

유기산의 해리평형에 미치는 치환기 효과와 그의 온도 및 압력의 영향 (제 7보). 수용액중에서 몇가지 ω -아미노산의 해리

黃正繼¹·郭永佑·鄭在元
경북대학교 기초과학연구소
(1988. 11. 21 접수)

The Effects of Substituent, Pressure and Temperature on the Dissociation Constants of Organic Acids(VII). Dissociation Constants of Some ω -Amino Acid in Aqueous Solution

Jung Ui Hwang¹, Young Woo Kwak, and Jae Won Jung

Research Institute of Basic Science, Kyungbook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received November 21, 1988)

요 약. ω -아미노산인 β -alanine 과 γ -aminobutyric acid의 해리상수를 전도도법을 이용하여 온도 (20~40°C)와 압력(1~2500 bar)을 변화시키면서 측정하였다. 각각 아미노산의 두 가지 해리상수는 온도가 증가하면 증가하지만 압력이 증가하면 K_1 은 증가하지만 K_2 는 감소하였다. 해리상수를 이용하여 여러 가지 열역학적 성질들을 계산하고 이들로부터 해리반응의 특성을 알아보았다. ω -아미노산의 해리상수를 해리기와 치환기간의 거리의 상관관계로 알아보았다. 반응특성을 알아보기 위해 Hammett 법칙을 적용하여 반응의 치환기 상수와 압력에 따른 반응상수를 계산하였다. ω -아미노산의 특성을 치환기 효과로 설명하고 반응유형을 반응상수로서 알아보았다.

ABSTRACT. The dissociation constants of β -alanine and γ -aminobutyric acid were measured in the temperature range from 20 to 40°C and pressure up to 2,500 bar by conductometric method. The both dissociation constants of respective amino acid increase with temperature increase but pressure effect is not same as the temperature. The K_1 increases as pressure increases but K_2 decreases. The properties of these amino acids were discussed in terms of the thermodynamic properties of the dissociation reaction. A relationship between the dissociation constants and the distance between substituted groups of amino acid was discussed. The substituted effects of the reaction were deduced from Hammett reaction and substituted constants which were calculated from the measured dissociation constants.

서 론

아미노산은 생화학계의 중요한 물질이고 아미노산의 해리반응은 생체의 성질에 중요한 역할을 하므로 많은 연구자들이 이들의 해리반응에 관심을 가지고 연구하여 왔다¹.

그러나 이들 연구의 대부분은 상압하에서만 이루어져 왔고 또 단편적인 연구에 치중되어 왔다고

할 수 있다. 환언하면 아미노산의 해리반응이 압력에 어떤 영향을 받을 것이냐 하는 것과 아미노산의 종류에 따라 해리평형이 어떻게 변할 것이냐 하는 것은 많이 다루어지지 않았다.

첫째, 해리반응의 압력에 대한 영향은 아직까지 다루어진바 없으며 다만 저자들이 몇가지 아미노산의 해리상수값을 고압하에서 측정하고 치환기 효과를 알아본 바 있다². 일반적인 산과 염기의 해

리반응은 압력이 증가하면 해리도는 증가하는 것이 보통이지만 하전의 변화가 크지 않은 해리반응에서는 해리도가 감소하는 경우도 있다. 아미노산의 해리상수도 카르복실기의 해리에 해당하는 첫째 해리상수(K_1)는 해리도가 커지지만 아민기의 해리에 해당하는 둘째 해리상수(K_2 : 염기의 공액산의 해리상수)는 오히려 작아지는 경우도 있다.

