

DFT법에 의한 진동 운동 진동수 계산을 통한 다고리 방향족 탄화수소의 라디칼 분해 경로 동정

이병대[†] · 하광아[‡] · 이민주^{§,*}

[†]위덕대학교 보건관리학과

[‡]창원남고등학교

[§]창원대학교 생물화학융합학부

(접수 2018. 4. 28; 게재확정 2018. 7. 10)

Identification of a Radical Decomposition Pathway(s) of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon by the Vibrational Frequency Calculations with DFT Method

Byung-Dae Lee[†], Kwanga Ha[‡], and Min-Joo Lee^{§,*}

[†]Department of Health, Uiduk University, Gyungju 38004, Korea.

[‡]Changwon-Nam High School, Changwon 51508, Korea.

[§]Department of Biology and Chemistry, Changwon National University, Changwon 51140, Korea.

*E-mail: mjlee@changwon.ac.kr

(Received April 28, 2018; Accepted July 10, 2018)

요 약. 이 연구에서는 기체 상태 페난트렌, 페난트렌올, 페난트레닐 라디칼, 하이드록실 페난트렌 라디칼에 대한 IR 스펙트럼을 BLYP/6-311++G(d,p)법을 사용하여 얻었다. 이 스펙트럼들을 비교함으로써 ·OH에 의한 페난트렌의 분해 반응 경로를 동정하는데 IR 스펙트럼 측정이 유용하게 사용될 수 있음을 볼 수 있었다. IR 스펙트럼에서 H 원자 제거 과정은 CH의 out-of-plane 굽힘 진동 영역인 650~850 cm⁻¹, ·OH 첨가 과정은 CH 신축 및 굽힘 진동 영역에서 용이하게 확인 할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 5종의 페난트렌-*n*-올 (*n* = 1, 2, 3, 4, 9) 모두에 대하여 얻어진 IR 스펙트럼 역시 여기에 주어졌다.

주제어: 다고리 방향족 탄화수소, 페난트렌, 분해 경로, H 원자 제거, ·OH 첨가

ABSTRACT. The IR spectra of gaseous phenanthrene, phenathrenols, phenanthrenyl radicals, and hydroxylphenanthrene radicals have been obtained using the BLYP/6-311++G(d,p) method. A comparison of these spectra shows that the measurements of IR spectra can be valuable to identify the reaction pathway(s) of the phenanthrene decomposition reaction by ·OH. We have found that the H atom abstraction reaction process can be easily identifiable from the 650-850 cm⁻¹ (CH out-of-plane bending) region and the ·OH addition reaction process from the CH stretching and bending modes region of IR spectra. In addition, the calculated IR spectra of all five phenanthren-*n*-ols (*n* = 1, 2, 3, 4, 9) have also given in this work.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbon, Phenanthrene, Degradation pathway(s), H atom abstraction, ·OH addition

서 론

다고리 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)는 인간의 활동 등에 의하여 방출되는 환경오염 물질 중의 하나이다. 이 PAHs는 돌연변이 유발성 및 발암성으로 인해 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻⁵ PAHs 중 페난트렌(phenanthrene, Phe)은 대기 중에 가장 많이 존재하는 PAH로 알려져 있다.^{6,7} 이 Phe 기체는 대기 중에서 하이드록시 라디칼(·OH), 질산 라디칼(NO₃), 오존(O₃)에 의하여 분해되는 것으로 알려져 있으며, Phe의 주된 분해 과정은 하이드록시 라디칼(·OH)에 의한 것으로 제시되고 있다.⁸⁻¹⁰

·OH의 방향족 고리에 대한 반응은 경쟁적인 두 가지 경로를 통해 일어나는 것으로 여겨지고 있는데,¹¹⁻¹⁷ 하나는 방향족 고리의 H 원자가 ·OH에 의하여 분리되어 H₂O 분자를 생성하고, PAH는 라디칼이 되는 경로를 거쳐 일어나는 것이다.



그리고 다른 하나는 ·OH가 PAH에 첨가되어 하이드록실-PAH 라디칼을 거쳐 일어나는 것이다.



이러한 반응 경로는 반응속도론적 실험을 통해서 벤젠,¹¹⁻¹³ 나프탈렌,^{14,15} 안트라센^{16,17}의 경우 낮은 온도에서는 $\cdot\text{OH}$ 가 첨가되는 과정이 지배적이고, 높은 온도에서는 H가 분리되는 과정이 중요해지는 것으로 측정되었다. 그러나 PAHs 중 대기 환경 오염 물질로 가장 중요하다고 볼 수 있는 Phe에 대한 $\cdot\text{OH}$ 의 반응 경로에 실험적인 측정은 아직 이루어지지 않고 있다.

한편 실험적으로 측정한 IR 스펙트럼과 이론적인 계산으로 구한 IR 스펙트럼을 결합한 IR 스펙트럼 해석은 PAH들을 동정하는데 매우 유용한 기법으로 사용되어 오고 있다.^{18,19} 그러므로 Phe에 대한 $\cdot\text{OH}$ 의 반응에서 나타나는 화학종들에 대하여 이론적인 계산을 통해 얻은 IR 스펙트럼은 반응 경로를 실험적으로 결정하는데 매우 중요한 자료 중 하나이다. 따라서 이 연구에서는 $\cdot\text{OH}$ 에 의하여 개시되는 Phe 분해 반응 과정을 동정하는데 필요한 모든 화학종에 대한 IR 스펙트럼을 DFT 계산을 사용하여 통하여 구하였고, 각 화학종들을 동정하는데 필요한 IR 스펙트럼의 특징을 고찰하였다.

