

3, 4-Methylenedioxyphenylmethylene Malononitrile에 대한 Cysteine의 친핵성 첨가반응에 관한 반응속도론적 연구

金泰麟[†] · 盧東錫 · 李英行^{*}

高麗大學校 理科學 化學科

^{*}圓光大學校 文理科大學 化學科

(1982. 7. 20 접수)

Kinetic Studies on the Nucleophilic Addition of Cysteine to 3, 4-Methylenedioxyphenylmethylene Malononitrile

Tae-Rin Kim[†], Dong-Suk Rho and Young-Haeng Lee^{*}

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, 132 Korea

^{*}Department of Chemistry, Won Kwang University, Iri 510, Korea

(Received July 20, 1982)

요 약. 3,4-Methylenedioxyphenylmethylene malononitrile에 대한 cysteine의 친핵성 첨가반응 속도를 측정하여 염기성 및 산성용액에서의 반응메카니즘을 제안하였고 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 반응속도식을 구했다. 이 반응속도식으로 부터, pH 9.0 이상에서는 hydroxide ion 농도에만 비례하고, pH 6.0 이하에서는 cysteine의 중성분자만이 첨가하며, pH 7.~9.0에서는 cysteine 중성분자와 그의 음이온이 경쟁적으로 첨가됨을 알 수 있었고 첨가되는 cysteine 중성분자와 음이온의 비도 계산할 수 있었다.

ABSTRACT. The rate constants of the nucleophilic addition of cysteine to 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile were determined by UV Spectrophotometry and a rate equation which can be applied over wide pH range was obtained. On the basis of rate equation, it may be concluded that the rate constants were dependent upon only the concentration of hydroxide ion above pH 9.0, however, below pH 6.0, the reaction were initiated by the addition of neutral cysteine molecule to carbon-carbon double bond and at pH 7.0~9.0, the additon of a neutral cysteine molecule and it's anion occurred competitively.

1. 서 론

일반적으로 탄소-탄소 이중결합에의 첨가반응은 친전자체의 첨가로 시작되는 친전자성 첨가반응이다. 그러나 이중결합 옆에 전자를 끄는기가 있으면 친핵체가 먼저 첨가되는 친핵성 첨가반응, 이른바 Michael reaction이 일어난다.

일찌기 Ingold², Stewart³, Walker⁴, Ogata⁵ 및 Kapalam⁶ 등은 Michael 형태의 첨가반응과

화합물의 분해반응을 모두 염기성용액에서 연구하였을뿐 산성용액에서 첨가반응에 관한 연구로 발표된 것은 몇가지 밖에 없다. 특히 Kamplet^{7,8}은 중성 및 산성조건에서 babituric acid를 model compound로 선택하여 β -nitrostyrene에 대한 첨가반응속도를 연구하였고 Noyce⁹의 Ketole에 대한 분해반응도 연구된 바 있지만 반응을 정성적으로 설명하는데 그쳤다.

한편, 탄소-탄소 이중결합에 mercaptan의 첨

가반응에 관한 연구로 Fujio¹⁰, Truce^{11,12} 등의 입체화학적 연구, Dmuchovsky¹³의 분광학적인 연구, Mallik¹⁴의 반응속도론적인 연구가 있었으나 염기성 용매하에서 일어나는 반응들이며 Michael reaction의 일반적인 메카니즘으로 설명할 수 있었다.

최근 Esterbauer¹⁵ 등은 cysteine과 Conjugated aldehyde와의 반응에서 의학적으로 중요한 thiazolidine 화합물을 확인한 바 있고 α, β -불포화화합물과 효소 또는 glutathione과의 반응생성물들은 의학 및 생화학적으로 대단히 중요함이 밝혀졌다.^{16~18}

본연구에서는 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile에 대한 cysteine의 친핵성 첨가반응에 관해 정량적으로 설명하고자 한다.

2. 실험

3,4-Methylenedioxyphenylmethylene malononitrile(MN)은 piperonal과 malononitrile을 축합하여 만들었다¹⁹. 완충용액은 일본 Cica 시약을 사용하여 제조하였다. pH 3.0 이하는 HCl을 pH 3.5~6.0은 acetate buffer를, pH 6.5~7.5는 phosphate buffer를, pH 8.0 이상은 boric acid와 NaOH를 사용하였고 모든 반응용액은 NaCl을 가하여 이온세기가 0.1이 되게 하였다.

