

Dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate의 분해반응에 관한 연구

성 낙 도 · 박 승 회

충남대학교 농과대학 농화학과
(1983년 4월 20일 수리)

On the Decomposition of Dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate.

Nack-Do Sung and Seung-Heui Park

Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture,
Chungnam National University, Daejeon Korea

Abstract

Formal net charges, bond populations, atomic orbital coefficients, energy components and conformation of dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate have been studied theoretically by using the CNDO/2 molecular orbital calculation method in attempt to describe the reactivity and the stability of the molecule.

From the analysis of rate equation, molecular orbital calculations and identification of the hydrolysis products, 2, 2-dichloroacetaldehyde and dimethylphosphoric acid, a mechanism of the hydrolysis of dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate (DDVP) has been proposed.

The hydrolysis of DDVP proceeds through the mechanism of nucleophilic addition, typical Michael reaction in basic media. Therefore, it appears probable that the attack by strong nucleophile, hydroxide ion occurs at the increased positive charge $C_2(\alpha)$ atom of a staggered conformation due to the inductive effect $(-)\text{I} > (+)\text{R}$ of 2, 2-dichlorovinyl, electron-attracting group. And then, the hydrolytic scission involves the $C_2(\alpha)-O_3$, π -anti-bonding orbital (π^*) in the subsequent reaction in aqueous solution.

서 론

1950년 이후에 vinylphosphate가 생화학 분야에
서 중요한 관심의 대상이 되어 이들 유도체들의
합성이 시도되면서 해충들의 살충작용¹⁾이 있는 유
기 인계 화합물의 합성 분야가 발전하게 되었다.

Diethylvinylphosphate의 합성이 Upson²⁾에 의
하여 성공한 이후 Allen³⁾은 Perkow반응을 통하

여 diethylpropenylphosphate와 diethylvinylphos-
phate를 합성하였으며 근래에 Magee⁴⁾는 유기 금
속화합물을 이용하여 이들의 새로운 합성방법을
개발하기에 이르렀다.

Frampton⁵⁾의 α -arylvinylphosphate 그리고 At-
tia등⁶⁾의 α -치환 vinylphosphate와 vinylacetate화
합물들의 반응은 모두 A-SE₂반응 메카니즘으로 가
수분해가 진행됨을 보고한 바 있다. 또한 Lichten-
thaler⁷⁾은 α -치환 vinylphosphate유도체들의 반응

성이 $-\text{CH}_3 > -\text{phenyl} > -\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{H}$ 의 순서임을 알았으며 *Acroria*등은 α -phenyl기의 파라-치환기가 $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H} > -\text{Cl} > -\text{NO}_2$ 의 순으로 전자를 미치는 세기가 클수록 산-촉매 가수분해 반응이 촉진됨을 보고한바 있고 Brown의 치환기 효과($\rho = -1.69$)가 Hammett의 치환기 효과보다 더 좋은 자유에너지 직선성의 상관관계가 나타남을 알았다.

Bunton⁹⁾은 micellar system에서 α -phenylvinylphosphate의 가수분해 반응이 역시 A-SE₂반응 메카니즘으로 진행됨을 제안하였고, cationic micell 보다는 anionic micell에 의하여 반응이 촉진되는 micellar catalysis에 대하여 검토된바 있다.

Metcalf와 그의 공동연구자들¹⁰⁾은 알카리 존재 하에서 Dipterex의 dehydrochlorination에 의하여 dimethyl-2, 2-dichlorovinylphosphate (DDVP) 합성에 관한 새로운 전위반응이 epoxy형의 중간체를 경유한다고 보고한 바 있으나, DDVP의 가수분해 반응메카니즘에 대하여 낮은 pH영역에서만 고려되어 있을 뿐¹¹⁾ 보다 높은 pH에서의 반응에 대하여는 정량적으로 언급된 바가 없다. vinylphosphate 끝적을 갖는 DDVP의 2, 2-dichlorovinyl기는 (-)I > (+)R이므로 A-SE₂반응과는 상이한 반응경로가 예상된다.

