

살충성 Imidacloprid의 가수분해 반응 메카니즘

성낙도* · 유성재 · 강문성¹

충남대학교 농화학과, ¹코셀(주) 중앙연구소

초록 : 중성과 알칼리성의 45°C, 15%(v/v) dioxane 수용액중에서 살충성 imidacloprid (IUPAC:1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-nitroiminoimidazolidine)의 가수분해 반응속도 상수를 측정하고 pH-효과, 용매효과($m=0.04$, $n=0.30$ 및 $m \ll 1$), 열역학적 활성화 파라미터($\Delta S^\ddagger = -0.03 \text{ e.u.}$ 및 $\Delta H^\ddagger = 16.14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), 반응 생성물 분석등의 결과로부터 반응 속도식($k_{obs} = 4.56 \times 10^{-3} [\text{OH}^-]$)을 유도하여 특정 염기촉매 반응(k_{OH^-})으로 사면체(sp^3) 중간체인 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-hydroxy-2-imidazolidinylisonitramine(I)을 거쳐 imidazolidine 고리 열림반응으로 β -3-(6-chloro-3-pyridylmethyl)aminoethyl-1-nitrourea(III)를 경유한 다음에 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-imidazolidinon으로 분해되는 일련의 친핵성 첨가-제거($\text{Ad}_N\text{-E}$) 반응메카니즘을 제안하였다. 그리고 45°C의 중성(pH 8.0)에서 반감기($t_{1/2}$)는 약 4.5개월로 잔류성이 큰 화합물임을 알았다.(1996년 11월 11일 접수, 1996년 12월 3일 수리)

서 론

최근에 상품화된 imidacloprid (IUPAC:1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-nitroiminoimidazolidine)¹⁾는 높은 살충활성을 나타내는 nitromethylene계 화합물로²⁾ 활성 개선을 위한 일련의 구조-활성관계(SAR)를 다룬 연구들은 다수^{3,4)} 보고된 바 있으나,⁵⁾ 잔류활성을 연구하기 위한 기초 자료로는 pH 5~11의 수용액 중에서 안정하다⁶⁾는 정도로 알려져 있을 뿐이다.

2-nitrimidazolidinyl group과 6-chloro-3-pyridylmethyl group으로 구성된 imidacloprid는 azomethine결합이 포함되어 있는 imidazoline과 유사한 반응성을 나타낼 것이며 산성 용액에서 imidazoline유도체들은 가역적인 반응으로 인하여 가수분해 반응성이 매우 적다.⁷⁾

농약 분자들의 활성개선은 물론, 약효 지속성과 잔류수준을 조절하기 위한 연구의 일환으로 저자들은 DDVP,⁸⁾ Volaton,⁹⁾ Gardona,¹⁰⁾ Flazasulfuron¹¹⁾ 및 benzenesulfonyl urea¹²⁾ 등의 살충제와 제초제들에 대하여 수용액중에서 일어나는 분해반응 메카니즘을 제안한 바 있다.

본 연구에서는 imidacloprid의 가수분해 반응에 대한 속도론적 및 비속도론적 자료로부터 정량적으로 설명된 바 없는 친핵성 첨가-제거($\text{Ad}_N\text{-E}$)반응 메카니즘을 제안하고 잔류성을 검토하였다.

재료 및 방법

시약 및 기기

시료 물질로 사용한 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-nitroiminoimidazolidine(일반명 imidacloprid)는 앞서의 방법

찾는말 : 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-3-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine, Imidacloprid, Hydrolysis mechanism, Half-life($t_{1/2}$), $\text{Ad}_N\text{-E}$ reaction.

*연락처

으로 합성³⁾한 것이며 dioxane과 potassium phosphate, sodium hydroxide 및 boric acid 등 용매와 염류들은 완충용액의 조제에 사용된것으로 Fluka제 Ep급 시약이었다.

반응속도 상수의 측정은 Pye-Unicam PU 8800 UV/Visible spectrophotometer를, 그리고 생성물 분석은 Bruker AM-300 모델(300 MHz)의 NMR spectrometer를 각각 사용하였으며 반응용액의 pH는 Nova 303 모델의 pH meter로 조절하였다.