계산 방법

Phe의 $\cdot\text{OH}$ 에 의한 반응에 의하여 생성되는 1차 생성물인 5종의 페난트렌올(phenanthrenols, Phe-ol)은 Fig. 1과 같

다. 이 5종의 Phe-ol은 JiYi Lee 등에 의하여 기체 상태에서 측정되었다.²⁰ 그러므로 Phe의 $\cdot\text{OH}$ 에 의한 반응에서는 Fig. 1에 주어진 5종의 Phe-ol 이성체들이 모두 생성될 수 있음을 알 수 있다.

따라서 대기 중에서 $\cdot\text{OH}$ 에 의한 Phe의 분해 경로를 확인하는데 있어서는 Phe와 Phe-ol, 페난트레닐 라디칼(phenanthrenyl radical, Phe 라디칼), 하이드록실 페난트렌 라디칼(hydroxyl-phenanthrene radical, OH-Phe 라디칼) 각 5종에 대한 기체 IR 스펙트럼이 필요하다. 그러므로 이들 모든 화학종을 동정하는 데 필요한 IR 스펙트럼을 DFT 계산을 통하여 구하였다. 이 IR 스펙트럼들을 얻기 위한 모든 계산은 Gaussian 09 프로그램²¹을 사용하여 수행하였다. DFT 계산을 위한 각 화학종에 대한 초기 구조는 GaussView 5.0 프로그램²²을 사용하여 그린 후 높은 대칭 점군으로 고정시켜 Gaussian 09 프로그램의 입력 파일을 작성하였다. 이 입력 파일을 사용하여 구조 최적화 계산은 PM6 $\rightarrow$ BLYP/6-31g(d,p) $\rightarrow$ BLYP/6-311++G(d,p)로 단계적으로 계산 수준을 높이며 수행하였다. Phe 라디칼 5종을 제외한 IR 스펙트럼은 BLYP/6-311++G(d,p) 계산에 의하여 얻어진 최적화 구조를 사용하여 진동수 계산(명령어 Freq)을 통해서 얻었다. 반면에 Phe 라디칼 5종의 경우에는 Gaussian 09 프로그램에서 BLYP/6-311++G(d,p) 수준에서 Freq 계산이 수행되지 않아 Opt=CalcAll 명령어를 사용한 계산을 통해서 얻었다.

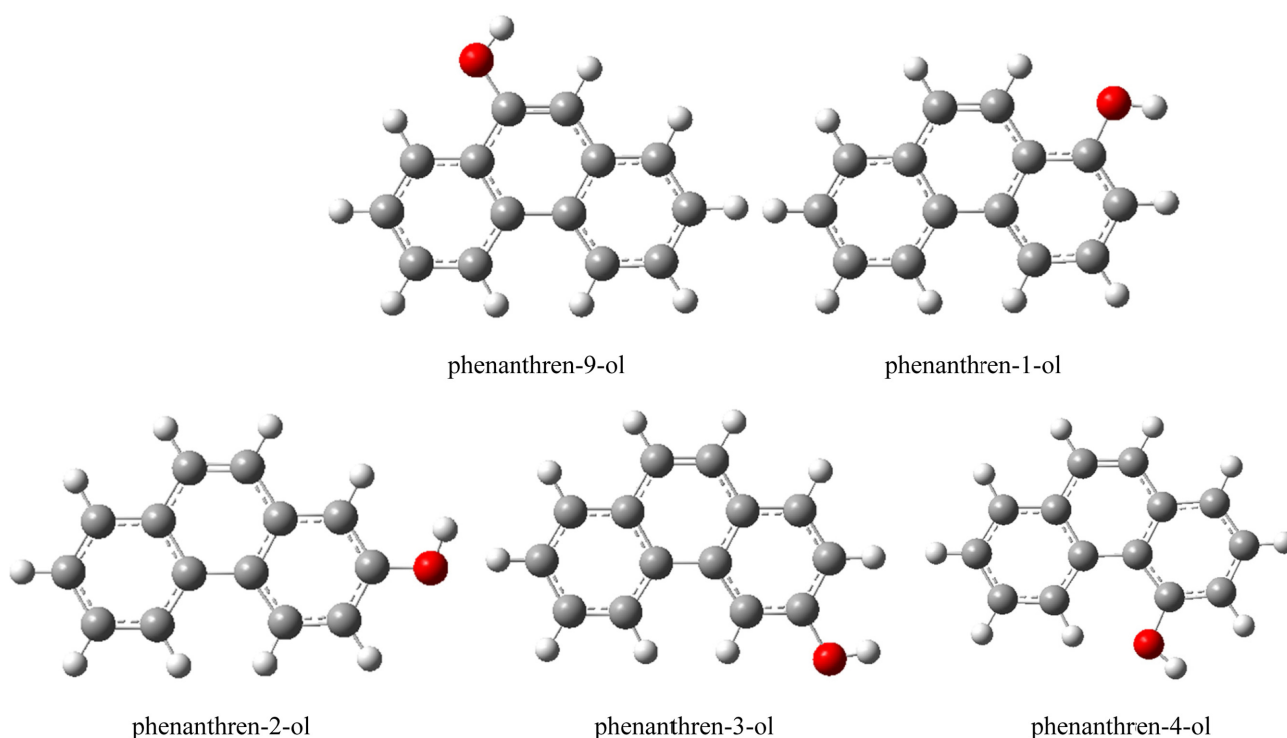


Figure 1. Optimized structures of phenanthren-*n*-ols (*n* = 1, 2, 3, 4, 9).

