

# 유기인 계열 독성화합물 분해를 위한 촉매반응의 최신 연구 동향

계영식<sup>†</sup> · 정근홍 · 김동욱

육군사관학교 물리화학과  
(2019년 8월 30일 접수, 2019년 9월 17일 심사, 2019년 9월 19일 채택)

## Recent Trend in Catalysis for Degradation of Toxic Organophosphorus Compounds

Young-Sik Kye<sup>†</sup>, Keunhong Jeong, and Dongwook Kim

Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01790, Republic of Korea  
(Received August 30, 2019; Revised September 17, 2019; Accepted September 19, 2019)

### 초 록

유기물질, 전이금속 및 유기-금속 구조체(MOFs)를 기반으로 하는 촉매들이 유기인 계열 독성물질들을 분해하고 제거 하는데 효과적임이 보고되어 왔다. 최근 20년간 독성물질 분해연구를 위해 다공성 MOFs들이 응용 목적에 맞게 디자인되고 합성되었다.  $Zr_6$  기반의 금속노드와 유기결합체를 가지는 MOFs들은 세공크기, 공극률, 표면적, Lewis acidic 자리 그리고 열적 안정성 등과 같은 기본구조내의 변형이 가능하기 때문에 화학작용제, 살충제 및 제초제를 제거하는 촉매로 널리 사용되어왔다. 본 리뷰에서는 구조, 안정성, 입자크기, 연결된 리간드 수, 유기 기능기 등에 따른 MOFs들의 촉매효율과의 연관성을 다루게 될 것이다.

### Abstract

Catalysts based on organic compounds, transition metal and metal-organic frameworks (MOFs) have been applied to degrade or remove organophosphorus toxic compounds (OPs). During the last 20 years, various MOFs were designed and synthesized to suit application purposes. MOFs with  $Zr_6$  based metal node and organic linker were widely used as catalysts due to their tunability for the pore size, porosity, surface area, Lewis acidic sites, and thermal stability. In this review, effect on catalytic efficiency between MOFs properties according to the structure, stability, particle size, number of connected-ligand, organic functional group, and so on will be discussed.

**Keywords:** Organophosphorus compounds (OPs), Metal organic frameworks (MOFs), Chemical warfare agent (CWA)

## 1. 서 론

유기인 화합물(organophosphorus compounds, OPs)은 카르복실계 에스테라제(carboxylic esterase) 효소를 강력하게 억제함으로써 신경계통에 작용하며, 이러한 특성으로 인해 살충제, 제초제 및 화학작용제 등에 다양하게 사용되고 있다. 유기인 화합물들의 화학구조에 따른 일반 명칭은 Figure 1에 나타내었다.

근대적 의미의 화학전은 제1차 세계대전 중인 1915년 벨기에 Ypres에서 염소가스가 최초로 사용되면서부터 시작되었다. 이후 독성을 가진 다양한 화학물질들이 화학작용제로 개발되었다. 강한 독성을 가지고 있는 OPs는 처음에 살충제와 제초제를 만들기 위해 합성되었고, 이후 합성된 OPs들 중 독성이 강한 일부의 화합물, 예를 들어 사린, 소만, VX 등이 화학작용제로 무기화되었다. 대표적인 OPs 화합물과 유사

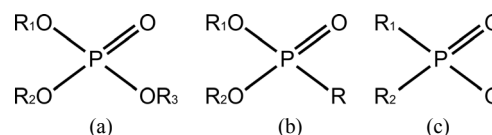


Figure 1. Structures of (a) phosphate, (b) phosphonate, (c) phosphinite.

독성물질들의 구조를 Figure 2에 나타내었다[1]. 유사물질(simulants)들은 OPs 독성물질보다 독성이 상대적으로 낮고, 유사한 구조와 특성을 가지기 때문에 분해반응 연구에 해당 독성물질 대신 사용된다[2].

독성 화학물질은 사람이나 동물의 생체작용에 화학적으로 영향을 줌으로써 사망, 일시적 마비 또는 영구적인 상해를 일으킨다. 이러한 독성 화학물질은 화학무기금지협약(chemical weapons convention)에 따라 엄격하게 통제되고 있음에도 불구하고, 최근에도 시리아 내전에서 민간인 대상으로 살포되었고, 말레이시아 공항과 영국 솔즈베리에서 테러에도 활용되는 등 국제사회의 통제를 벗어나 사용되고 있다 [3-6]. 또한 일부 산업독성화학물질(toxic industrial chemicals, TICs)들이 테러수단으로 사용되고 있다[7].

독성물질을 제거하는 방법에는 산화제와 강염기성 촉매를 사용하

<sup>†</sup> Corresponding Author: Korea Military Academy,  
Department of Physics and Chemistry, Seoul 01790, Republic of Korea  
Tel: +82-2-2197-2821 e-mail: kye@kma.ac.kr

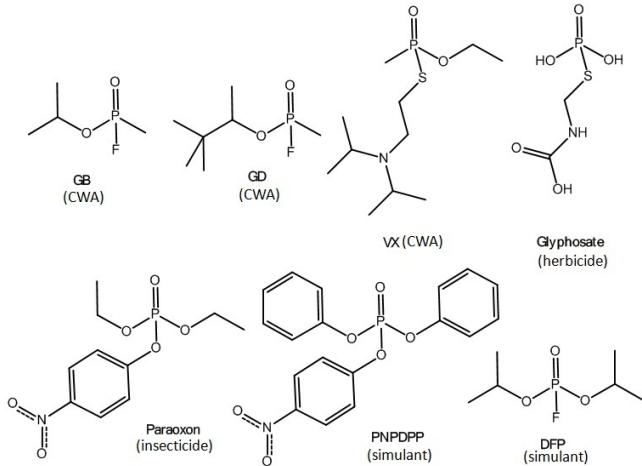


Figure 2. Organophosphorus-based toxic compounds and simulants.

여 독성을 저감시키는 화학적 방법, 흡착제를 사용하거나 물로 씻어 내는 물리적 방법, 특정 독성물질을 해독하는 박테리아나 효소를 이용하는 생물학적 방법 등이 있다[8-11]. 최초의 제독제로  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  기반의 표백제 분말(bleaching powder)이 사용되었으며[12], 과량의 표백제를 사용할 경우 화학작용제와 격렬히 반응하여 독성이 약하거나 무독성인 물질로 변환시킨다. 1950년대에는 기존의 표백제 분말보다 더 안정하고 장기간 보관 가능한  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 와  $\text{CaO}$ 를 기반으로 한 super-tropical bleach (STB)가 개발되어 사용되었다. 그러나 이러한 표백제는 독성물질 제독제로 사용하기에는 몇 가지 단점이 있다. 첫째로는 저장 기간 중 활성 염소량이 점차 감소하므로 사용 직전에 혼합해야 하기 때문에 운용에 불편하고, 둘째로는 독성물질을 산화시키는데 표백제의 양이 많이 필요하므로 보관 및 저장에 용이하지 않으며, 셋째로 장비와 의류의 표면을 부식시킨다는 점이다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 디에틸렌트리아민( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ),  $\text{NaOH}$ 로 구성된 decontaminating solution 2 (DS2)가 1960년에 연구 개발되었다. DS2는 즉시 사용 가능하며 장기간 저장이 가능하고, 사용할 수 있는 온도 범위가 넓어 오랜 기간 동안 독성물질 제독을 위해 사용되어왔다. DS2는 매우 효율적이며, 대부분의 금속 표면을 부식시키지는 않으나 플라스틱, 고무, 가죽제품 및 페인트 등에 손상을 줄 수 있고, 공기 중에 노출 될 경우 다량의 수분에 의하여 빠르게 분해되며, 사용 후 물로 세척, 피부손상, 환경파괴 등의 문제점을 가지고 있다[13].

이러한 화학적 제독방법 외에도 독성물질로부터 호흡기를 보호하고 독성물질을 흡착하기 위해 물리적인 방법으로 단순 활성탄 또는 전이금속을 침착한 활성탄이 사용되어 왔다. 그러나 활성탄의 경우 적은 표면적으로 인해 장시간 사용을 할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단순 흡착의 문제를 해결하기 위해 큰 세공과 넓은 표면적을 가진 다공성 물질을 찾게 되었고, 적은 양으로도 분해가 가능한 촉매를 고려하게 되었다. 이외에도 탄소 나노튜브[14], 플라즈마[15]를 이용하여 화학작용제, 살충제와 제조제를 제거하기 위한 다양한 노력들도 시도되어 왔다.