반응 속도상수의 측정

소정의 완충용액으로 pH가 조절된 45°C의 15%(v/v) dioxane 수용액($5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$)에 NaCl을 가하여 이온의 세기(μ)가 0.1M이 되도록 한 다음에, 최대파장(λ_{max})인 269 nm($\log \epsilon = 4.265$)에서 시간에 따른 흡광도의 변화(isosbestic point: 255 nm)를 UV 분광기로 측정하여 반감기($t_{1/2} = 0.693/k$)를 구하였다.

1차반응 속도상수(k, sec^{-1})는 반감기로부터 계산하였으며 같은 방법으로 용매효과, pH-효과 및 열역학적 활성화 파라미터(ΔS^\ddagger 및 ΔH^\ddagger) 등 속도론적 자료들을 얻었다. 그러나 pH 8.0이하의 산성 용액에서는 반응속도가 너무 느려($k \leq 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$) 측정할 수 없었다.

반응 생성물의 확인

pH(8.0 및 10.0)와 이온의 세기($\mu=0.1\text{M}$)가 조절된 반응 용액에 imidacloprid(1 g)를 녹이고 2~5주일 동안 환류한 다음에 ethylacetate를 전개용매로 하여 column chromatography로 분리하였다. TLC로 전개하여 R_f (ethylacetate) 값이 0.25인 것만을 재전개하고 감압 농축하여 유색의 침전 물을 얻었다. NMR spec.으로부터 구조가 확인된 생성물은

두 pH에서 공히, 1-(6-chloro-3-pyridinylmethyl)-2-imidazolidinone¹³⁾이었다.

NMR(CDCl₃)δ(ppm), 3.2~3.5(m, 4H, C₂H₄), 4.3(s, 2H, CH₂), 5.2(s, 1H, NH), 8.3(s, 1H, 2py), 7.6(d, 1H, 4py), 7.3(d, J=8Hz, 1H, 5py)

결과 및 고찰

pH효과와 반응 속도식

알카리성(pH 8.0~11.0) 영역에서 측정된 가수분해 반응 속도 상수를 근거로한 pH-rate profile(Fig. 1)로부터 pH가 낮아질수록 매우 느린 반응속도를 나타내는 반면에 pH가 증가할수록 hydroxide이온의 농도에 비례하는 즉, 특정 염기촉매 반응(k_{OH^-})¹⁴⁾으로 진행되는 속도상수의 변화($k_{obs.} = 0.824pH - 5.92$, $r=0.99$)를 보였다. 따라서 가수분해 반응(Rate= $-d[S]/dt = k_{obs}[S] = \{k_{OH^-}[OH^-]\}[S]$)의 반응 속도식은 다음 (1)식과 같다.

$$\therefore k_{obs.} = k_{OH^-}[OH^-] = 4.56 \times 10^{-9}[OH^-] \quad (1)$$

(1)식에서 k_{OH^-} 는 (2)식에 의하여 높고 낮은 두 pH에서 반응 속도상수의 차($k_h - k_l$)를 두 pH의 hydroxide이온 농도의 차($[OH^-]_h - [OH^-]_l$)로 나누어 구한 값으로 hydroxide 음이온의 촉매상수이다.

$$k_{OH^-} = (k_h - k_l) / ([OH^-]_h - [OH^-]_l) \quad (2)$$

Imidacloprid의 pKa상수(1.56 및 11.12)¹⁵⁾로부터 속도상수가 측정되지 않은 pH 2.0~7.0의 구간에서도 같은 경향(k_{OH^-})으로 속도상수의 변화를 나타낼 것으로 판단된다.