본 연구에서는 우수한 살충제로 잘 알려진 DDVP 분자를 정량적으로 이해하기 위한 시도의 일환으로 CNDO/2 방법으로 분자궤도함수 계산에 의하여 가장 안정한 형태를 정하고 알짜 전하, atomic orbital coefficient, bond population 및 에너지 성분 등을 검토하고, 이 결과로부터 실험 사실을 합리적으로 설명할 수 있는 DDVP의 알카리 가수분해 반응메카니즘을 제안하고자 한다.

실 험

1. 시약과 기기

실험에 사용된 시약과 용매는 常法^{12, 13)}에 따라 처리하여 사용하였으며, 가수분해 생성물의 확인을 위하여 사용한 기기는 Varian 60MHz MNR Spectrophotometer와 JASCO Model IRA-1, IR Spectrophotometer 그리고 Perkin-Elmer 240CHN analyzer를 사용하였다.

2. 생성물의 확인

DDVP(wako 제) 1g을 KMnO₄를 가하여 탈이

산화한 재증류수-ethanol 40%(v/v) 혼합용액 100ml에 녹이고, 10% NaOH 5ml를 가하여 8시간동안 환류하였다. 염산 처리후 방치하였다가 여과하여 생성된 염을 버리고, 여액을 CH₂Cl₂로 2일간 추출하여 건조하였다. 추출액을 column증류하여 90°C 부근에서 기를상 액체(A)를 얻은 다음에 남은 여액을 감압증류(obs. bp; 83~85°C 28mmHg; lit. 172~176°C)하여 기기분석 결과로부터 dimethylphosphate임을 확인하였으며 수율은 0.56g (56%)이었다.

(A)액의 IR스펙트럼으로 부터는 1,692cm⁻¹의 흡수대를 확인하여 carbonyl화합물임을 알았으며 결정시험 결과 aldehyde¹⁴⁾이었다. 이 결과로부터 가수분해 생성물은 2, 2-dichloroacetaldehyde와 dimethylphosphate임을 재확인하였다.

Dimethylphosphate; Anal. Calc. C₂H₇PO₄(125, 6): Calc.(%) C19.0 H5.5, Found (%) C18.8 H5.44 NMR(CDCl₃); δ 3.9 & 3.7ppm(s. dimethyl) δ 1.45ppm(s. P-OH) IR(neat) cm⁻¹; 970-1050(vs. br. P-O-C st.) 1310(vs. sh. P=O st.) 2990(vs. C-H st.) 1420(s. CH₃-deformation) 2700(w. br. P-OH st.) 1255(vs. sh. CH₃O-P=O st.)

결과 및 고찰

1. 반응 속도식

Metcalf등^{18a)}이 ³²P의 변화를 측정하여 얻은 반응 속도상수를 근거로 pH-rate profile을 Fig. 1에 나타내었다.

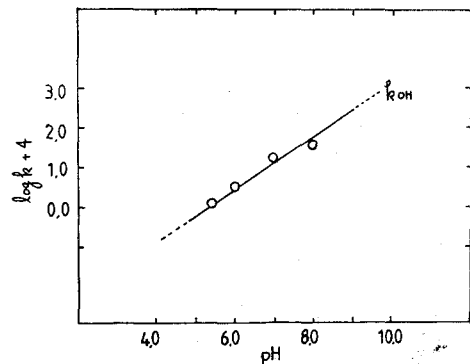


Fig. 1. pH-rate profile for the hydrolysis of dimethyl 2, 2-dichlorovinylphosphate at 37.5°C.