## 2. 본 론

### 2.1. 유기 및 전이금속 촉매

유기 촉매의 대표적인 예는 Figure 3에 나타난 *o*-iodosobenzoic acid

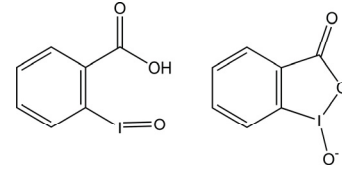


Figure 3. *o*-Iodosobenzoic acid (IBA).

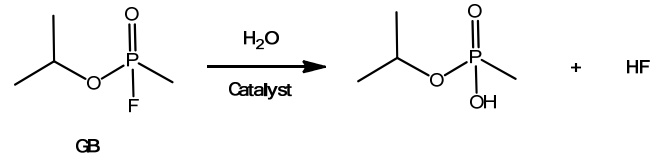


Figure 4. Stoichiometric hydrolysis reaction of *O*-isopropyl methylphosphonofluoridate (sarin, GB).

(*o*-IBA)이다. IBA는 단백질의 thiol 기능을 산화시키는 산화제로 오래전부터 알려져 왔었기 때문에, Moss 등[16,17]은 *o*-IBA를 이용하여 유사 독성물질인 *p*-nitrophenyl acetates (PNPA)와 *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate (PNPDP)를 가수분해하여 *p*-nitrophenoxide 이온으로 분해하는 양을 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 스펙트럼 400 nm에서 그 농도를 측정하였다. IBA의 촉매작용 실험은 계면활성물질인 cetyltrimethylammonium chloride (CTACl)가 첨가된 미셀 수용액 조건에서 진행하였으며 이 반응이 빠르게 turnover됨에 따라 *o*-IBA가 촉매역할을 하고 있음을 확인하였다. IBA 촉매의 성능은 벤젠고리 내 5-위치에 있는 치환기의 종류에 영향을 받는 것으로 연구되었다. IBA의 벤젠고리 내 5-위치에 octyloxy 그룹 등 hydrophobic의 정도가 높은 물질이 부착되면 미셀 형성능력이 증대되어 유사 1차 반응속도가 단순한 IBA에 비하여 약 20배 정도 증가하는 것으로 보고하였다[18]. 실제 독성물질 방호에 응용하기 위해 polystyrene, polyacrylate[19], nylon,  $\text{TiO}_2$ [20]들에 반응성이 우수하였던 IBA 유도체들을 부착한 연구에서도 turnover가 관찰되었으며, 촉매로서의 분해성능도 우수함을 확인하였다. 이밖에도 azacrown ether IBA, bis-IBA 유도체와 알킬암모늄 유도체를 사용한 GB와 GD의 분해반응들이 연구되었으며, 알킬암모늄 IBA 유도체의 분해반응 속도가 azacrown ether IBA 또는 bis-IBA를 사용했을 때보다 긴 탄소사슬을 가지는 양이온성 구조가 중성인 azacrown 고리형 또는 bis 그룹을 가지는 사슬형보다, IBA 위의 촉매 반응의 핵심 위치에 있는 I-O의 반응성을 향상시켜 그 반응속도가 2.5~3.4배 정도 증가된다고 보고하였다[21,22].

IBA를 사용한 분해반응 이외에도 *N*-hydroxyamide[23],  $\beta$ -cyclodextrin[24], 침착 활성탄[25]을 사용한 OPs 독성물질 분해연구도 진행되었다.

OPs에서 중요한 화학반응은 Figure 4에서 보는 바와 같이 인(phosphorus) 원자에서 직접 일어난다. P-X 결합은 물이나 수산화이온(알칼리)과 같은 친핵성 기질(nucleophilic reagents)의 친핵성 공격에 의해 쉽게 끊어진다. 중성 pH의 수용액에서 OPs는 서서히 분해되는데, 여기에 알칼리를 첨가하면 분해반응이 급격히 빨라져 무독성의 인산(phosphonic acid)을 생성한다. 금속이온과 그 킬레이트들은 촉매로 작용하여 P-X 결합을 끊어주는 역할을 한다.

금속-킬레이트를 이용하여 유사 독성물질인 DFP를 가수분해시킨 촉매반응은 1955년에 Wagner-Jauregg 등에 의해 최초로 보고되었다[26]. 이후 Martell 등은 ethylenediamine, ethylethylenediamine, dipyrityl 등의 물질에  $\text{Cu}(\text{II})$ 를 첨가하여 형성된  $\text{Cu}[\text{OH}]\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ 의 킬레이트를 이용

**Table 1. Representative Catalytic Reactions Using Transition Metal Chelates and Metal Oxides to Degrade the OPs Compounds**

Catalysts	OPs	$t_{1/2}$	Reaction condition	Reference
Cu(II)-TMED*	PNPDPP	1,149 s	pH = 8, UV/Vis	39
Cu(II)-BIPY	PNPDPP	11 s	pH = 8, UV/Vis	39
Eu(III) cryptate(2.2.1)Cl	PNPDPP	38.5 s	pH = 9, UV/Vis	40
Cu(II)-dipicolylamine	DFP	5.68 h	pH = 8, F <sup>-</sup> electrode	38
Cu(II)-aminoethanethiol	DFP	2.45 h	pH = 8, F <sup>-</sup> electrode	29
Diaminatedpolystyrene-Cu(II)	GB	36.9 s	pH = 8, UV/Vis	41
Diaminatedpolystyrene-Cu(II)	GD	177.7 s	pH = 8, UV/Vis	41
Nano AP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VX	> 6.4 d	<sup>13</sup> C, <sup>27</sup> Al, <sup>31</sup> P MAS NMR	34
Nano $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VX	6.8 d	<sup>31</sup> P MAS NMR	35
Nano AP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GD	1.8 h	<sup>13</sup> C, <sup>27</sup> Al, <sup>31</sup> P MAS NMR	34, 35
AgY zeolite	VX	> 6.6 h	<sup>31</sup> P MAS NMR	31
NaY zeolite	VX	> 5.0 d	<sup>31</sup> P MAS NMR	31
Zr(OH) <sub>4</sub>	VX	< 1 min	<sup>31</sup> P MAS NMR	37
Zr(OH) <sub>4</sub>	GD	8.7 min	<sup>31</sup> P MAS NMR	37
Nanotubular TiO <sub>4</sub>	VX	58 min	<sup>31</sup> P MAS NMR	36
Nanotubular TiO <sub>4</sub>	GD	1.8 h	<sup>31</sup> P MAS NMR	36
TiO <sub>4</sub> /acrylic imbed paint	VX	7.7 h	<sup>31</sup> P MAS NMR	42
TiO <sub>4</sub> /acrylic imbed paint	GD	10 h	<sup>31</sup> P MAS NMR	42
Nano AP-CaO	VX	93 h	<sup>31</sup> P MAS NMR	33
Nano AP-CaO	GD	4.5 h	<sup>31</sup> P MAS NMR	33
Nano AP-MgO	VX	68 h	<sup>31</sup> P MAS NMR	32
Nano AP-MgO	GD	28 min	<sup>31</sup> P MAS NMR	32

\* *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMED), 2,2'-bipyridine (BIPY).

\* All data shown on this table were acquired under different experimental conditions.

하여 pH의 변화와 금속킬레이트의 농도를 변화시키면서 DFP와 sarin의 분해반응속도를 연구하였다[27,28]. 이들은 전이금속 중에서 Cu(II)가 OPs 기반 독성물질 분해에 가장 효과가 있는 것으로 보고하였으며, 반응속도를 유사 1차 반응으로 계산하였다.

