

반경험적인 계산에 의한 다환방향족탄화수소류의 라디칼 반응위치 예측

이 병 대*

위덕대학교 보건학과

(2010년 2월 2일 접수; 2010년 3월 31일 수정; 2010년 4월 12일 채택)

Prediction of Radical Reaction Positions in PAHs by Semi-Empirical Calculation

Byung-Dae Lee *

Department of Health, Uiduk University, Gyeongbuk 780-713, Korea

(Manuscript received 2 February, 2010; revised 31 March, 2010; accepted 12 April, 2010)

Abstract

Each four polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was reacted with OH radical at 1.5 Å distance by CAChe MOPAC 2000 program. These results were compared to those reported experimental results. Reaction positions of all four PAHs corresponded with predicted positions in which $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ was approximately 4.7. Finally oxygen of OH radical combined with PAH and quinone form of products were produced. These results indicate that the proposed determining the $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ can be effectively applied to predict reaction position of recalcitrant compounds such as dioxins, PCBs, POPs, and etc.

Key Words : HOMO, LUMO, PAHs, Radical reaction position

1. 서 론

다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 벤젠 고리가 2개인 나프탈렌부터 벤젠 고리가 5개인 벤조에이피렌, 벤젠 고리가 6개인 benzo[ghi]perylene 까지 다양하나, US EPA에서 16 종류의 PAH에 대해 우선적으로 지정하여 관리하고 있다. PAHs에 의해 오염된 매체(토양이나 식품 등)의 경우 한 종류의 PAH에 의해 오염된 경우는 드물고 몇 종류의 PAHs가 혼재되어 있는 경우가 대부분이다.

PAHs는 높은 발암성, 난분해성, 생물농축성 등으로 인해 PAHs의 환경 중 거동, 처리 기술 등에 관해 20세기 초반부터 지금까지 많은 연구가 이루어져 왔다 (Mekenyan 등, 1994; Government of Canada, 1994; Phillips, 1983). 환경 중에 존재하는 PAHs의 대부분은 다이옥신처럼 불완전한 연소에 의해 생성되고 일부는 산불 등과 같은 자연적인 요인에 의해서 발생하기도 한다(Warman, 1985; Smith, 1984; Talat 등, 1996). PAHs의 처리방법으로 생물학적 처리방법이 가장 경제적이고 환경친화적인 방법이지만은 하나 PAHs의 난분해성 때문에 많은 처리시간이 소요되고 처리효율이 낮은 단점이 있다(Joshi와 Lee, 1996) 최근에는 이러한 생물학적 처리의 단점을 극복한 물리적 처리(Cookson, 1996), 화학적 처리(Watts, 1992), 소각처리

*Corresponding Author : Byung-Dae Lee, Department of Health, Uiduk University, Gyeongbuk 780-713, Korea
Phone: +82-54-760-1702
E-mail: bdlee@uu.ac.kr

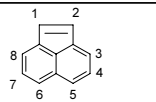
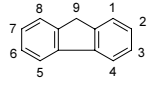
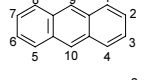
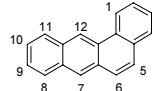
(U.S. EPA, 1993) 등이 실용화 단계에 접어들고 있다. 초임계추출이나, 세정 등에 의한 물리적인 처리방법은 처리 효율이 좋고 비교적 경제적이기는 하나 추가적인 PAHs 처리가 필요하고, 소각의 경우에는 안전하고 높은 처리효율을 얻을 수 있으나 다이옥신 등의 2차 오염물질 발생이 우려된다. 한편 화학적인 방법은 처리비용이 비교적 저렴하고 짧은 시간에 처리 할 수 있어 최근에 많이 사용되고 있다. 대표적인 화학적 처리방법으로는 펜톤처리(Lee와 Kim, 2007), 오존산화(Rivas 등, 2009) H_2O_2+UV (Ultra Violet)(Katsumata 등, 2006)등이 있으며 상용화되고 있다. 이러한 화학적 처리방법은 주로 라디칼(OH·)이나 강한 에너지를 보유한 UV을 이용하여 PAHs와 같은 난분해성 물질들을 분해시키는 메커니즘을 가지고 있다. 현재까지 발표된 기존의 많은 문헌에는 라디칼을 이용한 화학적 처리 시 라디칼에 의해 PAHs의 분해율 및 분해경로 등에 관해서는 잘 알려져 있지만, PAHs의 어떤 위치가 라디칼에 공격을 받아 분해 또는 산화되는지에 대한 고찰이 부족한 상황이다. 최근에 몇몇 연구 논문에서 순이론적인(Hirota 등, 2003) 또는 반 경험적인 계산 방법(Lee 등, 2001)을 이용하여 여러 화합물질의 반응위치를 해석하려는 시도가 있었다. 그러나 이러한 시도들은 대상 화합물질 자체를 순이론적인 계산

