

## 알킬 알킬포스피네이트와 알킬 페닐포스피네이트들의 염기성 가수분해

양 일 우\* · 정 영 진

\*육군사관학교 화학과 · 삼척대학교 화학과  
(2002년 4월 24일 접수 ; 2002년 6월 10일 채택)

### Alkaline Hydrolysis of Alkyl Alkylphosphinate and Alkyl Phenylphosphinates

Il-Woo Yang\* · Yeong-Jin Chung

\*Department of Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 139-799, Korea  
Division of Chemistry, Samchok National University, Kangwon 245-711, Korea  
(Received April 24, 2002 ; Accepted June 10, 2002)

**Abstract** : The alkaline hydrolysis of alkyl alkylphosphinate and alkyl phenylphosphinates have been studied at room temperature. The hydrolysis proceeded as an one-stage reaction( $S_N 2$ ) and involved a nucleophilic attack of the hydroxyl ion on the phosphorus atom. And the length of the alkoxy group in the phosphinate esters affected on hydrolysis. Therefore, the alkaline hydrolysis may be used as a method to decompose the chemical agents.

**Keywords** : alkaline hydrolysis, phosphinate ester, one-stage reaction, chemical agent.

### 1. 서 론

1939년 Shrader에 의해 유기인 화합물에 의 해 독성작용이 있다는 것이 밝혀진 이후 인체나 곤충에 생리활성을 나타내는 유기인 화합물에 대한 연구가 많이 이루어져 왔으며 이들 중 특 정의 구조를 갖는 화합물들은 농업용 살충제 또 는 군용 신경작용제로 널리 사용되고 있다[1]. 현재까지 알려진 유기인 작용제들은 용도에 따 라 물리, 화학적 성질과 생리활성의 정도가 매 우 다양하지만 실용화된 대부분 작용제의 구조 적 공통점은 phosphonic 또는 phosphoric acid 의 alkyl 혹은 aryl ester형으로 이루어져있다 [2,3]. 이러한 유기인 유도체들의 독성은 신경

전달효소인 acetylcholinesterase(AChE)의 가수 분해 작용을 억제하므로써 생체의 신경조직을 꼬이게 하거나 수축된 상태로 유지시켜 마비를 일으키게 하는 것으로 이해되고 있다[4].

그러나 이들 화학작용제(Chemical Warfare Agents)는 저장중 누출 이나 사용으로 인하여 인체에 치명적인 해를 입히게 됨으로 화학작용 제를 안전하게 폐기하려는 노력이 최근 몇 년 사이에 미국을 중심으로 각국에서 이루어지고 있다. 즉 1997. 4. 29일에 화학무기금지협약 (Chemical Weapons Convention, CWC)이 발효 되었으며, '98. 11월 북한과 일부국가를 제외한 169개국 이 이에 서명하고 121개국 이 비준한 바 있다.

그러므로 우리나라도 가입한 CWC의 발효와 함께 미국을 중심으로 화학무기 폐기기술을 연구하여 향후 민/군의 관심분야에 활용하여야 될 것이다. 미 국방부는 초기의 화학무기를 폐기하기 위하여 개활지에서 연소하거나 대기방출, 야전중화, 해양투기 및 지하매립하는 자연폐기 방법에서 공학적인 방법으로 중화 및 소각하는 방법으로 전환한 바 있다. 그러나 소각에 의한 화학무기 폐기를 반대하는 일부 여론에 따라 대체기술을 검토한 바도 있다. 본 연구에서는 위와 같은 노력의 일환으로 화학작용제의 독성을 감소시키기 위하여 유사한 저독성 중간물질들을 선택하여(Fig.1의 1,2,3,4) 이들을 일반적인 염기성 가수분해를 통해 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

Alkylphosphonous dichloride 및 phenylphosphonous dichloride는 phosphorus trichloride (Aldrich)로부터 문헌에 의거[5,6] 합성하여 사용하였으며, 그 밖의 시약은 Aldrich 및 Fluka사에서 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였다.