반응속도는 항온조 (25 °C)속에서 100 ml들이 플라스크내에 cysteine의 농도를 $1.5 \times 10^{-5} M$ 로 하여 여기에 MN의 methanol 용액 1.5 ml를 넣어 초기농도가 $1.5 \times 10^{-5} M$ 로 일정하게 하고 시간에 따르는 MN의 농도변화 즉 흡광도(A)를 Spectrophotometer (Beckmann Model DU2)로 369 nm에서 측정하였다.

3. 결과

이 반응의 이차반응 여부를 확인하기 위하여 시간에 따르는 농도변화를 이차반응속도식에 대입하여 직접 이차반응 속도상수를 구한 값과 cysteine 농도를 변화시키면서 유사일차반응으로 하여 간접적으로 구한 속도상수 값을 비교해 보았다. 한 예로 pH 4.50에서 cysteine의 여러농도에 대해 MN의 농도변화인 흡광도(A)를 측

정하여 시간에 따른 $\log(A)$ 의 변화는 Fig. 1과 같다. Fig. 1로부터 이 반응은 전형적인 유사일차반응임을 알 수 있으며 각각의 cysteine 농도에 대한 기울기는 Table 1과 같다. Fig. 1의 기울기인 유사일차반응 속도상수를 cysteine 농도에 대하여 그려보면 Fig. 2와 같은 직선으로 나타나며 여기서 구한 기울기 ($k = 10.0 \times 10^{-1} M^{-1}$

Table 1. Pseudo first-order rate constants (k') for the reaction of 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile with cysteine at pH 4.50 and 25 °C.

Cysteine (M)	k' (sec ⁻¹)
4.0×10^{-5}	1.76×10^{-6}
6.0×10^{-5}	2.01×10^{-6}
10.0×10^{-5}	2.46×10^{-6}
15.0×10^{-5}	2.83×10^{-6}
20.0×10^{-5}	3.41×10^{-6}
25.0×10^{-5}	3.85×10^{-6}
30.0×10^{-5}	4.50×10^{-6}

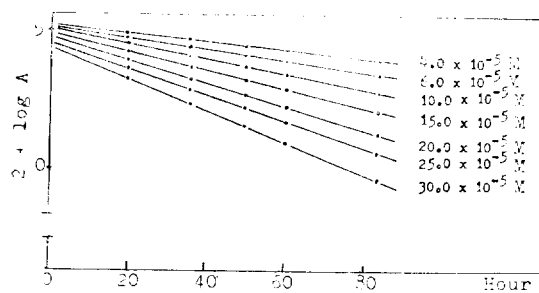


Fig. 1. The plots of $\log(MN)$ vs. time at pH 4.50 and 25 °C.

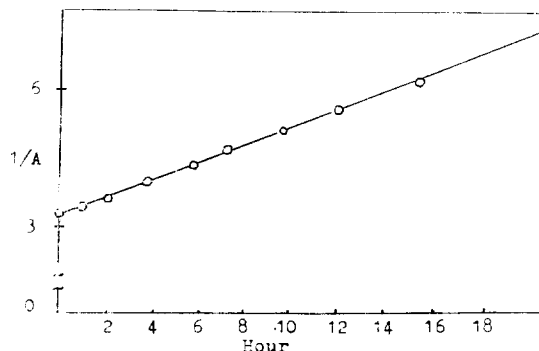


Fig. 2. The plots of pseudo first-order rate constants vs. cysteine concentration.

sec⁻¹)는 cysteine과 MN의 초기농도를 똑같이 일정하게 하고 흡광도를 측정하여 이차반응속도식에서 구한 속도상수($k_t = 9.81 \times 10^{-1} M^{-1} \text{sec}^{-1}$)와 잘 일치하므로 이 반응은 이차반응임을 알수 있었다.

위와 같은 방법으로 여러 pH에서 직접 구한 k_t 값의 한 예로 pH 5.02에서 MN의 농도변화는 Table 2와 같고 Fig. 3은 시간에 대한 MN의 농도변화를 그린 것이고 Table 3과 Fig. 4는 MN이 cysteine과 반응할 때 각 pH에서 측정된 k_t 값과 뒤에 제시할 반응속도식 (11)을 사용하여 계산한 이론치를 비교한 값이다.

다음은 이 반응이 general acid 및 base의 영

Table 2. The change of absorbance (A) of 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile with at pH 5.02 and 25 °C.

