

# Cu(II)-Lactic Acid와 Cu(II)-LMWS-Chitosan 착물의 DFP 가수분해반응 연구

계영식<sup>†</sup> · 정근홍 · 김동욱

육군사관학교 물리화학과  
(2020년 7월 20일 접수, 2020년 7월 29일 수정, 2020년 7월 29일 채택)

## Hydrolysis of DFP Using Cu(II)-Lactic Acid and Cu(II)-LMWS-Chitosan Chelates

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

Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea  
(Received July 20, 2020; Revised July 29, 2020; Accepted July 29, 2020)

### 초 록

Lactic acid와 키토산을 Cu(II) 이온과 반응시켜 합성한 착물을 사용하여 유기인 유사 독성물질인 DFP (Diisopropyl fluorophosphate) 분해반응에 적용하였다. Cu(II)-lactic acid 착물의 경우 homogeneous 상태에서 분해반응 반감기가 37.1 min으로 분해능이 우수하였다. 1 kDa 저분자량 수용성 키토산으로 합성한 Cu(II)-LMWS chitosan 착물은 결정화 후에는 용해도가 낮아 heterogeneous 한 상태에서 분해반응이 진행되었으며 그 반감기는 32.9 h이었다. 이 결과는 기존에 연구된 18 kDa 키토산 Cu(II)착물의 분해반응속도보다 약 16배 정도 증가된 것이다. Cu(II)-LMWS chitosan 착물을 결정화하지 않고 homogeneous한 상태로 진행한 분해반응에서는 반감기가 8.75 h로 용해도에 따라 약 4배의 차이를 확인할 수 있었다.

### Abstract

Chelates synthesized with Cu(II) ion and lactic acid or chitosan were applied to the hydrolysis of organophosphate simulant, DFP (diisopropyl fluorophosphate). Under the homogeneous reaction condition, Cu(II)-lactic acid chelate hydrolyzed DFP with the half life time of 37.1 min. Cu(II)-LMWS chitosan chelate was synthesized with 1 kDa molecular weight of chitosan, which showed low solubility, and then crystallized. The half life time for hydrolyzing DFP using Cu(II)-LMWS chitosan was 32.9 h indicating that the reaction rate is enhanced as much as 16 times more than that of using 18 kDa chitosan-Cu(II) complex. Under the homogeneous reaction condition, the half life time of Cu(II)-LMWS chitosan was 8.75 h. Therefore, we found out that the solubility of Cu(II)-LMWS chitosan makes the difference in the reaction rate as much as 4 times.

**Keywords:** Hydrolysis, Chitosan, Lactic acid, Diisopropyl fluorophosphate, Chelate

## 1. 서 론

중독 시 신경계에 영향을 미치는 유기인산계 독성물질을 분해시키기 위해 유기착매 및 금속착매를 사용한 연구들이 지속적으로 진행되어왔다. 초기 연구에서는 유기인산 독성물질과 격렬히 반응하여 독성을 약화시키는 염소산 계열 표백제가 분해반응에 주로 사용되었으나, 표백제는 금속, 플라스틱, 고무, 가죽제품 및 페인트 등에 손상을 줄 수 있고, 과량을 사용해야 한다는 단점을 갖고 있었다[1,2]. 따라서 최근에는 소량으로도 분해효과를 나타내는 유기[3,4], 금속[5-7], 금속-유기 구조체(metal-organic frameworks)[8-11] 착매 등을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 유기착매로 연구되어온 대표적인 물질인

*o*-IBA (idosobenzoic acid) 유도체와 일부 전이금속 킬레이트 화합물 들은 여러 종류의 유기인산 독성물질에 대한 가수분해 반응성이 높아 많은 관심을 불러 일으켰다. 금속이온이나 착물들은 촉매로 작용하여 친핵성 공격을 증대시키는 것으로 알려져 있다. 최근에는 금속-유기 구조체(metal organic framework, MOF)를 이용하여 군사용으로 사용되는 화학작용제를 분해하려는 많은 연구들이 시도되었다. MOF는 촉매로서 우수하다고 평가되고 있으나 아직까지 비용 대 효과 측면에서 비효율적이고 반응 후 2차 오염을 유발한다는 단점을 갖고 있다.