Kye 등[29]은 Cu(II)를 다이아민에 부 착한 *N,N*-diamine Cu(II) 킬레이트의 DFP 분해반응 연구에서 반응속도는 리간드에 있는 N의 비공유 전자쌍의 basicity와 비례 관계를 가진다고 보고하였으며, 이 basicity와의 연관성을 비교 분석하기 위해 N-N 리간드, N-S 리간드, S-S 리간드를 Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(II)(1,2-ethane dithiol)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(II)(ethylenediamine)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등에 적용하여 반응속도 척도인  $k_{obsd}$ 를 연구하였다. 반응속도는 thiol > dithiol > diamine의 순이었고, 이유는 N보다 전자를 더 잘 제공하는 S의 basicity 때문으로 분석하였다. 즉, Cu(II)(2-aminoethanethiol)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 전이금속 촉매를 이용한 DFP 반감기는 2.45 h이었고, pH 8에서 DFP 자연분해반응 반감기가  $t_{1/2} = 2,915$  h임을 고려할 때, 촉매로서의 효율을 가지고 있다고 판단하였다[30]. 이러한 전이금속 촉매반응에서 금속 양이온은 루이스 산으로 작용하여 phosphoryl oxygen과 결합을 생성함으로써 P(V) 중심원자에 대한 친핵체 공격이 활성화되도록 도와준다.

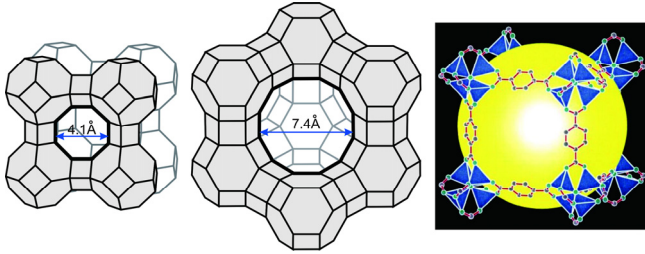
Wagner 등은 AgY와 NaY zeolites[31], MgO[32], CaO[33], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[34,35] TiO<sub>2</sub>[36] 등의 산화금속물질들을 이용하여 OPs 독성물질 분해반응을 연구하였다. *In-situ*로 <sup>31</sup>P NMR을 사용한 연구에서는 사용되는 물질이 독성물질임을 감안하여 안전사고 방지를 위하여 이중 O-ring으로 독성물질을 차단할 수 있는 NMR rotor를 사용하였다. 이들 연구

에서는 산화금속 표면에 직접 독성물질을 반응시켜 공기와 수분에 대한 안정성과 분해 후 2차 독성물질 발생되는 현상을 보고하였다. Zr(OH)<sub>4</sub>를 이용한 연구에서는 VX 분해 반감기( $t_{1/2}$ )가 1 min, GD의 경우 8.7 min으로 반응효과가 우수함을 확인하였다[37].

최근에 계산화학이 발전함에 따라 metal-dipicolylamine (DPA) complexes에 의한 DFP 가수분해반응을 frontier molecular orbital theory (FMO)에 적용하여 실험값과 이론계산을 비교 연구한 결과도 발표되었다. Jeong 등[38]은 FMO 이론에 따라 분자의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지가 증가할수록 친핵성이 증가하며, LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)가 낮아질수록 친전자성이 증가함에 착안하여 이론과 실험으로 나타난 분해반응의 효과를 비교하여 OPs 화학작용체의 가수분해반응에서 metal-DPA 금속이온의 역할을 재확인하였다. Table 1에 대표적인 전이금속 촉매와 산화금속을 사용한 연구에 대한 분해반응 속도와 실험조건을 나열하였다. 반감기는 촉매의 homogeneous와 heterogeneous한 상태에 따라 상이하였으며, 사용된 촉매와 OPs 양도 각각 다른 조건 하에서 진행된 결과이다.

## 2.2. 금속-유기 구조체(metal organic frameworks) 촉매

금속-유기 구조체(metal-organic frameworks, MOFs)는 Yaghi 등[43]이 금속이온 또는 금속이온 클러스터가 유기 리간드와 배위결합을 통해 형성된 미세 다공물질이라고 처음 보고하였다. MOFs는 결정형 구조, 규칙적인 세공구조와 높은 표면적을 가지며 리간드와 금속이온의 선택을 통해 다양한 구조(세공크기, 공극률, 표면적, 밀도, 형태, 표면



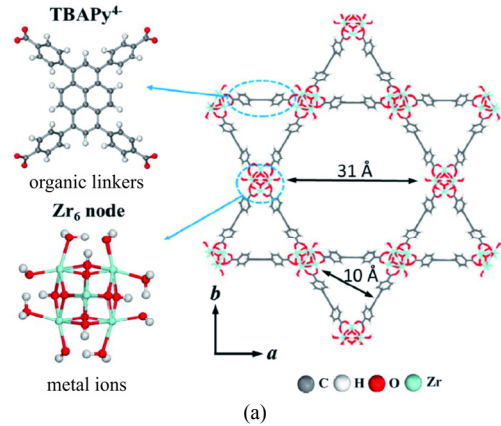
**Figure 5.** Structure of zeolite A (left), zeolite Y (center) and MOF-5 (right). MOF-5 Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Center GmbH: Springer Nature, Nature, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Vol 402, p.277, copyright (1999)[70].

의 화학적 성질 등)로 합성될 수 있다[44,45]. MOFs는 기존의 다공성 물질인 제올라이트보다 표면적 및 세공의 크기가 크다. 일반적으로 촉매로 사용되는 대표적인 다공성물질에는 Figure 5에서 보는 바와 같이 제올라이트와 MOFs가 있다. Zeolite A cage 입구의 직경은 4.1 Å이며, zeolite Y는 7.4 Å의 크기를 가지고 있다[46]. Figure 6에서 보는 바와 같이 NU-1000 MOFs의 가장 큰 6각형 세공의 직경은 약 31 Å이다[47]. 제올라이트의 경우 표면적이  $\sim 900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 인 반면에[48] MOFs는  $\sim 7,000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이며, NU-110E의 경우  $7,140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 표면적을 가지는 것으로 보고되었다[49]. 추가적으로 이 연구에 의하면 MOFs는 결정형 구조를 가지기 때문에 계산화학을 이용한 연구에도 장점을 가지고 있고, 모델링을 통하여 MOFs의 최대 표면적은  $14,600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 까지 가능하다고 보고하였다. 또한 MOF-399는  $0.126 \text{ g/cm}^3$ 의 가장 작은 밀도를, IRMOF-74-XI는 282개의 원자들이 고리를 형성하여 98 Å의 가장 큰 세공크기를 가지는 것으로 연구되었다[50,51]. 지금까지는 대표적인 다공성 물질로 제올라이트가 널리 사용되어 왔다. 제올라이트의 표면은 친수성이고 세공의 크기 조절이 제한되는 것에 반하여, MOFs는 다양한 기능기를 사용하여 표면을 친수성, 소수성, 또는 양쪽성을 갖게 합성할 수 있고 유기 리간드의 크기를 조절함으로써 세공의 크기를 사용의 특성에 맞게 변형할 수 있다. 이러한 이유로 MOFs는 수소나 메탄가스 등의 저장[52-56], 물질의 분리[57], 물질 포획[58-60], 촉매[61-65], 약물전달[66] 등의 응용분야에 널리 사용되고 있다. 본 리뷰에서는 MOFs가 큰 표면적, 큰 부피와 활성 자리, 세공크기, 구조변형, 화학적 및 열적 안정성 등 촉매로서의 역할을 극대화할 수 있는 특징을 가지기 때문에 촉매로 사용한 연구에 국한하여 기술하고자 한다[67-69].

MOFs들의 촉매 능력은 루이스 산 자리인 금속 노드와 루이스 염기 자리인 외부로 노출된 중합 리간드에서 발생된다. MOFs를 사용한 화학작용제의 포획 연구가 처음으로 진행되었고[71], 이후 HKUST-1 [72,73], MIL-101(Cr)[72,74], UiO-66 types, UiO-67 types, NU-1000, MOF-808, PCN-222/MOF-545[75,76] 등과 같은 다양한 MOFs들이 독성물질 분해연구에 사용되어왔다.

Cu를 금속 노드로 벤젠 트리카복실산을 linker로 하여 합성된 HKUST-1 ( $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ , benzene 1,3,5-tricarboxylate)을 사용한 OPs 독성물질 제독연구는 *in-situ*로 진행되었고,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR로 분석하였다. 측정된 분해 반감기는 VX, 29 h과 GD, 2 day이었다[73]. 그러나 HKUST-1은 물과 공기에 대한 낮은 안정성 때문에 독성물질 제거반응에는 다소 제한적으로 판단하였다.

