

유기인제의 수소 환원

성균관대학교 약학과

이 명 연

(1969. 3. 25. 접수)

Reduction Mechanism of Organophosphorus Compounds

by

Myung Yun Lee

Department of Pharmacy, Sung Kyun Kwan University, Seoul

(Received March 25, 1969)

ABSTRACT

Organophosphorous compounds can be reduced by zinc metal in acidic solution after alkaline hydrolysis. Although phosphates and phosphonates did not evolve any gas, dithioates did evolve hydrogen sulfide and phosphine, thionates and thiolates did evolve only hydrogen sulfide. The evolved gases were qualitatively detected by means of lead acetate and siever nitrate or mercuric bromide papers and determined by spectrophotometrically.

The reduction mechanism and analytical method of dithioates were proposed.

서 론

Organophosphorus compounds의 분석법으로서는 molybden blue 법,¹⁻³⁾ cholinesterase 법,⁴⁻⁷⁾ PPC,⁸⁻¹⁰⁾ TLC,¹⁰⁻²¹⁾ column 법,²²⁾ GLC,²³⁻²⁹⁾ p-nitrophenol을 이용한 여러 가지 비색법,³⁰⁻³⁹⁾ Cu-dithio complex 비색법,⁴⁰⁻⁴⁴⁾ 기타 비색법,⁴⁵⁻⁵⁴⁾ IR,⁵⁵⁻⁵⁷⁾ UV,⁵⁸⁻⁵⁹⁾ polarography,⁶⁰⁻⁶¹⁾ 기타 잔류물시험법, 계통분리분석등이 있다.

한편 yellow phosphorus, H₃PO₃, H₃PO₂ 등 PO₃⁻이온 외의 저급산화물을 수소환원시키면 PH₃가 유리되는 것은 기저 사실인데 organophosphorus compounds를 수소환원시켜 본 결과 그 중에 결합한 유황량에 따라서 다른 가스 생성반응이 나타남을 알게되어 이를 보

고 한다.

실 험

1 시 약

① 1% ammonium molybdate: 수용액, ② 1% p-aminodimethylaniline dihydrochloride: 5 N-HCl 용액, ③ 0.5% FeCl₃: N-HCl 100 ml 에 FeCl₃·6H₂O 0.5 g, ④ H₂S standard sol. (H₂S: 5 μg/ml): 1% Na₂S·9H₂O 수용액을 iodimetry로 적정하여 소정의 농도로 희석 (사용전 조제), ⑤ 0.04% hydrazine sulfate: N-H₂SO₄ 용액, ⑥ KH₂PO₄ standard sol. (P: 25 μg/ml): 순 KH₂PO₄ 0.549 g (P: 12.5 mg)을 물 500 ml 에 용해, ⑦ AgNO₃ paper: Whatman No. 1 filter paper for chromatography (이하 f. p 로 약기함)를 5 mm × 15 cm 로 잘라

complex salt 비색법으로 결정하였다.

4 수소환원

가수분해한 다음 30% HCl 25 ml와 물을 넣어 전량을 약 40 ml 가 되도록 하는데 점착제가 들어 있는 시료는

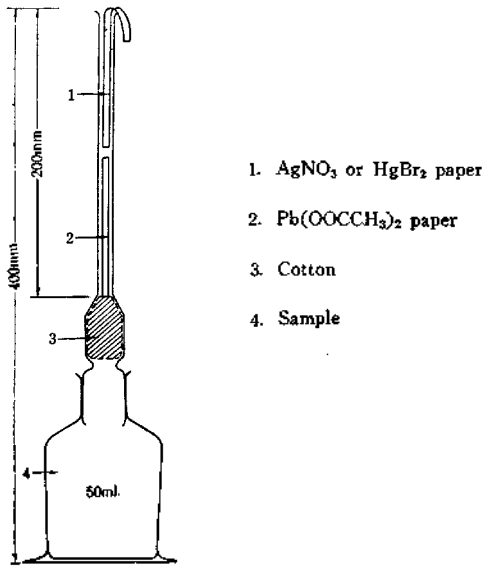


Fig. 1. Apparatus

거품이 생기지 않도록 최소량의 ethanol을 넣는다. 다음에 Zn 금속입자 4g을 넣고 곧 마개하여 1~2시간 어두운 곳에 방치한다. 수소가스 발생속도가 너무 지나치면 여러 가지로 좋지 않다.