결과 및 고찰

·OH에 의한 페난트렌의 하이드록실화 반응

Phe에서 각 탄소원자의 위치는 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 대한화학회에서 권장하는 방법에 따라 번호를 매겼다. 여기에서 Phe 분자는 C_{2v} 대칭을 가지므로 C_1, C_2, C_3, C_4, C_9 는 각각 $C_8, C_7, C_6, C_5, C_{10}$ 과 동등하고, C_{4a}, C_{8a} 는 각각 C_{4b}, C_{10a} 와 동등하다.

Phe는 Fig. 3과 같이 ·OH에 의하여 5개의 비동등 수소원

자($C_1-H, C_2-H, C_3-H, C_4-H, C_9-H$)의 탈수소화 또는 5개의 비동등 탄소원자(C_1, C_2, C_3, C_4, C_9)에 대한 ·OH 첨가에 의한 라디칼 생성 과정을 거쳐 5종의 Phe-ol이 생성될 수 있다. 이때 기존의 PAHs에 대한 실험적 연구¹¹⁻¹⁷로부터 탈수소화에 의한 Phe 라디칼을 거치는 과정은 상대적으로 높은 온도에서 진행되고, ·OH 첨가에 의한 OH-Phe 라디칼을 거치는 과정은 상대적으로 낮은 온도에서 진행될 것으로 여겨진다. 이는 ·OH에 의한 Phe의 산화에 대한 이론적 연구에서 각 과정에 대한 활성화 에너지 E_a 가 탈수소화 과

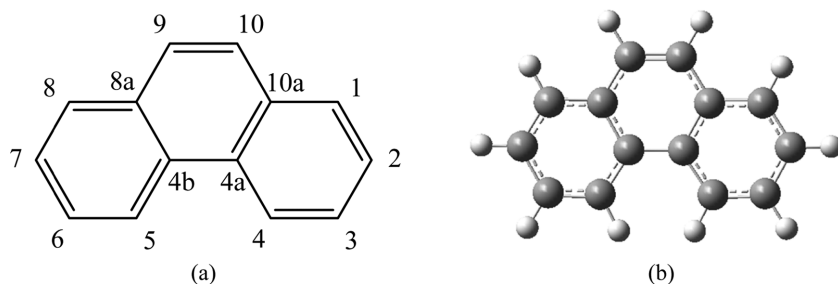


Figure 2. (a) Carbon numbering and (b) optimized structure of phenanthrene.

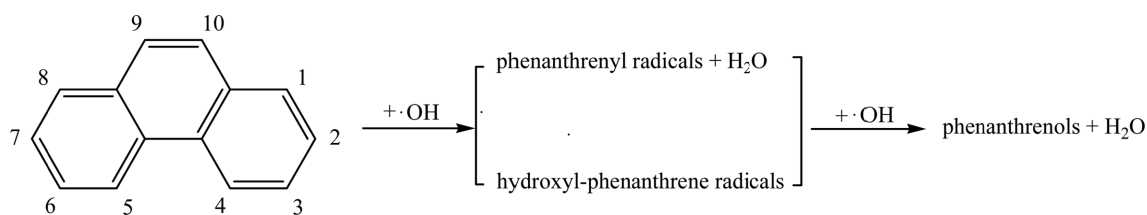


Figure 3. Possible reaction pathways of phenanthrene hydroxylation by ·OH.

