

# HOMO 및 LUMO 계산에 의한 PAHs의 라디칼 반응위치 예측

이병대<sup>†</sup>

위덕대학교 보건학과  
(2010년 1월 15일 접수 ; 2010년 3월 6일 채택)

## Prediction of Radical Reaction Positions in PAHs by HOMO and LUMO Calculation

Byung-Dae Lee<sup>†</sup>

*Department of Health, Uiduk University, Gyeongju, Gyeongbuk 780-713, Korea  
(Received January 15, 2010 ; Accepted March 6, 2010)*

**Abstract** : HOMO(the highest occupied molecular orbital) and LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital) of four recalcitrant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were calculated by MOPAC program(CaChe Co). The previous papers which reported experimental results about radical reaction of PAHs were reviewed. The reported radical reaction positions of four PAHs corresponded with predicted positions in which  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  was high. From these results, it appears that determining the  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  of a PAH is a promising method for predicting the radical reaction position.

**Keywords** : HOMO, LUMO, PAHs, radical reaction sites

### 1. 서론

다환방향족탄화수소류(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)는 지난 50년간 높은 발암성, 난분해성, 생물농축성 등으로 인해 인류의 건강을 위협해왔다[1-3]. PAHs는 대부분 불완전한 연소에 의해 생성되고 일부는 산불 등과 같은 자연적인 요인에 의해서 발생하기도 한다[4-6]. 이러한 PAHs의 처리방법으로는 물리적 방법[7], 생물학적 방법[8], 화학적 방법[9]

이 사용되고 있다. 생물학적 방법은 미생물을 이용한 방법이 대부분이다. 처리비용이 저렴하고 특별한 처리기술을 필요로 하지 않는다는 장점이 있으나 장기간의 처리가 필요로 하는 단점이 있다. 초임계추출과 같은 물리적인 방법도 PAHs 제거효율이 좋은 것으로 알려져 있으나, 처리비용이 고가인 것이 단점이다. 한편 화학적인 방법은 처리비용이 비교적 저렴하고 짧은 시간에 처리 할 수 있어 최근에 많이 사용되고 있다. 화학적 처리방법으로는 펜톤처리, 오존산화,  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Ultra Violet) 등이 상용화되었다. 이러한 화학적 처리방법은 주로 라디칼( $\text{OH}\cdot$ )을 이용하여 PAHs와 같은 난분해성 물질

<sup>†</sup>주저자 (E-mail: bdlee@uu.ac.kr)

들을 분해시키는 메커니즘을 가지고 있다. 기존의 문헌에서 라디칼을 이용한 화학적 처리는 라디칼에 의해 난분해성물질이 분해되는 것은 잘 알려져 있지만 난분해성물질의 어떤 위치가 라디칼에 공격을 받아 분해되는지에 대한 고찰이 부족한 상황이다. 그러므로 본 연구에서는 기존의 연구에서 언급이 되지 않은 HOMO(the highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)를 이용하여 PAHs의 라디칼 반응위치를 예측하고자 한다.

## 2. 연구방법

본 연구에서 PAHs의 펜톤처리 실험에 관한 내용은 저자의 기존 문헌[10-11]을 참고 하였고, HOMO 및 LUMO 계산은 CACHE MOPAC2000 프로그램을 사용하였다. 계산시간을 단축하기위해서 PAHs의 최외각 HOMO 및 LUMO만 계산하였다. HOMO는 최고점유분자 궤도함수이며 LUMO는 최저비점유분자궤도함수를 의미한다. HOMO 및 LUMO는 경계궤도

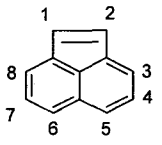
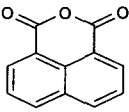
함수라고 하며, 분자의 화학적, 분광학적 성질에 매우 큰 영향을 미치므로 본 연구의 중요한 의미를 가지고 있다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 여러 가지 PAHs 중 acenaphthylene, fluorene, anthracene, benz(a)anthracene를 대상으로 PAH 와 OH· 라디칼 공격을 받아 산소가 결합된 PAH의 HOMO 및 LUMO를 계산 하였다. HOMO는 그 궤도에서 높은 준위와 낮은 준위에 전자가 분포되어 있어 전자 공여성이 강한 궤도이고, LUMO는 그 궤도에서 낮은 준위만 전자가 분포되어 있어 전자 수용성이 강한 궤도이다. Table 1에 acenaphthylene의 HOMO 및 LUMO계산 결과를 나타내었다.