[Cysteine] = [MN] = $1.50 \times 10^{-5} M$			
Time(h)	A	time(h)	A
0	0.132	7.6	0.240
1.2	0.300	9.8	0.227
2.8	0.285	12.7	0.230
4.6	0.268	16.2	0.180
5.8	0.255		

Table 3. The rate constants for the additoin reaction of cysteine to 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile at various pH and 25 °C.

pH	Buffer soultion	$kt (M^{-1}\text{sec}^{-1})$		
		Observed	pH	Calculated
0.00	HCl	2.98×10^{-3}	0.00	2.98×10^{-3}
0.50	HCl	3.83×10^{-3}	0.50	3.06×10^{-3}
0.80	HCl	5.12×10^{-3}	1.00	3.26×10^{-3}
1.50	HCl	5.16×10^{-3}	1.50	3.84×10^{-3}
2.00	HCl	5.67×10^{-3}	2.00	5.66×10^{-3}
2.50	HCl	8.78×10^{-3}	2.50	7.51×10^{-3}
3.00	HCl	1.29×10^{-2}	3.00	1.72×10^{-2}
3.35	HAc+NaAc	3.15×10^{-2}	3.50	8.56×10^{-2}
3.60	HAc+NaAc	6.51×10^{-2}	4.00	2.52×10^{-2}
3.80	HAc+NaAc	1.43×10^{-1}	4.50	6.90×10^{-1}
4.01	HAc+NaAc	2.48×10^{-1}	5.00	1.04
4.30	HAc+NaAc	3.29×10^{-1}	5.50	2.60
4.53	HAc+NaAc	6.04×10^{-1}	6.00	3.31
4.80	HAc+NaAc	7.33×10^{-1}	6.50	3.64
5.02	HAc+NaAc	1.17	7.00	3.81
5.32	HAc+NaAc	1.60	7.50	4.06
5.52	HAc+NaAc	2.44	8.00	4.75
5.80	HAc+NaAc	3.18	8.50	6.89
6.01	HAc+NaAc	3.63	9.00	1.36×10
6.30	HAc+NaAc	3.64	9.50	3.50×10
7.00	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	3.77	10.00	1.02×10^2
7.52	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	3.84	10.50	3.15×10^2
7.95	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	4.25	11.00	9.87×10^2
8.70	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$	1.21×10		
9.53	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$	3.72×10		
9.70	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$	5.67×10		
10.02	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}$	1.26×10^2		

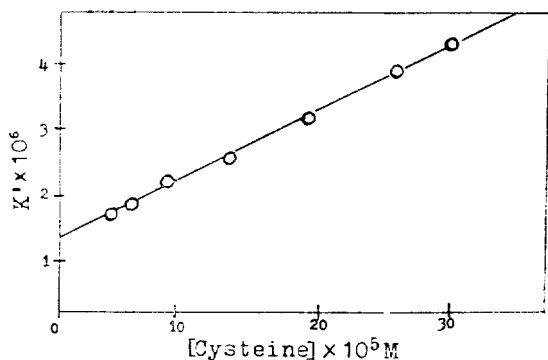


Fig. 3. The plots of $1/A$ vs. time at pH 5.02 and 25 °C.

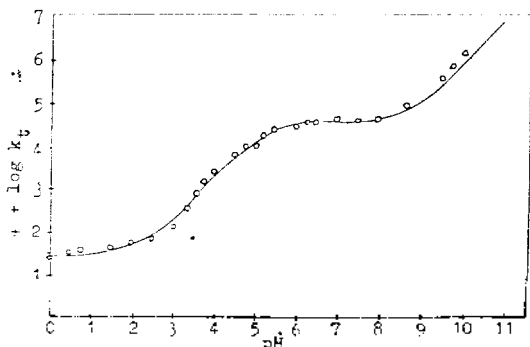


Fig. 4. pH-rate profile for the addition reaction of cysteine to 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile.

Table 4. The rate constant for the addition reaction of cysteine to 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile at various acetate ion concentration at pH 4.78 and 25 °C.

