

살충성 O,O-Diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxy-phosphorothioate (Volaton[®])의 가수분해 반응메카니즘

성낙도* · 김현이 · 박천규

충남대학교 농과대학 농화학과

초록 : 25%(v/v) dioxane 수용액의 넓은 pH범위에서 살충성 O,O-Diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxyphosphorothioate(Volaton[®])의 가수분해 반응은 용매효과 (pH 6.0; $m=0.21$, $n=1.55$, pH 12.0; $m=0.42$, $n=3.14$ 및 $|m| \ll |n|$), 반응 속도식, 일반염기 촉매효과, 가수분해 반응 생성물 분석 및 분자 궤도(MO) 함수 계산 등의 결과로부터 trigonal bipyramidal(sp³d²)중간체를 경유하여 pH 7.0 이하에서는 A_{AC}2형 반응, 그리고 pH 9.0 이상에서는 B_{AC}2형 반응이 일어난다. Volaton의 가수분해 반응성은 입체 장애보다는 양하전 크기($p \gg \alpha C_2$)에 의존적이며 pH 7.0~9.0 사이에서는 이들 두 반응이 경쟁적으로 일어나는 반응 메카니즘을 제안하였다 (1993년 12월 28일 접수, 1994년 2월 18일 수리).

유기인계 살충제들은 phosphoester의 특성 때문에 보통 가수분해적, 효소적 또는 생물학적으로 쉽게 분해되며 인(P)원자에서 치환이 가능한 결합의 다양성으로 인하여 생물학적 활성, 독성학적 및 물리 화학적 특성의 변화를 나타낸다.

유기인계 살충제 중의 하나인 O,O-diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxyphosphorothioate(관용명: Phoxim, 상품명: Volaton 또는 Baythion)는 보통 독성(LD₅₀: 2000 mg/kg(Rats))을 나타내는 화합물로서 Wybou 등에 의하여 살충성이 보고된 이후,¹⁾ 1972년도에 국내에서 품목허가를 받은 물질이다. 이 화합물은 식물체내에서 oxidative desulfurization에 의하여 oxime과 phosphate로 분해되며 대사반응으로 phosphorothioate ester로 이성화되기도 하는데²⁾ 구조상 vinyl group이나 carbonyl group의 중간적인 반응성을 나타내는 azomethine group으로 구성되어 있다.³⁾ 뿐 만 아니라, α -탄소에 cyano group이 결합된 화합물로서 Schrader의 규칙⁴⁾에 따라 산성용액에서는 분자내 음하전이 큰 헤테로 원자에 대한 양성자화 반응⁵⁾과 α -탄소에 대한 친핵첨가(A₁ 및 A₂), 제거(A-S_E1 및 A-S_E2)⁶⁾ 및 친핵치환 반응(S_N1, S_N2 또는 Ad_{N-E})으로 cyano group이 이탈되는 반응, P원자에 대한 친핵 치환(A_{AC}2 및 B_{AC}2) 반응 그리고 ethoxy group에서의 반응(A_{AL}2, B_{AL}2 및 S_N2형) 등⁷⁾ 다양한 유

형의 가수분해⁸⁾ 반응이 예상되는 흥미있는 화합물이다.

본 연구에서는 살충성 유기인계 화합물의 독성과 안정성 그리고 농약의 제제화 및 대사 등에 대한 정량적인 이해를 도모하기 위하여 아직까지 연구된 바 없는 O,O-diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxyphosphorothioate 분자⁹⁾의 가수분해 반응에 대한 용매효과, 일반 염기 촉매효과, 가수분해 반응 생성물의 분석 및 분자궤도(MO) 함수 계산 등의 결과로부터 실험 사실을 합리적으로 설명할 수 있는 가수분해 반응 메카니즘을 제안하고 검토하고자 한다.

재료 및 방법

시약 및 기기

O,O-diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxyphosphorothioate(이하 Volaton으로 약함)의 합성과 가수분해 반응속도상수 측정에 사용된 모든 시약들은 Aldrich, Fluka 및 Sigma제 등의 GR급이나 EP급을 각각 사용하였으며 필요한 경우에는 알려진 방법¹⁰⁾에 따라 정제하여 썼다.