5 Filter paper 상에서의 정색

수소가스를 발생시키기 직전에 Fig. 1 장치의 유리관 내에 그림과 같이 미리 Pb(OOCCH₃)₂ paper 및 AgNO₃ 또는 HgBr₂ paper를 넣어 서로 약간 아래 위로 간격을 둔다.

5-1 H₂S—Pb(OOCCH₃)₂ 반응

수소가스 중에 H₂S가 들어 있으면 Pb(OOCCH₃)₂ paper 아래쪽부터 차차로 흑~흑갈색반응을 나타내며 그 결과는 Fig. 2~3과 같다. 만일 paper가 말랐거나 수소가스 발생속도가 지나치면 전체가 거의 동시에 검은 흑갈색으로 변색될 뿐 아니라 윗쪽에 있는 AgNO₃ 또는 HgBr₂ paper도 변색시킨다. 이 실험에서 phosphates 또는 phosphonates는 음성이었다.

5-2 PH₃—AgNO₃ 또는 HgBr₂ 반응

H₂S의 위와 같은 반응과 때를 같이 하여 PH₃는 AgNO₃ paper를 흑변시키며 HgBr₂ paper라면 황~동

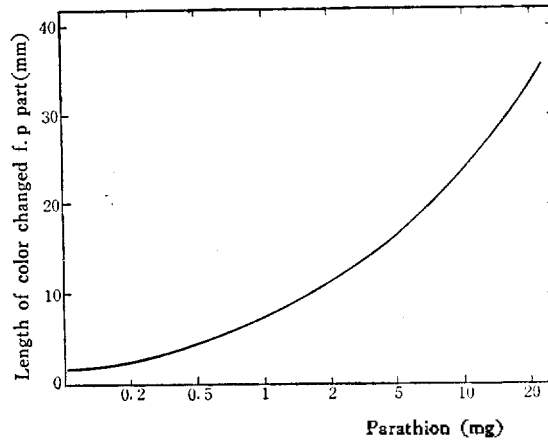


Fig. 2. Color change on Pb(OOCCH₃)₂ paper by H₂S; thionates

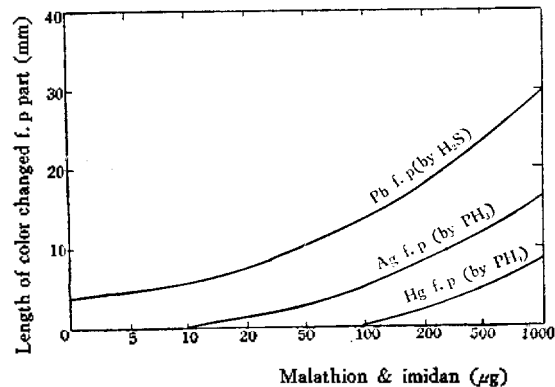


Fig. 3. color change on Pb(OOCCH₃)₂, AgNO₃, HgBr₂ paper; dithionates

황색으로 변색시킨다. 그 결과는 Fig. 3에 표시되어 있다. HgBr₂보다 AgNO₃의 예민도는 높으나 paper를 보관하는 중에 전체가 흑변하는 결점이 있다. AgNO₃ paper는 건조하기 전에 사용해야 한다. 그러나 HgBr₂ paper는 건조 여부에 대한 영향은 거의 없다. 이 조작 중에 광선이 작용하면 AgNO₃는 흑변하고 HgBr₂의 황색은 퇴색 또는 흑~회색으로 변한다.

6 비색 정량

Fig. 1의 장치 일부를 개조시킨 다음 3, 4와 같이 처리하고 발생가스에 대하여 아래와 같이 각각 처리한다.

6-1 H₂S(methylene blue method)

0.1N-NaOH 10 ml 물 U 자관에 넣은 다음 가스를 통하여 H₂S를 흡수시키고 상법에 따라 HCl 중화, 1% p-aminodimethylaniline dihydrochloride 1ml, 0.5% FeCl₃ 1ml, 1시간 방치후에 생성된 methylene blue의 absorbancy는 Fig. 4~5이며 H₂S 표준용액에 의한 calibration curve는 Fig. 6이다.