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (M)	$k_t, \text{obs.} (M^{-1} \text{sec}^{-1})$	$k_t, \text{calc.} (M^{-1} \text{sec}^{-1})$
0.0015	3.31×10^{-1}	9.26×10^{-1}
0.0025	4.72×10^{-1}	1.02
0.005	6.29×10^{-1}	1.24
0.01	8.43×10^{-1}	1.87
0.02	2.04	2.04
0.0025	2.36	2.20
0.03	2.46	2.34
0.04	2.52	2.54
0.06	2.59	2.80
0.1	2.99	3.08
0.15	3.31	3.25
0.2	3.59	3.34
0.3	3.78	3.45

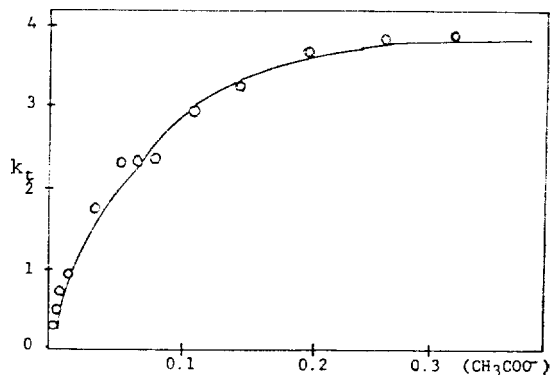


Fig. 5. General base catalyzed addition of cysteine to 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile at pH 4.78 and 25 °C.

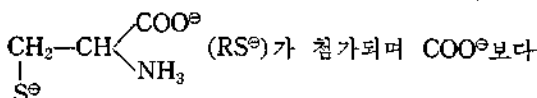
항을 알아보기 위해 CH_3COOH 와 CH_3COONa 농도비를 1:1로 하여 (pH 4.78) acetate ion의 농도변화에 따르는 반응속도상수를 측정된 결과는 Table 4 및 Fig. 5와 같다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 pH 4.78에서 이 반응은 general base에 의해 촉진 되기는 하지만 반응속도는 그 농도에 비례하지 않고 acetate ion의 농도가 커짐에 따라 일정한 극대값을 갖게됨을 알 수 있다.

4. 고 찰

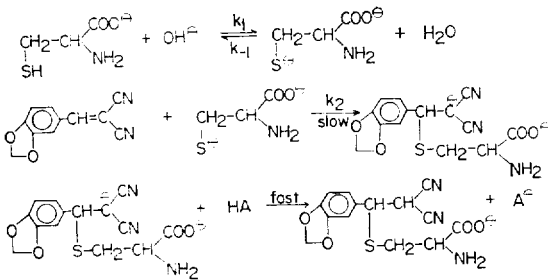
여러 pH에서 측정된 MN과 cysteine의 첨가반응 속도상수와 pH에 따르는 변화는 Fig. 4와 같이 낮은 pH에서는 상당히 복잡한 곡선을 나타내고 pH 9.0 이상에서는 $\log k_t$ 의 기울기가 1이 되어 k_t 는 hydroxide ion 농도에 비례함을 알 수 있다. 따라서 k_t 는 다음과 같이 두 부분으로 생각할 수 있다.

$$k_t = k_{11} + k_1^{OH^-} [\text{OH}^-] \quad (1)$$

식(1)의 우측 제 2 항은 hydroxide ion 농도에 비례하는 부분이며 k_{11} 은 복잡한 곡선을 나타내는 부분이다. 따라서 pH 9.0 이상에서는 이중결합에 음이온이 먼저 첨가하는 Michael reaction에 해당되며 비교적 높은 pH에서 볼 수 있는 hydroxide ion 농도에 비례하는 경우는



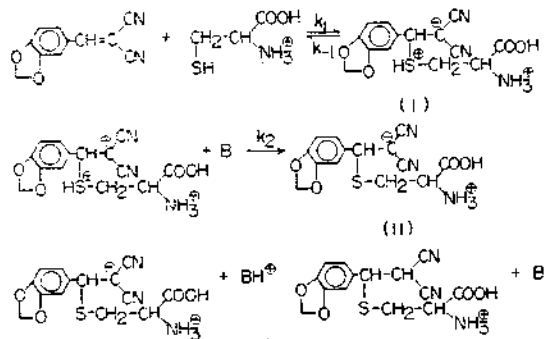
는 친핵도가 큰 S⁰쪽이 첨가하여 다음과 같은 메카니즘으로 진행된다고 생각할 수 있다.



위 반응의 속도식은 다음과 같이 hydroxide ion 농도에 비례하게 되어 실험결과를 잘 설명해 주고 있다.