Fig. 1에 나타낸 pH에 대한 $\log k(\text{min}^{-1})$ 의 변화로부터 $\log k$ 값이 hydroxide이온 농도에 거의 비례함을 알 수 있다. 이로 부터 속도 결정단계에 관여하는 화학종은 hydroxide이온임을 알 수 있으며 가수분해 반응은 염기 촉매에 의하여 촉진되는 반응이다. 따라서 반응 속도식은 다음 (1)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{DDVP}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{DDVP}] \quad (1)$$

한편, 염기 촉매 반응인 경우에는 $\log k$ 의 값이 염기의 농도에 비례하게 되어 속도식은 (3)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{Rate} = \{k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]\} [\text{DDVP}] \quad (2)$$

$$\therefore k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \quad (3)$$

그러나 Fig. 1의 기울기는 약 0.7로써 비례관계가 이루어 지지 않으나 이런 현상은 가수분해 반응의 경우, 기질에 대한 물분자와 hydroxide이온의 첨가가 경쟁적으로 이루어지는 pH부근에서 흔히 볼 수 있는 예이며 보다 높은 pH에서는 (3)식이 성립하게 된다. (3)식중의 k_{OH} 값 ($=2.1 \times 10^9$)은 (4)식을 이용하여 구할 수 있으며 이 값은 염기성 용액중에서 친핵체인 hydroxide이온의 첨가 반응성을 나타낸다.

$$k_{\text{OH}} = \left(\frac{k_h - k_l}{[\text{OH}^-]_h - [\text{OH}^-]_l} \right) \quad (4)$$

여기서, k_h 와 $[\text{OH}^-]_h$ 는 높은 pH에서의 속도상수와 hydroxide이온농도이며 k_l 와 $[\text{OH}^-]_l$ 은 낮은 pH에서의 속도상수와 hydroxide이온 농도이다.

(3)식은 다시 (5)식으로 나타낼 수 있으므로 k_{OH} 값을 (5)식에 대입하면 본 반응에 대한 반응 속도식은 (6)식과 같이 표현된다.

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] \times k_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

$$\text{즉, } k_{\text{obs}} = 2.1 \times 10^{-11} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (6)$$

그러므로, (6)식을 만족하는 가수분해 반응 메커니즘을 scheme 과 같이 제안하였다.

2. 분자의 형태

유기 화합물의 전자 분포와 반응성을 검토하기 위하여¹⁵⁾ 분자 궤도함수 이론을 이용한 분자 형태의 안정성과 그 요인을 설명하는데 있어서는 through-bond와 through-space interaction에 대한 분자 궤도론적 연구가 이용되고 있다¹⁶⁾.

분자 궤도함수의 계산은 "The complete neglect of differential overlap theory" 즉, CNDO/2방법¹⁷⁾으로 그리고 분자의 좌표는 Hildebrandt¹⁸⁾의 program을 개량하여 IBM 3032 computer system

으로 전자계산을 실시한 다음에 eigen vector의 성질들을 검토하였다.

분자의 기하학적 변수들은 표준값^{18,20)}을 사용하였으며 Table 1에 본 연구에서 사용한 bond parameters를 정리하였다. Fig. 2는 분자중 $\text{C}_2(\alpha)\text{-O}_3$ 의 단일결합을 회전축으로 하였을 경우, 분자내 원자나 원자단과의 상호 반발작용이 없도록 가장 안정한 형태를 CNDO/2방법으로 정하고, 기하학적 구조를 좌표상(z축은 xy축의 수직방향)에 그려 번호 표시된 각 원자들의 알짜 전하를 계산하여 표기하였다. Fig. 2에서 알 수 있는바와 같이 전하의 분리가 크게 이루어진 $\text{C}_1(\beta)\text{-C}_2(\alpha)$ 결합에 있어서 양하전이 큰 $\text{C}_2(\alpha)$ 와 P원자에 친핵체의 첨가가 일어날 수 있겠으나 P원자는 SP_3 궤도함수를 가지는 사면체 구조이므로 친핵체가 첨가하는데 있어서 큰 입체장애를 나타낼 것인데 반하여 P원자 보다 양하전의 크기는 작으나 $\text{C}_2(\alpha)$ 원자는 SP^2 로 평면 구조이며 2,2-dichlorovinyl기가 (-I) > (+R)이므로 전자가 결핍되어 친핵체의 첨가가 용이하게 이루어 진다.