합성된 시료물질과 가수분해 반응 생성물의 확인 그리고 반응속도 상수의 측정에 이용한 기기로는 Pye-Unicam PU8800 UV/Visible spectrophotometer, NOVA model-303 pH meter, Varian EM-360 model(200 MHz)

Key words : Hydrolysis mechanism, O,O-diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxyphosphorothioate, Volaton, Phoxim, Baythion.

*Corresponding author : N.-D. Sung

NMR spectrometer, Shimadzu DR-1 model IR spectrophotometer 및 JEOL JMS-DX 303 MS spectrometer 등을 사용하였다.

Volaton의 합성

Meloan과 Masom의 방법⁹⁾으로 sodium phenylglyoxyonitrile oxime과 diethylphosphorochloridothionate를 반응시켜 감압증류(obs. bp.: 138~140°C /0.3 mmHg, lit.: 138°C /0.1~0.2 mmHg)하여 시료물질(S)인 Volaton(수율 약 50%)을 합성하고 HPLC로 순도(99%)를 확인하였으며 기기분석¹¹⁾ 결과는 다음과 같다.

¹H-NMR(CDCl₃/TMS), δ (ppm); 7.90(d. 2H o. ph), 7.50(t. 3H. m. & p. ph), 4.30 (q. 4H, 2CH₂ diethyl), 1.40(t. 6H, 2CH₃), ¹³C-NMR(CDCl₃/TMS), δ (ppm); 140.5, 132, 129, 127.8, 127.3, 66 및 16, MS(m/z,%); 299(100), M⁺ 298(13).

반응속도 상수의 측정과 반응 생성물

25%(v/v) dioxane-물로 혼합된 반응용액의 pH는 소정의 완충용액으로 고정하고 그리고 이온의 세기(0.1 M)는 NaCl를 가하여 조절하였으며, 25°C로 맞추어진 항온기 속에서 시간의 경과에 따르는 Volaton의 농도(4.0 × 10⁻⁵M) 변화를 자외선 분광법(UV, μ_{max} . 285 nm., log_e; 4.10)으로 측정하여 Kinetic Program으로 1차 반응속도 상수를 구하였다.¹²⁾

한편, 가수분해 반응 생성물을 확인하기 위하여 먼저 dioxane에 (S)를 녹이고 증류수를 가하여 25%(v/v) dioxane-수용액이 되도록하고 소정의 완충용액을 넣어 pH 6.0과 pH 12.0으로 각각 조절한 다음에, pH 6.0의 것은 2주일 그리고 pH 12.0의 것은 3일간 환류하였다. 반응후 용액의 pH를 확인 하였더니, pH 2.5와 pH 4.5 부근으로 모두 산성을 나타내었다.

환류 혼합물을 methylene chloride로 추출하고 감압 농축하여 TLC로 전개(ethylacetate : n-hexane, 1 : 2)시킨 결과, 공통으로 R_f 0.6과 0.4인 2가지의 가수분해 생성물이 생성됨을 알았다. 이 생성물을 Column chromatography로 분리 정제하여 얻은 R_f 0.6(고체)인 물질은 기기분석 결과, α -cyanobenzaldoxime 그리고 R_f 0.4(액체)의 물질은 리트머스 시험 및 점적시험 결과¹³⁾로부터, O, O-diethylthiophosphoric acid 임을 확인 하였다.

α -cyanobenzaldoxime: Obs. mp.; 129~131°C, (lit. 128~130°C), NMR(CDCl₃/TMS) δ (ppm): 9.0(s, 1H, OH), 7.50(t. 2H, o. ph), 7.80(t. 3H, m. & p. ph), IR(KBr)Cm⁻¹; 3300(s. OH), 2200(m. CN), 980, 1380(m, C=N), MS (m/z, %);116(100), M⁺ 146 (75).

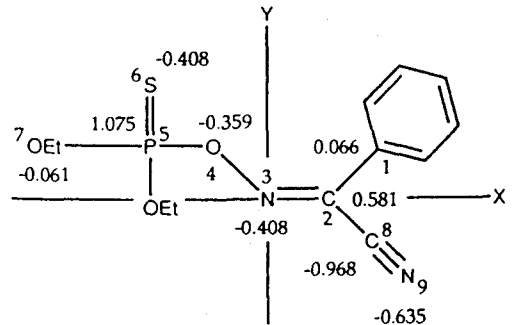


Fig. 1. Molecular geometry and charges of Volaton by the EHT method.

