

## 살충제 *O,O*-diethyl-*O*-(1-phenyl-3-trifluoromethylpyrazol-5-yl)- phosphorothioate(Flupyrzofos)의 가수분해 반응 메카니즘

성 낙 도\*

충남대학교 농업생명과학대학 응용생물화학부

**요약** : 45°C의 25%(v/v) dioxane-수용액( $\mu=0.1M$ ) 중에서 살충제, flupyrzofos의 가수분해 반응속도상수를 자외선 분광법으로 측정하였다. 용매효과( $|m| \ll |l|$ ) 및 반응 속도식( $k_{obs.}=k_0+k_{H_3O^+}[H_3O^+]+k_{OH^-}K_w/[H_3O^+]$ ) 그리고 생성물 분석 결과로부터 flupyrzofos는 trigonal-bipyramidal형( $d^2sp^3$ ) 중간체를 경유하여 pH 4.0 이하의 산성 용액에서는  $A_{AC2}$ 형의 특정 산-촉매 반응, pH 11.0 이상의 알칼리성 용액에서는  $B_{AC2}$ 형의 특정 염기-촉매 반응 그리고 pH 5.0~10.0 사이에서는  $B_{AC2}$ 형의 일반 산 및 염기-촉매반응에 따른 일련의 가수분해 반응 메카니즘을 제안하였다. 또한, 중성 용액 중에서 flupyrzofos는 매우 안정한( $8.0 \times 10^{-8} sec^{-1}$ ) 화합물로 반감기는 약 3개월(45°C) 이상이었다. (2002년 7월 2일 접수, 2002년 9월 30일 수리)

**Key Words** : *O,O*-Diethyl-*O*-(1-phenyl-3-trifluoromethylpyrazol-5-yl)phosphorothioate, Flupyrzofos, Hydrolysis mechanism, Specific acid ( $A_{AC2}$ ) & base ( $B_{AC2}$ ) catalysis.

### 서 론

Flupyrzofos는 국내에서 개발된(황 등, 1990) 배추좀나방(*Plutilla Xylostella Linnaeus*)의 방제에 이용되는 유기인계 살충제이다. 이 화합물은 비교 차 저항성을 나타낼 뿐만 아니라(김 등, 1998), 빛과 열에 안정하고(조 등, 1992 및 1993) 토양 흡착성이 용이하여 잔류성이 짧으며(양 등, 1997) 광분해성(조 등, 1993 및 정 등, 2000) 및 급성독성(송 등, 1998)에 대하여 보고되었으나 가수분해 반응 메카니즘에 대하여는 다루어진 일이 없다.

저자는 기존의 상용하고 있는 농약들에 대한 약효 지속성과 잔류 수준을 이해하고 전이상태를 모방한 새로운 농약을 탐색하고 개발하기 위하여 유기인계 화합물인 DDVP(성 등, 1983a), gardona(성 등, 1990) 및 volaton(성 등, 1994a; 성, 1983b, 1994b)을 위시하여 제초성 sulfonyleurea계 화합물(성 등, 1995: 1996), 살충제, imidaclopride(성 등, 1997) 및 buprofezine(성 등, 1998) 등의 가수분해 반응 메카니즘에 관하여 보고한 바 있다.

본 연구에서는 살충제, flupyrzofos(IUPAC: *O,O*-diethyl-*O*-(1-phenyl-3-trifluoromethylpyrazol-5-yl)phosphorothioate)의 가수분해 반응에 대한 속도론적 및 비속도론적인 실험 결과에 근거하여 넓은 pH 범위에서 일어나는 3가지 유형의 가수분해 반응 메카니즘을 정량적으로 규명하였다.