Bond population(P_{ij})은 (7)식에 의하여 계산되

Table 1. Bond parameters used in atomic coordinate calculation.

Bond length(Å)	Bond angle(°)		
C-Cl	1.75	C ₁ -C ₂ -C ₃	121
C ₁ -C ₂	1.34	C ₂ -O ₃ -P	112
C ₂ -O ₃	1.36	O ₃ -P-O ₃	110
P-O ₃	1.61	O ₃ -P-O ₇	109
P-O ₅		P-O ₇ -C ₉	112
P-O ₅		P-O ₅ -C ₈	
O ₇ -C ₉	1.47	Cl-C ₂ -C ₂	119
O ₆ -C ₈		C ₁ -C ₂ -H	121
C ₉ -H	1.08	O ₇ -C ₉ -H	109.5

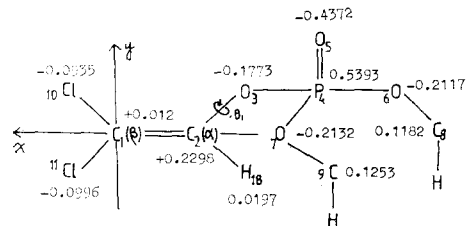


Fig. 2. Molecular geometry, numbering scheme and formal charges of dimethyl 2,2-dichlorovinylphosphate.

Table 2. Bond population(P_{ij}) of dimethyl 2,2-dichlorovinylphosphate by CNDO/2.

Bond	Cl-C ₁ (β)	C ₁ -(β)-C ₂ (α)	C ₂ (α)-O ₃	O ₃ -P	P-O ₅	P-O ₇ & P-O ₆	O ₇ -C ₈ & O ₆ -C ₉
(P_{ij})	1.4413	2.1742	1.2533	1.917	2.25	1.7223	1.0208

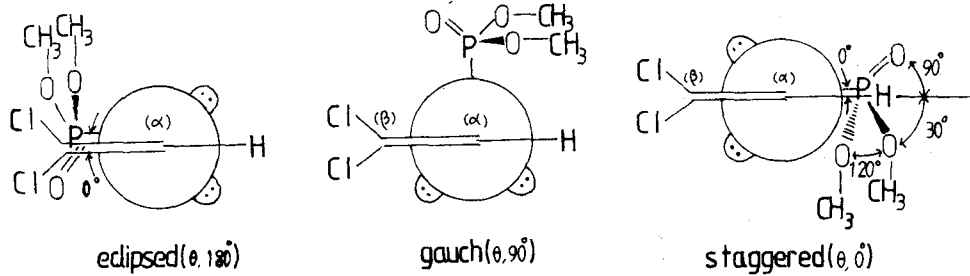


Fig. 3. Newman projection of conformational isomers of dimethyl 2,2-dichlorovinylphosphate (The conformation was represented by C₂(α)-O₃ rotation axis)

여 Table 2에 정리하였으며 ϵ_{ij} 항은 density matrix 이고 S_{ij} 항은 overlap integral 이다.

$$P_{ij} = 2\sum \epsilon_{ij} \cdot S_{ij} \quad (7)$$

Table 2에서 P-O₃ 및 C₁(β)=C₂(α) 결합은 모두 이중결합성이 크기 때문에 회전이 불가능하지만, 단일결합성인 C₂(α)-O₃을 회전축으로 하여 나타낸 형태를 Fig. 3에 그렸다. 즉, vinyl기의 α - β 불포화 탄소원자는 SP²혼성궤도 함수를 가지므로 평면형이기 때문에 C₂(α)-O₃는 equatorial bond이고 O₃-P결합은 회전이 억제된 이중결합성인고로 골격을 이루는 C₁(β)=C₂(α)-O₃-P 사슬을 동일평면상에 위치하도록 하였다. SP³궤도함수를 갖는 사면체 중심의 P원자는 phosphate 사슬간의 반발력이 가장 적도록 O₅는 C₂(α)-O₃-P 평면에서 수직(90°)방향으로, O₆과 O₇는 역시 평면에서 30°씩 하향이 되도록 하였으며, C₈과 C₉의 methyl기 사이는 물론 C₂(α)의 bridged proton과의 상호작용이 작도록 좌표를 정하여 배열하였다.