Pyridine을 킬레이트 시킨 chromium(III) terephthalate metal-organic



**Figure 6.** Structure of (a) NU-1000.  $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4]^{8+}$  nodes and tetratopic 1,3,6,8-(*p*-benzoate)pyrene (TBAPy<sup>4+</sup>) linkers (b) NU-1000 topology. (a) Reprinted from Computational screening of MOF-supported transition metal catalysts for activity and selectivity in ethylene dimerization, Vol. 360, J. Ye, L. Gagliardi, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, J. Catal. p.161, copyright(2018), with permission from Elsevier.[47], (b) Reprinted by permission from Springer Nature Customer Service Center GmbH: Springer Nature, Nature Materials, Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks, J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. DeCoste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Vol 14, p.513, copyright (2015)[78].

framework (MIL-101(Cr), Matériel Institut Lavoisier)을 이용하여 OPs 독성물질 중의 하나인 paraoxon (diethyl 4-nitrophenyl phosphate)의 분해를 다양한 pH와 촉매함량 변화 조건하에서 연구하였다. 이 실험 pH 7에서의 반감기는 18.9 h이었으나, pH 10에서는 5 h으로 감소하였다. 촉매 함량이  $1.3 \text{ mg mL}^{-1}$ 에서는 pH 10에서 29.4 h이었고,  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ 에서는 2.6 h으로 분해시간이 감소하였다[74]. 즉 pH가 높을수록 촉매 함량이 많을수록 분해효과가 우수함이 실험으로 확인되었다.

Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP<sup>4+</sup>)을 linker로 8-connected  $\text{Zr}_6$  금속 리간드로 구성된 PCN-222/MOF-545를 가지고 blue LED를 이용하여 수화 촉매반응을 연구하였다. 측정된 반감기는 DMNP의 경우 pH 10에서 8 min이었다[75]. 또한 NU-1000을 이용한 DMNP 수화반응에서 MOF 입자 크기가 75 nm일 경우 반감기는 2 min이었고, 500 nm에서는 12 min, 15,000 nm에서는 80 min으로 조사되었다. 이는 입자의 크기가 작을수록 분해에 더 효과적이었음을 실험으로 보여준 예이다.[77]



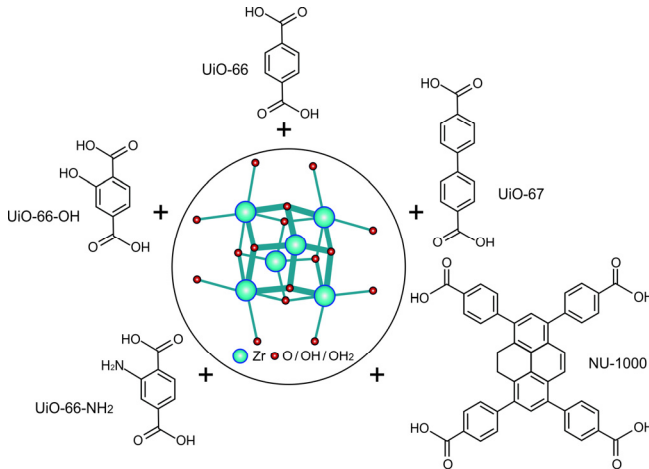


Figure 7. Structures of MOFs with  $Zr_6$  based node according to organic linkers.

최근에는 Zr(IV) 기반 MOFs들이 500 °C까지에서도 열적 안정성을 가지고 pH 1~12의 광범위한 pH의 범위에서도 안정하여 여러 환경에서 독성물질을 분해하는데 효과적이라고 보고되고 있다. Zr(IV) 기반 MOFs들의 안정성은 강한 Zr(IV)-O 결합을 가지는  $Zr_6$  클러스터 노드들에 기인한다[65,69].

$Zr_6$ 를 기반으로 하는 NU-1000은 8개의  $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_4(OH)_4$ 가 tetratopic 1,3,6,8-(*p*-benzoate)pyrene (TBAPy<sup>4-</sup>)에 결합된 MOF이다 [47]. Farha 등[78]은 NU-1000을 이용하여 DMNP와 GD의 분해반응을 *N*-ethylmorpholine 버퍼 pH 10인 조건하에서 연구하였다. NU-1000은 31 Å의 큰 세공을 가지는데 이 세공으로 독성물질들이 침투가 가능하여 상대적으로 더 Lewis acidic 자리들의 밀도가 높은, 많은 반응 자리를 제공할 수 있다. 실험 결과 DMNP 분해 반감기는 NU-1000-dehydrated와 NU-1000의 경우 각각 1.5와 15 min이었다. 이는 dehydrated의 경우 배워되어 있던 H<sub>2</sub>O 뿐만 아니라 OH의 수산화기까지 제거되어  $Zr_6(\mu_3-O)_8(TBAPy)_2$ 로 변형된다. 즉 NU-1000 안의 6개의 Zr(IV) 이온 중 4개가 6배위가 되므로 67% 정도가 불포화된 Lewis acidic 활성화 자리가 만들어져 촉매반응을 더욱 촉진하게 된다.

OPs 독성물질 분해촉매로서 널리 사용되고 있는 UiO-type, NU-1000, MOF-series 등은 Figure 7에서 보는 바와 같이  $Zr_6$  노드를 기반으로 한 MOFs에 결합되어 있는 organic linker들의 종류에 따라 서로 다른 구조를 가지고 있다[79]. 이들 중 UiO-66과 UiO-67은  $Zr_6$ 가 12-connected 된 형태이고, NU-1000은 8-connected, MOF-808은 6-connected의 형태를 가지고 있다.  $Zr_6$  노드 연결 개수에 따른 독성물질 분해성능을 비교해 보면 12개의  $Zr_6$  노드 연결을 가지는 UiO-66과 UiO-67의 DMNP의 반감기는 각각 45과 4.5 min이었다. 8개의  $Zr_6$  노드 연결을 가지는 NU-1000에서 DMNP의 반감기는 15 min이었으나 물을 제거한 NU-1000-dehydrated의 경우 반감기는 1.5 min으로 향상되었다. 6개의  $Zr_6$  노드 연결을 가지는 MOF-808의 경우 DMNP의 반감기는 < 0.5 min이었다. 따라서 연결된 노드수를 비교하였을 때 촉매로서의 효율은 12-connected < 8-connected, < 6-connected 순이었으며 이는  $Zr_6$  기반 MOF에서 낮은 노드 연결수를 가지는 경우 쉽게 독성물질이 접근하기 위한 충분한 공간이 확보된 것으로 판단된다[65,80].

Organic linker에 연결된 기능기들의 basicity를 분해 반감기의 효율과 비교한 연구도 진행되었다. 단순 UiO-66보다는 더 염기성인 UiO-66-NH<sub>2</sub>와 UiO-66-NMe<sub>2</sub>의 효율이 훨씬 우수하였으며 UiO-66-(OH)<sub>2</sub>와

UiO-66-NO<sub>2</sub>의 경우는 UiO-66와 크게 차이를 보여주지 못하였다[81]. 이는 아민기의 함량이 촉매활동을 활성화시키는 Bronsted 염기로서 작용했기 때문으로 분석된다[82]. Farha 등[83]은  $Zr_6$  기반 MOFs들 중에서 가장 성능이 우수한 물질을 선택하기 위하여 *N*-ethylmorpholine 버퍼 하에서 동일한 실험조건을 적용하여 UiO-66, UiO-67, UiO-67-NH<sub>2</sub>와 UiO-66-NMe<sub>2</sub>들의 DMNP 분해반응을 연구하였고, 이들의 반감기는 각각 45, 4.5, 2, 2 min으로 분석하였다. 이후 분해성능이 우수한 UiO-67-NH<sub>2</sub>와 UiO-66-NMe<sub>2</sub>를 선택하여 동일 조건 하에서 VX의 분해반응 실험을 하여 산출된 반감기는 각각 6과 1.8 min이었다. 이들 중 분해성능이 제일 우수하였던 UiO-66-NMe<sub>2</sub>에 대하여는 버퍼를 사용하지 않고 VX 분해반응을 실험하였고, VX의 P-S 결합이 끊어져 VX의 유도체인 EA-2192를 생성하는 것으로 연구되었지만, 반감기는 7 min으로 MOFs를 실제 보호복이나 에어필터에 사용 가능할 수 있음을 보여주었다. Koning 등[84]도 버퍼를 사용하지 않고 UiO-66-NH<sub>2</sub>를 이용하여 paraoxon, VX와 GA의 분해반응을 연구하였으며, 각각의 반감기는 99, 5, 39 min으로 보고하였다. 추가적으로 이 연구에서 *N*-ethylmorpholine 버퍼를 사용하였을 경우 VX의 반감기는 35 min이었다. 아민기가 부착되지 않은 NU-1000, MOF-808, PCN-777들을 버퍼 없이 VX 분해반응 시킨 결과 반감기는 각각 8.7, 6.3, 17.3 min으로 같은 조건 하에서 아민기가 부착된 UiO-66-NH<sub>2</sub>의 반감기 5 min과 비교하였을 때 basicity가 우수한 MOFs의 촉매성능이 가장 우수하였다. Farha와 Koning의 연구를 고려할 때 아민기가 부착된 MOFs가 VX의 분해반응에 우수하다는 결과를 얻을 수 있었다.