한편, pH 8.0에서 반응 속도상수($k = 5.9 \times 10^{-9} \text{sec}^{-1}$)의 반감기($t_{1/2} = 0.693/k$)는 약 4.5개월이었다. 그러나 (1)식에 따라 외삽(extrapolate)하여 구한 pH 7.0($k = 6.0 \times 10^{-9} \text{sec}^{-1}$)에서의 반감기는 약 3.7년(45°C)이었다. 일반적으로 유기화합물의 반응속도는 온도 10°C차이 마다 반응 속도상수가 대략 2~3배 상승하므로¹⁶⁾ 실온(25°C)에서의 분해 반응성을 고

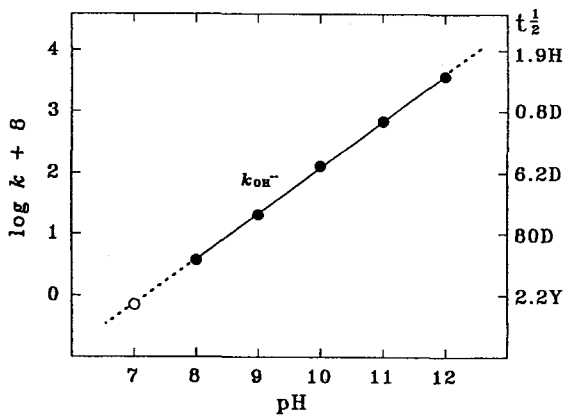


Fig. 1. pH rate profile and half life($t_{1/2}$) for the hydrolysis of imidacloprid in 15%(v/v) dioxane aqueous solution at 45°C. The points are experimental and the dot line is extrapolated according to the equation (1).

려한다면 pH 7.0에서의 반감기는 최저 15년 이상으로 잔류성이 매우 큰 화합물임을 알았다.

용매효과

가수분해 반응속도에 미치는 용매의 효과를 정량적으로 알아보기 위하여 pH 11.0에서 용매의 조성이 변화함에 따른 반응 속도상수를 Kivinen식¹⁷⁾에 적용($\log k = 0.30 \log [H_2O] - 5.48$)하여(Fig. 2) $n=0.30$ 그리고 Grunwald-Winstein식¹⁸⁾에 적용하여($\log k = 0.04Y - 5.12$, $r > 0.98$) 구한 $m=0.04$ 로부터 본 반응은 S_N2형 반응으로 진행됨을 암시하고 있다. 또한, 전이상태의 구조를 정량적으로 이해하기 위하여 Extended Grunwald-Winstein식($\log k = mY + lN$)¹⁹⁾에 적용($r > 0.97$)하여 (3)식을 얻었다.

$$\log k = 0.04Y + 0.15N - 5.06 \quad (3)$$

(3)식에서 용매의 이온화력의 척도인 Y와 친핵도(nucleophilicity)를 나타내는 N값의 계수를 비교($m \ll l$)한 바, 친핵체-기질 사이의 결합생성(l)이 기질-이탈기 사이의 결합파괴(m)보다 약 5배정도 우세한 전이상태를 경유한다는 사실을 알았다. 그러므로 본 반응은 구조상 azomethine 탄소원자에 대한 hydroxide 음이온의 친핵성 첨가-제거(Ad_N-E)반응²⁰⁾ 메카니즘으로 사면체(sp³)중간체를 경유하는 가수분해 반응이 일어나는 것으로 판단된다.

열역학적 활성화 파라미터

pH 11.0에서 온도 변화(25~55°C)에 따라 측정된 가수분해 반응 속도상수²¹⁾를 Arrhenius식²²⁾에 적용하여 $\ln k$ 와 $1/T$ 에 대한 관계(Fig. 3)를 나타낸 직선식($\ln k = -8446/T + 15.279$)의 기울기($-E_a/RT$)로부터 구한 활성화 에너지($E_{act} = 16.78 \text{kcal/mol}$)는 schiff base의 가수분해 반응에 대한 값과 비슷한 값을 나타내었다.²³⁾ 온도 변화에 따른 반응 속도상수를 열역학 관계식($\ln(k/T) = -(\Delta H^\ddagger/R)/T + \Delta S^\ddagger/R + \ln(k/h)$)에 적용하여 $\ln(k/T)$ 와 $1/T$ 에 대한 직선 관계를 나타내는 (4)식을 얻었다.