본 연구에서 사용된 키토산은 인체에 무해한 무미·무취의 천연 고분자 다당류로 Figure 1에 제시된 것과 같이 피라노오스(pyranose) 환의 C2 위치에 아민기가 결합되어 있는 구조를 갖고 있다. 셀룰로오스와 키토산은 이 피라노오스 환 C2에 수산기와 N-아세틸기가 결합되어 있을 뿐 다른 부분은 동일한 구조를 가진다. 키토산은 천연고분자로 안정성이 높고 생분해성이라는 점에서 최근 높아지고 있는 환경 보호에 대한 관심에 부응하는 최적의 소재라고 할 수 있다[12]. 또한 키토산이 금속과 착물을 형성하는 능력이 우수하여 촉매로서의 가능

<sup>†</sup> Corresponding Author: Korea Military Academy,  
Department of Physics and Chemistry, Seoul 01805, Republic of Korea  
Tel: +82-2-2197-2821 e-mail: kye@kma.ac.kr

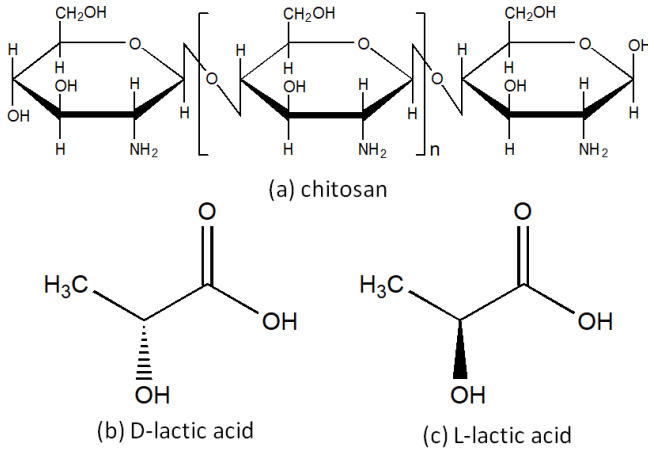


Figure 1. Structures of (a) chitosan, (b) D-lactic acid, and (c) L-lactic acid.

성들도 보고되고 있다[13,14].

Lactic acid (2-hydroxypropanoic acid)는  $C_3H_6O_3$ 의 분자식을 갖는 카르복실산으로 키랄 구조를 가지며 광학적으로 두 가지의 종류가 존재한다. 하나는 L-(+)-lactic acid 또는 (S)-lactic acid이며, 또 다른 하나는 D-(-)-lactic acid 또는 (R)-lactic acid이다. 이들은 Figure 1의 (b)와 (c)에서 보여주는 바와 같이 OH기가 결합하고 있는 방향에 따라 구분된다. 이러한 isomer들은 중합반응을 하게 되면 생분해성 재료로 이용되고 있는 polylactic acid (PLA)가 된다[15]. PLA가 갖는 우수한 분해성능으로 인해 최근에는 포장비닐 등 친환경제품에 널리 사용되고 있고, 3-D 프린터의 형상 제작용으로도 사용되고 있다.

이 연구에서는 살충제와 군사용으로 사용되는 유기인 신경작용제보다 상대적으로 낮은 독성을 갖기 때문에 실험용 유사 작용제로 많이 사용되고 있는 유기인 독성물질인 diisopropyl fluorophosphate (DFP,  $C_6H_{14}FO_3P$ )를 연구대상 물질로 선정하였다. DFP의  $LD_{50}$ 은 쥐의 경우 경구 5 mg/kg 정도이다[16,17]. 이전의 논문에서 DFP는 실온에서 서서히 자연분해를 하게 되는데 유사 1차 반응속도상수( $k_{obsd}$ )는 pH 8에서  $k_{obsd} = 2.377 \times 10^{-4} h^{-1}$  반감기는 2,915 h이고, 18 kDa 정도의 저분자량(Low Molecular, LM)을 갖는 Cu(II)-LM-chitosan 착물이 DFP를 분해하는 속도상수  $k_{obsd}$ 는  $1.29 \times 10^{-3} h^{-1}$  반감기는 537 h로 보고하였다[18]. 이는 자연분해 반감기와 비교하여 볼 때 Cu(II)-LM-chitosan 착물을 사용한 경우 동일하게 주어진 농도와 온도, pH조건 하에서 6배 정도의 빠른 반응 속도를 보여주었다.