결과 및 고찰

분자궤도 (MO) 함수

Volaton 분자내 전자분포와 반응성을 검토하기 위하여 확장 EHT(QCPE, NO. 344)방법¹⁴⁾을 이용하여 CDC CYBER 70 컴퓨터로 MO함수를 계산하였으며, Mulliken의 population analysis¹⁵⁾를 적용하여 원자궤도(AO) 계수 및 알짜 전하 등의 MO함수 량을 구하였다.

Fig. 1에는 (S)의 구조와 각 원자에 대한 번호 그리고 알짜전하를 표기하였다. 먼저 친핵체로써 물분자나 hydroxide 음이온이 반응 할 수 있는 분자내 반응점은 양하전이 큰 phosphoryl group의 P원자와 azomethine group의 α 탄소(C₂)원자이다.

양하전의 크기는 P원자가 α C원자보다 크지만 (P \gg α C), 친핵체의 공격에 따른 입체장애는 P원자(sp³)보다 α C원자(sp²)가 적으므로 P원자는 양하전과 입체장애가 큰 반면에 α 탄소 원자는 그 반대의 특성을 가지고있다. 또한 골격원자의 AO계수(P₅(-0.591), O₄(-0.147), N₃(0.570), α C₂(-0.533) 및 C₈(-0.384))로부터 node가 없는 α C₂-C₈N₉ 결합이 P₅-O₄결합보다 분해 되기가 어려울 것이기 때문에 cyano group의 이탈이 어려울 것임을 암시하고 있다.

반응 속도식

pH변화에 따라 측정된 반응 속도상수(obs. k)와 반감기(T1/2)를 Table 1.에 정리하였다. 반감기는 pH 7.0(4개월)을 중심으로 산성도가 클수록 길며 그리고 염기성이 클수록 짧은 경향을 나타내었다.

pH rate profile(Fig. 1)로부터 본 가수분해 반응은 2가지 유형의 반응으로 진행될 것으로 예상된다. 즉, pH 7.0 이하에서는 양성자에 의한 일반 산-촉매 반응과 물분자에 의하여 pH에 무관하게 일정한 반응속도 상수(k₀)를

Table 1. First-order rate constants ($k \cdot 10^7/s$) and half life($T_{1/2}$) for the hydrolysis of the Volaton molecule in 25% aqueous dioxane solution at 25°C

pH	Obs. k	Calc. k ^a	T _{1/2} ^b
1.0	0.52	0.33	243D
2.0	0.54	0.33	243D
3.0	0.57	0.33	243D
4.0	0.40	0.33	243D
5.0	0.40	0.40	200D
6.0	0.39	0.58	138D
7.0	0.33	0.68	118D
8.0	0.68	0.84	95D
9.0	5.20	2.33	34D
10.0	39.8	17.2	5D
11.0	141	166	12H
12.0	1650	1650	70M
13.0	15000	16500	7M

^aThe values were calculated by the eq. (2). ^bThe values were obtained from the Calc. k constants. (D; day, H: hour, M: minute).

나타내는 반응 그리고 pH 9.0 이상에서는 hydroxide 음이온 농도에 의존적인 반응 속도상수(k_{OH^-})를 나타내는 특정 염기 촉매반응이 일어나므로 반응 속도식의 일반식은 다음 (1)식과 같이 나타 낼 수 있다.

$$k_{obs.} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-] \quad (1)$$

특히, 낮은 pH에서 중간체는 반응중 농도가 적으므로 중간체에 대한 정류상태 근사법을 적용하여 (1)식과 같은 형태로 식을 정리하여 나타낸¹⁶⁾ 반응 속도식은 다음 (2)식과 같다.

$$k_{obs.} = \frac{4.36 \times 10^{-15} + 2.24 \times 10^{-6} [OH^-]}{1.32 \times 10^{-7} + 33.0 [OH^-]} + 1.65 \times 10^{-4} [OH^-] \quad (2)$$

(2)식으로부터 알 수 있는 사실은 pH 8.0을 중심으로 pH 7.0~9.0 사이에서는 위에서 논의된 일반 산-촉매 반응과 특정 염기 촉매 반응 등의 2가지 반응이 경쟁적으로 일어나며 k_0 항은 물 분자의 촉매상수 ($k = 6.41 \times 10^{-8}/\text{sec}$)와 hydroxide 음이온의 촉매상수 ($k = 33.0/\text{sec}$)를 포함하고 있으므로 단순한 직선관계가 아님을 잘 설명하고 있다. Fig. 1의 실선은 (2)식에 의하여 계산된 값 (Calc.k)인데 점으로 나타낸 관측값 (Obs.k)과 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 2. Rate constants (obs.k⁷/s) for the hydrolysis of Volaton in various aqueous dioxane solution at 25°C