$$\ln(k/T) = -8124.44 \times 1/T + 8.51 \quad (4)$$

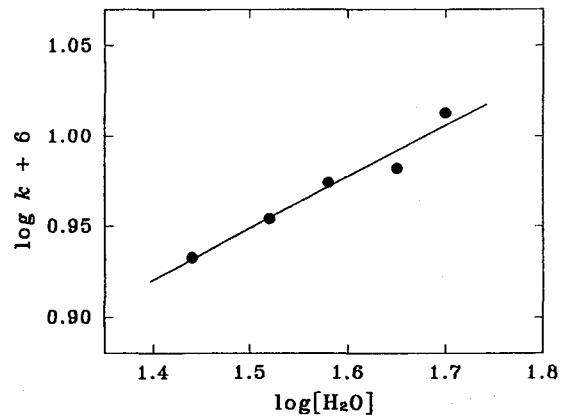


Fig. 2. Kivinen plots for the hydrolysis of imidacloprid at pH 11.0 in aqueous dioxane at 45°C.

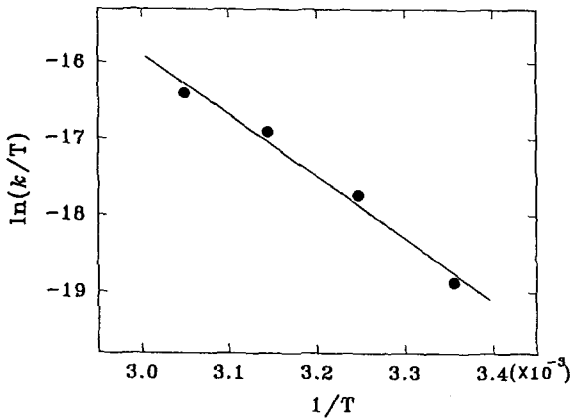


Fig. 3. The plots of $\ln(k/T)$ vs. $1/T$ for the hydrolysis of imidacloprid in 15%(v/v) dioxane aqueous solution at pH 11.0.

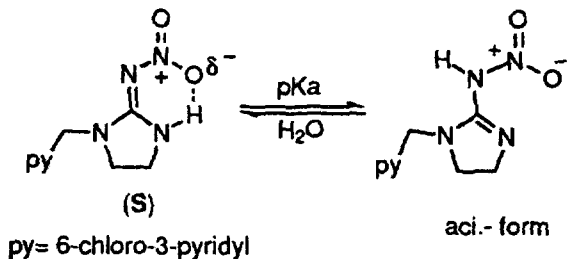
(4)식의 기울기($-\Delta H^\ddagger/R$)로부터 enthalpy($\Delta H^\ddagger=16.14$ kcal/mol)를, 그리고 y축 절편($\Delta S^\ddagger/R+\ln(k/h)$)으로부터 entropy($\Delta S^\ddagger=-0.03$ e.u.)를 각각 구하였다.

일반적으로 Ad_N-E 반응의 경우에는 $\Delta H^\ddagger=8-16$ kcal/mol 및 $\Delta S^\ddagger=-28-40$ e.u. 범위의 값을 나타내며 극히 작은 음의 값($\Delta S^\ddagger=-1.0$ e.u.)을 보이는 경우도 있다.²⁰⁾ 특히, 고리 열림 반응으로 전하 분리가 일어나는 경우에는 용매화 에너지가 요구되므로 비교적 큰 음의 entropy(ΔS^\ddagger (e.u.) <0) 값을 나타낸다.²⁴⁾

가수분해 반응 메카니즘

살충성 imidacloprid(S)의 가수분해 반응은 앞서의 용매 효과, pH효과 및 열역학적 활성화 파라미터등의 반응 속도론적인 결과와 가수분해 반응 생성물의 분석 결과로부터 2-nitriminoimidazolidine-1-yl group 중의 탄소-질소 이중결합으로 구성된 azomethine 탄소 원자에 대하여 친핵체가 첨가하는 2-nitriminoimidazolidine(pK_a 0.18)²⁵⁾의 가수분해 반응과 유사한 반응성을 나타낼 것으로 예상된다. 따라서 실험 사실을 합리적으로 설명할 수 있는 특정염기 촉매(k_{OH^-})작용에 의한 친핵성 첨가-제거(Ad_N-E)반응²⁰⁾ 메카니즘을 Scheme에 제안하였다.