### 재료 및 방법

#### 시약 및 기기

Flupyrzofos는 정보화학(주)에서 제공받은 원제(95%)를 정제하여 사용하였으며 모든 용매들은 Aldrich 및 Fluka제의 GR 또는 ER급 시약을 사용하였다. 시료 물질과 가수분해 생성물은 실온에서 TMS를 내부 표준물질로 하여  $^1H$  NMR spectrometer [Varian EM-360(200MHz)]로 얻은 NMR spectra와 mass spectrometer로 측정된 MS spectra(JEOL JMS-DX 303)로부터 구조와 분자이온( $M^+$ )을 확인하고 반응 속도상수는 UV 분광기(Shimadzu UV-1601)로 측정하였다. 또한, pH는 Beckman사의  $\Phi$ TM 34 모델로 조절하였으며 화합물의 녹는점은 Mel-Temp II (Holliston사)로 측정하였다.

\*연락처

**반응 속도상수의 측정**

Flupyrzofos 분자의 분자궤도(MO) 함수량과 물리 상수들은 PM3 방법(HyperChem, 1993)으로 최적화하여 가장 안정한 형태를 정한 다음에 HyperChem 프로그램(Ver. 4.0)으로 계산하였다. 반응속도 상수를 측정하기 위하여 25%(v/v) dioxane 수용액의 pH를 소정의 완충용액으로 조절하고 이온의 세기( $\mu$ )가 0.1 M이 되도록 sodium chloride를 가하여 반응용액을 조절하였다. 저장용액( $1 \times 10^{-2}$ M) 0.5ml을 pH와 이온의 세기가 맞추어진 반응용액에 가하여 45°C로 유지하고 최대 흡수파장( $\lambda_{max} = 235 \sim 242$ nm)에서 시간의 경과에 따르는 흡광도(농도) 변화로부터 1차 반응 속도상수( $\text{sec}^{-1}$ )를 구하였다.

**결과 및 고찰**

**가수분해 생성물의 확인**

반응속도 상수 측정 조건에서 flupyrzofos 0.5 g을 녹인 dioxane 수용액을 3주간 환류하고 TLC(Rf=0.15) 및 column chromatography(전개용매; ethyl acetate: n-hexane=1:4)로 분리 정제하여 가수분해 반응 생성물, 3-trifluoromethyl-5-hydroxy-1-phenylpyrazole (Obs.m.p.=189~190°C,  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO/TMS)  $\delta$ (ppm): 5.82(s, 1H, pyrazole), 7.26~7.48(m, 3H, phenyl), 7.74~7.78(d, 2H, phenyl), MS, m/e(%): 76.95(100) 227.90(33.40, M<sup>+</sup>) 228.95(4.57, M+1))과 점적시험(Feigl, 1960)으로 diethyl thiophosphate을 각각 확인하였다.

**반응의 유형과 속도식의 유도**

최적화 한 flupyrzofos(생성열: -238.9kal, 이온화 포텐셜(IP): 9.25 ev. 및 쌍극자 능률: 8.71 debye) 분자(S)의 형태는 pyrazol 고리에 결합된 phenyl group이 비틀리어(dihedral angle:  $\angle \text{CNCC} = 45^\circ$ )있었으며 thiophosphate계 triester로서 분자내 phosphoryl group의 원자궤도(AO) 계수로부터 nodal properties를 검토한 결과와 유사하여(성, 1983b), P-O 및 C-O 결합에 매듭(node)이 존재함으로써 이들 두 결합이 분해하는 2가지 유형의 반응이 일어날 것임을 알았다. 그러나 구체적으로 P 원자에는 산, 염기-촉매에 의한 A<sub>AC</sub>1, A<sub>AC</sub>2 및 B<sub>AC</sub>2형 반응, 그리고 phosphoryl group의 ethoxy-기를 구성하는 C-O 결합의 C 원자에 대하여는 A<sub>AL</sub>1, B<sub>AL</sub>1 및 B<sub>AL</sub>2형의 반응 등 6가지 유

형의 가수분해 반응이 가능하다(March, 1992). 그러나 양하전의 크기(P 1.858 및 C 0.026)는 P 원자가 C 원자보다 클뿐만 아니라(P $\gg$ C), 친핵체의 반응중심이 P 원자라는 사실을 생성물(3-trifluoromethyl-5-hydroxy-1-phenylpyrazole 및 diethylthiophosphate) 분석 결과가 잘 설명하고 있으므로 가수분해 반응은 P 원자가 친핵성 반응 중심이 되어 일어나는 3 가지 반응만이 가능하다.