또는 반경험적인 계산을 통하여 대상 화합물질의 반응위치를 해석하려하였다. 본 연구에서는 기존의 계산 방법과를 다르게 OH라디칼과 PAHs를 실제 반응 거리까지 접근 시켰을 때 PAHs의 최외각 전자상태를 반경험적인 방법으로 계산을 하여 PAHs의 라디칼 반응위치를 예측하고자 한다.

2. 자료 및 방법

본 연구에서 PAHs의 펜톤처리 실험에 관한 내용은 저자의 기존 문헌(Lee와 Kim, 2007; Lee 등, 2001)을 참고 하였고, HOMO(the highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital) 계산은 CAChe MOPAC2000 프로그램을 사용하였다. 각 PAH와 OH라디칼의 거리를 1.5 Å 한 후 HOMO와 LUMO를 계산하였다. 계산시간을 단축하기위해서 PAHs의 각 반응위치에서의 최외각 HOMO 및 LUMO만 계산하였다. HOMO는 최고점유분자궤도함수이며 LUMO는 최저비점유분자궤도함수를 의미한다. HOMO 및 LUMO는 경계궤도함수라고도 하며, 분자의 화학적, 분광학적 성질에 매우 큰 영향을 미치므로 본 연구에서 중요한 의미를 가지고 있다.

Table 1. Chemical Properties of PAHs(Martha 등, 1983; Midwest Research Institute, 1991)

Structure	PAH	Molecular weight	Boiling Point (°C)	Log K_{ow}^*	Vapor pressure at 25 °C (mmHg)	Toxicity ^a or carcinogenicity ^b
	ACE	152.2	280	4.05	ND	0.6–1.7 g/kg ^a (rat)
	FLU	166.2	298	4.12	1.00×10^{-3}	ND ^{**}
	ANT	178.2	400	4.45	1.95×10^{-4}	20 g/kg ^b (ori-rat)
	BAA	228.3	438	5.61	5.00×10^{-9}	18 mg/kg ^b (skn-mus)

*: 옥탄올-물 분배계수


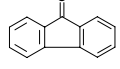
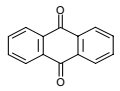
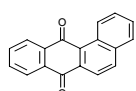
** : No data

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 16 가지의 PAHs 중 벤젠고리가 2개인 acenaphthylene(ACE)와 fluorene(FLU), 벤젠고리가 3개인 anthracene(ANT), 벤젠고리가 4개인 benz(a)anthracene(BAA)를 대상으로 하였다. Table 1에 본 연구의 대상인 4종류 PAHs의 물리화학적 특성을 나타내었다. Table 1에도 잘 나타나 있듯이 4종류의 PAHs 모두 증기압이 낮고, 옥탄올/물 분배계수가 높아 생물농축성이 높은 것을 알 수 있다.