Cu(II) 킬레이트에 의한 DFP 분해반응의 메커니즘은 Cu(II) 착물이 phosphoryl oxygen과 결합을 형성하고, 수용액에서 Cu(II)에 결합된 OH 리간드가 전자 push-pull 메커니즘으로 분자 내에서 반응하여 F가 떨어져 독성이 없는 물질로 분해하게 된다고 보고되었다[19]. 또한 착물의 OH 리간드가 친전자성을 가진 P(V) 인근에 접근하여 반응 엔트로피 효과가 증가하게 되어 가수분해반응이 일어나게 된다. 따라서 본 논문에서는 기존의 가수분해반응 이론을 바탕으로 친환경 물질인 키토산 및 lactic acid에 전이금속인 Cu(II)를 결합시킨 착물 촉매를 이용하여 유기인산 독성물질 분해성능에 대하여 그 효과를 분석하여 보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 장치

실험에 사용된 저분자량 수용성 키토산(LMWSC: Low Molecular Water Soluble Chitosan)은 기존의 보고된 논문[20]에 따라 합성된 것으로 순천대학교 고분자공학과 실험실로부터 받아서 별도의 정제과정 없이 사용하였다. DL-lactic acid 90%와 DFP 시약은 Sigma Aldrich 제품을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 가수분해 반응속도 측정은 pH 8 HEPES 버퍼에서 Thermo Scientific Orion 4 Star Benchtop pH/ISE Meter와 F selective electrode (96-09BN 모델)를 사용하여 분석하였다.

### 2.2. Cu(II)-lactic acid 착물 합성

DL-lactic acid 90% 용액 1.0231 g ( $1.022 \times 10^{-2}$  mol, 90% 함량 고려)을 아세톤 40 mL에 넣은 후 같은 mol의  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  1.742 g을 acetone 30 mL에 녹인 용액을 점적하고 4 h 동안 교반하였으며, 아세톤을 증발시킨 후 진공건조기에서 24 h 이상 건조하여 연한 녹색의 고체 0.7854 g을 얻었다.

또한 DL-lactic acid 90% 용액 4 g ( $4.44 \times 10^{-2}$  mol, 90% 함량 고려)을 메탄올 40 mL에 넣은 후 같은 mol의  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  7.56 g을 메탄올 30 mL에 녹인 용액을 점적하고 4 h 동안 교반하였으며, 메탄올을 증발시킨 후 진공건조기에서 24 h 이상 건조하여 녹색 고체 8.767 g을 얻었다.

합성된 Cu(II)-lactic acid 착물에 존재하는 Cu(II)의 함량을 분석하기 위해 SHIMADZU ICP-1000IV를 사용하였다. 분석된 메탄올과 아세톤에서 합성한 Cu(II)-lactic acid 착물 속의 Cu(II)의 함량은  $24.89 \pm 0.05$  ppm이었다. 실험에서는 사용된 DFP의 농도는  $3.3 \times 10^{-5}$  M이었고, Cu(II)-착물의 양은 이 농도의 10배 또는 20배를 사용하였다.

### 2.3. Cu(II)-LMWSC chitosan 착물 합성

키토산을 Cu와 착물을 만들기 위하여 1 kDa LMWSC 0.2234 g을 상온에서 메탄올 50 mL에 넣은 후,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  46.8 mg을 메탄올 10 mL에 녹인 용액을 점적하고 8 h 동안 교반하였다. 교반 후 얻은 연한 녹색의 용액을 여과하고, 메탄올을 증발시킨 다음 진공건조기에서 24 h 이상 건조하여 연한 녹색의 분말 0.2488 g을 얻었다.

또한 같은 LMWSC 0.2214 g을 상온에서 초순수 증류수 50 mL에 녹이고  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  46.4 mg을 초순수 증류수 10 mL에 녹인 용액을 점적한 후 4 h 동안 교반하였다. 교반 후 얻은 용액을 여과하고, 증류수를 증발시킨 후 진공건조기에서 24 h 이상 건조하여 분말 0.2120 g을 얻었다.

이 결정화된 분말들을 다시 물에 녹이면 용해되지 않았다. 물에서 용해된 상태로 합성된 착물이 결정화가 되면 고분자의 3차원 효과로 인해 용해되지 않는 착물로 변화하게 됨에 따라, 결정화되지 않은 시료와의 반응속도 비교실험을 위해 위에서 언급한 동일한 양의 물질들을 이용하여 초순수 증류수에 용해된 homogeneous한 상태의 Cu(II)-LMWSC chitosan 착물 용액도 합성하였다.