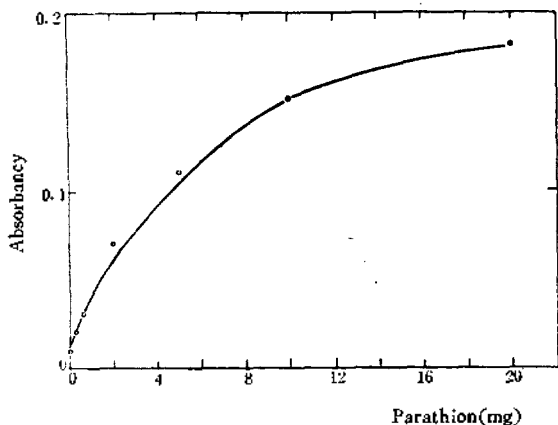


Fig. 4. Absorbancy of thionates by H₂S; methylene blue, Wave length 660 m μ

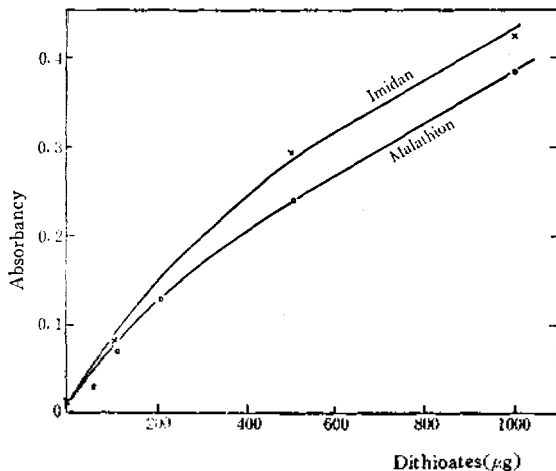


Fig. 5. Absorbancy of dithioates by H₂S; methylene blue, Wave length 660 m μ

6-2 PH₃(molybden blue method)

NaOH 용액을 통과시켜 H₂S를 제거한 가스를 다음에는 1.5% HgCl₂, 1ml, 0.1N-KMnO₄, 0.2 ml, 5N-H₂SO₄, 0.4 ml 혼합액이 들어 있는 소형 시험관에 모세관을 통하여 반응시켜 PH₃를 PO₄³⁻로 한다. 흡수조작