그러므로, 회전이 가능한 C₂(α)-O₃ 결합을 회전축으로 하여 부피가 큰 dichloro group과의 사이에 상호작용이 가장 적으므로서 낮은 에너지를 갖는 안정도가 가장 큰 형태는 Fig. 3의 staggered

Table 3. The calculated dipole moment(μ) for the staggered conformation of dimethyl 2,2-dichlorovinylphosphate.

Axis	x	y	z	total(debye)
(μ)	1.45540	-0.03693	-4.68323	4.90431

형태이며 conformational isomer들의 안정도 순서는 staggered > gauche(or skew) > eclipsed이다. 한편, staggered conformation의 좌표성분에 따르는 쌍극자 능률값(μ)을 Table 3에 요약하였으며 total dipole moment는 4,904debye이었다.

3. AO coefficients

DDVP분자를 구성하는 결합들의 평균 결합에너지(kcal/mole)²¹⁾와 각 원자들의 atomic orbital coefficient를 Fig. 4에 표시하였다.

분열되기 쉬운 결합으로는 결합에너지가 작고 node가 있는 C₂(α)-O₃와 Cl-C₁(β)결합이지만, O₃-P는 강한 파이-결합성(π)이고 비교적 큰 결합에너지를 가지므로 분열되기 어려운 결합이다. O₆-P나 O₇-P결합에는 node가 존재하여 약한 파이-반결합(π^*)성이며 일반적으로, 유기 금속화합물에서 금속의 양하전이 클수록 P-O결합은 이온성이 커지므로 반응성이 크게 되지만, P-O결합은 오히려 산소원자의 비공유 전자가 P원자로 끌리게 되어 P-O사이에는 결합차수가 커져 분열되기 어려운 강한 결합이 되며 이온성의 크기는 P-C > P-O이다.

Fig. 5에는 분자중 반응성이 큰 골격을 이루는 원자들의 nodal properties를 나타내었다.

C₁(β)=C₂(α)와 O₃-P 원자들 사이에는 강한 파이-결합(π)궤도가 있기 때문에 안정한 결합이지만 Cl-C₁(β)와 C₂(α)-O₃ 원자들 사이에는 강한 파이-반결합궤도(π^*)가 존재하기 때문에 DDVP분자의 반응성은 주로 π^* 인 C₂(α)-O₃ 결합에 의하여 좌우되며 분열이 잘 일어나게 된다. 따라서 전자 결핍

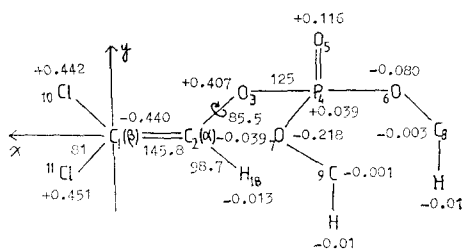


Fig. 4. Atomic orbital coefficients and average bond energy(kcal/mole) of dimethyl 2, 2-dichlorovinylphosphate.

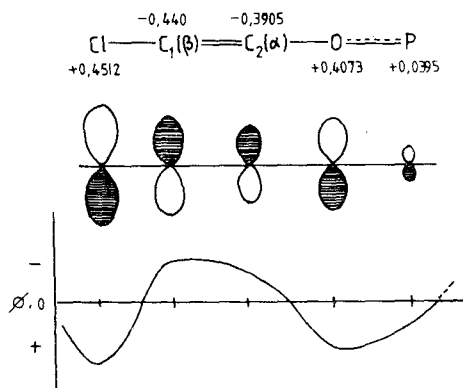


Fig. 5. Nodal properties of vinylphosphate system of dimethyl 2, 2-dichlorovinylphosphate. (Atomic orbital coefficients are shown for DDVP- π -system.)