### 2.4. 분해반응 실험

앰플에 들어있는 DFP는 isopropanol에 희석시켜  $4.925 \times 10^{-3}$  M 용액으로 stock solution을 제조하였고, DFP 자연분해를 최소화하기 위해 알루미늄 호일로 빛을 차단한 후 냉장고에 보관하였다. 분해반응 실험 중에는 pH를 일정하게 유지하기 위하여 HEPES 1 mM pH 8의 버퍼를 사용하였다. 분해반응에 사용된 착물의 양은 DFP  $3.3 \times 10^{-5}$

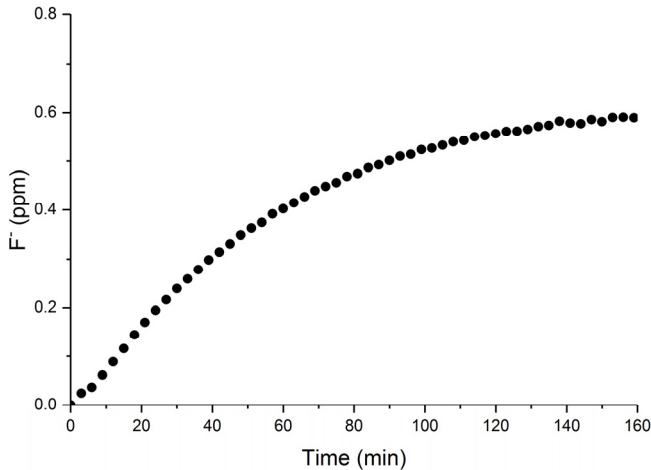


Figure 2.  $[F^-]$  (ppm) vs. time graph of DFP hydrolysis by Cu(II)-lactic acid.

M의 20배를 적용 시  $6.6 \times 10^{-4}$  M이 되도록 하였다. 초순수 증류수와 메탄올에서 합성하여 결정화 시킨 Cu(II)-LMWS chitosan은 버퍼에 용해되지 않아 4 h 이상 wetting 시키고 전극이 안정화된 이후에, 그리고 결정화 하지 않은 Cu(II)-LMWSC chitosan 용액은 대기 시간 없이 바로 DFP를 가하여 분해반응을 측정하였다. 반응 간 온도는 항온 수조기를 이용하여  $25^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며, 반응속도의 측정은 DFP의 분해에 의해 생성된  $F^-$  이온의 농도를 Thermo Scientific Orion 4 Star Benchtop pH/ISE meter와  $F^-$  selective electrode로 측정하였다.  $F^-$  이온 농도는 착물의 종류와 분해반응의 속도를 고려하여 3~30 min 간격으로 측정하였고, 반감기의 약 4배가 되는 시간까지 데이터를 획득하였다.

### 3. 결과 및 고찰

실험으로부터 시간 변화에 따른  $F^-$  이온농도가 변화되는 그래프를 얻었으며, 이 데이터를 DFP의 분해에 따른  $\ln([F^-]_\infty - [F^-]_t)$  vs. 시간의 그래프로 변환하여 분해반응 속도를 분석할 수 있었다. Cu(II)-lactic acid 착물은 본 실험에 사용된 HEPES pH 8의 버퍼용액에 잘 용해되어 homogeneous 상태에서 분해반응 실험이 진행되었으나, 착물 합성 후 결정화 과정을 거친 Cu(II)-LMWS-chitosan은 버퍼용액에 용해되지 않아 heterogeneous 상태에서 분해반응 실험을 진행하였다.

Cu(II)-lactic acid 착물의 DFP 분해반응은 Figure 2에서 보이는 바와 같이 가수분해 반응에서 반응속도는 일정한 시간 이상에서는 더 이상 증가하지 않는 포화현상(saturation behavior) 나타냈다. 분해반응 속도는 Figure 3에서와 같이 DFP의 분해에 따른  $\ln([F^-]_\infty - [F^-]_t)$  vs. 시간의 그래프로 변환하여 그 직선의 기울기를 계산하였다. 실험 결과를 보면 메탄올에서 합성한 Cu(II)-lactic acid 착물을 DFP 양의 20배 첨가했을 때의 속도 상수는  $k_{\text{obsd}} = 1.87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 으로 측정되었으며, 이를 반감기로 환산한 결과  $t_{1/2} = 37.1 \text{ min}$ 이었다. 아세트산에서 합성한 Cu(II)-lactic acid 착물을 20배 첨가했을 때의 속도 상수는  $k_{\text{obsd}} = 1.23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 으로 측정되었으며, 반감기로 환산한 결과  $t_{1/2} = 56.3 \text{ min}$ 으로 계산되었다. Cu(II)-lactic acid가 DFP의 phosphoryl oxygen과 결합을 형성하고, 수용액에서 Cu(II)에 결합된 OH 리간드가 전자 push-pull 메커니즘으로 F가 이탈하는 수화반응을 Figure 4에 나타내었다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 1 kDa의 분자량을 갖는 Cu(II)-LMWS-