Table 2는 PAHs를 펜톤처리한 결과를 최종생성물 중심으로 나타내었다(Lee와 Kim, 2007; Lee 등, 2001). Table 2에 나타난 결과를 보면 PAH를 펜톤처리하면 PAH에 OH라디칼의 산소가 결합한 퀴논(quinon) 형태의 최종생성물이 얻어짐을 알 수 있었다.

Table 2. PAH and its Fenton treatment products

PAH	Reaction product
	1,8-naphthalic anhydride
ACE	
	9-fluorenone
FLU	
	9,10-anthracenedione
ANT	
	Benz(a)anthracene-7,12-dione
BAA	

PAH의 특정부위에 산소가 결합한 퀴논 형태의 최종생성물에 대한 이유를 규명하기 위해 PAH의 펜톤처리 최종생성PAH와 OH· 라디칼이 1.5 Å까지 접근하였을 때의 PAH 각 위치에서의 HOMO 및 LUMO를 계산 하였다. HOMO는 그 궤도에서 높은 준위와 낮은 준위에 전자가 분포되어 있어 전자 공여성이 강한 궤도이고, LUMO는 그 궤도에서 낮은 준위만 전자

가 분포되어 있어 전자 수용성이 강한 궤도이다. Table 3에 ACE의 HOMO 및 LUMO계산 결과를 나타내었다. Table 3에 나타난 것처럼 OH라디칼이 ACEL의 1번과 2번 위치에 접근하였을 때 ΔE(HOMO-LUMO)값이 4.7에 가장 근접한 4.688을 나타내었다. 실제 펜톤처리 실험결과에서도 ACEL의 1번과 2번 위치에서 산소가 결합된 1,8-naphthalic anhydride이 최종생성물로 확인되었다.

Table 3. The HOMO, LUMO, and ΔE value at each position of ACE(unit: eV)

Name	HOMO	LUMO	ΔE
ACEL-1←HO·	-6.018	-1.330	4.688
ACEL-2←HO·	-6.018	-1.330	4.688
ACEL-3←HO·	-5.820	-1.363	4.457
ACEL-4←HO·	-5.766	-1.364	4.402
ACEL-5←HO·	-5.828	-1.329	4.499
ACEL-6←HO·	-5.822	-1.292	4.530
ACEL-7←HO·	-5.770	-1.362	4.408
ACEL-8←HO·	-5.830	-1.385	4.445

Table 4에는 FLU의 HOMO 및 LUMO계산 결과를 나타내었다. FLU 역시 9번 위치에서 ΔE(HOMO-LUMO)값이 다른 위치와 비교하여도 4.7에 가장 가까운 4.805를 나타내었다. 실험결과로는 9-fluorenone이 최종생성물로 확인되어 계산결과와 실험결과가 정확히 일치 하였다.

Table 4. The HOMO, LUMO, and ΔE value at each position of FLU(unit: eV)

Name	HOMO	LUMO	ΔE
FLU-1←HO·	-5.817	-0.673	5.144
FLU-2←HO·	5.747	-0.535	5.212
FLU-3←HO·	-5.731	-0.645	5.086
FLU-4←HO·	-5.805	-0.664	5.141
FLU-5←HO·	-5.805	-0.664	5.141
FLU-6←HO·	-5.731	-0.645	5.086
FLU-7←HO·	-5.747	-0.540	5.207
FLU-8←HO·	-5.816	-0.673	5.143
FLU-9←HO·	-5.035	-0.230	4.805

Table 5에는 ANT의 HOMO 및 LUMO계산 결과를 나타내었다. ANT은 구조가 완전대칭형 구조이므로 1번 과 4번, 2번 과 3번, 9번 과 10번, 8번 과 8번, 7번 과 6번의 ΔE 값이 거의 동일함을 알 수 있다. 이 중 9번과 10번 위치에서 ΔE 가 4.7에 가장 가까운 4.674를 나타냈다. 실험결과로는 9,10-anthracenedione이 최종생성물로 확인되어 계산결과와 실험결과가 일치 하였다.