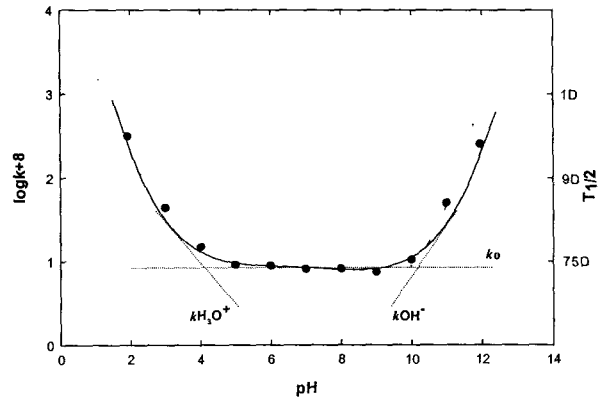


Fig. 1. pH rate profile and half life ( $T_{1/2}$ ) for the hydrolysis of flupyrzofos in 25% aqueous dioxane at 45°C.

pH에 따른 속도상수( $k_{obs}$ )와의 관계를 나타낸 U자 형의 pH-rate profile(그림 1)로 부터 본 반응은 앞서 MO 함수의 계산에서 예측된 바와 같이 3가지 유형으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 즉, pH 3.0 이하에서는 산( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 농도에 의존적인 특정 산-촉매 반응( $k_{H^+}$ ), pH 11.0 이상에서는 반응속도 상수가 hydroxide 이온농도에 의존적인 특정 염기-촉매( $k_{OH^-}$ ) 반응이 그리고 pH 5.0~10.0 사이에서는 pH변화에 무관하게 물 분자에 의하여 촉진되는 일반 염기촉매( $k_0$ ) 반응으로 진행 될 것이므로 반응 속도식은 이들 3가지 유형에 따른 반응의 합으로 표현 된 (2)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = -d[S]/dt = kt[S] \tag{1}$$

$$= (k_0 + k_{H^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{OH^-}[\text{OH}^-])[S]$$

$$kt = k_0 + k_{H^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{OH^-}[\text{OH}^-]$$

$$k_{obs} = k_0 + k_{H^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{OH^-}K_w/[\text{H}_3\text{O}^+] \tag{2}$$

여기에서  $k_0$ 는 관측된 일반 염기-촉매반응 속도상수의 평균값이며  $k_{H^+}$ 와  $k_{OH^-}$ 는 특정 산 및 특정 염기-촉매 반응을 나타내는 pH 구간의 기울기 값인데 이들 값들을 (2)식에 대입하여 (3)식을 얻었다

$$k_{obs}=9.72 \times 10^{-8} + 1.51 \times 10^{-6} [H_3O^+] + 2.16 \times 10^{-20} / [H_3O^+] \quad (3)$$

그림 1의 점은 관측값( $k_{obs}$ )을, 그리고 실선은 (3) 식으로 계산된 계산값( $k_{calc}$ )을 그린 것으로 두 값이 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 pH 11.00~9.0 사이에서는 특정 및 일반 염기-촉매반응이 경쟁적으로 일어나는 구간으로 염기성이 증가할수록 특정 염기-촉매반응이 그리고 염기성이 낮을수록 일반 염기-촉매반응이 일어난다. pH 3.0~5.0 사이에서는 특정 산 및 일반 염기-촉매 반응이 각각 경쟁적으로 일어 날 것이나 산성도가 낮을수록 일반 염기-촉매 반응이 일어나며 산성도가 증가할수록 특정 산-촉매 반응성이 상대적으로 증가한다. 또한, 반응속도 상수로부터 45°C 중성 pH 용액에서 반감기( $T_{1/2}=0.693/h$ )는 약 76.39일이었다. 그러나 유기물의 분해 반응속도가 10°C마다 2~3배 이상 증가된다는 사실(Avery, 1981)을 감안하면 실온(25°C)에서 반감기는 대략 1~1.5년 이상임을 예상할 수 있다.