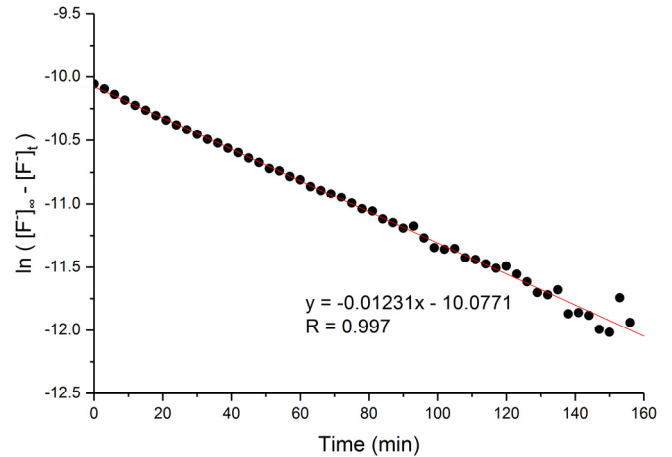


Figure 3.  $\ln([F^-]_\infty - [F^-]_t)$  vs. time graph of DFP hydrolysis by Cu(II)-lactic acid.

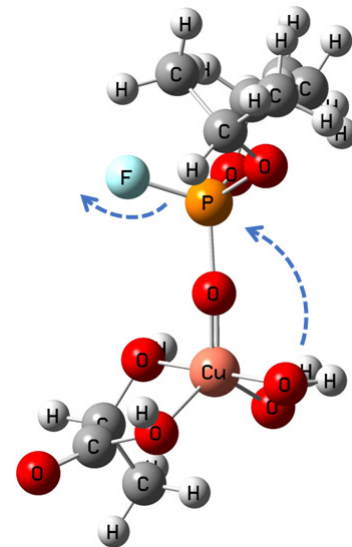


Figure 4. Possible reaction mechanism of DFP hydrolysis by Cu(II)-lactic acid.

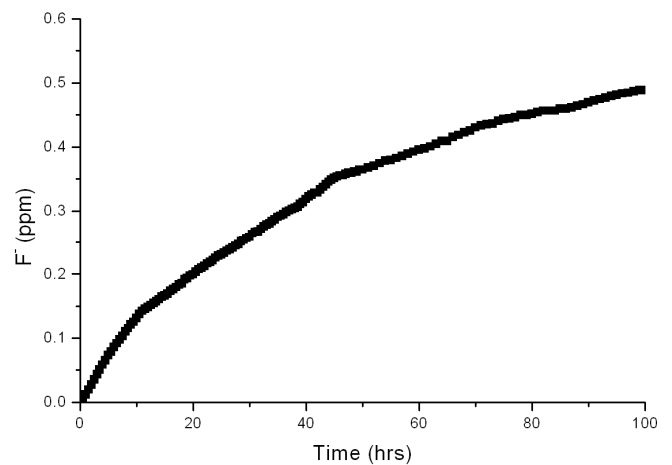
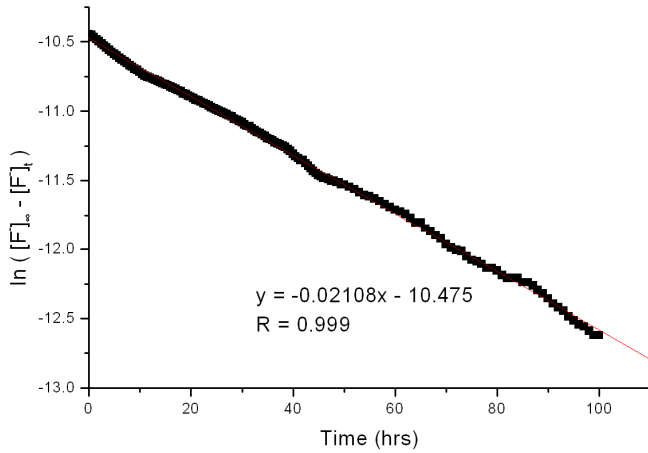


Figure 5.  $[F^-]$  (ppm) vs. time graph of DFP hydrolysis by Cu(II)-LMWS chitosan.