Imidacloprid는 nitrimide($pK_a=11.12$)와 aci-형인 nitramide($pK_a=1.56$)¹⁵⁾를 생성하는 nitrimine-nitramine tautomerism에 따른 이성화반응이 일어난다.²⁶⁾



또한, nitrimine중의 azomethine 이중결합이 5원자 고리에 대하여 exocyclic형인 것이 ring strain이 적은 6원자 고리에 대한 것보다 안정하면서도 염기도는 exocyclic 이중결합에 대한 고리의 상대적 안정도에 연관되어 있기 때문에

Table 1. 1st order rate constants for the hydrolysis of imidacloprid in aqueous dioxane at pH 11.0 and 45°C

Dioxane:H ₂ O ^a	Y ^b	N ^c	log[H ₂ O]	k _{obs.} (10 ⁶)
10 : 90	3.217	-0.34	1.70	10.31
20 : 80	2.877	-0.35	1.65	9.60
30 : 70	2.455	-0.37	1.58	9.43
40 : 60	1.945	-0.38	1.52	9.00
50 : 50	1.361	-0.39	1.44	8.57

^aR(% v/v), ^bNucleophilicity ^cIonization power of solvation.

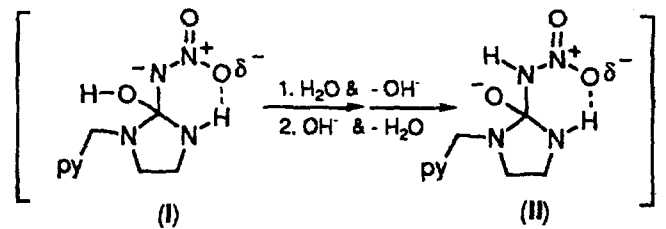
Table 2. 1st order rate constants and activation parameters for the hydrolysis of imidacloprid at pH 11.0

k _{obs.} (10 ⁶ sec. ⁻¹)				ΔH^\ddagger ^a	ΔS^\ddagger ^b	E _{act} ^c
298(K)	308(K)	318(K)	328(K)			
1.90	6.10	14.45	24.70	16.14	-0.03	16.78

^akcal/mol, ^bKcal·mol⁻¹·K⁻¹(e.u.)

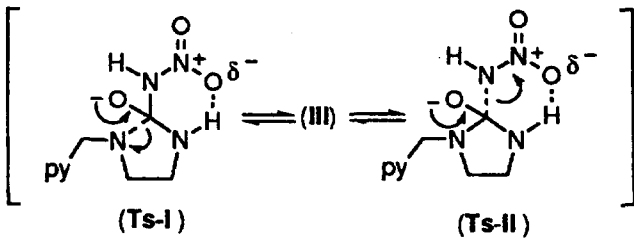
diazacyclopentane($pK_a=-1.36$)보다 diazacyclohexanes($pK_a=0.71$)이 높은 염기도를 나타낸다.²⁷⁾ 그러므로 nitrimine의 탈양성자화는 ring strain보다 5원자 고리에 대한 exocyclic형의 이중결합이 나타내는 공명 안정화에 기인하는 것으로 설명된다. 그러므로 pH 2.0~11.0 구간에서는 특정염기 촉매반응(k_{OH^-})으로 nitrimide(S)의 azomethine 탄소 원자에 대한 hydroxide 음이온의 친핵 첨가반응이 일어날 것이다.

반응 속도가 pH에 의존적인 특정 염기 촉매작용(k_{OH^-})¹⁴⁾으로 진행되는 Ad_N-E 반응의 첫 단계 반응은 강한 친핵체인 hydroxide 음이온이 azomethine 탄소원자에 대하여 친핵 첨가되어 사면체(sp³) 중간체인 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-hydroxy-2-imidazolidinylisonitramine(I)가 생성되는 속도 결정단계(slow)이다. 왜냐하면, hydroxide 음이온의 친핵도에 따른 친핵성 반응과 물 분자나 hydroxide 음이온의 염기도에 의한 aci-형의 탈양성자화 반응이 경쟁적으로 일어나는 가역적인 평형 반응이기 때문이다.