**용매의 효과**

pH-rate profile(그림 1)로 부터 일정한 pH(3.0, 7.0 및 11.0)에서 일어나는 가수분해 반응 메커니즘을 알아보기 위하여 반응 혼합물의 비율이 다름에 따라 변화하는 반응속도 상수를 Kivinen식( $\log k = n \log [H_2O]$ )에 적용한 결과, 전이상태에 관여하는 물 분자수를 나타내는 n 값이 pH 3.0; n=1.0, pH 7.0; n=4.0 및 pH 11.0; n=0.5의 값을 나타냄으로써 본 반응은 넓은 pH 영역에서  $S_N2$ 형의 반응으로 진행 될 것임을 예상할 수 있다.

구체적인 반응의 유형을 알아보기 위하여 확장 Grunwald-Winstein식( $\log k = mY + lN$ )에 적용(성 등, 1990) 한 (4)~(6)식에 따르면, 본 반응은 모두 친핵체와 기질 사이의 결합 형성( $l$ )이 기질과 이탈기 사이의 결합과괴( $m$ ) 보다 크기 때문에 ( $|m| \ll |l|$ ) 2 분자적인 친핵성 첨가-제거 반응형으로 진행되는 반응이 일어날 것으로 판단된다. 그러므로 앞서의 분자 계도 함수에서 논의된 바와 같이 산성에서는  $A_{AC}2$ , 그리고 염기성 용액에서는  $B_{AC}2$ 형 반응으로 진행 될 것이다.

pH 3.0:  $\log k = 1.51Y - 69.5N - 35.50 \quad (4)$

pH 7.0:  $\log k = -7.94Y + 458.1N + 182.70 \quad (5)$

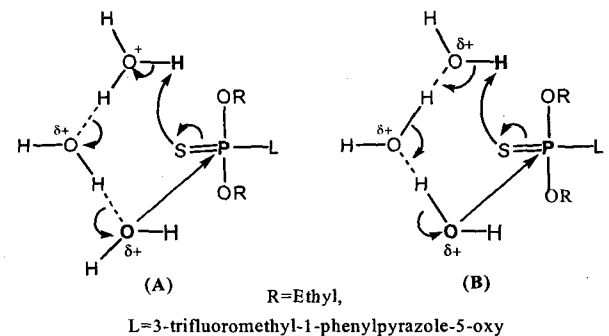
pH 11.0:  $\log k = 1.40Y - 69.75N - 35.97 \quad (6)$

즉, (4)~(6)식으로 부터 pH 3.0에서는 m과 l의 비가

1:46, pH 7.0에서는 1:57.7 그리고 pH 7.0에서는 1:50의 비율로 결합생성 반응이 결합과괴 보다 빠르게 진행된 전이상태를 경유하게 된다. 여기에서 m과 l의 비가 1:1이었다면 전형적인  $S_N2$ 형의 반응이겠으나 m이 l보다 작으므로( $m \ll l$ ) flupyrazofos의 가수분해 반응은 친핵성 첨가-제거 반응만이 가능하다.

**가수분해 반응 메커니즘**

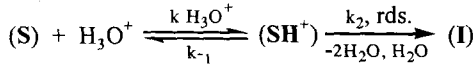
속도론적 및 비 속도론적인 실험결과로 부터 flupyrazofos, 기질분자(S)는 특정 산 및 염기-촉매 반응과 일반 염기-촉매반응 등 3가지 유형의 가수분해 반응이 일어 날 것이다. 여기에서 (S)중의 P=S(또는 P=O) 결합이나 S=O 결합은 C=O 결합과 유사한 반응 중심이므로 친핵체는 음 하전이 큰 thiophosphoryl group과의 반발과 큰 입체장애에도 불구하고 양 하전이 큰 P원자( $sp^3$ )에 대하여 친핵-첨가하는 반응으로 물 분자와 (S)와의 상호작용 관계를 가정하여 그림 2에 나타내었다. 이때 물 분자는 양성자 전달체로서 (S)에 양성자를 주는 일반 산-촉매와 양성자를 떼어내는 일반 염기-촉매로서 뿐만 아니라, 친핵체로 작용하는 고리형 협동과정(Issacs, 1987)으로 (A)는 특정 산-촉매반응 그리고 (B)는 일반 산 및 염기-촉매반응으로 설명되기도 한다