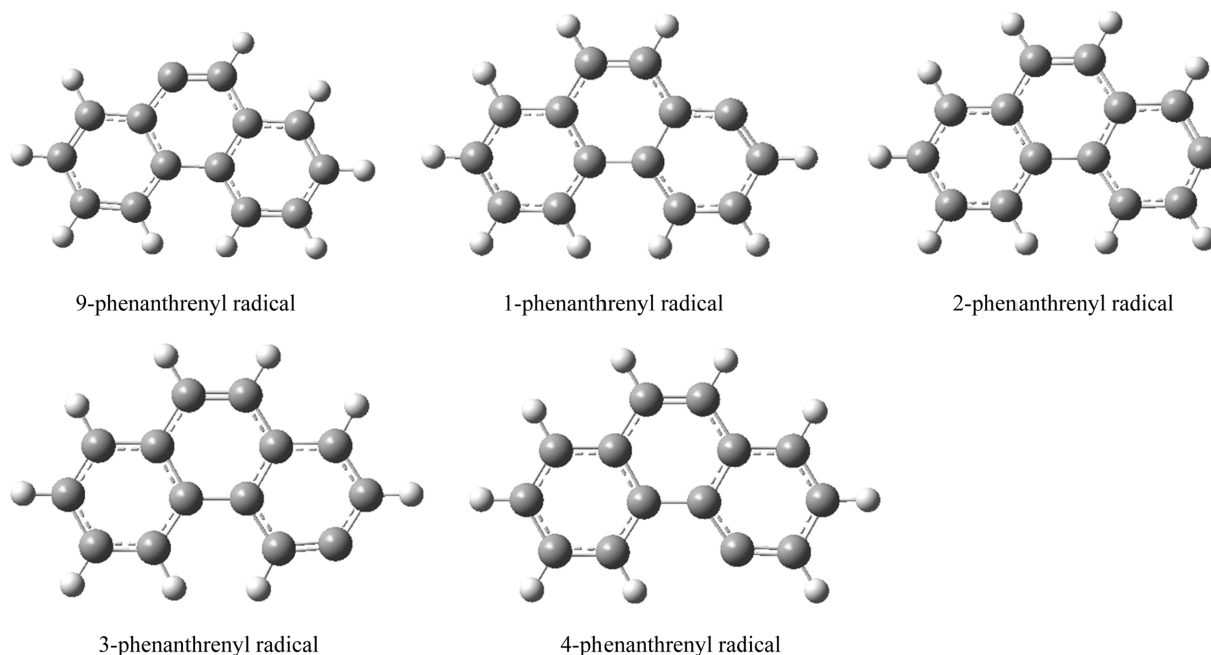


Figure 4. Optimized structures of n -phenanthrenyl ($n = 1, 2, 3, 4, 9$) radicals.

정은 48.74~50.88 kJ mol⁻¹, ·OH 첨가 과정은 32.09~43.44 kJ mol⁻¹로 얻어지는 것으로부터도 뒷받침된다.²³

페난트렌 라디칼 생성 경로 확인

Phe 라디칼은 Phe보다 단지 H 원자 하나가 적은 물질이므로 Phe 라디칼의 IR 스펙트럼은 Phe의 스펙트럼과 매우 유사한 특징을 가질 수 있다. 그러므로 반응 과정에서 Phe 라디칼의 생성 여부를 판단하기 위해서는 Phe 라디칼의

스펙트럼을 Phe에 의한 스펙트럼과 구별되어야 한다.

Phe와 Phe 라디칼의 IR 스펙트럼을 구하기 위하여 얻은 Phe의 최적화 구조는 Fig. 2(b), Phe에서 H가 하나 제거된 Phe 라디칼들에 대한 최적화 구조는 Fig. 4와 같다. 그리고 이들 최적화 구조를 가지고 진동수 계산에 의해 얻어진 IR 스펙트럼은 Fig. 5에 주어졌다.