적외선 흡수분석은 Perkin Elmer Model 467 spectrophotometer를 사용하였고 흡수값은 파수( $\text{cm}^{-1}$ )로 나타내었고, 핵자기공명분광분석은 Bruker FT-NMR 80 및 EM-300x 60 MHz NMR spectrometer를 사용하여 TMS를 기준으로 하여 델타( $\delta$ )값으로 나타내었다.

### 2.2. 출발물질 합성

합성과정은 Fig. 1의 (1)과 같다. Alkylphosphonous dichloride 또는 phenylphosphonous dichloride과 알코올을 1:2의 몰비로 반응시켜 alkyl alkylphosphinate, 1과 alkyl phenylphosphinate, 2, 3, 4를 합성하였다[7]. 화합물의 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 가수분해

Alkylphosphinic acid, 5

Ester의 가수분해는 화합물, 1(0.206 g, 1 mmol)을 50ml의 methanol에서 0.25 g의 NaOH

와 12 시간 환류시킨 후 상온에서 산성화(6N HCl, pH 1)하여 실시하였다. 용매를 감압하여 제거하고,  $\text{MgSO}_4$ 로 건조하여 얻은 oil을 크로마토그래피법으로 분리하여(alumina, ethyl acetate/ethanol; 1/1, v/v 혼합용리액) 화합물, 5(Fig. 1)를 95.0%(0.196 g, 0.95mmol) 수율로 얻었다. 이의 IR과  $^1\text{H}$  NMR 분석결과는 Table 1에 나타내었다.

Phenylphosphinic acid, 6

화합물, 5의 반응과 같은 방법으로 화합물, 2(0.17 g, 1 mmol), 3(0.163 g, 1 mmol), 4(0.194 g, 1 mmol)를 염기성 가수분해시킨 후 분리하여 각각에 대하여 96~99%로 오일상의 phosphinic acid, 6(Fig. 1)을 얻었다. 이의 IR과  $^1\text{H}$  NMR 분석결과는 Table 1 및 Fig. 3에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

Alkyl alkylphosphinate 또는 alkyl phenylphosphinate의 합성은 알려진 유기합성의 과정을 따랐으며[7], 개요를 Fig. 1의 반응식 (1)에 요약하였다. 생성된 phosphinate는 분광학적인 방법(IR 또는  $^1\text{H}$  NMR)으로 그 구조를 확인하였고(Table 1), NaOH-methanol 용액으로 가수분해시켜 alkylphosphinic acid 또는 phenylphosphinic acid를 얻었다(수득률: 95~99%). 분광학적으로 조사한 결과, 적외선흡수치는  $1040\text{cm}^{-1}$ 에 나타나는 P-O-C 결합이 소멸되었고,  $2550\sim 2700\text{cm}^{-1}$  영역의 P(O)OH의 흡수가 관찰되었다.  $^1\text{H}$  NMR 스펙트라의 4.07~4.01(q or t, 2H) 피크들이 소멸되었음은 phosphinate 화합물들의 alkoxy group이 탄소수에 따라 다소의 차이는 있지만 이탈되었음을, 16.3~17.2(S, 1H)의 피크들은 ester형의 화합물들이 산성형태 [P(O)OH]로 되었음을 나타내는 증거들이다. 그 결과 인(P)에 -OH 그룹이 도입되고 alkoxy group이 소멸된 것을 확인하였다. Fig. 2~3에 각각 phosphinate ester중 화합물 2와 phosphinic acid중 화합물 6에 대한  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 나타내었다.