지금까지 금속이온들이 높은 Lewis acidity를 가지고 많은 활성 자리를 제공하므로 Zr(IV)를 기반으로 하는 MOFs들이 독성물질 분해촉매로서 많이 사용되어왔다.  $Zr_6$  기반 UiO-66의 금속 자리에 Ce(IV)을 치환한 Ce-BDC의 MOFs를 사용하여 Zr(IV)와 Ce(IV)의 효과를 비교하는 연구도 시도되었다[85]. 이전의 연구결과[86] 수화반응을 위해 MOFs들이 OPs들과 결합을 시도할 때 Ce(IV)의 경우 4f 오비탈 전자수가 감소하여 강력한 친전자체가 되므로 훨씬 더 효과적으로 OPs들을 끌어당기게 된다고 하였다. 또한 OPs와 결합 시 4f 혼성 오비탈을 형성하고 charge transfer가 일어나 촉매효과가 더 활성화된다고 보고하였다. 동일 반응조건 하에서 Ce-BDC의 DMNP 분해 반감기는 8 min으로 UiO-66의 반감기 19 min과 비교하여 더 향상되는 것으로 조사되었고, GD의 분해반응 반감기의 경우에도 Ce-BDC 3 min과 UiO-66 ~4 min으로 Ce-BDC가 우수하여 Ce(IV)의 4f 혼성 오비탈의 역할이 분해반응속도에 영향을 미친다는 결과와 일치하였다.

지금까지 대부분의 분해반응 연구가 수화반응으로 진행되던 반면 Hupp 등[87]은 메탄올 용액 속에서 methanolysis를 이용하여 UiO-66과 paraoxon, PNPDP의 분해반응을 연구하였다. PNPDP의 반감기는 50 min으로 기존의 Al-porphyrin-based organic polymer (Al-PPOP)를 사용한 methanolysis 연구 결과보다는 반응속도가 2~3배 개선되었다[88].

OPs 화합물의 일종인 제초제로 사용되는 glyphosate (*N*-phosphonomethyl glycine)를 NU-1000과 UiO-67 MOFs를 이용하여 흡착방법으로 분해하기 위한 연구도 진행되었다[79,89,90]. 흡착이 효과적이 이유는 MOF의 Zr-OH 그룹이 glyphosate가 가지는 phosphate 그룹과 강한 친화력을 가지기 때문이다. Table 2에 대표적인 MOFs들을 사용한 OPs 독성물질들의 분해반응 연구에 대한 결과를 나열하였다. 사용된 MOFs와 OPs들의 양과 실험조건은 서로 다른 조건 하에서 진행된 결과이다.

OPs 독성화합물 분해하는 촉매로서 MOFs들이 효과적이라는 많은 연구들을 기초로 하여, 자가제독 보호의 및 방독면 필터에 적용하기 위한 시도들이 계속되고 있다. TiO<sub>2</sub>를 나노섬유 PA-6에 코팅한 PA-6@TiO<sub>2</sub>

Table 2. Representative Catalytic Reactions Using MOFs to Degrade the OPs Compounds

MOFs	Toxic compound	$t_{1/2}$ (min)	Condition	Reactions	Reference
UiO-66	DMNP*	45	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	83
UiO-66	Paraoxon	45	MeOH, UV/Vis	Methanolysis	87
UiO-66	PNPDPP	50	MeOH, UV/Vis	Methanolysis	87
UiO-66	DMNP	35	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	81
Ce-UiO-66(BDC)	DMNP	8	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	85
Ce-UiO-66(BDC)	GD	3	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	85
UiO-66-NH <sub>2</sub>	DMNP	1	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	83
UiO-66-NH <sub>2</sub>	Paraoxon	35	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	84
UiO-66-NH <sub>2</sub>	Paraoxon	99	No buffer, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	84
UiO-66-NH <sub>2</sub>	VX	2.2	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	84
UiO-66-NH <sub>2</sub>	VX	5	No buffer, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	84
UiO-66-(OH) <sub>2</sub>	DMNP	60	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	81
UiO-66-NO <sub>2</sub>	DMNP	45	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	81
UiO-66-NH <sub>2</sub>	DMNP	1	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	81
UiO-66-NMe <sub>2</sub>	DMNP	2	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	81
UiO-67	DMNP	4.5	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	83
UiO-67-NMe <sub>2</sub>	VX	1.8	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	83
UiO-67-NMe <sub>2</sub>	VX	7	No buffer, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	83
UiO-66-NH <sub>2</sub> @LiO <sup>t</sup> Bu	DFP	0.4	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	94
PA-6@TiO <sub>2</sub> @UiO-66-NH <sub>2</sub>	DMNP	7.3	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	82
PA-6@TiO <sub>2</sub> @UiO-66	GD	3.0	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	82
PA-6@TiO <sub>2</sub> @UiO-67	GD	2.3	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	82
NU-1000	DMNP	15	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	78
NU-1000	GD	3	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	78
NU-1000	GD	36	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	78
NU-1000	CEES	3.8	UV LED (395 nm)	Photocatalysis	64
NU-1000-dehyd	DMNP	1.5	pH = 10, UV/Vis	Hydrolysis	78
NU-1000-dehyd	DMNP	1.8	PEI buffer, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	91
NU-1000-dehyd	GD	4.8	PEI buffer, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	91
NU-1000-dehyd	VX	12.7	PEI buffer, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	91
NU-1000 (size = 75 nm)	DMNP	2	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	77
NU-1000 (size = 15,000 nm)	DMNP	80	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	77
MOF-808	DMNP	< 0.5	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	80
HKUST-1	GD	2,880	$^{31}\text{P}$ MAS NMR	Hydrolysis	73
HKUST-1	VX	1,740	$^{31}\text{P}$ MAS NMR	Hydrolysis	73
PCN-777	GD	< 1	pH = 10, $^{31}\text{P}$ NMR	Hydrolysis	84
PCN-222/MOF-545	DMNP	8	pH = 10, blue LED	Hydrolysis	75

\* dimethyl 4-nitrophenyl phosphate (DMNP), polyethyleneimine (PEI), 2-chloroethyl ethyl sulfide (CEES).

\* All data shown on this table were acquired under different experimental conditions.

를 Zr<sub>6</sub> 기반의 MOFs인 UiO-types들에 부착시켜 독성물질의 효율향상을 시도하였다. PA-6@TiO<sub>2</sub>@UiO-67의 GD 분해 반감기는 2.3 min으로 가장 효과적이었다. 이는 독성물질들이 PA-6@TiO<sub>2</sub>@UiO-66보다 PA-6@TiO<sub>2</sub>@UiO-67가 가지고 있는 상대적으로 큰 기공으로 확산되어 촉매작용이 활성화되었기 때문으로 분석하였다[82]. 고분자를 이용한 MOFs 촉매 응용연구의 한 예로 분해반응이 일어나는 동안 염기성 불균일 버퍼 조건을 제공하기 위해 polyethyleneimine (PEI) 고분자

혼합 버퍼를 사용한 연구도 있었다[91]. 분자량 2,500 g/mol인 PEI 버퍼 하에서 NU-1000을 반응시켰을 경우 DMNP 분해 반감기는 8 min으로, 이전의 N-ethylmorpholine 버퍼 하에서 NU-1000를 사용한 분해 반응 결과와 동일하였고, 고분자 버퍼를 사용한 분해반응 효과가 있음을 확인하였다. NU-1000/dehydrated를 PEI 버퍼에서 사용했을 경우 그 반감기는 1.8 min으로 고분자에서도 그 분해효과가 우수하였음을 확인하였다. Kim 등[92]은 면섬유층 즉 셀룰로오스의 말단에 있는 수

산화기들의 수를 증가시켜 이 자리에 UiO-66-NH<sub>2</sub>를 부착하여 그 밀도를 높였으며, 이 MOFs 처리된 면섬유를 이용하여 GD의 침투 및 분해연구를 진행하였다. GD가 침투되는 양은 처리하지 않은 면섬유의 경우 120 µg cm<sup>-2</sup>이었으나, MOFs로 처리한 면섬유의 경우 5 µg cm<sup>-2</sup>로 효과가 입증되었으며, 침투 후의 물질을 GC-MS로 분석한 결과 침투효과만 있는 것이 아니라 수화반응을 통해 GD가 분해된 것도 확인하였다.

