

K_{ow}, K_{aw} 측정 및 추산과 methyl기 및 methylene기에 대한 영향 고찰

원동복, 송철우, 임화윤, 박소진
충남대학교 화학공학과

A study on the Determination and Prediction of K_{ow}, K_{aw} and of their dependence on methyl or methylene group

Dong-Bok Won · Cheol-Woo Song · Hwa- Youn Lim · So-Jin Park
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

1. 서론

자연환경에서의 오염원의 소멸은 주로 이동현상과 분해반응에 의해 이루어진다. 따라서 오염원의 토양, 대기, 수질, 생명체 등으로의 이동경로를 결정짓는 물리적, 화학적 거동특성을 1-octanol/water 분배계수(K_{ow}) 및 이에 연관된 환경 분배계수로써 연구하고, 또한 환경을 몇 개의 기본 상(구분)으로 규정한 다음, 각 상의 경우에 대해, 유해화학물질의 분해반응과 상간 물질전달 및 확산과 같은 다양한 이동현상에 의한 오염원의 분배량과 소멸시간 등을 예측할 수 있는 기법을 개발할 필요가 있다. 이러한 새로운 chemo dynamics 분야 연구로써 고부가가치 산업인 의약, 염료, 농약 등 정밀화학 공업분야를 발전시키고, 유기오염물질의 위험으로부터 자연환경을 효율적으로 관리하고 그 치유책을 제시할 수 있다.

본 연구에서는 따라서 유해화학물질의 자연상 거동예측을 위해 필요한 K_{ow} 분배계수를 SS법으로, 또한 K_{aw}는 EPICS(equilibrium partitioning in closed system)법으로 측정하였고 몰부피와 분자량의 증가에 따라 분배계수가 증가하는 관계를 보임에 따라, 어느 특정 관능기가 가지는 특성에 따른 분배계수값의 영향을 고찰하고자 메틸기 및 메틸렌기에 따른 K_{ow} 분배계수의 영향을 살펴보았다.

2. 이론

2-1. 1-octanol/water 분배계수(K_{ow})

상호 섞이지 않는 불용성의 두 상, 즉 1-octanol과 water가 경계층을 중심으로 두 층을 이룰 때, 제 3의 용질을 첨가하면 분배법칙에 따라 용질의 양에 무관하게 일정한 농도의 비율로 두 상에 분배되게 된다. 용질의 분배가 평형에 도달하였을 경우, 각 상에서의 농도의 비는 일정한 수치를 가지게 되는데 이를 분배계수라 정의한다. 그 식은 (1)과 같다.

$$K_{ow} = C_o / C_w \quad (1)$$

여기서 K_{ow}는 무차원이며 C_o는 1-octanol 상의 용질의 농도(mol/L)이고, C_w는 water 상의 용질의 농도(mol/L)이다.

2-2. Air-water 분배계수(K_{aw})

Air-water 분배계수는 대기(air)와 수질(water)상에 존재하는 용질의 비로써 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{aw} = C_a / C_w \quad (2)$$

2-3. 그룹기여법에 의한 분배계수 추산

UNIFAC에서 활동도계수는 combinatorial 부분과 residual 부분의 합으로 나타내며 실제로 25°C에서 water의 몰부피는 0.018 l mol⁻¹이며 octanol의 몰부피는 0.1596 l mol⁻¹이므로 이들의 비를 고려할 때 0.113의 값을 가진다. 이 값은 Mackay가 당초 제안한 상수와 유

사하다. 그러나 분배계수는 일정한 온도와 압력에서 상호 포화된 각 상에서의 용질의 농도비이며 포화상태 octanol은 79.3%의 octanol과 20.7%의 water의 비를 가지므로 몰부피비를 보정하면 0.138을 갖는다. 이는 실험의 경우 포화상태에서 측정하기 때문 문제가 없으나, 추산의 경우에는 이를 고려할 수 없기 때문에 관계식에 이를 보정하여 식 (3)으로 나타내었다.

$$K_{ow} = 0.138 \frac{\gamma^w}{\gamma^o} \quad (3)$$

Leo등은 화합물을 구성하는 원자나 작용기에 대해 경험적으로 유도된 fragment constant(f)와 분자구조에 따른 구조인자(F)로부터 octanol/water 분배계수를 예측하는 방법을 제안하였다. 이 fragment constant법에 의한 계산결과는 $\log K_{ow}$ 형태로 다음의 (4) 식과 같이 얻어진다.

$$\log K_{ow} = \text{sum of fragments}(f) + \text{sum of structural factors}(F) \quad (4)$$