Table 1에 나타난 것처럼 acenaphthylene (ACEL) 5번과 6번 위치에 산소가 결합한 ACEL-5-ONE, ACEL-6-ONE 위치에서  $\Delta E$ (HOMO-LUMO)값이 모두 8.157로 가장 높았으며 다음으로 ACEL-1-ONE, ACEL-2-ONE

Table 1 Acenaphthylene의  $\Delta E$ (HOMO-LUMO)값

Name	ACEL			Name	ACEL-ONE		
	HOMO	LUMO	$\Delta E$		HOMO	LUMO	$\Delta E$
 Acenaphthylene (ACEL)	-9.056	-1.061	7.995	ACEL-1-ONE	-9.077	-0.924	8.153
				ACEL-2-ONE	-9.077	-0.924	8.153
				ACEL-3-ONE	-8.707	-1.810	6.898
				ACEL-4-ONE	-8.702	-1.859	6.843
				ACEL-5-ONE	-9.131	-0.974	8.157
				ACEL-6-ONE	-9.131	-0.974	8.157
				ACEL-7-ONE	-8.702	-1.859	6.843
				ACEL-8-ONE	-8.707	-1.809	6.898
				Name	ACEL-DIONE		
	HOMO	LUMO	$\Delta E$				
 1,8-naphthalic anhydride	-9.754	-1.695	8.059				

위치에서  $\Delta E$ 값이 8.153으로 나타났다. ACEL의 5번, 6번 그리고 1번, 2번 위치에 산소가 결합한 앞의 4가지 화합물의  $\Delta E$ 값 차이는 0.004로 매우 근소하므로 유의적인 차이는 없다고 판단된다. 그리고 실제 펜톤처리 실험결과에서

도 acenaphthylene의 1번과 2번 위치에서 산소가 결합된 1,8-naphthalic anhydride이 최종생성물로 확인되었다.

Table 2에는 fluorene의 HOMO 및 LUMO 계산 결과를 나타내었다. fluorene 역시 9번 위치

Table 2. Fluorene의  $\Delta E$ (HOMO-LUMO)값

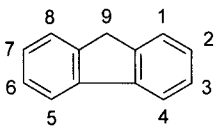
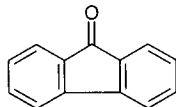
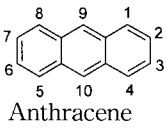
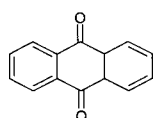
Name	FLU			Name	FLU-ONE		
	HOMO	LUMO	$\Delta E$		HOMO	LUMO	$\Delta E$
 Fluorene (FLU)	-8.842	-0.335	8.507	FLU-1-ONE	-9.014	-0.983	8.031
				FLU-2-ONE	-8.945	-0.843	8.102
				FLU-3-ONE	-8.871	-1.008	7.863
				FLU-4-ONE	-8.758	-0.958	7.800
				FLU-5-ONE	-8.758	-0.958	7.800
				FLU-6-ONE	-8.871	-1.008	7.863
				FLU-7-ONE	-8.945	-0.843	8.102
				FLU-8-ONE	-9.014	-0.983	8.031
				 FLU-9-ONE	-9.218	-1.046	8.172

Table 3. Anthracene의  $\Delta E$ (HOMO-LUMO)값

Name	ANT			Name	ANT-ONE		
	HOMO	LUMO	$\Delta E$		HOMO	LUMO	$\Delta E$
 Anthracene	-8.248	-0.970	7.278	ANT-1-ONE	-8.801	-0.795	8.006
				ANT-2-ONE	-8.941	-1.036	7.905
				ANT-3-ONE	-8.942	-1.036	7.907
				ANT-4-ONE	-8.801	-0.795	8.006
				ANT-5-ONE	-8.801	-0.795	8.006
				ANT-6-ONE	-8.942	-1.035	7.907
				ANT-7-ONE	-8.942	-1.035	7.907
				ANT-8-ONE	-8.801	-0.795	8.006
				ANT-9-ONE	-9.535	-0.674	8.861
				ANT-10-ONE	-9.535	-0.674	8.861
 9,10-anthracenedione	ANT-DIONE			Name	ANT-DIONE		
	HOMO	LUMO	$\Delta E$		HOMO	LUMO	$\Delta E$
	-10.173	-1.386	8.787				

에서  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  값이 비교적 높게 나타났다. 실험결과로는 9-fluorenone이 최종생성물로 확인되어 계산결과와 실험결과가 정확히 일치 하였다.

Table 3에는 anthracene의 HOMO 및 LUMO 계산 결과를 나타내었다. Anthracene은 구조가 완전대칭형 구조이므로 1번 과 4번, 2번 과 3번, 9번 과 10번, 8번 과 8번, 7번 과 6번의  $\Delta E$  값이 동일함을 알 수 있다. 이 중 9번과 10번 위치에서  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  값이 다른 위치보다 매우 높게 나타났다. 실험결과로는 9,10-anthracenedione이 최종생성물로 확인되어 계산결과와 실험결과가 일치 하였다.