Dioxane : H ₂ O (v/v%)	Y ^a	N ^b	Obs.k (10 ⁷ /s)	
			pH 5.0	pH 12.0
10 : 90	3.217	-0.34	2.00	3570
20 : 80	2.877	-0.35	1.81	2970
30 : 70	2.455	-0.37	0.80	1200
40 : 60	1.945	-0.38	0.68	885
50 : 50	1.361	-0.39	0.53	336
60 : 40	0.175	-0.41 ^c	0.43	95
70 : 30	-0.013	-0.42 ^c	0.40	20

^aRef. 17, ^bRef. 19, ^cExtrapolated values.

용매효과¹⁷⁾

일정한 반응이 일어날 것으로 예상되는 pH 5.0과 pH 12.0에서의 반응에 대한 반응 메카니즘의 유형을 알아 보기 위하여 반응용액의 극성 변화에 따른 반응속도 상수 (Table 2.)를 Grunwald-winstein식($\log k = mY$), Kivinen 식 ($\log k = n \log [H_2O]$)¹⁸⁾ 및 확장 Grunwald-Winstein 식 ($\log k = mY + lN$)¹⁹⁾에 적용 한($r > 0.95$)결과, pH 5.0에서는 $m = 0.2$, $n = 1.54$ 및 $\log k = -0.31Y + 21.68N + 1.70$ 그리고 pH 12.0에서는 $m = 0.42$, $n = 3.10$ 및 $\log k = 1.83Y - 29.0N - 19.20$ 을 각각 얻었다.

이는 본 반응의 유형이 제거-부가(EA)반응이 아니라 2분자적인 부가-제거(AE)반응($m < 1$ 및 $n < 2 \sim 3$)¹⁸⁾이며 확장 Grunwald-Winstein식으로부터 반응용매의 이온화력 척도(Y)와 친핵성 정도(N)를 나타내는 계수의 변수(m 및 l)에 대한 절대값을 비교 한 바, 두 pH에서 모두 친핵체와 (S)사이의 결합형성(l)이 (S)와 이탈기 사이의 결합과파(m)보다 월등히 크기($|m| \ll |l|$) 때문에 회합-2분자적인 친핵 치환(A-S_N2(P))반응과 같은 유형의 반응이 일어날 것으로 예상된다. 그러나 이러한 반응은 phosphate 음이온, phosphoramidate 그리고 free N-H 결합을 가지고 있는 관련 화합물을 제외한 고리 및 비고리 phosphoric, phosphinic, phosphonic 산 유도체들 중에서 자주 일어난다.²⁰⁾

일반 염기효과

pH변화에 무관하게 진행되는 낮은 pH부근에서 가수 분해 반응이 일반 염기에 의하여 촉진되는²¹⁾ 지를 알아 보기 위하여 acetic acid와 sodium acetate의 농도가 일정 (1 : 1)하게 유지된 pH 4.75에서 acetate이온 농도 (mole) 변화에 따른 반응속도 상수를 측정 한 바, 일정한 반응

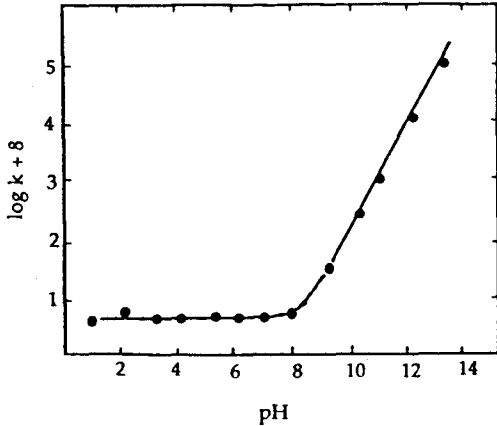


Fig. 2. pH rate profile for the hydrolysis of Volaton in 25% aqueous dioxane at 25°C.