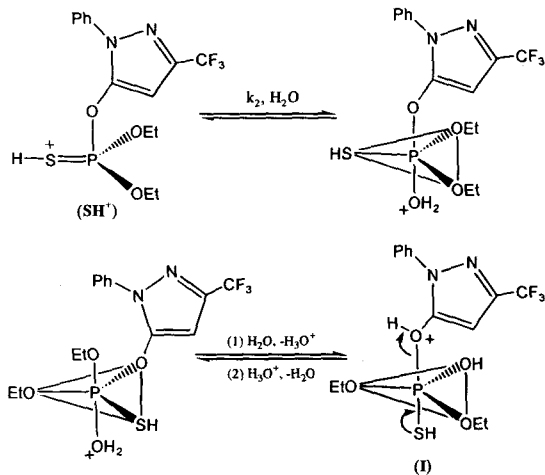
**Fig. 2. Interaction between flupyrazofos (S) and water molecules as specific & general base and nucleophile. (A: Specific acid catalysis, B: General acid & base catalysis)**

먼저, pH 3.0 이하의 산성용액 중에서 반응속도가 산( $[H_3O^+]$ ) 농도에 비례하는 특정 산-촉매 반응 ( $k_{H_3O^+}$ )은 (A)와 같은 반응으로 제1단계 반응( $k_1$ )은 thiophosphoryl group의 황 원자에 대한 양성자화로 conjugate acid( $SH^+$ )가 빠르게 생성되는 pre-equilibrium 단계( $k/k-1$ )이다. 2단계( $k_2$ )반응은 공명으로 양하전 크기

가 증가된 P 원자에 대하여 1단계 반응으로 생성된 친핵체로서 물 분자가 첨가하는 속도결정 단계(rds.)를 거쳐 polarity rule(Dugas, 1989)에 따라 trigonal bipyramidal( $d^2sp^3$ ) 중간체(I)를 생성( $D_{3h}$  대칭)하게 된다(Scheme I).



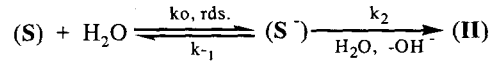
중간체, (I)은 pseudo rotation(Gold, 1971) 과정에서 물 분자는 첨가된 물 분자인 oxonium 이온의 양성자를 떼어낸 다음에 P-O 결합의 산소원자에 대한 양성자화가 일어난 후, 물 분자로 이탈하여 P=S 결합이 재생되면서 동시에 P-O 결합이 분해(결합에너지 95~100kcal/mol)되어 생성물(prd)로 전환되는  $A_{AC}2$  반응(Issacs, 1987) 메카니즘으로 진행 될 것이다. 여기에서 반응 생성물이 3-trifluoromethyl-5-hydroxy-1-phenylpyrazole과 diethylthiophosphate(prd.)라는 사실로부터 이탈기(L)는 3-trifluoromethyl-1-phenylpyrazole-5-oxy기임을 알 수 있다.