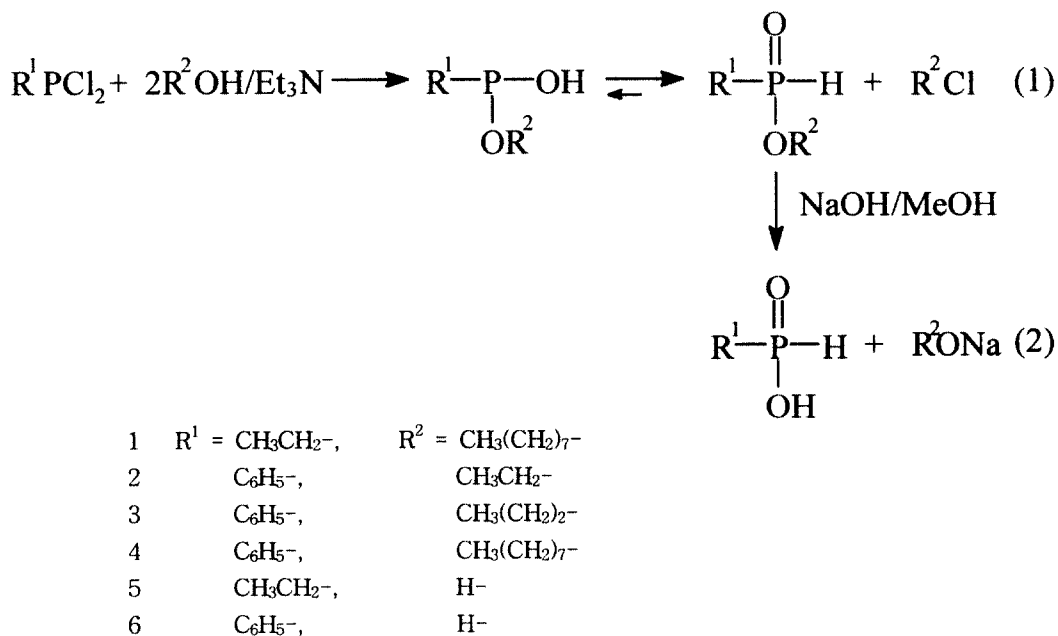
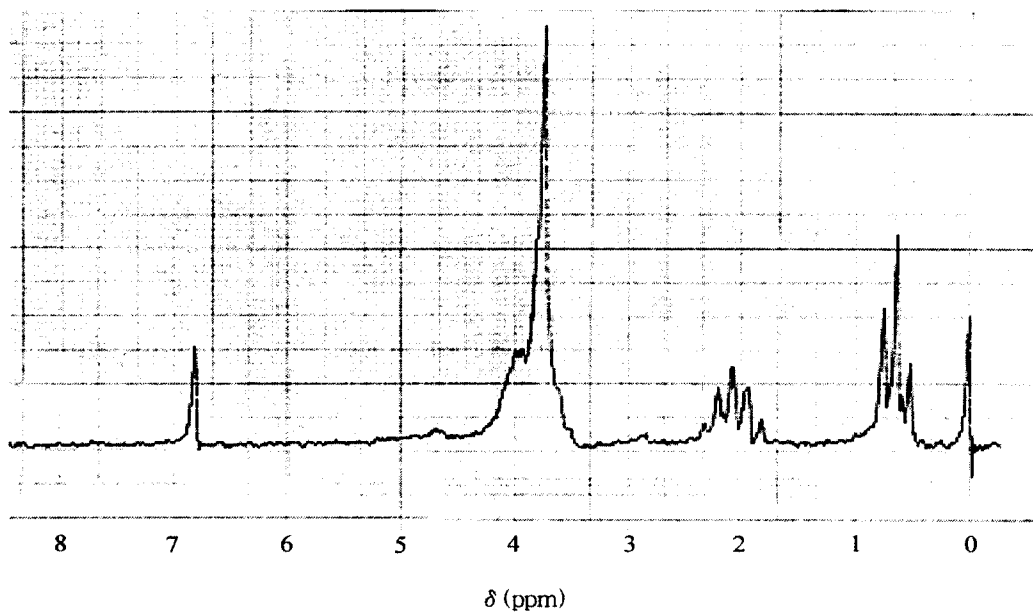
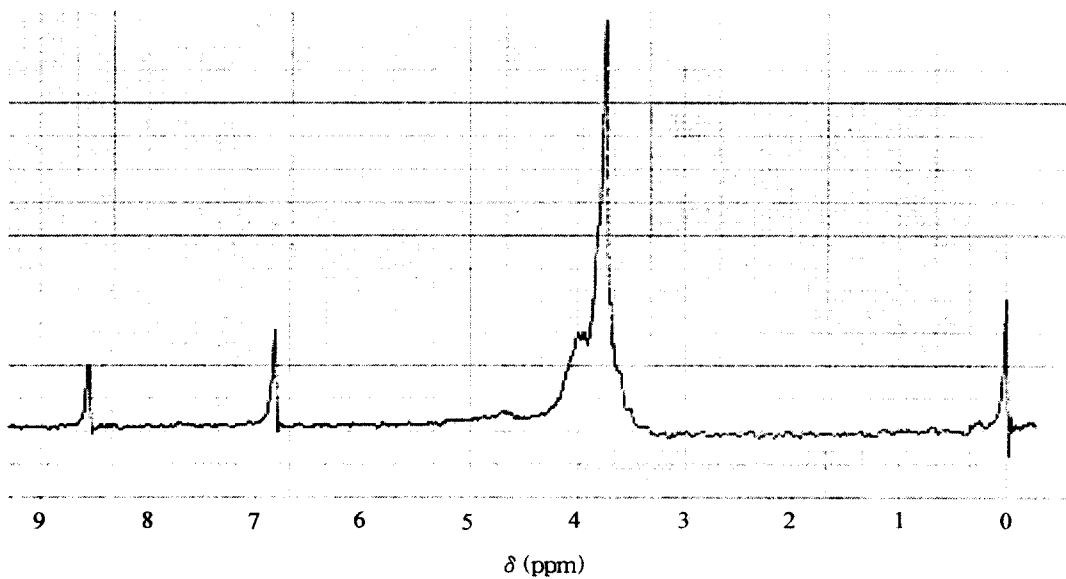