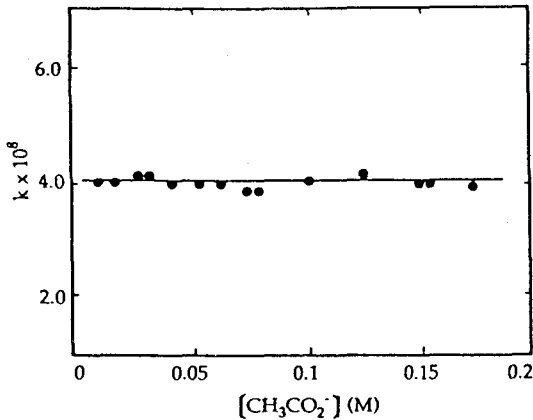


Fig. 3. Rate constants (k_{obs} , sec^{-1}) of the hydrolysis of Volaton on the concentration of general base at pH 4.75 and 25°C

속도 상수 ($k=4.0 \times 10^{-8} sec^{-1}$)를 나타내므로 (Fig. 2) 본 반응은 일반 산-촉매반응²²⁾으로 진행될 것임을 암시하고 있다. 따라서 물 분자는 양성자 전달체인 일반 염기로 작용하지 않고 친핵체로만 작용하는 것으로 믿어진다.

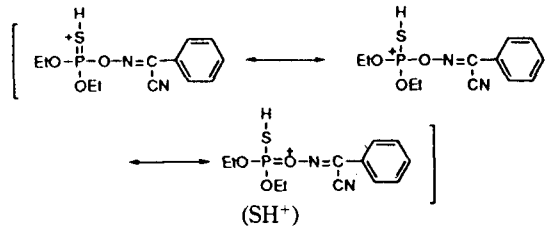
이 현상은 trigonal bipyramidal 중간체(I-a)의 pseudorotation 과정에서²³⁾ phosphoryl group의 산소(O₄) 원자에 의하여 인접한 oxonium 이온의 탈 양성자화가 빠르게 일어나기 때문으로 설명된다.²⁰⁾

가수분해 반응 메카니즘

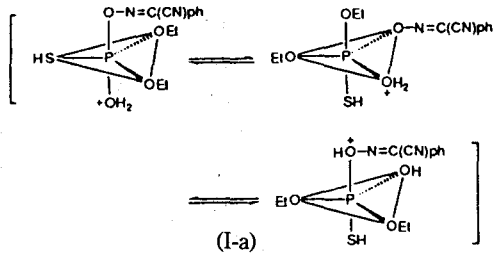
phosphoric acid의 triester인 Volaton 분자내 acyl group 중의 하나는 α 탄소에 cyano group이 결합되어

있는 탄소-질소 이중결합(azomethine group)으로 구성 되어 있기 때문에 2-cyanobenzaldoximyl group에서 일어날 수 있는 반응으로는 Ad_{N-E}, A_{SE}2, A_{AC}1, Ad_E2 등, ethoxy group에서는 S_N2, A_{AL}2, B_{AL}2 그리고 thiophosphoryl group에서는 A_{AC}2, B_{AC}2 및 A_{AL}1 등의 매우 다양한 반응이 예상된다.^{8,24)} 그러나 생성물 분석결과, α -cyanobenzaldoxime과 O,O-diethylthiophosphoric acid가 얻어짐으로써 MO계산 결과와 더불어 분자내 반응점은 α 탄소(C₂)가 아니라 thiophosphoryl group(P=S결합, P π -d π)중 phosphorus(P) 원자임을 알 수 있다.