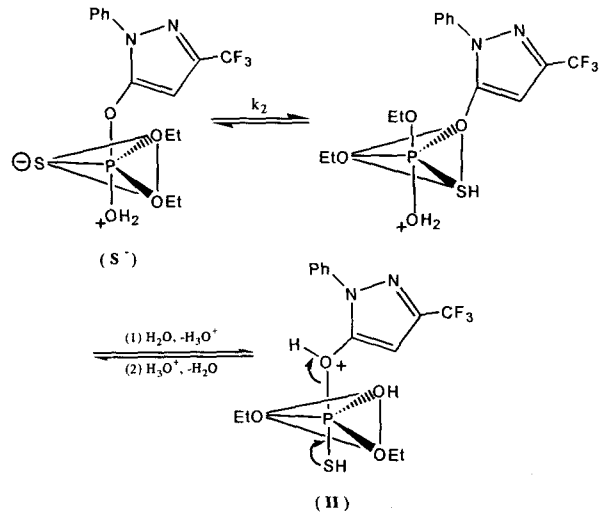
Scheme I

한편, pH 5.0~10.0사이 즉, 반응속도가 pH에 무관한 중성영역(그림 1)에서 일어나는 반응( $k_0$ )은 그림 3의 (B)와 같은 복합반응으로 설명되는 친핵성 첨가-제거반응( $Ad_{NE}$ )으로  $B_{AC}2$ 형 반응이 일어날 것이다(Scheme II). 즉, 반응의 제1단계는 (S)에 먼저 물 분자가 첨가( $k_0$ )되는 rds.를 거친 다음에 trigonal bipyramidal 중간체, (S')를 생성한다. 제2단계 반응은 음 하전을 띠고 있는 (S')가 물 분자로부터 양성자를 받아들여 sulfhydryl 기가 빠르게 형성되어 pseudo rotation

과정으로 P-O결합의 산소원자에 대한 양성자화가 일어난 다음에 제2의 중간체(II)을 거쳐 P-S 결합사이 P=S( $p\pi-d\pi$ ) 결합이 재생되면서 동시에 L이 이탈되어 생성물로 이어지는 일련의  $B_{AC}2$ 형 반응이 일어난다

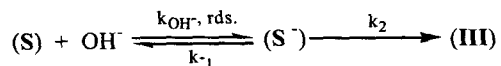


여기에서 L이 물 분자보다 좋은 이탈기이면 제1 단계( $k_1$ )가 rds.이고 그 반대이면 제2 단계( $k_2$ )가 rds.가 된다. 따라서 L은 반응속도 상수의 크기( $k_0=9.72 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$ )로 보아 좋은 이탈기가 아니지만 물 분자보다는 좋은 이탈기이므로 제1단계( $k_1$ )가 rds가 될 것이다. 그리고 (S)는 2개의 diethyl group으로 인한 achiral 성으로 입체-이성질체가 존재하지 않는다.



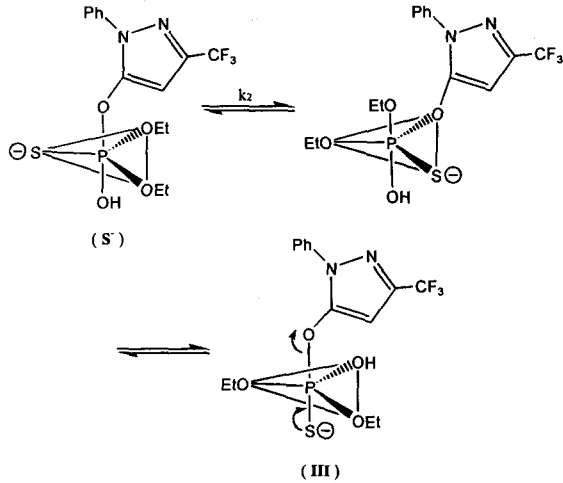
Scheme II

pH 11.0 이상의 염기성 용액 즉, 반응속도가 hydroxide 음이온의 농도에 비례하는 영역(그림 1)에서 일어나는 반응( $k_{OH}$ )은 친핵체로서 hydroxide 음이온이 친핵첨가하는 특정 염기-촉매 반응( $k_{OH}$ )으로  $B_{AC}2$ 형의 반응이 일어난다(Scheme III).



이 반응의 제1단계( $k_1$ )는 물 분자 보다 친핵도가 큰 hydroxide 이온이 P원자에 대하여 느리게 친핵-첨가하는 rds.로 trigonal bipyramidal 중간체, (S')를 생성하는 반응이다. 왜냐하면, hydroxide 음 하전과 분자 내 S 원자가 띄고 있는 음 하전간의 반발력이나 thiophosphoryl group의 입체장애가 크지만 P원자의 큰 양하전에 대한 hydroxide 음하전 사이의 charge eff-

ect가 더 크게 작용하기 때문이다. 이어서 빠른 제2단계 반응( $k_2$ )으로 제2의 중간체(III)를 경유하여 P=S 결합이 재생되면서 동시에 L이 이탈되어 prd.로 전환되는 일련의 B<sub>AC</sub>2형(Issacs, 1987)의 반응 메카니즘으로 가수분해 반응이 일어난다.