Fig. 1. Synthesis and alkaline hydrolysis of phosphinate esters.

Table 1. Analytical and Spectral Data of Phosphinate esters and Phosphinic Acids

Compound	BP [°C/mmHg]	IR(neat) $\nu_{\max}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ NMR( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) $\delta$ [ppm]	Yield (%)
1	137~138/6	1220(P=O), 2335(P-H), 1040(P-O-C)	0.88(t,3H), 1.73(q,2H), 1.15(t,3H), 1.10~1.28 (m,12H), 4.03(t,2H), 13.5(s,1H)	49.0
2	126~127/6	1235(P=O), 2360(P-H), 1040(P-O-C)	1.25(t,3H), 4.1(q,2H), 7.7(q,5H), 13.6(s,1H),	81.0
3	142~143/6	1235(P=O), 2360(P-H), 1040(P-O-C)	0.93(t,3H), 1.7(m,2H), 4.01(t,2H), 7.73(q,5H) 13.6(s,1H)	72.0
4	165~166/2	1235(P=O), 2360(P-H), 1040(P-O-C)	0.90((t,3H), 1.26~ 1.71(m,12H), 4.07(t,2H), 7.72(q,5H), 13.6(s,1H)	75.0
5		2550~2700(P(O)OH), 1165(P=O)	0.88(t,3H), 1.76(q,2H), 13.5(s,1H), 16.3(S,1H)	95.0
6		2550~2700(P(O)OH), 1195(P=O)	7.7(q,5H), 13.6(S,1H), 17.2(S,1H)	96~99

Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of ethyl phenylphosphinate, 2.Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectra of phenylphosphinic acid, 6.

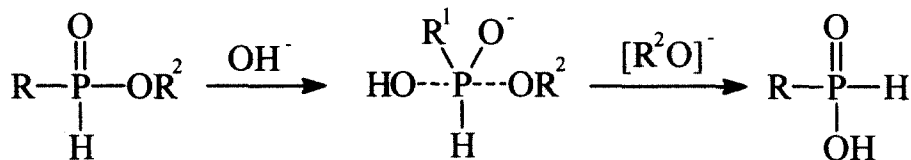


Fig. 4. Mechanism for the hydrolysis of phosphinate esters.

인원자에 대한 친핵체 공격은 4배위 구조를 참고로하여 (1) 부가-제거[8], (2) 제거-부가[S<sub>N</sub>1][9], (3) 직접치환[S<sub>N</sub>2][10]의 메카니즘을 들 수 있다.