Fig. 5의 IR 스펙트럼을 보면 CH들의 out-of-plane 굽힘 진동 영역인 650~850 cm⁻¹에서 강한 세기의 피크들이 나

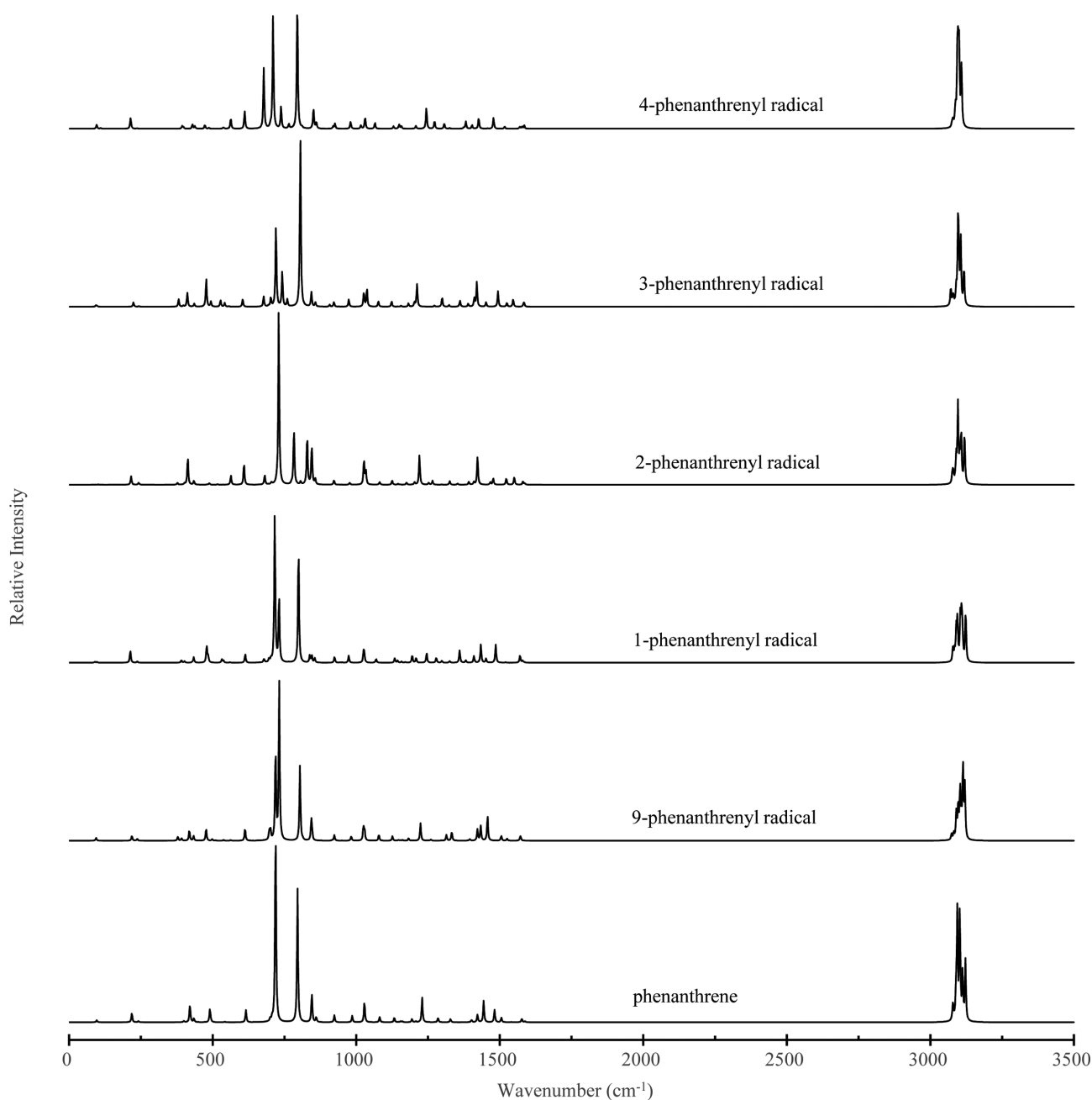


Figure 5. Calculated IR spectra of phenanthrene and *n*-phenanthrenyl (*n* = 1, 2, 3, 4, 9) radicals with the resolution of 2 cm⁻¹.

타나고 있다. 이 CH out-of-plane 굽힘 진동 피크들은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 Phe 라디칼의 피크들이 Phe의 것들과 뚜렷하게 다를 수 있다.

Fig. 5의 $650\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 Phe는 두 개의 매우 강한 피크($\sim 720, \sim 800\text{ cm}^{-1}$)와 하나의 약한 피크($\sim 850\text{ cm}^{-1}$)가 나타난다. 그러나 9-, 1-Phe 라디칼에서는 $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 에서 매우 강한 피크와 비교적 강한 피크의 2개의 피크로 분리되어 나타남을 볼 수 있다. 그리고 2-Phe 라디칼은 $\sim 730\text{ cm}^{-1}$ 에서 매우 강한 피크와 $780\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 중간 세기의 3개의 피크가 나타나고 있다.

3-, 4-Phe 라디칼은 $650\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 5개 이상의 피크가 나타나고 있다. $650\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 Phe는 $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 에서 가장 강한 피크, $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 번째로 강한 피크가 나타나나 3-Phe 라디칼은 이들 피크는 $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ 에서 가장 강한 피크, $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 번째로 강한 피크가 나타나고 있다. 그리고 4-Phe 라디칼은 $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 과 $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ 에서 서로 세기가 비슷한 세기의 피크가 나타나고 있음을 볼 수 있다.

따라서 IR 스펙트럼이 $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ 에서 두 개로 갈라진 강한 피크(9-, 1-Phe 라디칼), $780\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 에서 중간 세기의 3개의 피크(2-Phe 라디칼), 또는 Phe의 두 강한 세기의 피크 간에 세기 역전(3-, 4-Phe 라디칼)이 일어나면, Phe에서 H 원자가 제거되어 Phe 라디칼이 생성되는 경로의 반응이

일어나는 것을 확인할 수 있을 것이다.

하이드록실 페난트렌 라디칼 생성 경로 확인

OH-Phe 라디칼은 Phe-ol보다 H 원자가 하나 더 많은 물질이므로 OH-Phe 라디칼의 IR 스펙트럼은 Phe-ol의 스펙트럼과 매우 유사한 형태를 가질 수 있다. 그러므로 반응 과정에서 OH-Phe 라디칼의 생성 여부를 보기 위해서는 OH-Phe 라디칼의 스펙트럼을 Phe-ol에 의한 스펙트럼과 구분하여야 한다.

Phe-ol들의 최적화 구조는 Fig. 1과 같고, Phe에 $\cdot\text{OH}$ 가 첨가된 OH-Phe 라디칼들에 대한 최적화 구조는 Fig. 6과 같다. Phe-ol들과 OH-Phe 라디칼들에 대한 최적화된 구조를 가지고 진동수 계산에 의해 얻어진 IR 스펙트럼은 각각 Fig. 7과 8에 주어졌다.

Fig. 7의 Phe-ol들의 스펙트럼에는 CH 신축 진동 피크들이 $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 에만 나타나고 있다. 그러나 Fig. 8의 OH-Phe 라디칼들의 스펙트럼에는 OH가 결합된 탄소에 결합된 CH의 신축 진동 피크가 중간 정도의 세기로 $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 피크들보다 $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 정도 적색 이동된 $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 에 나타나고 있다. 그리고 Fig. 7의 Phe-ol들의 스펙트럼들에서는 CH in-plane 굽힘 진동 영역인 $1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 세기의 피크들이 나타나고 있으나, Fig. 8의 Phe-ol들의 스펙트럼들에서는 CH out-of-plane 굽힘 진동 영역인 $650\sim$