Scheme III

이상과 같은 검토 결과로부터 실험사실을 합리적으로 설명할 수 있는 flupyrazofos의 가수분해 반응 메카니즘을 그림 3에 정리하였다. 즉, pH 3.0 이하의 산성용액 중에서는 특정 산-촉매 반응(A<sub>AC</sub>2), pH 5.0~9.0의 약산 및 약 알칼리성 용액 중에서는 일반 산 및 염기-촉매반응(B<sub>AC</sub>2), 그리고 pH 11.0이상의 염기성 용액에서는 특정 염기-촉매반응(B<sub>AC</sub>2)이 일어나는 일련의 가수분해 반응 메카니즘을 제안하였다.

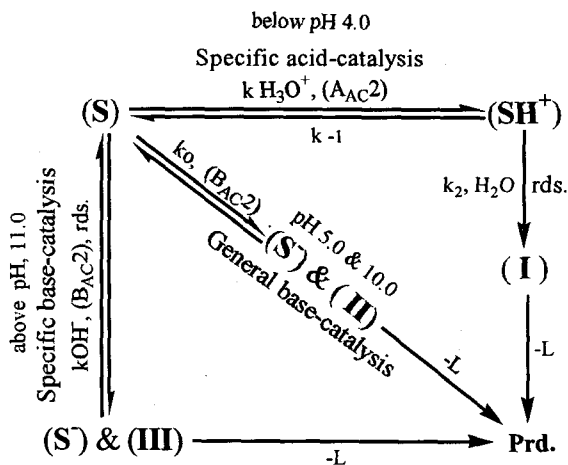


Fig. 3. Hydrolysis mechanism (A<sub>AC</sub>2 & B<sub>AC</sub>2) of insecticide, flupyrazofos.

또한, flupyrazofos는 중성 용액(45°C)에서 가수분해 반응의 반감기가 3개월 이상인 반면에 수중에서 광분해 반응의 반감기는 18.2시간(정 등, 2000)이었으므로 flupyrazofos는 가수분해보다 광분해가 더 빠른 물질임을 알았다.

### 감사의 글

원제 flupyrazofos를 제공하여 준 정보화학 (주) "이남주" 님을 위시하여 실험을 도와 준 김태영, 윤기섭 군과 김미란, 이윤정 양에게 감사를 드립니다.

### 인용문헌

Avery, H. E. (1981) Basic reaction kinetics and mechanisms, Chap. 4. pp. 47, The MacMillan Press. Ltd., London.

Dugas, H. (1989) Bioorganic Chemistry: A Chemical approach to enzyme action (3rd Ed.). Chap. 3, pp.128~132, Springer-Verlag, New York.

Feigl, F. (1960) Spot tests in organic analysis, Chap. 3. pp. 99~100, Elsevier pub. Co. Ltd., Tokyo.

Gold, V. ed., (1971) Advances in physical organic chemistry. vol. 9, pp.25, Academic press. London and New York.

HyperChem (1993) HyperChem for Windows. Chap. 7., Chemistry Calculation Hyper-Cube Inc., Ontario, Canada.

Issacs, N. S. (1987) Physical Organic Chemistry. Chap. 9, pp.331~334 & 358, Longman. Scientific & Technical.

March, J. (1992) Advanced Organic Chemistry, Chap. 10, pp.380, John Wiley & Sons, New York.

김길하, 문선주, 장영덕, 조광연 (1998) 신규살충제 flupyrazofos의 배추좀나방에 대한 작용특성, 한국 농약학회지 2(3):117~125.

조부연, 한대성, (1992) 신규 살충제인 O,O-diethyl-O-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-5-pyrazoyl)-thiophosphoric acid ester의 열에 의한 분해성, 한국환경농학회지, 11:225~234.