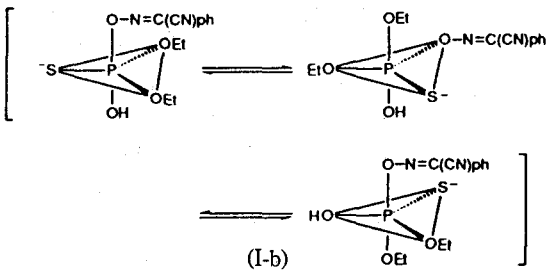
용매효과의 결과로부터는 α -cyanobenzaldoximyl group이 염기도가 크고 나쁜 이탈기이기 때문에 친핵체환(S_N2(P))반응보다는 부가-제거(AE) 반응²⁵⁾이 우선할 것이므로 넓은 pH범위에서 가수분해 반응은 trigonal bipyramidal (d²sp³)²³⁾ 중간체(D_{3h}대칭)를 경유하여 α -cyanobenzaldoximyl group이 이탈하는 친핵성 부가-제거(AE) 반응인 A_{AC}2 및 B_{AC}2반응²¹⁾이 일어날 것으로 믿어진다. 따라서 실험 사실을 합리적으로 설명 할 수 있는 Volaton분자의 가수분해 반응 메카니즘을 Scheme에 요약하였다. pH 7.0 이하에서 일어나는 A_{AC}2형 반응은 이온화 열의 척도 비교로부터 alkyl phosphoryl group가 alkylacetate보다 염기도가 크기 때문에 phosphoryl sulfur에 대하여 양성자화 반응이 일어난다는 사실들이 NMR 스펙트럼으로부터 확인 된 바있다.⁶⁾ 따라서 반응의 첫 단계는 S원자에 대한 양성자화 반응이 빠르게 일어나는 pre-equilibrium단계 (k_1/k_{-1})로써 양성자화 된 시료 물질 (SH⁺)이 생성되어 반응속도가 pH변화에 무관한 일반 산-촉매반응²²⁾으로 진행 될 것이다.



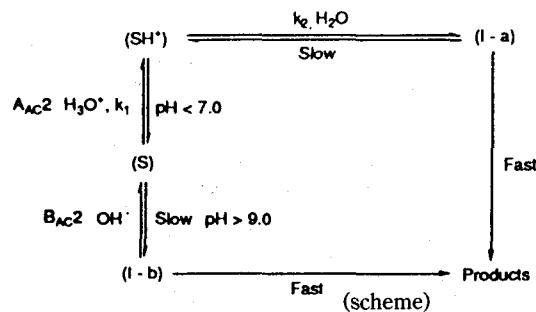
2단계 반응(k₂)은 (SH⁺)에 물분자가 친핵 첨가하는 반응속도 결정 단계(k₂)를 거쳐 polarity rule²⁶⁾에 따라 생성된 trigonal-bipyramidal 중간체 (I-a)²³⁾는 pseudorotation²⁷⁾ 한 다음에 P-O결합 (결합 에너지: 95~100 kcal. mole⁻¹)이 분해되어 반응 생성물로 전환되는 일련의 A_{AC}2반응²⁸⁾ 메카니즘으로 반응이 진행 될 것이며 (S)는 achiral이므로 입체 화학적 논의가 불가능하다.



한편, pH 9.0 이상에서는 hydroxide 음이온이 직접 P 원자에 친핵 첨가하는 속도결정 단계(slow)를 거쳐 낮은 pH에서 일어나는 반응과 같은 경로로 trigonal-bipyramidal 중간체 (I-b)를 경유하여 B_{AC}2반응²⁹⁾ 메카니즘으로 진행되는 일련의 반응을 제안하였다.



분자내 α탄소 (sp²)는 입체장애가 작고 cyano group이 나쁜 이탈기일 뿐만 아니라, 센 전자끌개가 아니므로 양하전이 작은 반면에 P 원자(sp³)는 입체장애는 크지만 양하전이 α탄소에 비하여 크기(Fig. 1) 때문에 결국 가수분해 반응은 입체장애(P(sp³)) >> αC(sp²) 보다는 양하전의 크기(P >> αC2)에 의존적으로 B_{AC}2와 A_{AC}2 반응³⁰⁾이 일어난다.



이와같은 검토 결과에 따라, pH 7.0 이하의 중성-산성 용액에서는 중간체 (I-a)를 경유하는 A_{AC}2반응 메카니즘을 그리고 pH 9.0 이상의 염기성 용액에서는 중간체 (I-b)를 경유하는 B_{AC}2반응 메카니즘을 scheme에 제안하였으며, pH 7.0~9.0 사이에서는 이들 A_{AC}2반응과 B_{AC}2반응이 서로 경쟁적으로 일어남을 잘 설명하고 있다.