**Table 1. Hydrolysis Kinetic Data of DFP Obtained in This Experiment**

Chelate	Solution condition	$k_{obsd}$	$t_{1/2}$
Cu(II)-lactic acid in methanol	Homogeneous	$1.87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	37.1 min
Cu(II)-lactic acid in acetone	Homogeneous	$1.23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	56.3 min
Cu(II)-LMWS-chitosan	Homogeneous	$7.92 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$	8.75 h
Cu(II)-LMWS-chitosan	Heterogeneous	$1.29 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$	32.9 h

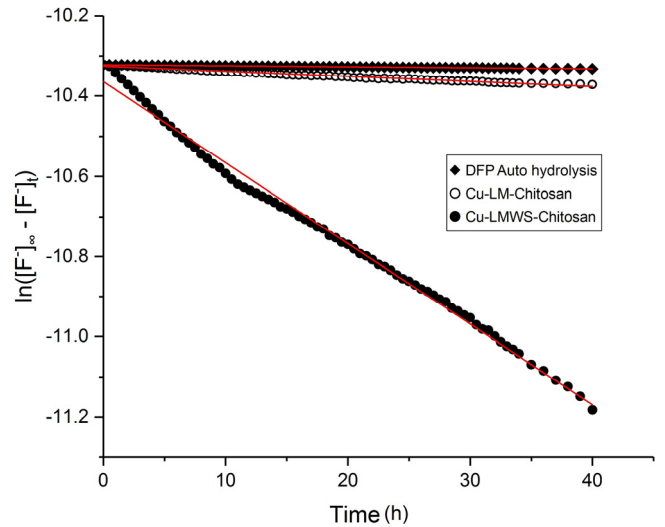


**Figure 6.  $\ln([F]_{\infty} - [F]_t)$  vs. time graph of DFP hydrolysis by Cu(II)-LMWS chitosan.**

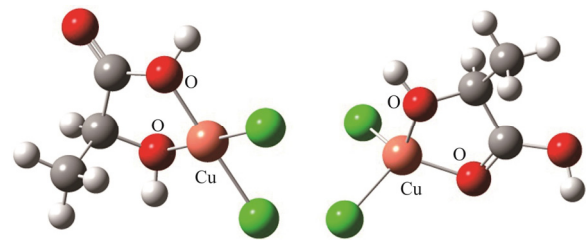
chitosan 착물은 효과적으로 DFP를 분해함을 알 수 있었다. DFP의 분해에 따른  $\ln([F]_{\infty} - [F]_t)$  vs. 시간의 그래프는 Figure 6에 나타내었다. 초순수 증류수에서 합성한 Cu(II)-chitosan 착물을 DFP 양의 10배 가했을 때 heterogeneous한 상태에서의 속도 상수는  $k_{obsd} = 2.11 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 으로 측정되었으며, 반감기는  $t_{1/2} = 32.9 \text{ h}$ 이었고, 이 착물을 DFP 양의 20배를 가했을 때도 분해반응속도는 많은 변화를 보이지 않았다.

또한 homogeneous한 Cu(II)-lactic acid 착물의 반감기와 비교하기 위해서 Cu(II)-LMWS-chitosan 착물 형성 후 결정화 과정을 거치지 않은 용액을 그대로 DFP 분해반응에 적용한 결과 그 분해반응속도는  $k_{obsd} = 7.92 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 으로 측정되었으며, 반감기로 환산한 결과  $t_{1/2} = 8.75 \text{ h}$ 로 이는 분자량이 작은 lactic acid 착물의 반감기 37.1 min과 비교해서 약 14배 정도 길었으나, 같은 양의 결정화된 Cu(II)-chitosan 착물의 반감기 32.9 h와 비교해서는 약 4배 정도 분해속도가 증가하였다.