에어필터에 응용하기 위해 실크섬유에 MOFs를 부착시켜 화학작용제를 자가제독시키는 연구도 시도되었다[93]. 실크에 적용하기 전에 우수한 촉매를 선정하기 위해 진행된 연구에서는 UiO-66에 Li<sup>t</sup>BuO와 LiEtO 등을 부착 시 DFP를 분해하는 반감기가 각각 5와 30 min이었다고 보고하였다. 이 결과는 <sup>t</sup>BuO가 EtO보다 basicity가 더 우수하기 때문으로 판단하였다. 이는 MOFs를 이용한 분해연구에서 중요한 역할을 하는 금속이온의 Lewis acidity 뿐만 아니라 부착된 alkoxide들의 basicity가 분해반응에 시너지 효과를 주었기 때문으로 분석하였다. 이 실험을 통해 선정된 분해효과가 우수하였던 UiO-66@Li<sup>t</sup>Bu를 실크에 적용한 silk[UiO-66@Li<sup>t</sup>Bu]의 DFP와 DMMP 분해 반감기는 각각 20과 50 min으로 측정되었으며, 일반적인 OPs들이 가지는 P-F, P-O 결합을 끊어내는 수화반응이 촉진됨이 확인되었다.

지금까지 언급된 수많은 실험의 결과들은 MOFs가 OPs 독성화합물을 효과적으로 분해하고 있음을 증명하였다. 기존의 독성물질 방호용 에어필터나 보호복들은 활성탄을 주재료로 하여 흡착을 이용한 방법을 적용하였다면, MOFs는 흡착뿐만 아니라 자가제독하고 중화시키는 역할도 수행하는 기능을 가지게 될 것이므로, 앞으로 사용목적에 적합한 MOFs를 선정하고, 합성·평가하여 응용까지 이르게 하는 활발한 연구들이 진행될 것이다.

### 3. 결 론

광범위한 연구를 통하여 IBA, 전이금속, 및 MOFs는 OP 기반 독성 물질들을 분해하고 제거하는데 효과적임을 보여주었다. 촉매가 가지는 물질의 안정성, 입자의 크기, pH, 연결된 리간드의 수, 연결된 기능기의 성질 등에 따라 독성물질의 분해 정도가 영향을 받게 됨을 확인할 수 있었다. MOFs 촉매의 경우 물에 대한 안정성과 열적 안정성을 가지고 있는 Zr<sub>6</sub> 노드 기반의 MOFs들이 독성물질의 분해에 가장 많이 사용되었다. Zr<sub>6</sub> 노드를 가지는 MOFs라 할지라도 입자의 크기가 작을수록, 세공의 크기가 크고 표면적이 넓을수록 우수한 분해성능을 가졌고, 연결된 리간드 노드 갯수와 organic linker에 연결된 기능기들도 분해반응의 효율에 영향을 주었다. 버퍼를 사용하지 않은 pH 중성인 상태에서도 일부 MOFs는 우수한 분해성능을 가지는 것으로 보아, 실제의 환경 하에서도 독성물질 분해에 적용이 가능하여 보호복이나 방독면에 충분히 응용 가능할 것으로 판단된다.

### 감 사

이 연구는 화랑대연구소의 지원을 받아 수행되었습니다. Figure 5의 MOF-5 구조[Yaghi *et al.*, *Nature*, **402**, 277 (1999)]와 Figure 6(b) [Farha *et al.*, *Nature Materials*, **14**, 513 (2015)]는 Springer Nature의 허가(4646821344279, 4646801413692)를 받아, Figure 6(a)는 Elsevier [Truhlar *et al.*, *J. Catal.*, **360**, 161 (2018)]의 허가(4646800973735)를 받았습니다.

### References

1. S. Chauhan, S. Chauhan, R. D'Cruz, S. Faruqi, K. K. Singh, S. Varma, M. Singh, and V. Karthik, Chemical warfare agents, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **26**, 113-122 (2008).
2. J. Lavoie, S. Srinivasan, and R. Nagarajan, Using cheminformatics to find simulants for chemical warfare agents, *J. Hazard. Mater.*, **194**, 85-91 (2011).
3. M. Enserink, U. N. taps special labs to investigate Syrian attack, *Science*, **341**, 1050-1051 (2013).
4. A. M. Howitt and R. L. Pangi, *Countering Terrorism: Dimension of Preparedness*, 356-357, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA (2003).
5. T. Nakagawa and A. T. Tu, Murders with VX: Aum Shinrikyo in Japan and the assassination of Kim Jong-Nam in Malaysia, *Forensic Toxicol.*, **36**, 542-544 (2018).
6. L. Szinicz, History of chemical and biological warfare agents, *Toxicology*, **214**, 167-181 (2005).
7. M. Bennett, TICs, TIMs, and terrorists commodity chemicals take on a sinister role as potential terrorist tools, *Today's Chemist at Work*, **12**, 21-26 (2003).
8. A. W. Khan, S. Kotta, S. H. Ansari, J. Ali, and R. K. Sharma, Recent advances in decontamination of chemical warfare agents, *Def. Sci. J.*, **63**, 487-496 (2013).
9. K. B. Kim, O. G. Tsay, D. A. Atwood, and D. G. Churchill, Destruction and detection of chemical warfare agents, *Chem. Rev.*, **111**, 5345-5403 (2011).
10. F. M. Raushel, Catalytic detoxification, *Nature*, **469**, 310-311 (2011).
11. B. M. Smith, Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 470-478 (2008).
12. Y. C. Yang, J. A. Baker, and J. R. Ward, Decontamination of chemical warfare agents, *Chem. Rev.*, **92**, 1729-1743 (1992).
13. N. J. Rabkin, *United States General Accounting Office Reports: DOD should Eliminate DS2 from Its Inventory of Decontaminants*, GAO, Gaithersburg, Maryland, USA (1990).
14. M. Rani and U. Shanker, Degradation of traditional and new emerging pesticides in water by nanomaterials: Recent trends and future recommendations, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1347-1380 (2018).
15. D. B. Kim, B. Gweon, S. Y. Moon, and W. Choe, Decontamination of the chemical warfare agent simulant dimethylmethylphosphonate by means of large-area low-temperature atmospheric pressure plasma, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1093-1096 (2009).
16. R. A. Moss, K. W. Alwis, and G. O. Bizzigotti, *o*-Iodosobenzoate: Catalyst for the micellar cleavage of activated esters and phosphates, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 681-682 (1983).
17. H. Morales-Rojas and R. A. Moss, Phosphorolytic reactivity of *o*-iodosylcarboxylates and related nucleophiles, *Chem. Rev.*, **102**, 2497-2521 (2002).
18. R. A. Moss, K. W. Alwis, and J. S. Shin, Catalytic cleavage of active phosphate and ester substrates by iodoso- and iodoxybenzoates, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2651-2655 (1984).
19. R. A. Moss, D. Bolikal, H. D. Durst, and J. W. Hovanec, Polymer-bound iodosobenzoate reagents for the cleavage of reactive phosphates, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2433-2436 (1988).