둘째로 α -아미노산의 사슬의 길이가 다른 아미노산으로서 치환기나 사슬의 길이에 따라 해리도가 어떻게 변할 것이냐 하는 것이다. Walborsky 등은 몇가지 아미노산의 ω -위치에 3개의 프로오르를 도입하므로써 두 가지 해리상수가 모두 증가하는 것을 확인한 바 있다^{3a}. King^{3b} 등은 methoxyalanine의 해리상수를 측정하고 치환기가 치환되므로써 해리도가 증가함을 밝힌바 있고 N-acyl 아미노산⁴과 N-carbamoyl 아미노산^{5a}들의 해리상수도 측정하고 이들 해리상수가 아미노산들의 사슬의 길이와 상관됨을 조사한바 있다. 사슬의 탄소수가 증가하면 해리도는 감소하는 것이 보통이고 이들은 치환기가 없는 aliphatic 사슬만으로서 아미노산과 유사한 현상을 나타낸다. 즉 N-치환 아미노산은 aliphatic 사슬의 길이가 길면 해리도는 감소하고 치환되지 아니한 아미노산도 사슬의 길이가 길면 해리도는 감소한다. 그러나 aromatic 사슬 아미노산은 aliphatic 아미노산보다 해리도가 크다. 저자들은 해리도에 미치는 치환기 효과를 사슬과 치환기를 한 묶음으로 하여 같이 생각하는 치환기 효과를 제안한 바 있다^{2b}. 탄소사슬 중에 황이나 질소 등과 같은 hetero 원자가 들어가면 해리도는 현저히 증가하는 것을 볼 수 있다. 아미노산에서 치환기의 위치가 변하면 해리도는 현저히 달라진다. 즉 α -아미노산에서 β -, γ -아미노산 즉 해리되는 기와 치환기 사이의 거리가 멀어지면 해리도는 거리와 상관하여 감소한다^{5b}. Ley⁶는 치환기 사이의 거리에 비례해서 해리도가 감소함을 발견했으며 McInnes⁷은 이들의 관계가 (1)식으로 나타낼 수 있다고 하였다.

$$pK' = pK_{\infty} - S/d \quad (1)$$

여기서 pK' 는 실험값이고 d 는 해리되는 기와 치환기 사이의 탄소수이고 S 는 치환기에 관계되는

상수값이다. Schmidt⁸ 등은 (1)식의 관계가 ω -아미노산의 두 가지 해리상수에도 적용됨을 밝혔다.

Greenstein⁹은 (1)식의 상수값을 결정하였다. 여러가지 관계식 중에서 ω -아미노산에 대한 두 가지 식을 나타내면 (2)와 (3)식과 같다.

$$pK'_1 = 4.83 - 2.5/d \quad (2)$$

(Effect of ω -NH₃⁺ on α -COOH ionization in ω -amino acids)

$$pK'_2 = 10.72 - 0.9/d \quad (3)$$

(Effect of ω -COO⁻ on α -NH₃⁺ ionization in ω -amino acids)

(2)식은 COOH 기의 해리에 미치는 NH₃⁺기의 영향이고 (3)식은 그 반대의 경우이다. Greenstein은 (1)을 다시 치환기 사이의 거리를 변수로 하여 (4)식의 관계를 제안하였다.

$$pK' = pK_{\infty} - S/l^2 \quad (4)$$

(4)식에서 pK_{∞} 와 S 는 (1)식에서와 같은 의미의 상수이고 l^2 는 치환기 사이의 거리이다. 산기가 NH₃⁺이고 위치가 α , β , γ , δ 로 되면 l^2 값은 9.36, 18.66, 31.14 및 46.79 등으로 되고 산기가 COOH 이면 l^2 값은 13.84, 24.80, 38.94 및 56.25 등으로 된다고 한다. 또 pK_{∞} 와 S 값은 치환기가 COO⁻이고 해리기가 NH₃⁺일 때 10.9와 0.089이고 치환기가 NH₃⁺이고 해리기가 COOH 이면 4.8과 0.040이라고 한다. 이와 같이 2개 이상의 치환체가 있는 아미노산에서 치환체간의 거리에 따른 해리상수의 변화는 비교적 상세히 연구되어 있다. 특히 ω -아미노산의 치환체의 위치에 따른 해리상수를 나타내는 식은 잘 알려져 있다.

본 연구에서는 몇가지 ω -아미노산의 해리상수를 온도와 압력을 변화시키면서 측정하고 치환기의 위치에 따른 해리상수의 변화를 알아보았으며 이들 관계가 고압하에서도 적용될 수 있는가를 알아보았다. 또 해리상수의 온도와 압력에 따른 변화에서 해리반응의 열역학적 성질을 조사하여 반응의 특성을 알아보았다.