Heterogeneous 상태 Cu(II)-chitosan 착물의 DFP 분해반응 결과를 비교해 보면 기존 연구에서 보고된 바와 같이[18] 22 kDa 정도의 고분자량 Cu(II)-chitosan 착물은 DFP를 분해하는 반응성을 보이지 않았고, 18 kDa 분자량을 갖는 Cu(II)-chitosan 착물의 반감기는 537 h로 그 분해능력이 매우 낮았던 반면, 본 실험에서의 1 kDa 분자량을 갖는 Cu(II)-LMWS-chitosan 착물의 반감기는 32.9 h로 약 16배 정도 분해반응속도가 증가하였다. 이는 기 보고된 논문[21-24]들에서 제시한 bridge 모델과 pendant 모델의 착물형성 구조와의 상관관계를 고려할 때 고분자량 Cu(II)-chitosan 착물은 그 결합구조가 bridge 모델이 주로 형성되어 DFP에 대한 촉매로서의 활성성이 매우 적어지기 때문에 판단된다. 반면 Cu(II)-LMWS-chitosan 착물은 키토산 결합사슬이 길지 않기 때문에 pendant 모델이 우세하여 촉매로서의 반응성이 높고, 키토산에 결합하고 있는 Cu(II)가 DFP에 접촉하는 확률이 높아 수화반응성이 높아진다고 분석된다. Figure 7에 DFP의 자연분해, 18 kDa



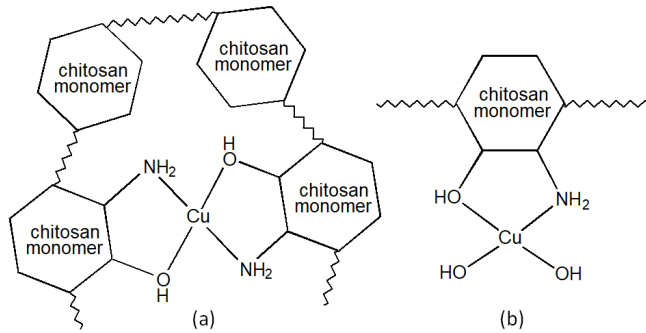
**Figure 7.  $\ln([F]_{\infty} - [F]_t)$  vs. time graph of DFP hydrolysis by Cu(II)-LM chitosan and Cu(II)-LMWS chitosan.**



**Figure 8. Proposed structure of Cu(II)-lactic acid chelates.**

Cu(II)-LM-chitosan과 Cu(II)-LMWS-chitosan 착물의 분해반응속도의 정도를 비교하여 나타내었다. 이 실험에서 얻어진 분해속도상수와 반감기를 Table 1에 정리하였다.

Lactic acid의 경우 Cu(II)가 결합한 착물 형성 가능한 구조는 Figure 8에 나타내었으며, 하나의 lactic acid에 Cu(II)가 결합할 수 있는 경우의 수는 2가지가 가능하다고 판단되었다. 첫 번째 경우는 메틸기 탄소를 1번 탄소라고 할 때 2번 탄소의 산소와 카르복실기의 OH에 있는 산소가 모두 비공유 전자쌍을 갖고 있으므로 Cu(II)와 결합할 수 있는 가능성을 갖고 있으며, 두 번째의 경우는 2번 탄소의 산소와 카르복실기의 3번 탄소와 이중결합하고 있는 O에 있는 산소가 모두 비공유 전자쌍을 갖고 있으므로 Cu(II)와 결합할 수 있는 또 하나의 가능성을 갖고 있다. 이런 착물 형성은 lactic acid의 D형이나 L형에 모두 동일한 경향을 가진다. Cu(II)-chitosan은 Figure 9와 같이 Cu(II) 이온이 O와 N과 결합하여 bridge형과 pendant형의 착물이 형성되며, 특히 pendant형 착물의 DFP 분해반응이 효과적인 수 있는 이유는 DFP의