20. R. A. Moss and Y. C. Chung, Immobilized iodosobenzoate catalysts for the cleavage of reactive phosphates, *J. Org. Chem.*, **55**, 2064-2069 (1990).
21. I. W. Yang, J. S. Kim and Y. J. Chung, Catalytic hydrolysis reactions of alkylammonium IBA, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 407-410 (2002).
22. I. W. Yang and D. G. Kang, A study on the synthesis of bis-IBA derivatives and their catalytic effects on the hydrolysis reaction of nerve agents, *J. Korean Inst. Mil. Sci. Technol.*, **2**, 73-81 (1999).
23. K. K. Ghosh, D. S. Sinha, M. L. Satnami, A. K. Shrivastave, D. K. Dubey, and G. L. Mundhara, Kinetic study of hydrolytic decomposition of organophosphates and thiophosphate by *N*-hydroxylamides in cationic micellar media, *Indian J. Chem.*, **45**, 726-730 (2006).
24. R. K. Kalakuntla, T. Wille, R. Le Provost, S. Letort, G. Reiter, S. Muller, H. Thiermann, F. Worek, G. Gouhier, O. Lafont, and F. Estour, New modified-cyclodextrin derivatives as detoxifying agents of chemical warfare agents(I). Synthesis and preliminary screening: Evaluation of the detoxification using a half-quantitative enzymatic assay, *Toxicol. Lett.*, **216**, 200-205 (2013).
25. A. Saxena, A. Sharma, B. Singh, M. V. S. Suryanarayana, T. H. Mahato, M. Sharma, R. P. Semwal, A. K. Gupta and K. Sekhar, Kinetics of *in-situ* degradation of nerve agent simulants and sarin on carbon with and without impregnants, *Carbon Sci.*, **6**, 158-165 (2005).
26. T. Wagner-Jauregg, B. E. Hackley Jr., T. A. Lies, O. O. Owens, and R. Proper, Model reactions of phosphorus-containing enzyme inactivators. IV. The catalytic activity of certain metal salts and chelates in the hydrolysis of diisopropyl fluorophosphate, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 922-929 (1955).
27. R. L. Gustafson, S. Chaberek Jr., and A. E. Martell, A kinetic study of the copper(II) chelate catalyzed hydrolysis of diisopropyl phosphorofluoridate, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 598-601 (1963).
28. R. L. Gustafson and A. E. Martell, A kinetic study of the copper(II) chelate-catalyzed hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate (sarin), *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2309-2316 (1962).
29. Y. S. Kye, K. H. Jeong, and W. Y. Chung, Decomposition studies of DFP using transition metal catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 1-5 (2010).
30. Y. S. Kye, W. Y. Chung, D. W. Kim, Y. K. Park, S. U. Song, and K. H. Jeong, A study on the decomposition of DFP using Cu(II)-chitosan complex, *J. Korean Inst. Mil. Sci. Technol.*, **15**, 699-704 (2012).
31. G. W. Wagner and P. W. Bartram, Reactions of VX, HD, and their simulants with NaY and AgY zeolites. Desulfurization of VX on AgY, *Langmuir*, **15**, 8113-8118 (1999).
32. G. W. Wagner, P. W. Bartram, O. Koper, and K. J. Klabunde, Reactions of VX, GD, and HD with nanosize MgO, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3225-3228 (1999).
33. G. W. Wagner, O. B. Koper, E. Lucas, S. Decker, and K. J. Klabunde, Reactions of VX, GD, and HD with nanosize CaO: Autocatalytic dehydrohalogenation of HD, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5118-5123 (2000).
34. G. W. Wagner, L. R. Procell, R. J. O'Connor, S. Munavalli, C. L. Carnes, P. N. Kapoor, and K. J. Klabunde, Reactions of VX, GB, GD, and HD with nanosize Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. formation of aluminophosphonates, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1636-1644 (2001).
35. G. W. Wagner, L. R. Procell, and S. Munavalli, <sup>27</sup>Al, <sup>47,49</sup>Ti, <sup>31</sup>P, and <sup>13</sup>C MAS NMR study of VX, GD, and HD reactions with nanosize Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conventional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, and aluminum and titanium metal, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17564-17569 (2007).
36. G. W. Wagner, Q. Che and Y. Wu, Reactions of VX, GD, and HD with nanotubular titania, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11901-11906 (2008).
37. T. J. Badosz, M. Laskoski, J. Mahle, G. Mogilevsky, G. W. Peterson, J. A. Rossin, and G. W. Wagner, Reactions of VX, GD, and HD with Zr(OH)<sub>4</sub>: Near instantaneous decontamination of VX, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 11606-11614 (2012).
38. K. H. Jeong, J. M. Shim, W. Y. Chung, Y. S. Kye, and D. W. Kim, Diisopropyl fluorophosphate (DFP) degradation activity using transition metal-dipicolylamine complexes, *Appl. Organomet. Chem.*, **32**, e4383-4387 (2018).
39. J. K. Yang, S. I. Chang, S. G. Ryu, and Y. S. Yang, Catalytic effects of Cu(II)-TMED and Cu(II)-BIPY on the hydrolysis of *p*-nitrophenol diphenyl phosphate, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **15**, 261-263 (1994).
40. S. J. Oh, C. W. Yoon, and J. W. Park, Catalytic hydrolysis of phosphate triesters by lanthanide(III) cryptate (2.2.1) complexes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **3**, 329-331 (1996).
41. W. Y. Chung and Y. S. Kye, A study on the hydrolysis of sarin and soman by merrifield-type diaminated polystyrene-Cu(II) heterogeneous polymers, *J. Korean Inst. Mil. Sci. Technol.*, **3**, 164-175 (2000).
42. G. W. Wagner, G. W. Peterson, and J. J. Mahle, Effect of adsorbed water and surface hydroxyls on the hydrolysis of VX, GD, and HD on titania materials: The development of self-decontaminating paints, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 3598-3603 (2012).
43. O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature*, **378**, 703-706 (1995).
44. N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. H. Kim, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Advances in the chemistry of metal-organic frameworks, *Cryst. Eng. Comm.*, **4**, 401-404 (2002).
45. M. H. Yap, K. L. Fow, and G. Z. Chen, Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures, *Green Energy Environ.*, **2**, 218-245 (2017).
46. C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., 140-141, 194-195, Elsevier, Netherlands (2007).
47. J. Ye, L. Gagliardi, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, Computational screening of MOF-supported transition metal catalysts for activity and selectivity in ethylene dimerization, *J. Catal.*, **360**, 160-167 (2018).
48. I. Suzuki, S. Oki, and S. Namba, Determination of external surface areas of zeolites, *J. Catal.*, **100**, 219-227 (1986).
49. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydn, and J. T. Hupp, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15016-15021 (2012).
50. H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. H. Kim, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, Isoreticular expansion of metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals, *Inorg. Chem.*, **50**, 9147-9152 (2011).
51. H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M.



- Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart, and O. M. Yaghi, Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks, *Science*, **336**, 1018-1023 (2012).
52. M. Eddaoudi, J. H. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, **295**, 469-472 (2002).
53. M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D. W. Lim, Hydrogen storage in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.*, **112**, 782-835 (2012).
54. H. W. Langmi, J. Ren, B. North, M. Mathe, and D. Bessarabov, Hydrogen storage in metal-organic frameworks: A review, *Electrochim. Acta*, **128**, 368-392 (2014).
55. Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, and T. Yildirim, Methane storage in metal-organic frameworks: Current records, surprise findings, and challenges, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11887-11894 (2013).
56. Y. Cui, B. Li, H. He, W. Zhou, B. Chen, and G. Qian, Metal-organic frameworks as platforms for functional materials, *Acc. Chem. Res.*, **49**, 483-493 (2016).
57. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, The chemistry and applications of metalorganic frameworks, *Science*, **341**, 974-990 (2013).
58. I. Matito-Martos, P. Z. Moghadam, A. Li, V. Colombo, J. A. R. Navarro, S. Calero, and D. Fairen-Jimenez, Discovery of an optimal porous crystalline material for the capture of chemical warfare agents, *Chem. Mater.*, **30**, 4571-4579 (2018).
59. C. Montoro, F. Linares, E. Q. Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, and J. A. Navarro, Capture of nerve agents and mustard gas analogues by hydrophobic robust MOF-5 type metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11888-11891 (2011).
60. N. M. Padiál, E. Q. Procopio, C. Montoro, E. López, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkovska, S. Kaskel, E. Barea, and J. A. Navarro, Highly hydrophobic isorecticular porous metal-organic frameworks for the capture of harmful volatile organic compounds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8290-8294 (2013).
61. Y. Z. Chen, R. Zhang, L. Jiao, and H. L. Jiang, Metal-organic framework-derived porous materials for catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **362**, 1-23 (2018).
62. J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, Metal-organic framework materials as catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1450-1459 (2009).
63. J. B. Decoste and G. W. Peterson, Metal organic frameworks for air purification of toxic chemicals, *Chem. Rev.*, **114**, 5695-5727 (2014).
64. M. S. Lee, S. J. Garibay, A. M. Ploskonka, and J. B. DeCoste, Bioderived protoporphyrin IX incorporation into a metal-organic framework for enhanced photocatalytic degradation of chemical warfare agents, *MRS Commun.*, **9**, 464-473 (2019).
65. Y. Liu, A. J. Howarth, N. A. Vermeulen, S. Y. Moon, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Catalytic degradation of chemical warfare agents and their simulants by metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, **346**, 101-111 (2017).
66. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 5974-5978 (2006).
67. N. S. Bobbitt, M. L. Mendonca, A. J. Howarth, T. Islamoglu, J. T. Hupp, O. K. Farha, and R. Q. Snurr, Metal-organic frameworks for the removal of toxic industrial chemicals and chemical warfare agents, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3357-3385 (2017).
68. R. S. Vemuri, P. D. Armatis, J. R. Bontha, B. P. McGrail, and R. K. Motkuri, An overview of detection and neutralization of chemical warfare agents using metal organic frameworks, *J. Bioterror. Biodef.*, **6**: 137 (2015).
69. A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 15018-15032 (2016).
70. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, **402**, 276-279 (1999).
71. R. Zou, R. Zhong, S. Han, H. Xu, A. K. Burrell, N. Henson, J. L. Cape, D. D. Hickmott, T. V. Timofeeva, T. E. Larson, and Y. Zhao, A porous metal-organic replica of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> for capture of nerve agent surrogate, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17996-17999 (2010).
72. S. Sabale, J. Zheng, R. S. Vemuri, X. Y. Yu, B. P. McGrail, and R. K. Motkuri, Recent advances in metal-organic frameworks for heterogeneous catalyzed organic transformations, *Synth. Catal.*, **1**, 1-8 (2016).
73. G. W. Peterson and G. W. Wagner, Detoxification of chemical warfare agents by CuBTC, *J. Porous Mater.*, **21**, 121-126 (2014).
74. S. Wang, L. Bromberg, H. Schreuder-Gibson, and T. A. Hatton, Organophosphorous ester degradation by chromium(III) terephthalate metal-organic framework (MIL-101) chelated to *N,N*-dimethylaminopyridine and related aminopyridines, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1269-1278 (2013).
75. Y. Liu, S. Y. Moon, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Dual-function metal-organic framework as a versatile catalyst for detoxifying chemical warfare agent simulants, *ACS Nano*, **9**, 12358-12364 (2015).
76. Y. Liu, A. J. Howarth, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Selective photooxidation of a mustard-gas simulant catalyzed by a porphyrinic metal-organic framework, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 9001-9005 (2015).
77. P. Li, R. C. Klet, S. Y. Moon, T. C. Wang, P. Deria, A. W. Peters, B. M. Klahr, H. J. Park, S. S. Al-Juaied, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Synthesis of nanocrystals of Zr-based metal-organic frameworks with csq-net: Significant enhancement in the degradation of a nerve agent simulants, *Chem. Commun.*, **51**, 10925-10928 (2015).
78. J. E. Mondloch, M. J. Katz, W. C. Isley III, P. Ghosh, P. Liao, W. Bury, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. DeCoste, G. W. Peterson, R. Q. Snurr, C. J. Cramer, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks, *Nat. Mater.*, **14**, 512-516 (2015).
79. R. J. Drout, L. Robison, Z. Chen, T. Islamoglu, and O. K. Farha, Zirconium metal-organic frameworks for organic pollutant adsorption, *Trends Chem.*, **1**, 304-317 (2019).
80. S. Y. Moon, Y. Liu, T. T. Hupp, and O. K. Farha, Instantaneous hydrolysis of nerve-agent simulants with a six-connected zirconium-based metal-organic framework, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 6795-6799 (2015).
81. M. J. Katz, S. Y. Moon, J. E. Mondloch, M. H. Beyzavi, C. J. Stephenson, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Exploiting parameter space in MOFs: A 20-fold enhancement of phosphate-ester hydro-

- ysis with UiO-66-NH<sub>2</sub>, *Chem. Sci.*, **6**, 2286-2291 (2015).
82. J. Zhao, D. T. Lee, R. W. Yaga, M. G. Hall, H. F. Barton, I. R. Woodward, C. J. Oldham, H. J. Walls, G. W. Peterson, and G. N. Parsons, Ultra-fast degradation of chemical warfare agents using MOF-nanofiber kebabs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 13224-13228 (2016).
83. S. Y. Moon, G. W. Wagner, J. E. Mondloch, G. W. Peterson, G. J. B. DeCoste, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Effective, facile, and selective hydrolysis of the chemical warfare agent VX using Zr<sub>6</sub>-based metal-organic frameworks, *Inorg. Chem.*, **54**, 10829-10833 (2015).
84. M. C. de Koning, M. van Grol, and T. Breijaert, Degradation of paraoxon and the chemical warfare agents VX, tabun, and soman by the metal-organic frameworks UiO-66-NH<sub>2</sub>, MOF-808, NU-1000, and PCN-777, *Inorg. Chem.*, **56**, 11804-11809 (2017).
85. T. Islamoglu, A. Atilgan, S. Y. Moon, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, M. Hall, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Cerium(IV) vs zirconium(IV) based metal-organic frameworks for detoxification of a nerve agent, *Chem. Mater.*, **29**, 2672-2675 (2017).
86. H. Shigekawa, M. Ishida, K. Miyake, R. Shioda, Y. Iijima, T. Imai, H. Takahashi, J. Sumaoka, and M. Komiyama, Extended X-ray absorption fine structure study on the cerium(IV)-induced DNA hydrolysis: Implication to the roles of 4f orbitals in the catalysis, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 460-462 (1999).
87. M. J. Katz, J. E. Mondloch, R. K. Totten, J. K. Park, S. T. Nguyen, O. K. Farha, and J. T. Hupp, Simple and compelling biomimetic metal-organic framework catalyst for the degradation of nerve agent simulants, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 497-501 (2013); *Angew. Chem.*, **126**, 507-511 (2014).
88. R. K. Totten, Y. S. Kim, M. H. Weston, O. K. Farha, J. T. Hupp, and S. T. Nguyen, Enhanced catalytic activity through the tuning of micropore environment and supercritical CO<sub>2</sub> processing: Al(porphyrin)-based porous organic polymers for the degradation of a nerve agent simulant, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11720-11723 (2013).
89. A. Pankajakshan, M. Sinha, A. A. Ohja, and S. Mandal, Water-stable nanoscale zirconium-based metal-organic frameworks for the effective removal of glyphosate from aqueous media, *ACS Omega*, **3**, 7832-7839 (2018).
90. Q. Yang, J. Wang, X. Chen, W. Yang, H. Pei, N. Hu, Z. Li, Y. Suo, T. Li, and J. Wang, The simultaneous detection and removal of organophosphorus pesticides by a novel Zr-MOF based smart adsorbent, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2184-2192 (2018).
91. S. Y. Moon, E. Prousaloglou, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, M. G. Hall, A. J. Howarth, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Detoxification of chemical warfare agents using a Zr<sub>6</sub>-based metal-organic framework/polymer mixture, *Chem. Eur. J.*, **22**, 14864-14868 (2016).
92. M. K. Kim, S. H. Kim, M. G. Park, S. G. Ryu, and H. S. Jung, Degradation of chemical warfare agents over cotton fabric functionalized with UiO-66-NH<sub>2</sub>, *RSC Adv.*, **8**, 41633-41638 (2018).
93. E. López-Maya, C. Montoro, L. M. Rodríguez-Albelo, S. D. A. Cervantes, A. A. Lozano-Pérez, J. L. Cenís, E. Barea, and J. A. R. Navarro, Textile metal-organic framework composites as self-detoxifying filters for chemical warfare agents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 6790-6794 (2015).
94. R. Gil-San-Millan, E. López-Maya, M. Hall, N. M. Padial, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, L. M. Rodríguez-Albelo, J. E. Oltra, E. Barea, and J. A. R. Navarro, Chemical warfare agents detoxification properties of zirconium metal-organic frameworks by synergistic incorporation of nucleophilic and basic sites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 23967-23973 (2017).