Table 5. The HOMO, LUMO, and ΔE value at each position of ANT(unit: eV)

Name	HOMO	LUMO	ΔE
ANT-1 \leftarrow HO ·	-5.749	-1.171	4.578
ANT-2 \leftarrow HO ·	-5.737	-1.215	4.522
ANT-3 \leftarrow HO ·	-5.737	-1.215	4.522
ANT-4 \leftarrow HO ·	-5.749	-1.170	4.579
ANT-5 \leftarrow HO ·	-5.749	-1.171	4.578
ANT-6 \leftarrow HO ·	-5.737	-1.215	4.522
ANT-7 \leftarrow HO ·	-5.737	-1.215	4.522
ANT-8 \leftarrow HO ·	-5.748	-1.170	4.578
ANT-9 \leftarrow HO ·	-5.846	-1.172	4.674
ANT-10 \leftarrow HO ·	-5.846	-1.172	4.674

Table 6에는 PAHs 중에서 발암성, 난분해성이 높아 중점 관리 대상인 BAA의 HOMO 및 LUMO계산 결과를 나타내었다. BAA의 경우 7번과 12번 위치에서 ΔE 값이 다른 위치와 비교해보면 유의적으로 4.7에 가까운 수치를 나타내었다. 실험결과로는 7,12-benz(a)anthracenedione이 최종생성물로 확인되어 계산결과와 실험결과가 일치 하였다.

Table 6. The HOMO, LUMO, and ΔE value at each position of BAA(unit: eV)

Name	HOMO	LUMO	ΔE
BAA-1 \leftarrow HO ·	-5.832	-1.010	4.822
BAA-2 \leftarrow HO ·	-5.775	-1.109	4.666
BAA-3 \leftarrow HO ·	-5.779	-1.140	4.639
BAA-4 \leftarrow HO ·	-5.805	-1.160	4.645
BAA-5 \leftarrow HO ·	-5.741	-1.140	4.601
BAA-6 \leftarrow HO ·	-5.734	-1.121	4.613
BAA-7 \leftarrow HO ·	-5.854	-1.117	4.737
BAA-8 \leftarrow HO ·	-5.771	-1.117	4.654
BAA-9 \leftarrow HO ·	-5.752	-1.169	4.583
BAA-10 \leftarrow HO ·	-5.753	-1.159	4.594
BAA-11 \leftarrow HO ·	-5.771	-1.105	4.666
BAA-12 \leftarrow HO ·	-5.814	-1.092	4.722

Fig. 1은 OH라디칼이 ANT의 9번 위치에 접근했을 때 HOMO의 전자분포를 나타내고 있다. 그림에서도 잘 나타나 있듯이 비공유전자를 가지고 있는 OH라디칼 쪽으로 ANT의 전자들이 치우쳐져 있을 것을 알 수 있다. 그러므로 OH라디칼이 9번 위치에서 ANT의 전자 하나를 얻어서 결합하고 결국에는 퀴논 형태의 최종생성물이 생성된다.

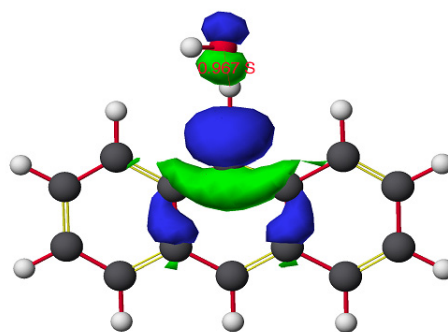


Fig. 1. Electron state of HOMO at 1Å distance between ANT 9 position and OH radical.