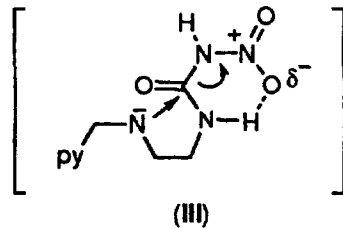


2단계 반응으로는 (I)중의 음이온을 띄는 azomethine N 원자에 대하여 물분자에 의한 양성자화가 일어나 hydroxide음이온이 이탈된 다음에 이탈된 hydroxide 음이온은 다시 앞 단계 반응에서 친핵첨가된 hydroxyl group을 탈양성자화 시킴으로써 (II)를 생성하게 된다. 여기에서 hydroxide 음이온($pK_b=-1.74$)의 친핵도에 따른 친핵첨가 반응은 빠르게 진행되는 kinetically control 반응인 반면에 염기도에 따른 탈양성자화 반응은 느리게 일어나는 thermodynamically control 반응이다. 그러므로 전자보다 후자

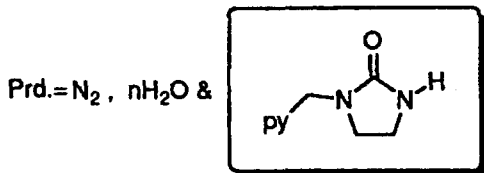
의 반응 생성물이 보다 안정하여²⁸⁾ 2단계 반응은 비가역적으로 일어나게 될것이라 생각된다. 이어지는 다음 반응은 전이상태(Ts-I)를 거쳐 carbonyl group이 생성²⁹⁾되는 빠른 단계이다.



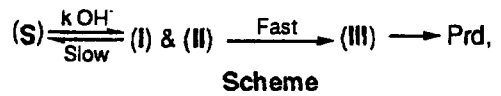
이때 N-nitro group의 이탈정도보다 imidazolidine ring strain이 더 크기 때문에 azomethine 탄소(C₂)원자와 N₃원자 사이 C₂-N₃결합의 고리 열림반응으로 전이상태(Ts-I)를 지나 중간체인 β-3-(6-chloro-3-pyridylmethyl)aminoethyl-1-nitrourea(III)³⁰⁾ (pKa:9.50)²⁵⁾를 생성한 다음에 음하전을 띄는 3-N 원자가 carbonyl 탄소원자에 대한 분자내 친핵성 치환(S_N2형)반응으로 전이상태(Ts-II)를 경유하여 nitro-amine 음이온이 이탈됨으로써 최종 생성물(prd.)인 keto형의 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-imidazolidinone¹³⁾을 위치하여 질소와 물 분자들이 생성되는 일련의 복잡한 반응이 일어나는 것으로 설명된다.



이때 6-chloro-3-pyridylmethyl group은 전자끌개로 작용하여 C₂-N₃결합의 분해를 촉진하는 요인으로 작용할 것이므로 C₂-N₃결합의 분해가 예상되지 않는다. 여기에서 imidazolidine고리 열림반응은 작은 entropy(ΔS≤0)값 뿐만 아니라, 2-nitriminoimidazolidine의 가수분해 반응에서 (III)의 존재를 확인할 수 있었다.³¹⁾ 따라서 (II)와 (III)은 ring-chain isomer의 관계에 있는 토오토머들이다.



이상과 같은 검토 결과에 따라 imidacloprid의 가수분해 반응은 거의 전 pH영역에서 특정 염기 촉매(k_{OH}) 반응에 따른 중간체(I)과 (III)를 경유하는 친핵성 첨가-제거(Ad_N-E) 반응 메커니즘으로 진행됨을 제안하였다. 특히, 산도가 증가할수록 가수분해 반응성이 현저히 감소함을 확인할 수 있었으며 가역적인 반응으로 인하여 pH 7.0의 중성에서 반감기가 최저 15년 이상으로 잔류성이 대단히 긴 화합물임을 알았다.