(1)의 방법은 phosphine oxide와 같은 화합물일 때 주로 가능하며, 이탈그룹 X의 영향은 크게 받지 않는다. (2)의 방법은 치환체 R이 -NH<sub>2</sub>, -OH, -O<sup>-</sup> 등으로 존재할 때 이루어지며 분해속도는 친핵체의 영향을 적게 받는다. (3)은 가장 일반적이며 대부분의 가수분해 반응이 이와 같이 일어나며, 분해속도는 이탈그룹에 가장 크게 영향을 받는다[11].

직접치환은 친핵체와 tetrahedral phosphorus 화합물과의 반응은 친핵체와 인화합물에 대해 각각 1차 반응이다(Fig.4).

화학식 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P(O)X의 화합물은 단순한 Pπ-Pπ conjugation은 일어나지 않는다[12]. 이것은 carbonyl group과 어떤 인접원자의 전자쌍이 강하게 conjugate하는 planar carbonyl 화합물과는 대조적이다. 그러나 electron overlap은 빈 3d-orbital에서 가능하다[13]. d-orbital은 확산하며 높은 에너지를 가지므로 화합물 R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>P(O)X에 있어서 치환체 R은 인원자의 d궤도를 통하여 약하게 conjugate한다.

또 4배위 인에 대한 공격은 planar carbonyl 화합물에 대한 공격보다 입체적 장애에 의해 더욱 영향을 받을 것으로 기대된다.

산성용액에서 물분자는 탄소를 공격한다. 그러나 알칼리에서는 OH<sup>-</sup> 이온이 인(P)중심을 공격한다[11]. 이것은 polarisability가 sp<sup>3</sup> 탄소의 공격에는 중요하게 작용하나, 인의 공격에는 덜 중요하고 그 대신 인의 공격에는 염기성(basicity)이 더 중요한 영향을 미치는 것으로 설명된다. 따라서 hydroxyl ion은 ester 가수분해에서 인원자를 공격하여 S<sub>N</sub>2 형태의 친핵성

공격이 이루어져 OH<sup>-</sup>그룹이 도입되면서 alkoxy group이 이탈된다. 그러므로 독성이 있는 유기인 화합물을 분해시켜 안전한 물질로 처리할 수 있는 방법이 될 수 있다.

#### 4. 결론

화학작용제의 독성을 해독시키기 위해서 저독성 중간물질들을 합성한 후 이들의 염기성 가수분해 반응을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. hydroxyl ion은 ester 가수분해에서 인(P)원자를 공격하여 S<sub>N</sub>2 형태의 친핵성 공격이 이루어져 OH<sup>-</sup>그룹이 도입되면서 alkoxy 그룹이 이탈됨을 확인하였다.
2. phosphinate ester의 alkoxy 그룹의 길이는 가수분해에 다소 영향을 미치는 것으로 나타났다.
3. 이 공정은 독성이 있는 유기인 화합물을 안전한 물질로 처리하는 방법이 될 수 있겠다.

#### 참고문헌

1. D. Nachmansohn and E. A. Feld, *J. Biol. Chem.*, **171**, 715 (1947).
2. SIPRI, "The Problem of Chemical and Biological Warfare", Vol. 6, Humanities Press Inc., New York (1975).
3. M. K. Jonson, *Arch. Toxicol.*, **34**, 259 (1975).
4. L. E. Tammelin, *Acta Chem. Scand.*, **11**(8), 1340 (1957).

5. B. J. Perry, J. B. Reesor, and J. L. Ferron, *Canadian J. Chem.*, **41**, 2299 (1963).
6. G. M. Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", p. 43, John Wiley & Sons Inc., New York (1963).
7. 양일우, 정영진, 남종우, *대한화학회*, **37**(1), 154 (1993).
8. D. Samuel and B. L. Silver, "Advances in Phy. Org. Chem (V. Gold ed.)", vol. **3**, p. 123, Academic Press, London (1965).
9. E. D. Hughes and C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 244 (1935).
10. R. F. Hudson and L. Keay, *J. Chem. Soc.*, 2463 (1956)
11. E. Blumenthal and J. B. M. Herbert, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 611 (1945).
12. A. J. Kirby and S. G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus", Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam (1967).
13. R. F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry", Academic Press, London (1965).