이상의 결과로부터 PAH의 여러 위치에 OH라디칼이 접근했을 경우, HOMO와 LUMO의 차이가 4.7에 가장 가까운 위치에서 반응이 일어나고, OH라디칼의 산소가 PAH에 결합한 최종생성물이 생성되는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

대표적인 다환방향족탄화수소류(PAHs)인 acenaphthylene, fluorene, anthracene, benz(a)anthracene을 대상으로 OH라디칼과 대상 PAHs의 반응위치를 예측하기 위해 CaChe MOPAC 2000 프로그램을 이용하여 PAH와 OH라디칼을 1.5 Å까지 접근 시켰을 때 ΔE [HOMO(the highest occupied molecular orbital)-LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)]값을 계산하였다. 펜톤처리 후 최종생성물과 CaChe MOPAC2000 프로그램을 이용한 결과를 비교하였다. 4 종류의 PAHs 모두 ΔE 값이 4.7에 가장 가까운 위치에서 OH라디칼의 산소가 결합하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 기존에 보고된 펜톤처리 후 최종생

성물과 비교한 결과 정확히 일치하였다. 그러므로 사회적으로 관심의 대상이 되고 있는 난분해성물질(다이옥신, PCBs, POPs 등)의 라디칼 분해가능성 예측에 적용가능 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Mekenyan, O. G., Ankley, G. T., Veith, G. D., Call, D. J., 1994, QSARs for photoinduced toxicity: I. Acute lethality of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, 28, 567-582.
- Government of Canada, 1994, Priority substances list-polycyclic aromatic hydrocarbons, National printers, Ottawa, Canada.
- Phillips, D. H., 1983, Fifty years of benzo(a)pyrene, *Nature*, 303, 468-472.
- Warman, K., 1985, PAH emissions from coal-fired plants. In: Hand book of polycyclic aromatic hydrocarbons, Vol 2, Emission source and recent progress in analytical chemistry, Marcel Dekker Inc., New York, 21-59.
- Smith, I. M., 1984, PAH from coal utilisation-emissions and effects", IEA Coal Research, London, England, ICTIS/TR29.
- Talat, S., Saleh, A., Amal, A., 1996, Post-gulf war assessment of the levels of PAHs in the sediments from SHUAIBA industrial area, KUWAIT. Proc. IAWPRC, 2, 196-202.
- Joshi, M. M., Lee, S., 1996, Optimization of surfactant aided remediation of industrially contaminated soil. *Energ. Source*, 18, 291-301.
- Cookson, J. T., 1996, *Bioremediation engineering, design and application*, McGraw-Hill, New York, pp. 110.
- Watts, R. J., 1992, Hydrogen peroxide for physico-chemically degrading petroleum- contaminated soils. *Remediation*, Autumn, 413.
- U.S. EPA, 1993, In situ thermal oxidative(HRUBOUT™) process, EPA/540/MR-93/524, pp. 257.
- Lee, B. D., Kim, Y. C., 2007, Degradation characteristics of acenaphthene or acenaphthylene by Fenton oxidation, *J. Kor. Oil, Chem. Soc.*, 24(1), 47-53.
- Rivas, J., Gimeno, O., de la Calle, R. G., Beltrán, F. J., 2009, Ozone treatment of PAH contaminated soils: Operating variables effect, *J. Hazard. Mater.*, 169(1-3), 509-515.
- Katsumata, H., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., Yobiko, Y., 2006, Degradation of polychlorinated dibenzop-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H₂O₂/UV system, *Chemosphere*, 63(4), 592-599.
- Hirota, M., Takashita, H., Kato, J., Fuwa, A., 2003, Elementary reaction path on polychlorinated biphenyls formation from polychlorinated benzenes in heterogeneous phase using ab initio molecular orbital calculation, *Chemosphere*, 50(4), 457-467.
- Lee, B. D., Iso, M., Hosomi, M., 2001, Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density, *Chemosphere*, 42, 431-435.
- Martha, W., Susan, B., Lorraine, Y. S., Margaret, N. F., 1983, *The Merck index* (10thed.). Merck&Co. Inc., Rahway, pp. 313.
- Midwest Research Institute, 1991, *Material Safety Data*, MRI# 0483, 0484. MRI, Kansas.