정도가 큰 평면상에 있는 C₂(α)원자에 친핵체가 π -approach 방식으로 첨가가 용이하게 이루어져서 파이-반결합(π^*)궤도가 있는 C₂(α)-O₃원자간의 결합이 쉽게 분해된다. 그러므로, 수용액 반응에서는 불균형 분해하여 이온으로 그리고 빛이나 열분해 반응에 있어서는 균형분해하여 자유라디칼로 약한 C₂(α)-O₃ 결합이 분해하는데 phosphoryl free radical은 많은 공명기여 구조로 인하여 반감기가 길어서 상당한 안정성을 유지할 것이다.

4. 분자의 에너지 성분

분자의 안정성을 검토하기 위하여는 Hartree-Fock의 전체 에너지변화(ΔEt)를 서로 다른 형태들의 값과 비교되어야 하지만 가장 안정한 staggered conformation만을 고려하였기 때문에 이의 에너지 성분 분석²²⁾ 결과만을 식 (8)~(10)에 의하여 계산하여 Table 4에 정리하였다.

전자-전자 반발은 (8)식에 의하여 구할 수 있는

Table 4. Energy components analysis for the staggered conformation of dimethyl 2, n-dichlorovinylphosphate.

E_t (a.u.)	$2\sum \epsilon_i$	V_{nn}	V_{ee}	$\Delta(V_{nn}-V_{ee})$
-146.39	-57.49	356.66	445.56	-88.899

데 분자의 안정성에 기여하는 $2\sum \epsilon_i$ 는 일전자 에너지 항이고 Eelec.은 electronic energy이며 핵-핵 반발은 (9)식으로 전체에너지값에서 전자에너지를 뺀 값이다.

$$V_{ee} = 2\sum \epsilon_i - E_{elec}. \quad (8)$$

$$V_{nn} = E_{tot}. - E_{elec}. \quad (9)$$

따라서 C₂(α)-O₃ 결합축을 중심으로 회전할 때의 전체 Hartree-Fock에너지는 (10)식으로 계산된다.

$$E_T = 2\sum \epsilon_i - (V_{ee} + V_{nn}) \quad (10)$$

Table 4의 각 에너지 성분 계산은 다음과 같다.

$$V_{ee} = -57,491 - (-503,053) = 445,562 \quad (11)$$

$$V_{nn} = -146,391 + 503,053 = 356.66 \quad (12)$$

$$E_T = -57,491 - 445,562 + 356.66 = -146.391a.u. \quad (13)$$

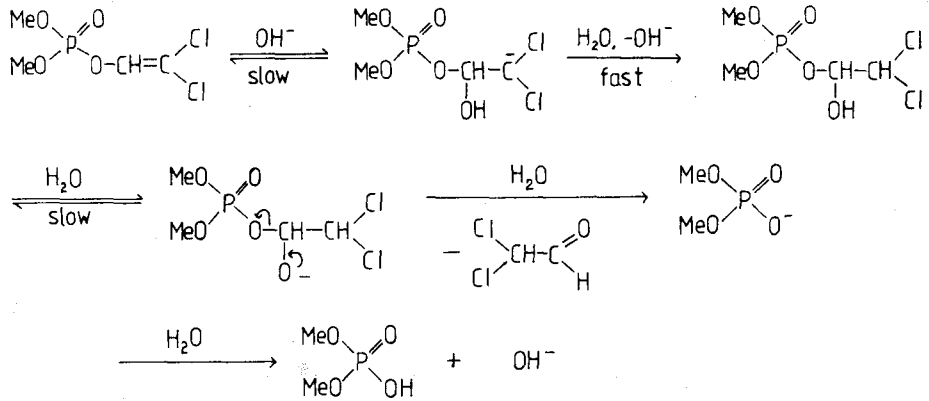
따라서 반발항인 입체인자의 값은 $\Delta(V_{nn}-V_{ee}) = -88,899a.u.$ 인데 이 값이 크면 불안정하게 되며 staggered conformation의 전체 에너지는 -146.39 a.u.이었다.