실 험

본 실험에 사용한 아미노산은 Aldrich 사 특급 시약을 공급 받은대로 사용했으며 그의 농도는 산 염기 적정법으로 적정하여 정했고 중성염으로 만들어 사용했다. 전도도 측정용기 및 고압용기 등은 전보²⁾에서와 같다. 즉 전도도 셀은 파이렉스유리로 만들고 백금극을 봉입한 후 백금혹 도금하여 전도도 측정용기로 사용했다. 고압하에서의 실험은 위의 전도도셀에 압력전달 테프론관을 연결한 후 강철제 고압용기내에 장치한 후 회로를 연결하고 외부에서 유압을 가해서 압력을 높이고 실험했다. 가압펌프는 NOVA 사 수동식 유압펌프로써 4000 bar 까지 올릴 수 있는 장치이다. 전도도의 측정은 Rhode Schwarz 사의 전기저항과 용량함으로 이루어진 Wyne-Kerr Bridge로 측정했고 모든 측정은 항온조내에서 실험했다.

해리상수의 측정은 전보에서와 같이 Winkelblech의 전도도법¹⁾으로 측정했다. 즉 (5)과 (6)식으로 표시되는 첫째와 둘째 해리상수 K_1 과 K_2 는

$$K_1 = \frac{[H^+][NH_3^+COO^-]}{[NH_3^+RCOOH]} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][NH_2^+RCOO^-]}{[NH_2^+RCOO^-]} \quad (6)$$

산성염 또는 염기성염의 당량전도도 Λ 와 과잉의 아미노산을 가해서 염의 가수분해를 억제시킨 염 용액의 전도도 Λ_v 및 같은 농도의 산(HCl) 또는 염기(NaOH) 용액의 전도도 Λ_{HCl} 또는 Λ_{NaOH} 를 측정하므로써 계산할 수 있다.

$$K_1 = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{\alpha'^2 C}{1 - \alpha'} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{K_w}{K_1'} \quad (9)$$

여기서 α 와 α' 는 (10)식으로 표시되는 아미노산의 해리도이다.

$$\alpha = \frac{\Lambda - \Lambda_v}{\Lambda_{HCl} - \Lambda_v}, \quad \alpha' = \frac{\Lambda - \Lambda_v}{\Lambda_{NaOH} - \Lambda_v} \quad (10)$$

결과 및 고찰

두 가지 ω -아미노산, β -알라닌과 γ -아미노부틸산의 두 가지 해리상수를 온도는 20~40 °C 사이에서 5 °C마다, 압력은 상압에서 2500 bar 까지 500 bar 마다 측정하였다 (Table 1과 2).

해리상수는 온도가 높아지면 증가하고 압력이 높아지면 첫째 해리상수는 증가하지만 둘째 해리상수는 감소하고 있다. 이와 같은 변화경향은 이미 보고한 몇 가지 α -아미노산(글리신, 알라닌, 루신)의 경향과는 같고 트립토판만은 둘째 해리상수도 압력이 높아지면 증가한다.

β -알라닌과 γ -아미노부틸산의 해리상수는 상압하에서는 이미 측정되어 있다. 이들 문헌치와^{10,11} 본 보의 결과와 비교하면

	pK ₁		pK ₂	
	Ref	This work	Ref	This Work
β -Alanine	3.551	3.552	10.234	10.178
γ -Aminobutyric acid	4.031	4.037	10.556	10.476

pK₁의 경우는 거의 일치하고 있으나 pK₂값은 약간의 차이가 있다. 이들의 차이는 문헌치에서는 상압에서 기전력법을 이용하는데 비해서 본 연구에서는 고압에 적용이 용이한 전도도법을 사용했다.