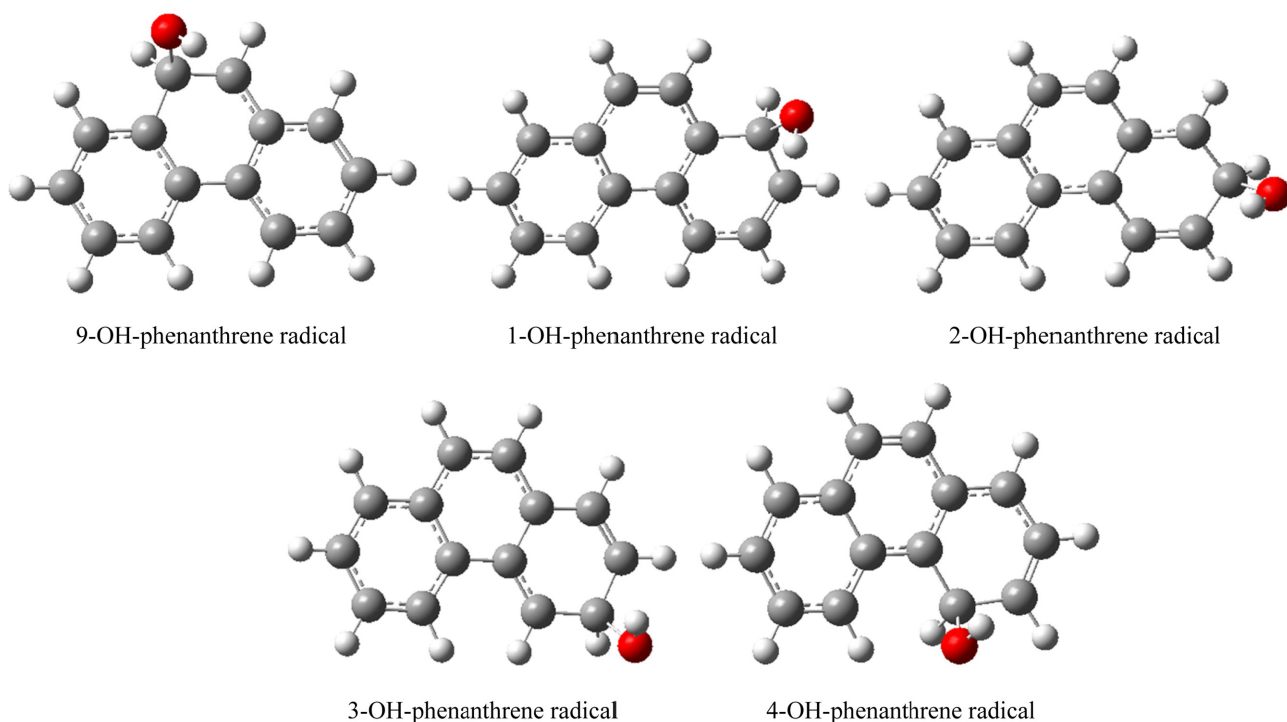


Figure 6. Optimized structures of n -OH-phenanthrene ($n = 1, 2, 3, 4, 9$) radicals.