다음 연구 과제로는 살충 활성수준을 유지하는 조건에서 imidacloprid의 수용액중 잔류성을 단축시킬 수 있는 구조-활성 및 잔류성 관계에 관한 연구들이 이루어져야 하겠다.

참고 문헌

1. Sone, S., K. Nagata, S. Tsuboi and T. Shomo (1994) Toxic Symptoms and Neural Effect of a New Class of Insecticide Imidacloprid on the American Cockroach, *Periplaneta americana* (L), *J. Pesticide Sci.*, **19**, 69-72.
2. Shiokawa, K., S. Tsuboi, S. Kagabu and K. Moriyama (1986) (Nihon Bayer Agrochem K. K.): Jpn. Kakai, Tokyo Koho, Jp 61-267575 & Jp. 60-172976.
3. Nancy, N. R., C. K. Philip and R. P. Jack, Eds. (1995) Eighth International Congress of Pesticide Chemistry, Shiokawa, K., S. Tsuboi, K. Moriya and S. Kagabu, Chloronicotinyl Insecticides; Development of Imidacloprid, 49-58, Am. Chem. Soc., Washington. D. C
4. Tomizawa, M. and I. Yamamoto (1993) Structure-Activity Relationships of Nicotinoids and Imidacloprid Analogs, *ibid.*, **18**, 91-98.
5. Sung, N. D., M. S. Kang, H. S. Jang and D. W. Kim (1996) Influence of 3-N-Substitutents(R) on the Insecticidal Activities of Imidacloprid and its Related Compounds. *Agric. Chem. & Biotech.*, **39**, 140-146.
6. Tomlin, C. Ed. (1994) The Pesticide Manual, 10 ed., 591-2. Crop Protection Publications, Surrey, U. K.
7. Patai, S. Ed. (1975) The Chemistry of Amidines and Imidates, Ch. 8, 365-372, John Wiley & Sons, London.
8. Sung, N. D. and S. H. Park, On the Decomposition of Dimethyl-2,2-dichlorovinylphosphate *J. Korean Agri. Chem.* **26**, 125-131.
9. Sung, N. D., H. Y. Kim and C. K. Park (1994) Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Insecticidal O,O-diethyl-α-cyanobenzylideneamino-oxophosphorothioate(Volaton). *Agri. Chem. Soc.*, **37**, 124-129.
10. Sung, N. D., T. Y. Yun, K. S. Kwon and T. R. Kim (1990) Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Insecticidal 2-chloro-1-(2,4,5-trichlorophenyl)vinylidimethylphosphate (Gardona). *J. Korean. Chem. Soc.*, **34**, 483-489.
11. Sung, N. D., G. J. Lee, Y. J. Kim and D. W. Kim (1996). Smile Rearrangement of Herbicidal Flazasulfuron, *Agri. Chem. & Biotech.* **39**, 70-76.
12. Sung, N. D., C. B. Lee, J. W. Ryu and D. W. Kim (1995) Kinetics and Hydrolysis Mechanism of Herbicidal N-(2,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)aminocarbonyl-2-(1-hydroxy-2-fluoroethyl)benzene sulfonamide Derivatives. *ibid.* **38**, 455-462.
13. Shiokawa, K., S. Tsuboi, K. Iwaya and K. Moriya (1994) Development of a Chloronicotinyl Insecticide, Imidacloprid. *J. Pesticide Sci.*, **19**, s209-s217.
14. Maskill H (1985) The Physical Basis of Organic Chem-