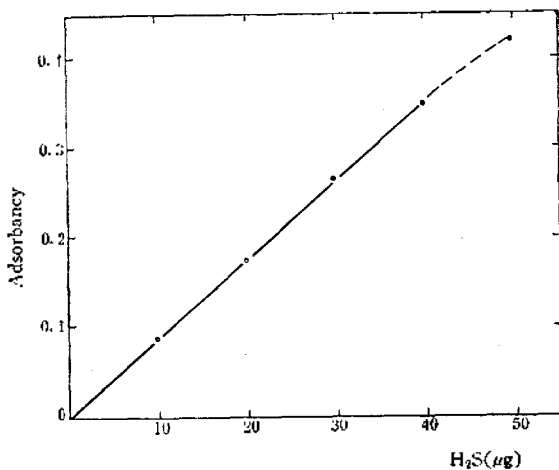


Fig. 6. Calibration curve of H₂S by methylene blue, Wave length 660 m μ

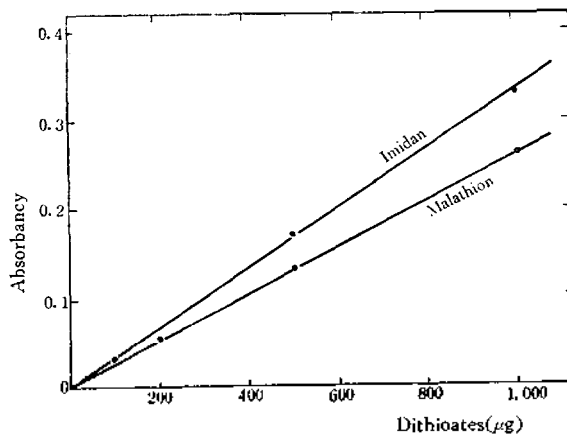


Fig. 7. Absorbancy of dithioates by PH₃; molybden blue, Wave length 630 m μ

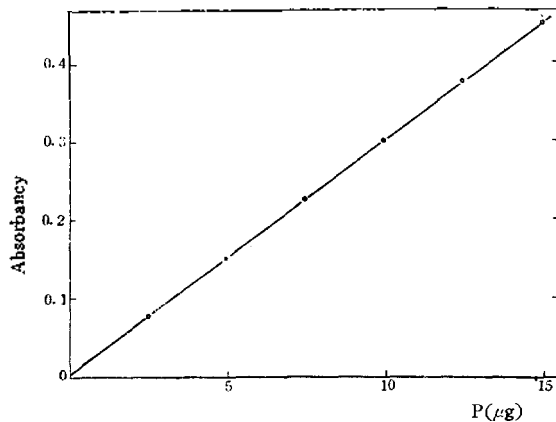


Fig. 8. Calibration curve of P by molybden blue, Wave length 630 m μ

중에 KMnO_4 가 탈색하면 이를 적당히 추가한다. 다음에 상법에 따라 1% ammonium molybdate 3ml, 0.04% hydrazine sulfate 3.5ml 및 물을 넣어 10ml로 하고 30분간 가온하여 생긴 molybden blue의 absorbancy는 Fig. 7이며 KH_2PO_4 표준용액의 calibration curve는 Fig. 8이다.

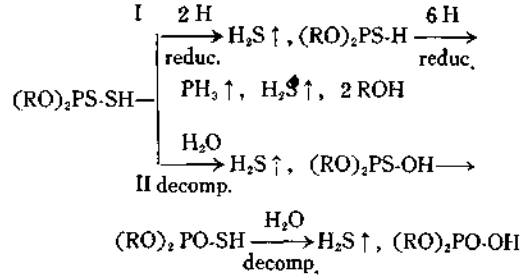
고 찰

Phosphates 인 DDVP, phosphonates 인 dipterex 에서 H_2S 나 PH_3 가 생성하지 않는 것은 당연한 것이라 하겠다.

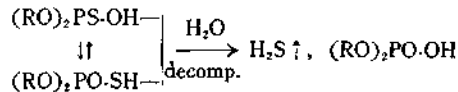
Thionates 인 parathion 은 Fig. 2, 4 와 같이 H_2S 를 생성하는데 parathion 량과 H_2S 발생량이 직선적으로 비례하지는 않는다. 이때 PH_3 는 생성하지 않는다. 기타 EPN, MP, sumithion, lebaycid, diazinon, ECP 등도 정성적으로 같은 반응을 나타낸다. 그리고 thiolates 인 ESP, demeton-S-Me 등도 같은 정성반응을 나타낸다. dithioates 인 malathion 과 imidan 은 Fig. 3, 5 와 같이 H_2S 를 발생하는 한편 Fig. 3, 7 과 같이 PH_3 도 발생한다. 기타 ekatin, ethion, dimethoate, pestan, phenkapton, delnav, cidial, hydrogen diethylphosphorodithioate 등도 정성적으로 같은 반응을 나타낸다. 특히 dithioates 량과 PH_3 발생량은 Fig. 7 과 같이 직선적인 비례 관계에 있으므로 이 방법은 새로운 dithioates 의 미량 비색분석법으로서 실용 가치가 있다고 본다.

한 분자 내에 유황원자 2개가 결합한 dithioates 의 알칼리 가수분해물 $(\text{RO})_2\text{PS-SH}$, 그리고 유황원자 1개가 결합한 thionates 와 thiolates 의 알칼리 가수분해물 $(\text{RO})_2\text{PS-OH}$ 와 $(\text{RO})_2\text{PO-SH}$, 이상 2종류 화합물이 산성에서 Zn 금속을 작용시켰을 때 정도의 차이는 있으나 다 같이 H_2S 를 생성하는 한편 PH_3 는 $(\text{RO})_2\text{PS-SH}$ 에서만 생성하는 반응상의 차이에 대하여 다음과 같이 추정한다. 즉 R. Klement 등의 보고⁶²⁾⁶³⁾에 의하면 $(\text{HO})_2\text{PS-SH}$ 는 상당히 불안정하여 예를 들면 산성수용액에서 그 일부는 스스로 분해되어 비교적 안정한 $(\text{HO})_2\text{PS-OH}$ 또는 $(\text{HO})_2\text{PO-SH}$ 와 H_2S 를 생성한다고 한다. 그러므로 그와 동일 계열 화합물인 $(\text{RO})_2\text{PS-SH}$ 도 불안정할 것이며 따라서 환원작용을 받을 수 있고 그 결과로서 H_2S 와 PH_3 가 생성된다.

이때 dithioates 1μmol. 에서 얻은 가스량의 total 이론치에 대한 수득률 %를 살펴 보면 malathion 에서 H_2S 31%, PH_3 9.4%. imidan 에서는 H_2S 35%, PH_3 11% 이다. 그러므로 다음과 같이 환원반응(I)은 약 10%만 나타나고 동시에 가수분해반응(II)이 약 20% 나타나는 셈이 된다.