조부연, 한대성, 양재의 (1993) 신규 살충제인 KH-502의 광에 의한 분해성, 한국환경농학회지 12:176~

- 183.
- 정윤주, 김관, 김용화, 이재구. (2000) 유기인계 살충제 flupyrzofos의 수중 광분해. 한국농화학회지 43(2): 130~135.
- 송시환, 김형진, 신천철, 임광현, 하창수, 한상섭 (1998) KH-502의 랫트 및 마우스를 이용한 급성 독성시험, 한국독성학회지, 14(2):227~235.
- 양재의, 조부연, 유경렬 (1997) Flupyrzofos(KH-502)의 토양중 용탈 및 흡착, 한국환경농학회지 16:72~79.
- 황기준, 공영대, 김길하 (1990) 5-하이드록시피라졸 유도체. 특허번호:36840
- 성낙도, 박승희 (1983a) Dimethyl-2,2-dichlorovinylphosphate(DDVP)의 분해반응에 관한 연구, 한국농화학회지, 26(2):125~131.
- 성낙도 (1983b) 살충성 phosphonate계 농약의 가수분해, 충남대 환경연구보고, 1(1):43~47.
- 성낙도, 윤태용, 권기성, 김태린 (1990) 살충성 2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl)vinyl-dimethyl-phosphate (Gardona)의 가수분해 반응메카니즘, 대한화학회지 34(5):483~489.
- 성낙도, 김현이, 박천규 (1994a) 살충성 *O,O*-diethyl- $\alpha$ -cyanobenzylideneaminoxyphosphoro-thioate (Volaton)의 가수분해 반응메카니즘, 한국농화학회지 37(2):124~129.
- 성낙도 (1994b) 핵산모델로서 phosphate diester의 가수분해, 한국농화학회지 37(6):447~450.
- 성낙도, 이찬복, 류재옥, 김대황 (1995) 제초성 *N*-(2,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)aminocarbonyl-2-치환(*Z*)-6-(1-hydroxy-2-fluoroethyl)benzenesulfonamide 유도체의 가수분해 반응 메카니즘. 한국농화학회지 38(5):455~462.
- 성낙도, 이광재, 김용집, 김대황 (1996) 제초성 flazasulfuron의 Smile 자리옮김 반응. 한국농화학회지 39(1):455~462.
- 성낙도, 유성재, 강문성 (1997) 살충성 imidacloprid의 가수분해 반응 메카니즘, 한국농화학회지 40(1):53~57.
- 성낙도, 유성재, 최경섭, 권기성 (1998) 살충제, buprofezin의 가수분해 반응 메카니즘, 한국농약과학회지 2(1):45~52.

**Kinetics and hydrolysis mechanism of insecticide *O,O*-diethyl-*O*-(1-phenyl-3-trifluoromethylpyrazol-5-yl)-phosphorothioate (Flupyrzofos)**

Nack-Do Sung\* (Division of Applied Biology & Chemistry, College of Agriculture and life Science, Chung-nam National University, Taejon 305-764, Korea.)

**Abstract :** The rate of hydrolysis of insecticide, *O,O*-diethyl-*O*-(1-phenyl-3-trifluoromethyl-pyrazol-5-yl) phosphorothioate (Flupyrzofos) have been investigated in 25% (v/v) aqueous dioxane ( $\mu=0.1M$ ) at 45°C. The hydrolysis mechanism of flupyrzofos proceeds through the specific acid ( $A_{AC2}$ ) catalysis below pH 4.0, specific base ( $B_{AC2}$ ) catalysis above pH 11.0 and general acid & base ( $B_{AC2}$ ) catalysis between pH 5.0 and pH 10.0 via trigonal-bipyramidal ( $d^2sp^3$ ) intermediate as evidence by solvent effect ( $|m| \ll |l|$ ), rate equation ( $kt=k_0+k_H+[H_3O^+]+k_{OH}[OH^-]$ ) and product analysis. The half-life ( $T_{1/2}$ ) of hydrolytic degradation in neutral media at 45°C was ca. 3 months.

\*Corresponding author (Fax:+82-42-825-3306, E-mail : ndsung@cnu.ac.kr)