- istry, Oxford Science Pub., Ch. 8., 343-354.
15. Chamberlain K., A. A. Evans and R. H. Bromilow (1996) 1-Octanol/Water Partition Coefficient(Kow) and pKa for Ionisable Pesticides Measured by a pH-Metric Method, *Pestic. Sci.*, **47**, 265-271.
 16. Avery, H. E. (1981) Basic Reaction Kinetics and Mechanisms, Ch. 4. p. 47. The MacMillan Press Ltd., London.
 17. Kivinen, V. (1965) The Kinetics of the Solvolysis of Acid Chlorides, *Acta, Chem, Scand.* **19**, 845-852.
 18. Fainberg, A. H. and S. Winstein (1956) Correlation of Solvolysis Rate, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2770-2782
 19. Winstein, S., A. H. Fainberg and E. Grunwald (1957) Correlation of Solvolysis Rates, VIII. Benzhydryl Chloride and Bromide Comparison of mY and Swains Correlations, *ibid* **79**, 4146-4155.
 20. Issacs, N. S. (1987) Physical Organic Chemistry, Ch. 12., 554 & 579-583, Longman Scientific & Technical, New York.
 21. Kang M. S. (1996) M. Sc. Degree Thesis., Graduate School, Chung-nam National University, Taejon, Korea.
 22. Ref. 14., Ch. 6. p. 231.
 23. Patai, S. (1970) The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond, Ch. 10., 480, Interscience Pub., London.
 24. Gould, E. S. (1959) Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Ch. 6. p.181-183. Holt, Rinehart and Winston. New York
 25. Kirkwood, M. W. and G. F. Wright (1954) Hydration of 2-Nitriminoimidazolidine, *ibid.*, **76**, 1836-1839.
 26. Feuer, H. (1969) The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Ch. 9. 641-645; Interscience Pub., New York.
 27. Bonner, T. G. and J. C. Lockhart (1958) The Denitration of Nitroguanidines in Strong Acid. Part II. Absorption Spectra and pKa Values of Certain Nitroguanidines., *J. Chem. Soc.*, 3858-3861.
 28. March, J.(1992) Advanced Organic Chemistry, 4th Ed, Ch. 6. p. 214, John Wiley & Sons, New York.
 29. Patai, S. (1986) The Chemistry of Carbonyl Group. Part, I. Ch. 3., Interscience Pub. London.
 30. Amos, A. A., P. D. Cooper, E. Nishizawa and G. F. Wright (1961) The Acidity of Nitroguanidine and Its Homologues, *Can. J. Chem.*, **39**, 1787-1796.
 31. Weinberger, M. A. and A. F. Mckay (1985) The Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of 2-Nitriminoimidazolidine and 3-β-Aminoethylurea at 25°C., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1321-1324.

Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of Insecticidal Imidacloprid

Nack-Do Sung*, Seong-Jae Yu and Moon-Sung Kang[†] (*Department of Agricultural Chemistry, Chung-nam National University, Taejon 305-764, Korea; †Coseal Co., Ltd., Central Institute, 493-2 Soryongdong Kunsan Jun-Book, 573-400, Korea*)

Abstract : The rate of hydrolysis of insecticidal 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-nitro-iminoimidazolidine (common name; imidacloprid) have been investigated in 15%(v/v) aqueous dioxane at 45°C. From the kinetics and non-kinetics data such as pH-effect, solvent effect ($m=0.04$, $n=0.30$ & $m \ll 1$), thermodynamic parameter ($\Delta H^\ddagger=16.14\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ & $\Delta S^\ddagger=-0.03\text{e.u.}$), rate equation ($k_{\text{obs}}=4.56 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]$) and analysis of hydrolysis product, 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-imidazolidinon, the hydrolysis mechanism of imidacloprid is proposed that the specific base catalyzed hydrolysis (k_{OH^-}) through nucleophilic addition-elimination ($\text{Ad}_N\text{-E}$) mechanism proceed via intermediate, 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-2-hydroxy-2-imidazolidinylisonitramine (I) and β -3-(6-chloro-3-pyridylmethyl)aminoethyl-1-nitrourea(III). And the half-life ($t_{1/2}$) of hydrolytic degradation at pH 8.0 and 45°C was about 4.5 months.

Key words : 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-3-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine, Imidacloprid, Hydrolysis mechanism, Half-life ($t_{1/2}$), $\text{Ad}_N\text{-E}$ reaction.

*Corresponding author