Table 1. pKa values of β -alanine at various temperatures and pressures

(a) pK₁

P(bars)	Temp. (°C)				
	20	25	30	35	40
1	3.564	3.552	3.539	3.528	3.518
500	3.462	3.453	3.442	3.343	3.426
1000	3.376	3.368	3.360	3.354	3.347
1500	3.302	3.296	3.289	3.283	3.278
2000	3.239	3.233	3.227	3.222	3.217
2500	3.176	3.171	3.167	3.161	3.156

(b) pK₂

P(bars)	Temp. (°C)				
	20	25	30	35	40
1	10.306	10.178	10.305	9.915	9.802
500	10.376	10.237	10.076	9.951	9.823
1000	10.406	10.251	10.108	9.970	9.845
1500	10.438	10.286	10.137	9.991	9.861
2000	10.461	10.315	10.151	10.003	9.881
2500	10.485	10.338	10.173	10.022	9.906

Table 2. pK_a values of γ -aminobutyric acid at various temperatures and pressures

(a) pK_1

$P(\text{bars})$	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)				
	20	25	30	35	40
1	4.045	4.037	4.030	4.023	4.016
500	3.924	3.918	3.913	3.906	3.901
1000	3.834	3.838	3.824	3.818	3.813
1500	3.742	3.737	3.732	3.727	3.723
2000	3.661	3.654	3.650	3.646	3.642
2500	3.578	3.574	3.570	3.566	3.563

(b) pK_2

$P(\text{bars})$	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)				
	20	25	30	35	40
1	10.634	10.476	10.319	10.183	10.051
500	10.699	10.512	10.349	10.207	10.058
1000	10.733	10.555	10.383	10.231	10.076
1500	10.752	10.578	10.424	10.244	10.093
2000	10.789	10.598	10.462	10.264	10.115
2500	10.821	10.632	10.491	10.283	10.141

는 차이와 pK_2 계산에 있어서 물의 해리상수 K_w 값을 얼마로 두었느냐 하는 차이에서 오는 결과라고 생각된다. 본 보에서 사용한 K_w 값은 전보에서²⁸ 인용한 문헌치의 값을 적용했다.

아미노산의 해리상수의 온도의존성은 (11)식으로 나타낸다.

$$pK = \frac{A}{T} + CT - D \quad (11)$$

두 가지 아미노산의 해리상수들을 (11)식 모양으로 나타내면 다음과 같다.

β -알라닌은(1기압하에서)

$$pK_1 = 487.79/T + 0.0029930T + 1.0230 \quad (12)$$

$$pK_2 = 4218.2/T + 0.020523T - 10.096 \quad (13)$$

γ -아미노부틸산은

$$pK_1 = 175.48 + 0.0004711T + 3.3082 \quad (14)$$

$$pK_2 = 5736.4/T + 0.033299T - 18.695 \quad (15)$$

으로 표시되고 상관계수는 0.999 이상이다. 이들 식의 상수값은 문헌치와는 서로 다른 값을 나타낸

다. 이와 같은 차이는 적용하는 온도범위가 다른 데서 오는 결과라고 생각된다. 즉 본 연구에서는 20~40 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 다루었으나 문헌치는 0~40 $^{\circ}\text{C}$ 및 10~50 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 다루었다. 압력이 높아지면 상수값도 달라진다. 예로서 β -알라닌의 500 bar에서의 식은

$$pK_1 = 409.37/T + 0.0026385T + 1.2924 \quad (16)$$

$$pK_2 = 4588.8/T + 0.02214T - 11.764 \quad (17)$$

(16), (17)식으로 나타내어 진다. 이와 같이 pK 값이 온도의존식은 온도의 적용범위에 따라 현저히 다른 식으로 표현되나 이들 식을 이용하여 계산하여 얻어진 반응엔탈피에는 큰 차이가 없었다 (Table 3). 또 pK 값의 압력의존성은 2차 함수식으로 나타났다. 평형상수의 온도와 압력 의존성을 이용하면 반응의 열역학적 성질들을 계산할 수 있다. Table 3과 4는 두 가지 아미노산의 해리반응에 대한 열역학적 성질들을 나타낸 것이다.