한편 $(\text{RO})_2\text{PS-OH}$ 는 isomeric change 에 의하여 $(\text{RO})_2\text{PO-SH}$ 로 되는데 상기한 바와 같이 $(\text{RO})_2\text{PS-SH}$ 보다 안정하므로 환원작용을 받지 않을 것이며 그 일부는 단지 가수분해되어 SH 보다 affinity 가 강한 OH 로 치환됨으로써 보다 안정한 $(\text{RO})_2\text{PO-OH}$ 와 H_2S 로 된다.



이 반응에 관한 실험결과와 한 예로서 parathion 10 μmol. 로 부터 생성한 H_2S 량의 total H_2S 에 대한 수득률%는 불과 2.8% 뿐이다. $(\text{RO})_2\text{PS-SH}$ 에서 생성된 H_2S 량과 비교할 때 상당한 차이를 나타내며 이는 즉 양자의 화학적 안정도를 비교할 수 있는 자료가 될 것이다.

결 론

① Organophosphorus compounds 를 알칼리 가수분해시킨 다음 산성에서 Zn 금속을 작용시켜 수소가스를 발생시킨다. 이때 한 분자 내에 유황원자 2개가 결합되어 있는 dithioates 계에서는 환원과 가수분해반응이 동시에 일어나 그 일부는 PH_3 와 H_2S 를 생성한다.

그리고 한 분자 내에 유황원자 1개가 결합되어 있는 thionates 계와 thiolates 계에서는 단지 그 일부가 가수분해되어 H_2S 가 발생한다. 유황이 결합되어 있지 않은 phosphates 와 phosphonates 는 이와 같은 가스를 발생치 않는다.

② Gutzeits' apparatus 를 이용하여 H_2S 를 Pb $(\text{OOCCH}_3)_2$ paper 로 검출하는 한편 PH_3 를 AgNO_3 또는 HgBr_2 paper 로 검출함으로써 dithioates, thionates 와 thiolates, phosphates 와 phosphonates. 이상 3 종류를 구별할 수 있다. 이 방법은 특히 dithioates 계의 새로운 정성반응으로서 실용가치가 크다고 생각된다. PH_3 의 검출 한계는 malathion 과 imidan 으로서 10 μg (AgNO_3 paper), 50~100 μg (HgBr_2 paper)이다.

③ 일정한 실험조건에서 PH_3 발생량은 시료량에 정비례하므로 dithioates 의 정량분석에 이용할 수 있다.

즉 PH, 물 HgCl₂, KMnO₄의 산성 혼합액에 흡수 산화시켜 H₃PO₄로 한 다음 molybden blue 법으로 비색정량할 수 있다. *