$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= k_2[\text{MN}][\text{RS}^\ominus] \\
 &= \frac{k_1}{k_{-1}}k_2[\text{MN}][\text{RSH}][\text{OH}^\ominus] \\
 &= k'[\text{MN}][\text{RSH}][\text{OH}^\ominus] \\
 \therefore k_{\text{obs}} &= k_1'[\text{OH}^-] \quad (2)
 \end{aligned}$$

식 (2)와 같이 hydroxide ion 농도에 비례하는 부분은 Michael형 첨가반응의 일종으로 잘 설명할 수 있다. 그러나 낮은 pH에서는 반응이 전혀 다르게 진행되리라 예상된다. Cysteine의 SH기는 아주 약산 ($pK_a=8.33$)이므로 높은 pH에서는 완전히 음이온으로 존재하나 산성용매에서는 대부분 해리되지 않는 cysteine 중성분자로 존재할 것이며 이 중성분자가 MN에 첨가된다고 생각할 수 있다. MN에 첨가되는 친핵체로 cysteine, H₂O, OH[⊖]을 생각할 수 있으나 낮은 pH에서는 OH[⊖]은 무시할 수 있고 물이 첨가되는 속도는 매우 느리기 때문에 cysteine과의 반응



만을 고려하여 다음과 같은 반응메카니즘을 가정해 보았다.

(I)과 같은 dipolar ion의 존재는 아직 실증할 수 없지만 이 반응속도는 산성에서 general base에 의해 β-nitrostyrene과 MN의 가수분해 경우와 유사한 dipolar ion을 가정함으로써 실험결과를 잘 설명할 수 있었다²⁰.

또한 p-methoxybenzylidenemalononitrile이 가수분해될 경우 높은 pH보다는 중성에서 entropy 변화가 크게 나타난 실험적인 사실이 dipolar ion의 존재를 뒷받침하고 있다²¹.

(II)와 같은 음이온이 센산으로부터 양성자를 받아들이는 속도는 대단히 빠르기²² 때문에 전체 반응속도는 제 1 단계와 제 2 단계 반응에 의해 지배될 것이다. 극단적인 경우 general base (B)의 농도가 매우 크면 제 2 단계 반응이 빨리 일어나 cysteine 중성분자가 첨가되는 제 1 단계가 반응속도 결정단계가 되며 반응속도상수 (k_{11})는 일정 값인 k_1 을 갖게 된다. 이것은 Fig. 5 처럼 pH 4.78에서 acetate ion 농도가 커짐에 따라 속도상수가 일정한 값을 가진다는 실험적인 사실로 잘 설명할 수 있다.

반대로 낮은 pH에서 general base 농도가 매우 묽으면 제 2 단계가 반응속도 결정단계가 되며 중간농도에서는 제 1 단계와 제 2 단계가 모두 전체 반응속도에 영향을 주기 때문에 우리가 측정할 수 있는 apparent rate constant (k_{11})는 여러가지 상수를 내포하게 된다.

위에서 가정한 반응메카니즘과 같이 제 1 단계는 가역반응이고 제 2 단계는 비가역반응이며 중간체 (I)은 대단히 불안정하며 반응중 농도가 변하지 않고 미량으로 존재한다면 중간체 (I)에 대해 steady-state approximation을 적용시켜 실제 측정할 수 있는 k_{11} 를 다음 (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \text{식 (4)에서 general base 농도가 크면 } k_{11} &= \\
 \text{Rate} &= k_{11}[\text{MN}][\text{RSH}] \\
 &= \frac{k_1 \cdot k_2[\text{MN}][\text{RSH}]\Sigma[\text{B}]}{k_{-1} + k_2\Sigma[\text{B}]} \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \Sigma[\text{B}]} \quad (4)$$

k_1 이 됨을 알 수 있다. 산성에서 촉매작용을 하는 general base로서 물과 OH^\ominus 을 생각할 수 있고 식 (4)는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1}\{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^\ominus}[\text{OH}^\ominus]\}} \quad (5)$$

pH 3.0 이하에서는 $k_2^{\text{OH}^\ominus}[\text{OH}^\ominus]$ 항은 무시할 수 있고 따라서 식 (5)는 식 (6)과 같고 각 항을 구하는 속도상수는 실험적으로 구할 수 있다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1}\{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]\}} \quad (6)$$