Table 3. Thermodynamic properties for the dissociation reaction of β -alanine

(a) pK_1

$P(\text{bars})$	props.			
	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔV°
	(kcal/mole)	(e.u/mole)	(kcal/mole)	(cc/mole)
	25 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	1000 bar
1	1.014	-12.98	4.85	20 $^{\circ}\text{C}$ -9.2
500	0.780	-13.21	4.71	25 -9.2
1000	0.633	-13.38	4.60	30 -9.1
1500	0.533	-13.38	4.50	35 -9.1
2000	0.484	-13.25	4.41	40 -9.1
2500	0.386	-13.11	4.33	

(b) pK_2

$P(\text{bars})$	Props.			
	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔV°
	(kcal/mole)	(e.u/mole)	(kcal/mole)	(cc/mole)
	25 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	1000 bar
1	10.95	-10.70	13.89	20 $^{\circ}\text{C}$ 4.3
500	11.99	-7.65	13.97	25 4.0
1000	12.16	-7.35	13.99	30 3.5
1500	12.32	-6.20	14.03	35 2.6
2000	12.72	-5.70	14.07	40 2.4
2500	12.87	-4.60	14.17	

Table 4. Thermodynamic properties for the dissociation reaction of γ -aminobutyric acid

(a) pK_1

P(bars)	Props.			
	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔV°
	(kcal/mole)	(e.u./mole)	(kcal/mole)	(cc/mole)
	25°C	25°C	25°C	1000 bar
1	0.611	-16.43	5.51	20°C-10.8
500	0.475	-16.30	5.35	25 -10.9
1000	0.426	-16.03	5.22	30 -11.0
1500	0.416	-15.76	5.10	40 -11.1
2000	0.443	-15.43	4.99	50 -11.2
2500	0.334	-15.29	4.88	

(b) pK_2

P(bars)	Props.			
	ΔH°	ΔS°	ΔG°	ΔV°
	(kcal/mole)	(e.u./mole)	(kcal/mole)	(cc/mole)
	25°C	25°C	25°C	1000 bar
1	12.07	-6.81	14.29	20°C 4.2
500	14.00	-3.35	14.34	25 3.8
1000	14.07	-2.15	14.40	30 4.1
1500	13.68	-1.88	14.43	35 2.4
2000	13.94	-1.07	14.46	40 1.9
2500	14.22	-0.50	14.51	

표의 성질 중에서 ΔH° , ΔS° 및 ΔG° 는 25°C에서의 값이고 ΔV° 는 1000 bar 하에서의 값만을 나타낸 것이다. Δ_1° 값은 대략적으로 300~1100 cal/mole 범위의 값이고 ΔH_2° 는 10,000~14,000 cal/mole의 값을 가진다. 이것은 ΔH_1° 이 카르복실기의 해리에 해당하고¹² ΔH_2° 는 아미노기의 해리에 해당함을 뜻하고 있다. 즉 $\text{RCOOH} \rightleftharpoons \text{RCOO}^- + \text{H}^+$ 와 같은 카르복실기의 이온화열은 프로피온산에서 -168 cal/mole 이고 마레인산에서는 +1280 cal/mole 이다. 또 $\text{RNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{RNH}_2 + \text{H}^+$ 와 같은 암모늄기의 이온화에서는 암모늄에서 +12800 cal/mole 이고 에틸암모늄에서는 +13,300 cal/mole 이다. 25°C에서 β -알라닌의¹⁰ $\Delta H_1^\circ = 1,014$ cal/mole 이고 $\Delta H_2^\circ = 10,950$ cal/mole 는 문헌치 $\Delta H_1^\circ = 1,176$ cal/mole, $\Delta H_2^\circ = 11,040$ cal/mole 와 큰 차이가 없다. 엔트로피 변화도 $\Delta S_1^\circ = -12.98$ cal/deg, $\Delta S_2^\circ = 10.70$ cal/deg 로서 문헌치 $\Delta S_1^\circ = -11.77$ cal/deg, $\Delta S_2^\circ = 10.22$ cal/deg 와 큰 차이가 없다. γ -아미노부

Table 5. Measured and calculated pK values of some ω -amino acids at 25°C, 1 bar

	α -Glycine		β -Alanine		γ -Aminobutyric acid ^a	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
pK_1	2.369	2.33	3.512	3.58	4.037	4.00
pK_2	9.675	9.82	10.178	10.27	10.476	10.42

틸산도¹¹ $\Delta H_1^\circ = 611$ cal/mole (문헌치 = 405 cal/mole), $\Delta H_2^\circ = 12,900$ cal/mole (12,070 cal/mole), $\Delta S_1^\circ = -16.43$ cal/deg (-17.09 cal/deg) 와 $\Delta S_2^\circ = -6.81$ cal/deg (-7.82 cal/deg) 로서 문헌치와 큰 차이가 없다.

