. Luden, *ibid.*, **54**, 532 (1906).
5. H. Walker, *ibid.*, **49**, 82 (1904). **51**, 706 (1905). **57**, 603 (1907).
6. E. Q. Adames, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1503 (1916).
7. L. F. Nim and P. K. Smith, *J. Biol. Chem.*, **101**, 401 (1933).
8. J. P. Greenstein and F. W. Klemperer, *ibid.*, **128**, 245 (1939).
9. E. J. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3575 (1960).
10. A. L. Von Muralt, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3518 (1930).
11. (a) B. B. Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 24 (1934); (b) H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solution" Reinhold, New York, 2nd ed. Chapt. 15 (1950); (c) H. S. Harned and B. B. Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5079 (1930); (d) H. S. Harned and B. B. Owen, *ibid.*, **52**, 5091 (1930); (e) H. S. Harned and Ehlers, *ibid.*, **54**, 1350 (1932).
12. P. K. Smith, A. C. Taylor, and E. R. B. Smith, *J. Biol. Chem.*, **122**, 109 (1937).
13. E. J. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1006(1957). **79**, 6151(1957).
14. M. May and W. Felsing, *ibid.*, **73**, 406(1951).
15. W. S. Matthews, J. E. Bartmess, F. G. Bordwell, F. J. Cornforth, G. E. Durcker, Z. Margolin, R. J. McCallum, G. J. McCoillum, and N. R. Vanier, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7006 (1975).
16. D. L. Hughes, J. J. Bergan, and E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.*, **51**, 2570 (1986).
17. L. Ebert, *Z. Physik. Chem. (Leibzig)*, **121**, 385 (1925).
18. J. T. Edsell and M. H. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2337 (1933).
19. R. W. Green and H. K. Tong, *ibid.*, **78**, 4896 (1956).
20. 黃正儀, 李宗彥, 정재원, 張景喜, 大韓化學會誌 **30**, 159 (1986).
21. N. S. Issacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry", John Willey and Sons, New York (1981).
22. R. E. Gibson and O. H. Lefeler, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 898 (1941).
23. E. J. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 155 (1951).
24. (a) S. D. Hamann and S. C. Lim, *Austr. J. Chem.*, **7**, 329 (1954); (b) J. Buchanan and S. D. Hamann, *Trans. Faraday. Soc.*, **49**, 1425 (1953).