5. 가수분해 반응 메카니즘

Vinylphosphate유도체인 DDVP가 A-SE₂형의 가수분해 반응 메카니즘으로 반응이 이루어지지 않는 이유는 C₁(β)원자에 센 전자끌개인 2, 2-dichloro기가 결합되어 C₂(α)원자에 전자 결핍으로 인하여 반응의 첫단계로 양성자화가 일어날 수가 없기 때문이다.

A-SE₂형의 반응 메카니즘이 일어나려면 C₂(α)원자에 전자 주개들이 있어야 C₁(β)원자에 대한 Markownikoff법칙에 따른 친전자 시약인 양성자의 첨가가 용이하겠으나^{7,8)}, DDVP분자의 경우에 있어서 2, 2-dichloro기는 (-)I>(+)R인 꺾임에 C₂(α)원자는 전자가 결핍되어 친핵체의 α -첨가가 용이하기 때문에 염기촉매 반응이 빠르게 일어난다.

분자 궤도함수 계산 결과를 검토한 바 단일 결합성인 C₂(α)-O₃을 회전축으로 하여 회전에 분자내 원자나 원자단 사이의 상호 반발작용이 가장



Scheme. Hydrolysis mechanism of dimethyl 2,2-dichlorovinylphosphate in alkali media.

적으므로써 낮은 에너지를 갖는 안정한 staggered 형태의 전자가 결합된 평면상의 C₂(α)원자에 수직 방향으로 용이하게 친핵체의 첨가가 일어나서 반결합 궤도(π*)가 있는 C₂(α)-O₃사이의 σ-결합이 분열하게 되는 일련의 복잡한 과정으로 가수분해 반응이 진행된다. 그러므로 가장 합리적인, 가능한 가수분해 반응메카니즘은 2,2-dichloroacetaldehyde와 dimethylphosphate가 가수분해 반응의 주생성물이고 Fig. 1의 pH-rate profile과 분자 궤도함수 계산 결과들을 토대로 위의 scheme과 같이 알칼리성 용액중에서 일어나는 전형적인 Michael형의 친핵성 첨가반응²³⁾으로 진행되는 DDVP의 알칼리 가수분해 반응 메카니즘을 제안하였다.

먼저 이 반응의 제 1 단계는 강한 친핵체인 hydroxide이온이 C₂(α)원자에 친핵첨가하는 속도결정 단계가 될 것이며, A-SE₂형 반응의 경우와는 반대로 C₂(α)원자에 전자를 끄는 세기가 큰 전자 끌개가 있게되면 반응은 촉진되는데 친핵체의 첨가에 의하여 C₁(β)원자에 음하전이 생기게 되면 제 2 단계로 protic solvent로부터 양성자를 받아드리는 속도가 빠르기 때문에²⁴⁾ 용이하게 알콜형의 불안정한 4원체 중간체가 된다. 제 3 단계로 -OH기는 염기에 의하여 탈양성자화가 일어나 C₂(α)에 carbonyl기가 형성되면서 파이-반결합(π*) 궤도가 있는 C₂(α)-O₃ 원자 사이의 시그마-결합이 분열되어 가수분해 생성물로 2,2-dichloroacetaldehyde와 dimethylphosphate가 생성되는데 이는 앞서 실험에서 분리 확인된바 있다.

요 약

Dimethyl-2,2-dichlorovinylphosphate (DDVP) 분자를 정량적으로 이해하기 위한 시도의 일환으로 분자궤도함수를 계산하여 구성 원자의 알짜 전하, 결합차수, 원자 궤도계수, 에너지 성분 분석 및 형태 등의 결과로부터 분자의 안정성과 반응성을 검토하였다. 또한 DDVP분자의 가수분해 반응 메카니즘을 제안하기 위하여 가수분해 반응 생성물을 분석한 결과 주 생성물은 2,2-dichloroacetaldehyde와 dimethylphosphate임을 재확인하여 염기성 용액중에서의 가수분해 반응속도와 pH에 대한 변화로부터 유도된 반응 속도식은 다음과 같다.

$$\therefore k_{obs} = k_{OH} [OH^-] \cdot kw / [H_3O^+] = 2.10 \times 10^{-11} / [H_3O^*]$$

이상과 같은 사실로부터 DDVP분자의 가수분해 반응 메카니즘은 다음과 같이 설명된다.