해리상수의 압력의 영향의 척도라고 볼 수 있는 반응의 부피변화는 두 가지 아미노산에서 비슷한 값을 가진다. 즉 ΔV_1° 는 -9~-10 cc/mole 정도의 값을 가지고 ΔV_2° 는 2~4 cc/mole 정도의 크기를 나타내었다. 이와 같은 성질은 다른 아미노산의 성질과 비슷한 경향을 나타내고 있다. ω -아미노산의 해리상수를 해리기와 치환기간의 거리의 상관관계로 알아보았다. 전보에서 보고한 α -글리신과 본 연구의 β -알라닌 및 γ -아미노부틸산의 해리상수와 McInnes의 관계식인 (1)식을 이용하여 계산된 해리상수를 Table 5에 나타내었다.

실험치와 계산치 사이에는 약간의 차이가 있었다. 그러나 pK_∞ 와 S 의 값을 적당히 정해주면 (1)식 모양의 식으로도 실험치와 거의 일치하는 값을 나타내는 식을 얻을 수 있었다. Table 6은 실험값에 적당한 파라미터 pK_∞ 와 S 를 나타낸 것이며 이렇게 하면 pK_1 은 상관계수가 0.999까지 pK_2 는 0.99까지 되도록 나타낼 수 있었다. 이 때 d 값은 치환기간의 탄소수 ($\alpha=1, \beta=2, \gamma=3, \dots$)로 두고 pK_∞ 와 S 파라미터만을 조절할 결과이다.

Greenstein의 식인 (4)식을 이용하고 거리의 파라미터인 l° 값을 이용하는 대신에 파라미터 pK_∞ 와 S 를 Table 7과 같이 정하면 상관관계가 더욱 좋은 식을 얻을 수 있었다.

pK_∞ 나 S 파라미터는 압력이 증가하면 규칙적으로 모두 증가하고 있다. 즉 pK_∞ 값은 압력이 증가하면 모두 증가하고 있다. 그러나 S 값은 S_1 은 모두 감소하고 S_2 는 불규칙적이다.

Table 6. $pK_{1\infty}$ and S values in equation $pK = pK_{1\infty} - S/r$ at 25°C

Bar	$pK_{1\infty}$	S_1	r_1	$pK_{2\infty}$	S_2	r_2
1	4.8291	2.4705	0.9992	10.8163	1.1563	0.991
500	4.6864	2.3909	0.9990	10.8652	1.1637	0.995
1000	4.5799	2.3448	0.9990	10.9027	1.1810	0.991
1500	4.4836	2.3115	0.9997	10.9298	1.1785	0.993
2000	4.3992	2.2868	0.9997	10.9462	1.1600	0.994
2500	4.3106	2.2467	0.9998	10.9820	1.1760	0.992

Table 7. $pK_{1\infty}$ and S values in equation $pK = pK_{1\infty} - S/r^2$ at 25°C

Bar	$pK_{1\infty}$	S_1	r_1	$pK_{2\infty}$	S_2	r_2
1	4.7505	22.30	1.000	10.8910	16.95	0.9978
500	4.6107	21.59	1.000	10.9386	17.02	0.9994
1000	4.5058	21.18	1.000	10.9790	17.31	0.9979
1500	4.4101	20.87	1.000	11.0052	17.26	0.9987
2000	4.3259	20.64	1.000	11.0201	16.98	0.9990
2500	4.2383	20.27	1.000	11.0573	17.22	0.9985

Table 8. Pressure dependence of hammett ρ -parameter for the dissociation reaction of some amino acids at 25°C(a) for K_1

$\rho_1 = 0.2067 \quad r = 0.9999$

$\rho_{500} = 0.1958 \quad r = 0.9999$

$\rho_{2000} = 0.1863 \quad r = 0.9985$

 $\sigma = -0.45$ (alanine), -0.55 (glycine) -0.55 (leucine) -0.60 (tryptophan), -6.25 (β -alanine) -8.60 (γ -aminobutyric acid)(b) for K_2