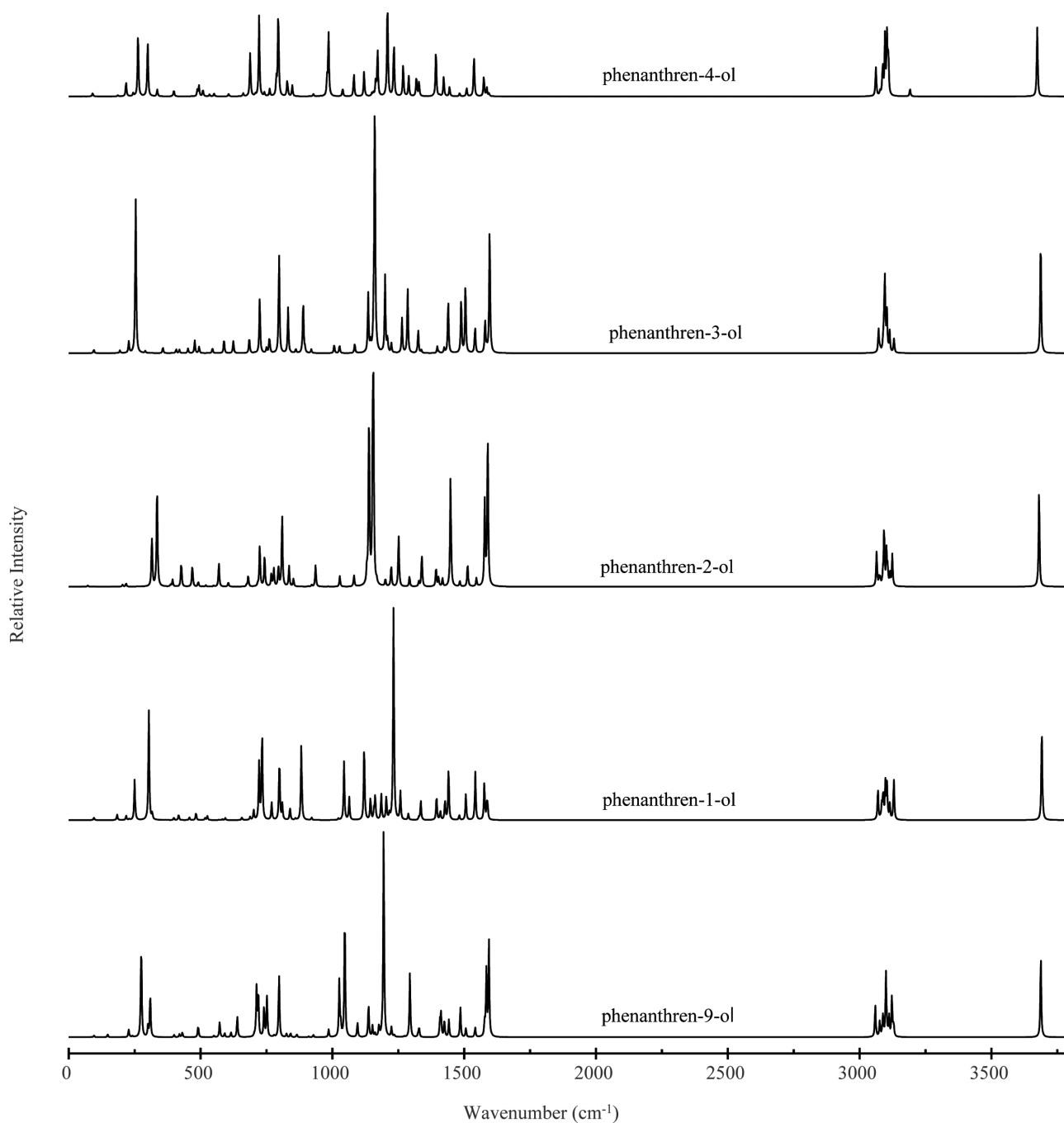


Figure 7. Calculated IR spectra of phenanthren-*n*-ols (*n* = 1, 2, 3, 4, 9) with the resolution of 2 cm⁻¹.

850 cm⁻¹에서 강한 세기의 피크들이 나타나고 있다.

그러므로 IR 스펙트럼에서 다른 CH 신축 진동 피크들 보다 ~200 cm⁻¹ 정도 적색 이동된 피크가 나타나고 강한 세기의 피크들이 650~850 cm⁻¹에서 나타나면, Phe에 ·OH가 첨가되어 OH-Phe 라디칼이 생성되는 경로의 반응이 일어난 것을 확인할 수 있을 것이다.

결 론

이 연구에서 저자들은 BLYP/6-311++G(d,p) 수준에서 Phe, 5종의 Phe 라디칼, 5종의 Phe-ol, 5종의 OH-Phe 라디칼의 진동수 계산을 통한 IR 스펙트럼을 구하였다. 이 결과로부터 페난트렌에 대한 두 가지 ·OH 반응 경로를 IR