식 (4)에서 general base 농도가 크면 k_{11} 은 극대치를 취하게 되고 k_1 은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 pH 4.78에서 극한치인 $3.78 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 을 취하였고 $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]$ 값은 다음과 같이 결정하였다.

pH 3.0 이하에서는 general base로서 H_2O 만이 참여하는 식 (6)이 성립한다. 따라서 앞서 구한 $k_1=3.78$ 과 그 pH에서 $k_2=2.9 \times 10^{-3}$ 을 식 (6)에 대입하여 $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]=2.98 \times 10^{-3}$ 을 얻었다. $k_2^{\text{H}_2\text{O}}$ 값은 물의 효과를 나타내는 척도가 되지만 분리하여 구할 수 없으며 k_{-1} , $k_2^{\text{H}_2\text{O}}$ 등은 별도 실험으로 알 수 있으나 모든 촉매상수 속에 k_1/k_{-1} 이 공통으로 포함되어 있기 때문에 $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{H}_2\text{O}}$ 와 같은 의미를 갖는다.

식 (5)의 $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{OH}^\ominus}[\text{OH}^\ominus]$ 항은 OH^\ominus 농도가 커 general base로서 촉매작용을 무시할 수 없는 경우에 나타나며 pH 4.01에서 $k_2=2.48 \times 10^{-1}$, $k_1=3.78$, $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}]=2.98 \times 10^{-3}$ 및 $[\text{OH}^\ominus]$ 를 식 (5)에 대입하여 $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{OH}^\ominus}=2.68 \times 10^9$ 을 얻을 수 있다. 이 값은 OH^\ominus 의 촉매효과를 나타내는 숫자이다. 이상과 같이 얻은 모든 상수를 식 (5)에 대입하여 정리하면 k_{11} 은 다음과 같다.

$$k_{11} = \frac{1.13 \times 10^{-2} + 1.01 \times 10^{10} [\text{OH}^\ominus]}{3.78 + 2.68 \times 10^9 [\text{OH}^\ominus]} \quad (7)$$

이 식에서 k_{11} 과 $[\text{OH}^\ominus]$ 은 단순한 직선관계가 아님을 알 수 있다. 식 (1)의 각항인 $k_1^{\text{OH}^\ominus}$ (높은 pH에서 k_2 값), k_{11} 의 극대치(3.78) 및 OH^\ominus 농도를 대입하면 $k_1^{\text{OH}^\ominus}=9.86 \times 10^5$ 을 얻을 수 있고

식 (1)에 모든 상수 값을 대입하면 pH에 따르는 전체 반응속도상수를 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_t = \frac{1.13 \times 10^{-2} + 1.01 \times 10^{10} [\text{OH}^\ominus]}{3.78 + 2.68 \times 10^9 [\text{OH}^\ominus]} \times 9.86 \times 10^5 [\text{OH}^\ominus] \quad (8)$$

Table 3의 k_t 값은 식 (8)에 의해 계산한 값이며 Fig. 4는 식 (8)을 도시한 그림으로 측정치와 비교하면 서로 잘 일치함을 알 수 있다. 한편, $k_1^{\text{OH}^\ominus}$ 는 센 염기속에서 일어나는 Michael reaction에 대한 3차반응 속도상수로서 MN에 RS^\ominus 의 첨가반응에 대한 반응성을 나타내는 값이며 앞으로 이중결합에 대한 친핵체의 첨가반응성을 정량화함에 있어 중요한 기본자료가 되리라 생각한다.

산성에서 반응메카니즘도 식 (8)로서 설명할 수 있다. 즉, pH 6.0 이하에서는 중성인 cysteine 분자만이 첨가되며 general base로 물만을 고려하면 된다. 그러나 pH 7.0~9.0에서는 제 2 단계인 양성자 제거반응을 촉진하는 촉매로서 물 이외에 OH^\ominus 도 고려해야 한다. OH^\ominus 은 이러한 촉매작용 이외에 cysteine 분자를 반응성이 더욱 큰 음이온 (RS^\ominus)으로 만들기 때문에 이 pH 부근에서는 중성 cysteine 분자와 그 음이온이 경쟁적으로 첨가되며 그 비율은 식 (8)로 계산할 수 있다. 한 예로 pH 7.0에서는 30 : 1, pH 8.0에서는 3 : 1, pH 9.0에서는 1 : 3이 되며 그 이상에서는 음이온에 의해 반응이 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 pH 4.78에서 $\log k_t$ 의 변화를 acetate ion 농도에 대해 나타낸 그림이다. General base로서 H_2O , OH^\ominus 및 $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ 를 고려하면 식 (4)에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1/k_{-1}\{k_2^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_2^{\text{OH}^\ominus}[\text{OH}^\ominus] + k_2^{\text{OAc}^\ominus}[\text{OAc}^\ominus]\}} \quad (9)$$