즉, 단일 결합성인 C₂(α)-O₃를 회전축으로 나타낸 가장 안정한 형태는 staggered conformation (μ=4.90debye)이었으며, 전하의 분리가 크게 이루어진 C₁(β)=C₂(α)결합의 양하전이 큰 평면상의 C₂(α)원자에 강한 친핵체인 OH⁻이온이 수직으로 첨가하여 파이-반결합궤도(π*)를 가지는 C₂(α)-O₃의 단일결합이 불균형 분해하여 2,2-dichloroacetaldehyde와 dimethylphosphate를 생성하는 일련의 복잡한 전형적인 Michael형의 친핵성 첨가반응 메카니즘을 제안하였다.

謝 辭

본 연구는 1982년도 문교부 학술 연구 조성비의 보조로 이루어 졌으며, 전자제산을 조력하여 준 Dr. Y. G. Cheun에게 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Schrader, G.: "British Intelligence Objective Subcommittee", Final Report No. 714 1947, *Angew. Chem. Monograph No. 62*(1952)
- Upton, R.W.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 : 1763(1953)
- Allen, J.F. and Johnson, O.H.: *ibid.*, 77 : 2871(1955)
- Magee, P.S.: "Tetrahedron Letters", 3995 (1965)
- Frampton, R.D., Tidwell, T.T. and Young, V.A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 : 1271(1972)
- Attia, S.Y., Berry, J.P., Koshy, K.M. and Tidwell, T.T.: *ibid.*, 99 : 3401(1977)
- Lichtenthaler, F.W.: *Chem. Rev.*, 51 : 607 (1961)
- Arcoria, A., Fisichella, S. and Sardo, F.: *J. Org. Chem.*, 37 : 2612(1972)
- Bunton, C.A. and Robinson, L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 : 6072(1969)
- a) Metcalf, R.L., Fukuto, T.R. and March, R.B.: *J. Econ. Entomol.*, 52 : 44(1959) b) Barthel, W.F., Alexander, B.H., Giang, P.A. and Hall, S.A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 : 2424(1955)
- a) Mühlmann, R. and Schrader, G.: *Z. Naturforsch.* 12b : 196(1957), b) *Chem. Abs.*, 51 : 9996(1957)
- Riddick, J.A. and Bunger, W.B.: "Organic Solvents" 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, N.Y. (1970)
- Perin, D.D., Armarego, W.L.F. and Perrine, D.R.: "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, London(1966)
- Feigl, F.: "Spot Test in Organic Analysis", Elsevier Publishing Co. Ltd., Ch. 4, p.223 (1960)
- Streitwieser, A.Jr.: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry", John-Wiley & Sons Inc.,(1961)
- Epiotis, N.P. et. al.: "Structural Theory of Organic Chemistry", Topic in Current Chemistry 70, Springer-Verlag, Berlin(1977)
- Pople, J.A. and Beveridge, D.W.: "Approximate Molecular Orbital Theory", p.77, McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y. (1970)
- Hildebrandt, R.L.: *J. Chem. Phys.*, 51 : 1654 (1969)
- Sutton, L.E.: "Table of Interatomic Distance and Configuration in Molecules and Ions", The Chemistry Society, London (1958 and 1965)
- Pole, J.A. and Gordon, M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 : 4253(1967)
- Lottrell, T.I.: "The Strength of Chemical Bond", Butter-Worth, London(1958)
- Eilers, J.E. and Liberles, A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 : 4183(1975)
- Denny, R.C.: "Named Organic Reaction", London Butter-Worths & Co. Ltd., p.43 (1969)
- Caldine, E.F.: "Fast Reaction", John-Wiley and Sons. Inc., p.263(1964)