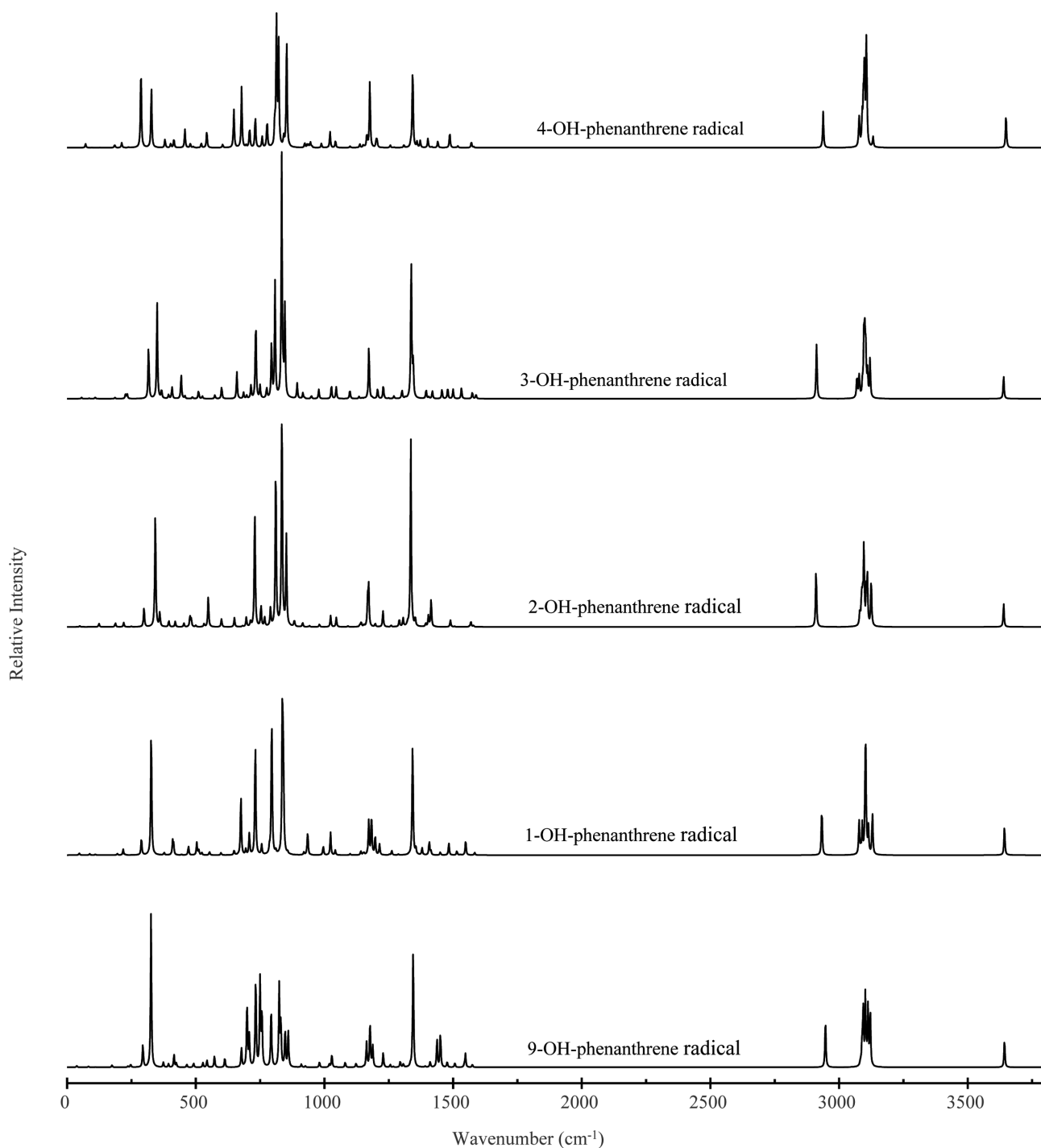


Figure 8. Calculated IR spectra of *n*-OH-phenanthrene (*n* = 1, 2, 3, 4, 9) radicals with the resolution of 2 cm⁻¹.

분광법을 사용하여 동정하는 방법을 제시하였다.

고온에서 진행되는 것으로 알려진 Phe 라디칼 생성과정은 IR 스펙트럼의 CH out-of-plane 굽힘 진동 영역(650~850 cm⁻¹)에서 Phe와 구분되는 피크들이 나타남을 볼 수 있었다. 그러므로 고온에서 Phe가 H 원자 제거 경로를 통해 진행되는

것은 IR 스펙트럼의 650~850 cm⁻¹ 영역에서 Phe의 스펙트럼과 구분되는 피크들이 나타나는지 여부로 확인할 수 있을 것이다.

반면에 저온에서 Phe에 ·OH 첨가되는 경로를 통해 진행되는 것은 Phe의 CH 신축 진동 피크 그룹에서 200 cm⁻¹

정도 적색 이동한 영역에 CH 신축 진동에 의한 피크와 OH 신축 진동 피크($\sim 3600\text{ cm}^{-1}$)가 나타나는 것으로 동정할 수 있을 것이다.

또한 $\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 영역에 CH 신축 진동 피크 그룹과 $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 에 OH 신축 진동 피크가 나타나고, CH in-plane 굽힘 진동 영역($1000\sim 1300\text{ cm}^{-1}$)의 피크들의 세기가 CH out-of-plane 굽힘 진동 영역($650\sim 850\text{ cm}^{-1}$)의 피크들보다 강하게 나타나는 것으로는 Phe와 $\cdot\text{OH}$ 반응의 1차 생성물인 Phe-ol들이 생성된 것을 입증할 수 있을 것이다.

Supporting Information. Additional supporting information is available in the online version of this article.

REFERENCES

- Wallace, S. J.; de Solla, S. R.; Thomas, P. J.; Harner T.; Eng, A.; Langlois, V. S. *Ecotox. Environ. Safe.* **2018**, *150*, 176.
- Shimada, T. *Toxicol. Res.* **2017**, *33*, 79.
- Lui, K. H.; Bandowe, B. A. M.; Tian, L.; Chan, C.-S.; Cao, J.-J.; Ning, Z.; Lee, S. C.; Ho, K. F. *Chemosphere* **2017**, *169*, 660.
- Kamiya, Y.; Kameda, T.; Ohura, T.; Thono, S. *Polycycl. Aromat. Comp.* **2017**, *37*, 128.
- Lee, M.-J.; Lee, B.-D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3782.
- Park, S. S.; Kim, Y. J.; Kang, C. H.; Cho, S. Y.; Kim, T. Y.; Kim, S. J. *J. Korean Soc. Atmos. Environ.* **2006**, *22*, 57.
- Lee, M.-D.; Kim, S.-Y.; Lim, Y.-J.; Seo, S.-J.; Kim, Y.-H.; Cho, K.-C. *J. Korean Soc. Environ. Adm.* **2010**, *16*, 17.
- Helming, D.; Harger, W. P. *Sci. Total Environ.* **1994**, *148*, 11.
- Wang, L.; Atkinson, R.; Arey, J. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 2025.
- Zhang, Y.; Yang, B.; Meng, J.; Gao, S.; Dong, X.; Shu, J. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 697.
- Atkinson, R. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 69.
- Berckholtz, C.; Berckholtz, T. A.; Hadad, C. M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 140.
- Lorenz, K.; Zellner, R. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1983**, *87*, 629.
- Atkinson, R.; Arey, J.; Zielinska, B.; Aschmann, S. M. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 1014.
- Tokmakov, I. V.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11309.
- Goulay, F.; Rebrion-Rowe, C.; Le Garrec, J. L.; Le Picard, S. D.; Canosa, A.; Rowe, B. R. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104308.
- Ananthula, R.; Yamada, T.; Taylor, P. H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3559.
- Tommasini, M.; Lucotti, A.; Alfe, M.; Ciajolo, A.; Zerbi, G. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, *152*, 134.
- Choo, J.; Han, S. J.; Choi, Y. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *10*, 1076.
- Lee, J.; Lane, D. A. *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 2469.
- Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2013.
- Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *GaussView 5.0*, Semi-chem Inc., Shawnee Mission, Kansas, USA, 2009.
- Zhao, N.; Zhang, Q.; Wang, W. *Sci. Total Environ.* **2016**, *563*, 1008.