$\rho_1 = 0.0776 \quad r = 0.9979$

$\rho_{500} = 0.0862 \quad r = 0.9991$

$\rho_{2000} = 0.0908 \quad r = 0.9958$

 $\sigma = -0.5$ (alanine), 1.0 (glycine), 2.5 (leucine) 5.5 (tryptophan), -5.3 (β -alanine) -8.7 (γ -aminobutyric acid)

ω -아미노산의 해리는 (1)식이나 (4)식과 같은 상관관계식을 이용하면 해리상수를 나타낼 수 있고 이들 식에서의 파라미터값을 이용하여 반응의 특성을 알아볼 수도 있다. 그러나 이미 잘 알려져 있는 치환기 상수나 다른 특성값을 이용하면 더욱 알기 쉽다. 전보에서 적용하여 본 바와 같이 여기에서도 Hammett의 법칙을 적용하여 보았다. 치환기 상수를 전보의 방법과 같이 임의로 설정하고 반응상수에 대한 압력효과를 조사하여 Table 8에 나타냈다.

상압에서 정의된 치환기 상수를 고압의 값에 적용했으나 상관계수는 대단히 좋다고 볼 수 있다. 반응상수(ρ)는 압력이 증가하면 K_1 에 대한 것은 감소하고 K_2 에 대한 반응상수는 오히려 증가한다. 이것은 저자들이 유도한¹³ 반응상수의 이론식이 나타내는 바와 같이 반응 전후의 부피변화($\delta(\Delta V^\ddagger)$), 팽창계수변화($\delta(\Delta \kappa^\ddagger)$)와 등평형온도(β^\ddagger)의 크기 등과 상관하기 때문이다.

$$\rho(T, P) = -\frac{\delta(\Delta V^\ddagger)}{2.3R\sigma\beta^\ddagger} [T\delta(\Delta \kappa^\ddagger) - 1] P \left(1 - \frac{\beta^\ddagger}{T}\right) \quad (14)$$

반응 전후의 부피변화 $\delta(\Delta V^\ddagger)$ 는 해리반응의 하전수 변화와 크게 관계 될 것이다. K_1 의 경우는 무하전의 산이나 염기가 해리하여 하전이 생기는 즉 $\delta(\Delta V^\ddagger)$ 는 음의 값을 가진다. 이러한 경우는 벤조산에서¹³ 나타난 것과 같이 반응상수 ρ 는 작아졌다. 그러나 K_2 는 하전의 변화가 없거나 감소하는 경우로 $\delta(\Delta V^\ddagger)$ 는 양의 값을 가진다. 이는 치환피리딘의¹³ 경우와 같이 압력이 증가할 때 반응상수(ρ)는 증가했다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. J. P. Greenstein and M. Winitz, "Chemistry of Amino Acids", Vol. 1, Robert Krieger Pub. Co. New York, U.S.A., 1984.
2. (a) J. U. Hwang, W. B. Lee, and J. J. Cho, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 395 (1987); (b) J. U. Hwang, W. B. Lee, J. K. Choe, and H. S. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 400 (1987).
3. (a) H. M. Walborsky and J. H. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4314 (1956); (b) E. J. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3575 (1960).
4. E. J. King and G. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1089 (1956).
5. (a) E. J. King, *ibid.*, **78**, 6020 (1956); (b) J. Wyman and T. L. Mcmeekin, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 908 (1933).
6. H. Ley, *Ber.*, **42**, 354 (1909~1910).

7. D. A. McInnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 2587 (1928).
8. C. L. A. Schmidt, W. K. Appleman, and P. L. Kirk, *J. Biol. Chem.*, **81**, 723 (1929).
9. J. P. Greenstein, *J. Biol. Chem.*, **96**, 499 (1932).
10. M. May and W. A. Felsing, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 406 (1951).
11. E. J. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1006 (1954).
12. (a) E. J. Czarnetsky and C. L. A. Schmidt, *Z. Physiol. Chem.*, **204**, 129 (1931); (b) R. E. Benesch and R. Benesch, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5877 (1955).
13. J. U. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **8(4)**, 237 (1987).