인 용 문 헌

- 1) W. I. M. Holman; *J. Biochem*, 37, 256 ('43)
- 2) J. S. Twiner; *Analyst*, 87, 273 ('62)
- 3) J. S. Leaby, T. Taylor; *Ibid.*, 88, 882 ('63)
- 4) Hestein; *J. Biol. Chem*, 180, 249 ('49)
- 5) P. A. Giang, S. A. Hall; *Anal. Chem.*, 23, 1830 ('51)
- 6) J. W. Cook; *J. Assoc. offic. Agr. Chem.*, 37, 561 ('54)
- 7) T. E. Archer; *J. Agr. Food Chem.*, 11, 58 ('63)
- 8) K. Gardner, D. F. Heath; *Anal. Chem.*, 25, 1849 ('53)
- 9) J. W. Cook; *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 37, 987 ('54)
- 10) H. F. Mac Rae, W. P. Mckinley; *Ibid.*, 43, 810 ('60)
- 11) L. C. Mitschell; *Ibid.*, 43, 810 ('60)
- 12) " " 44, 643 ('61)
- 13) H. F. Enos, D. E. H. Frear; *J. Agr. Food Chem.*, 10, 477 ('62)
- 14) M. E. Getz; *J. Assoc. offic. Agr. Chem.*, 45, 393 ('62)
- 15) H. F. MacRae, W. P. Mckinley; *J. Agr. Food Chem.* 11, 174 ('63)
- 16) M. C. Dutt, P. H. Seow; *Ibid.*, 11, 467 ('63)
- 17) J. M. Adams; *Ibid.*, 11, 178 ('63)
- 18) Irudayasamy, A. R. Natarajan; *Analyst*, 90, 503 ('65)
- 19) R. Anliker, R. E. Menzer; *J. Agr. Food Chem.*, 11, 291 ('63)
- 20) K. C. Walker, M. Beroza; *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 46, 250 ('63)
- 21) Bunyan; *Analyst*, 89, 615 ('64)
- 22) R. Fischer, C. Plunger; *Arch. Toxikol.*, 21, 101 ('65)
- 23) D. F. Dupée; *Analyst*, 85, 177 ('60)
- 24) D. M. Coulson, L. A. Cavanagh; *J. Agr. Food Chem.*, 8, 399 ('60)
- 25) R. J. Gajan; *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 46, 216 ('63)
- 26) W. H. Gutenmann, D. J. Lisk; *Ibid.*, 46, 859 ('63)
- 27) J. E. Barney, C. W. Ssanley, C. E. Cook; *Anal. Chem.*, 35, 2206 ('63)
- 28) W. A. Bosin; *Ibid.* 35, 833 ('63)
- 29) C. H. van Middelem, E. E. Waites; *J. Agr. Food Chem.*, 12, 178 ('64)
- 30) 吉田昭一郎; 衛生化學(日), 11, 94 ('65)
- 31) J. A. A. ketelaar, J. E. Hellingman; *Anal Chem.* 23, 646 ('51)
- 32) J. C. Gage; *Analyst*, 77, 123 ('52)
- 33) D. J. Lawford, D. G. Harrey; *Ibid.*, 78, 63, ('53)
- 34) H. H. Lausen; *Nature*, 194, 1174 ('62)
- 35) K. O. Keeffer, P. R. Averell; *Anal. Chem.*: 23, 1167 ('51)
- 36) F. I. Edwards; *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 35, 381 ('52)
- 37) P. A. Giang; *Ibid.*, 36, 384 ('53)
- 38) " " 37, 625 ('54)
- 39) P. R. Averell, M. V. Norris; *Anal. Chem.*, 20, 753 ('48)
- 40) J. C. Gage; *Analyst*, 75, 189 ('50)
- 41) J. M. Ginsburg, R. S. Filmer; *J. Econ. Entomol.*, 45, 428 ('52)
- 42) W. E. Westlake, L. I. Buttler; *Ibid.*, 46, 850 ('53)
- 43) M. V. Norris, W. A. Vail, *J. Agr. Food Chem.* 2, 570 ('54)
- 44) J. R. Graham, E. F. Orwall; *Ibid.*, 11, 67 ('63)
- 45) A. N. Bates; *Analyst*, 87, 643 ('62)
- 46) W. R. Meagher; *J. Agr. Food Chem.* 8, 282 ('60)
- 47) M. Geiger, R. Fürer; *Z. Anal. Chem.* 174, 401 ('60)
- 48) A. Irudayasamy, A. R. Natarajan; *C. A.*, 55, 12752 f ('61)
- 49) W. Cox; *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 44, 188 ('61)
- 50) E. Hodgson, J. E. Casida; *J. Agr. Food Chem.*, 10, 208 ('62)
- 51) G. N. Smith, B. J. Thiags; *Ibid.*, 10 466 ('62)
- 52) A. C. Waldron, N. R. Pasarella, M. H. Woolford; *Ibid.*, 11, 241 ('63)
- 53) P. A. Giang, M. S. Schechter; *Ibid.*, 11, 63

- (63)
- 54) H. F. Enos, D. E. H. Frear; *Ibid.*, 12, 175 ('64)
- 55) R. Havens, J. M. Adams, C. A. Anderson; *Ibid.*, 12, 247 ('64)
- 56) T. T. White, G. G. McKinley; *J. Assoc. Offic. Agr. chem.*, 44, 589 ('61)
- 57) F. A. Gunther, R. C. Blinn; *J. Agr. Food chem.*, 10, 224, ('62)
- 58) R. C. Blinn; *J. Assoc. Offic. Agr. chem.*, 46, 952 ('63)
- 59) A. Nagat; *C. A.* 59, 9238g ('63)
- 60) C. V. Bowen, F. I. Edwards; *Anal. chem.* 22, 706 ('50)
- 61) O. E. Ott, F. A. Gunther; *Analyst.* 87, 7, ('62)
- 62) Alan H. Cowly, *J. chem. Educ.* 41, 533 ('64)
- 63) R. Klement, *Z. anorg. chem.*, 253, 237 ('47)