**Figure 9. Proposed formation structure of chitosan chelates with Cu(II) ion (a) bridge model (b) pendant model.**

P를 공격할 수 있는 OH기가 존재하고, 또한 electron을 Cu(II)쪽으로 밀어주어 친핵체를 만들어 주는 질소의 작용기를 갖고 있기 때문에 분석된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 lactic acid와 키토산 Cu(II) 착물의 DFP에 대한 분해 촉매 반응성을 제시하였다. Cu(II) 이온은 lactic acid의 산소-산소와 chitosan의 산소-질소와 착물을 형성하였고, DFP를 분해시키는 효과도 수십~수백 배 차이가 나는 것으로 분석된 것을 볼 때 일부의 착물들은 촉매로서의 가능성을 보여주었다. 분해반응 속도는 착물의 형태와 얼마나 DFP와 접촉할 수 있는 기회를 가질 수 있는가에 의존한다. 동일한 homogeneous 실험조건에서 Cu(II)-lactic acid와 Cu(II)-chitosan 착물의 분자량 의존도를 분석하여 보면 분자량이 작은 Cu(II)-lactic acid의 분해효율이 Cu(II)-chitosan 보다 약 14배 정도 우수하였으며, 용해도에 따른 반응성을 비교하여 보면 heterogeneous와 homogeneous한 Cu(II)-chitosan 착물의 반감기는 약 4배 정도의 차이를 보였다. 이 결과로부터 분자량이 큰 키토산 촉매의 성능을 개선하기 위해서는 낮은 분자량, 수용성의 성질을 가져야 촉매로서의 반응성과 응용성이 개선될 것으로 예측할 수 있다.

#### 감 사

이 연구는 육군사관학교 화학대연구소의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

1. Y. C. Yang, J. A. Baker, and J. R. Ward, Decontamination of chemical warfare agents, *Chem. Rev.*, **92**, 1729-1743 (1992).
2. 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).
3. 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).
4. H. Morales-Rojas and R. A. Moss, Phosphorolytic reactivity of *o*-iodosylcarboxylates and related nucleophiles, *Chem. Rev.*, **102**, 2497-2521 (2002).
5. 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).
6. 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).
7. N. Sharma and R. Kakkar, Recent advancements on warfare agents/metal oxides surface chemistry and their simulation study, *Adv. Mater. Lett.*, **4**, 508-521 (2013).
8. S. Y. Moon, E. Proussaloglou, 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).
9. 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).
10. M. C. de Koning, M. van Grol, and T. Breijjaert, 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).
11. 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).
12. M. N. V. R. Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, and A. J. Domb, Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives, *Chem. Rev.*, **104**, 6017-6084 (2004).
13. R. Schmuhl, H. M. Krieg and K. Keizer, Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, **27**, 1-7 (2001).
14. R. Šuláková, R. Hrdina, and G. M. B. Soares, Oxidation of azo textile soluble dyes with hydrogen peroxide in the presence of Cu(II)-chitosan heterogeneous catalysts, *Dyes Pigm.*, **73**, 19-24 (2007).
15. P. McGowan, C. Rayner and R. Blackburn, The combined synthesis and coloration of poly(lactic acid), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 291-294 (2011).
16. S. L. Bartelt-Hunt, D. R. U. Knappe and M. A. Barlaz, A review of chemical warfare agent simulants for the study of environmental behavior, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **38**, 112-136 (2008).
17. 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).
18. 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. KIMST*, **15**, 699-704 (2012).
19. R. W. Hay and N. Govan, The [Cu(tmen)(OH)(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> promoted hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl diethyl phosphate and *O*-isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin) (tmen = N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-diaminoethane), *Polyhedron*, **17**, 2079-2085 (1998).
20. J. W. Nah and M. K. Jang, Spectroscopic characterization and preparation of low molecular, water-soluble chitosan with free-amine group by novel method, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **40**, 3796-3803 (2002).
21. O. A. C. Monteiro Jr. and C. Airoidi, Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 212-219 (1999).

22. K. Yu, J. Ho, E. McCandlish, B. Buckley, R. Patel, Z. Li, and N. C. Shapley, Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **425**, 31-41 (2013).
23. S. Z. Bajwa and P. A. Lieberzeit, Recognition principle of Cu<sup>2+</sup>-imprinted polymers - Assessing interactions by combined spectroscopic and mass-sensitive measurements, *Sens. Actuators, B*, **207**, 976-980 (2015).
24. Y. Cai, L. Zheng, and Z. Fang, Selective adsorption of Cu(II) from an aqueous solution by ion imprinted magnetic chitosan microspheres prepared from steel pickling waste liquor, *RSC Adv.*, **5**, 97435-97445 (2015).

**Authors**

Young-Sik Kye; Ph.D., Professor, Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; kye@kma.ac.kr

Keunhong Jeong; Ph.D., Associate Professor, Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; doas1mind@kma.ac.kr

Dongwook Kim; Ph.D., Professor, Department of Physics and Chemistry, Korea Military Academy, Seoul 01805, Republic of Korea; kami64@kma.ac.kr