식 (9)에 $k_1=(3.78)$, $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{H}_2\text{O}}(2.98 \times 10^{-3})$, $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{\text{OH}^\ominus}(2.68 \times 10^9)$, $k_1^{\text{OH}^\ominus}(9.86 \times 10^5)$, $[\text{OH}^\ominus](6.76 \times 10^{-10})$, $[\text{OAc}^\ominus](2 \times 10^{-2})$ 및 이 조건에서

k_{11} (2.04)을 대입하면 $k_1/k_{-1} \cdot k_2^{OAc} = 1.81 \times 10^2$ 을 얻게 된다. 위에서 얻은 모든 값을 식 (9)에 대입하면 다음식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{k_{11}} = \frac{4.65 + 1.81 \times 10^2 [OAc^-]}{3.57 + 6.66 \times 10^2 [OAc^-]} \quad (10)$$

$$k_2 = \frac{3.57 + 6.66 \times 10^2 [OAc^-]}{4.65 + 1.81 \times 10^2 [OAc^-]} + 9.86 \times 10^{-6} [OH^-] \quad (11)$$

Fig. 5의 곡선은 식 (11)에 의해 계산한 값이며 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있다.

5. 결 론

이 연구에서는 3,4-methylenedioxyphenylmethylene malononitrile에 대한 cysteine의 친핵성 첨가반응속도를 측정하여 넓은 pH 범위에서 잘 맞는 반응속도를 구하였다.

(1) 전체 반응속도상수 (k_2)는 일반형으로 나타낼 수 있었다.

(2) pH 4.78에서 acetate ion 농도를 변화시켜 실험한 결과 이 반응은 general base에 의해 촉진되며 general base의 농도가 커짐에 따라 일정한 k_2 값을 취하는 복잡한 반응임을 알았다.

(3) 아직 잘 알려져 있지 않는 산성에서의 반응메커니즘을 정량적으로 설명할 수 있었다.

(4) 이상의 반응속도식을 토대로 낮은 pH와 높은 pH에서 잘 맞는 반응메커니즘을 제안하였다.

인 용 문 헌

1. S. Patai, "The Chemistry of Alkene" Interscience publishers, a division of John Wiley & Sons, P. 469~584, London-New York-Sydney, 1964.
2. C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in

- Organic Chemistry," 2nd Ed., P.1017 Cornell Univ., Ithaca, N. Y., 1969.
3. R. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4531 (1952).
4. E. A. Walker, *J. Chem. Soc.*, 2045 (1957).
5. V. Ogata, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5426 (1956).
6. J. Hine and L. A. Kapalem, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2915 (1966).
7. M. J. Kamlet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4896 (1955).
8. M. J. Kamlet and D. J. Glover, *ibid.*, **78**, 4556 (1956).
9. D. S. Noyce, *ibid.*, **77**, 1402 (1955).
10. R. Fujio and T. Tsuruta, *J. Chem. Soc. Japan*, **69**, 924 (1966).
11. W. E. Truce, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2742 (1958).
12. W. E. Truce and R. B. Kruse, *ibid.*, **81**, 4931 (1957).
13. B. Dmuhovsky *et. al.*, *ibid.*, **86**, 2874 (1964).
14. K. L. Mallik and M. N. Das, *Z. Physik. Chem.*, **41**, 35 (1964).
15. H. Esterbauer, *Tetrahedron*, **32**, 285 (1976).
16. R. A. Alarcon and J. Meidenhofer, *Nature*, **223**, 250 (1971).
17. H. Zollner, *Biochem. Pharmacol.*, **22**, 1171 (1973).
18. P. J. Conroy *et. al.*, *Europ. J. Cancer*, **11**, 231 (1975).
19. V. G. Jung, *Angew. Chem.*, **24**, 876 (1975).
20. 김태린, 고대이공논집, **8**, 29 (1966).
21. E. Rapport, *J. Chem. Soc.*, 377 (1962).
22. E. T. Caldin, "Fast Reaction," P.263, John Wiley & Sons Inc., 1964.