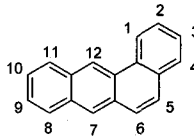
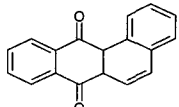
Table 4에는 PAHs 중에서 benzo(a)pyrene 다음으로 발암성, 난분해성이 높은 benz(a)anthracene의 HOMO 및 LUMO 계산 결과를 나타내었다. Benz(a)anthracene의 경우 7번과 12번 위치에서  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  값이 다른 위치보다 약간 높게 나타났다. 실험결과로는 7,12-benz(a)anthracenedione이 최종생성물로

확인되어 계산결과와 실험결과가 일치 하였다.

### 4. 결론

대표적인 다환방향족탄화수소류(PAHs)인 acenaphthylene, fluorene, anthracene, benz(a)anthracene을 대상으로 라디칼과 대상물질 반응위치를 예측하기 위해 펜톤처리 후 최종생성물과 CaChe MOPAC2000 프로그램을 이용한 결과를 비교하였다. 먼저 HOMO(the highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)를 계산한 후 얻어진  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  값을 기준에 보고된 펜톤처리 후 최종생성물과 비교한 결과 앞의 4개 PAHs에서 모두 일치하는 결과를 얻었다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 대상으로 한 위의 4개 PAHs이외에 다른 PAHs나 난분해성물질(다이옥신, PCBs, POPs 등)의 라디칼 분해가능

Table 4. benz(a)anthracene의  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  값

Name	BAA			Name	BAA-ONE		
	HOMO	LUMO	$\Delta E$		HOMO	LUMO	$\Delta E$
 Benz(a)anthracene	-8.328	-0.935	7.393	BAA-1-ONE	-8.240	-1.286	6.954
				BAA-2-ONE	-8.423	-1.335	7.088
				BAA-3-ONE	-8.401	-1.374	7.027
				BAA-4-ONE	-8.331	-1.362	6.969
				BAA-5-ONE	-8.828	-0.977	7.851
				BAA-6-ONE	-8.776	-0.840	7.936
				BAA-7-ONE	-8.966	-0.910	8.056
				BAA-8-ONE	-8.687	-0.921	7.766
				BAA-9-ONE	-8.827	-1.107	7.720
				BAA-10-ONE	-8.895	-1.039	7.856
				BAA-11-ONE	-8.811	-0.930	7.881
				BAA-12-ONE	-8.906	-0.937	7.969
				Name	BAA-DiONE		
 Benz(a)anthracene-7,12-dione	-9.125	-1.594	7.531				

성 예측에 적용가능 할 것으로 사료된다.

### 감사의 글

이 논문은 2006년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. KRF-2006-331-D00281).

### 참고문헌

1. O. G. Mekenyan, G. T. Ankley, G. D. Veith, and D. J. Call, QSARs for Photoinduced Toxicity: I. Acute Lethality of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, 28, 567 (1994).
2. Government of Canada, Priority Substances List-Polycyclic Aromatic hydrocarbons, *National printers*, Ottawa, Canada (1994).
3. D. H. Phillips, Fifty Years of Benzo(a) pyrene, *Nature*, 303, 468 (1983).
4. K. Warman, 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 (1985).
5. I. M. Smith, PAH from Coal Utilisation-Emissions and Effects, *IEA Coal Research*, London, England, ICTIS/TR29 (1984).
6. S. Talat, A. Saleh, and A. Amal, Post-Gulf War Assessment of the Levels of PAHs in the Sediments from SHUAIBA Industrial Area, KUWAIT. *Proc. IAWPRC*, 2, 196 (1996).
7. M. M. Joshi and S. Lee, Optimization of Surfactant Aided Remediation of Industrially Contaminated soil. *Energ. Source*, 18, 291 (1996).
8. Cookson J. T.; Bioremediation Engineering, Design and Application, McGraw-Hill, New York, p. 110 (1996).
9. R. J. Watts, Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum-Contaminated Soils. *Remediation*, Autumn, 413 (1992).
10. B. D. Lee and Y. C. Kim, Degradation Characteristics of Acenaphthene or Acenaphthylene by Fenton Oxidation, *J. Kor. Oil, Chem. Soc.*, 24(1), 47 (2007)
11. B. D. Lee, M. Iso, and M. Hosomi, Prediction of Fenton Oxidation Positions in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Frontier Electron Density, *Chemosphere*, 42, 431 (2001).