참 고 문 헌

1. Worthing, C. R. and Hance, R. J.: The Pesticide Manual, 9th. ed., p. 680, British Crop Protection Council(1991)
2. Aizawa, H.: Metabolic maps of pesticides, p. 170, Academic Press, New York(1982)
3. Patai, S.: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Ch. 1, Interscience, New York(1970)
4. Büchel, K. H.: Chemistry of Pesticides, Ch. 2, p. 48-49 & p. 90-91(1983)
5. Attia, S. Y., Berry, T. R. Koshy, K. M. and Tidwell, T. T.: J. Am. Chem. Soc., 99 : 3401(1977)
6. Frampton, R. D., Tidwell, T. T. and Young, V. A.: J. Am. Chem. Soc., 94 : 1271(1972)
7. Bunton, C. A.: Acc. Chem. Res., 3 : 257(1970)
8. Lowry, T. H. and Richardson, K. S.: Mechanism and Theory in Organic Chemistry, 3rd ed., Ch. 8, p. 717-723, Harper & Row Pub, New York(1989)
9. Melaoan, C. E. and Mason, W. A.: J. Agri. Food Chem., 24 : 299(1976)
10. Perron, D. D. and Armarego, W. L. F.: Purification of Laboratory Chemicals, 3rd ed., Pergamon press, London(1988)
11. Kim, H. Y.: MS thesis, Chungnam National University(1993)
12. Curve fitting & kinetic simulation software developed by SERENA SOFTWARE.(1990)
13. Feigl, F.: Spot Tests in Organic Analysis, Ch. 3, p. 99-100, Maruzen Asian. ed., Elsevier Pub. Co. Ltd.(1960)
14. Hoffman, R.: J. Chem. Phys., 40 : 2474 & 2480 (1964)
15. Fukui, K.: Bull. Chem. Soc., Japan, 38 : 1263(1965)
16. Sung, N. D., Kwon, K. S. and Kim, T. R.: J. Korean Chem. Soc., 33:120(1989)
17. Frank, F.: Water, a Comprehensive Treatise, Vol. 6, p.139-238, Plenum Press, New York & London (1979)
18. Kivinen, A.: Acta. Chem. Scand., 19 : 845(1965)
19. Schadt, F. L., Bently, T. W. and Schleyer, P. V. R.: J. Am. Chem. Soc., 98 : 7667(1976)
20. Barton, D. and Ollis, W. D.: Vol. 2, Comprehensive Organic Chemistry, Part 10. p.1261, Pergamon Press Ltd.(1979)
21. Issacs, N. S.: Physical Organic Chemistry, Ch. 9, p. 331-334, Longman Scientific & Technical (1987)
22. Maskill, H.: The Physical Basis of Organic Chemistry, Ch. 8, p. 327 & p. 343-345, Oxford Science. Pub.

- (1985)
23. Westheimer, F. H.: *Acc. Chem. Res.*, 1 : 70(1968)
 24. Lichtenthaler, F. W.: *Chem. Rev.*, 51 : 607(1961)
 25. Gillespie, P., Ramirez, F. I. Ugi. and Marguarding, D.: *Angew. Chem., Int'l Ed.*, 12 : 91(1973)
 26. Dugas, H.: *Bioorganic Chemistry*, Ch. 3, p. 128, Springer-Verlag, New York(1989)
 27. Gold, V. ed.: *Adv. Phys. Org. Chem.*, 9 : 25. Academic Press, London and New York(1971)
 28. Yates, K.: *Accounts Chem. Res.* 4 : 136(1971)
 29. Gold, V. ed.: *Adv. Phys. Org. Chem.*, 5 : 237. Academic Press, London and New York(1967)
 30. Zimmerman, H. and Rudolph. J.: *Angew. Chem Int. Ed. Encl.* 4 : 40(1965)

Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Insecticidal O,O-diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxyphosphorothioate (Volaton[®])

Nack-Do Sung*, Hyune-Yi Kim and Cheon-Kyu Park (Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea)

Abstract : The rate of hydrolysis of insecticidal O,O-diethyl- α -cyanobenzylideneamino-oxy-phosphorothioate (Volaton[®]) has been studied in 25% (v/v) aqueous dioxane. On the basis of solvent effect (pH 6.0; $m=0.21$, $n=1.55$, pH 12.0; $m=0.42$, $n=3.14$ & $|m| \ll |n|$), general base catalysis, hydrolysis product analysis, calculation of molecular orbital (MO) and rate equation, it may be concluded that the hydrolysis of Volaton proceeds through the $A_{AC}2$ mechanism via trigonal bipyramidal (sp^3d^2) intermediate below pH 7.0, while above pH 9.0 the hydrolysis proceeds through the $B_{AC}2$ mechanism. Hydrolysis reactivity of Volaton depends on positive charge strength ($p \gg \alpha C_2$) rather than steric hindrance. In the range between pH 7.0 and pH 9.0, these two reactions occur competitively.