실 험

1-octanol/water 분배계수

실험에 사용한 시약의 source와 분석을 통한 순도는 Table 1에 나타내었다. K_{ow} 를 측정하는 방법으로 본 실험실에서 행한 바 있는 S.S 법을 사용하였다. 500mL의 삼각 플라스크에 약 350mL의 water와 약 100mL의 1-octanol을 넣고 실리콘 마개로 밀봉한 후 25°C의 항온조(Lauda, MD20) 안에서 magnetic bar와 stirrer(Corning)를 이용하여 6시간 이상의 교반을 통해 포화시킨 후 약 10mL의 용질을 Gastight syringe(Hamilton)를 이용하여 1-octanol 상에 주입하고 24시간 이상을 교반한 후 두 상을 채취하여 용질의 농도를 분석했다. 시약의 순도와 용질의 농도 분석은 gas chromatography(G.C ; Hewlett Packard, 5890 ser. II)를 사용하였고, 항온조 안의 온도는 digital-thermometer(Lauda, R46)로 확인하였다.

Air/water 분배계수

두 개의 동일한 부피의 serum bottle을 역시 항온조에 장치하여 각각을 자석교반기로써 균일하게 혼합하여 평형에 도달할 때까지 동일한 조건을 유지하도록 하였다. serum bottle의 밀봉은 HP사의 20mm aluminum cap과 teflon-rubber septum을 이용하였다. Metrohm사의 775 Dosimat Auto burette을 이용하여 정확한 부피의 water를 $\pm 0.01\text{ml}$ 의 정확도로 serum bottle에 주입하였고 주입한 용질의 양은 A&D사의 HA-202M 미량저울을 이용하여 $\pm 1 \times 10^{-5}\text{g}$ 의 정확도로 평량하였다.

측정방법은 2개의 serum bottle에 25ml와 100ml의 water를 Auto burette을 이용하여 각각 주입하고, aluminum cap과 teflon-rubber septum을 이용하여 밀봉하였다. 용질이 water에 녹을 경우 용질 자체를, 용질이 water에 놓지 않을 경우 methanol에 녹여 stock solution을 만든 후 그 용액을 1ml Gastight syringe를 이용하여 25ml의 water를 넣은 serum bottle에는 4배, 100ml의 water를 넣은 serum bottle에는 1배의 무게비로 주입하였다. 이 때 주입한 용질의 양은 미량저울로 평량하였다. 냉각기와 연결된 항온조 안에 serum bottle을 거꾸로 세워 넣고 자석교반기와 Teflon-coated stirring bar를 이용하여 일정한 속도로 24시간 이상 교반하여 평형에 도달시킨 후, Gastight syringe를 이용하여 각각의 serum bottle의 headspace를 3ml 채취하고, GC로 용질의 농도를 분석하여 K_{aw} 를 계산하였다.

결과 및 고찰

Slow stirring(SS) 법을 이용하여 유기화합물 9가지에 대한 K_{ow} 를 측정하고, 역시 측정결과로부터 유기화합물에 포함된 메틸렌기가 증가함에 따라 $\log K_{ow}$ 값이 ester, 방향족에 대

해 각각 0.55, 0.56의 일정한 간격으로 증가하는 경향을 확인하였다. 이들 결과 역시 분자구조에 따른 K_{ow} 분배계수 예측 가능성을 암시해 주는 것이며, K_{ow} 값을 친수성과 친유성의 척도로 생각할 때, *n*-hexyl benzene이 가장 큰 친유성을 보였다.

EPICS 법을 이용하여 알칸올, ether 9 가지의 유기화합물들에 대한 K_{aw} 를 측정하고, 메틸기 및 메틸렌기의 첨가에 따른 $\log K_{aw}$ 의 상관관계를 분석하였다.

모든 종류의 화합물에 대해 메틸렌기의 증가에 따라 K_{aw} 값이 alkanol, ether, 0.11, 0.14 값의 일정한 간격으로 증가하는 경향을 나타내어, 화합물구조에 따라 허용가능한 오차범위내의 정확도로써 K_{aw} 를 예측할 수 있는 가능성을 확인하였다.

참고문헌

1. Fujita T., Iwasa J. and Hansch C. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964)
2. Donald Mackay : "Multimedia Environmental Model", Lewis Pub. (1991)
3. Park S. J., Han S. D. and Park S. J. : *HWAHAKKONGHAK*, **35**, 1, 96 (1997)

Table1. 1-Octanol/Water Partition Coefficients and Fragment constant method for several Compounds

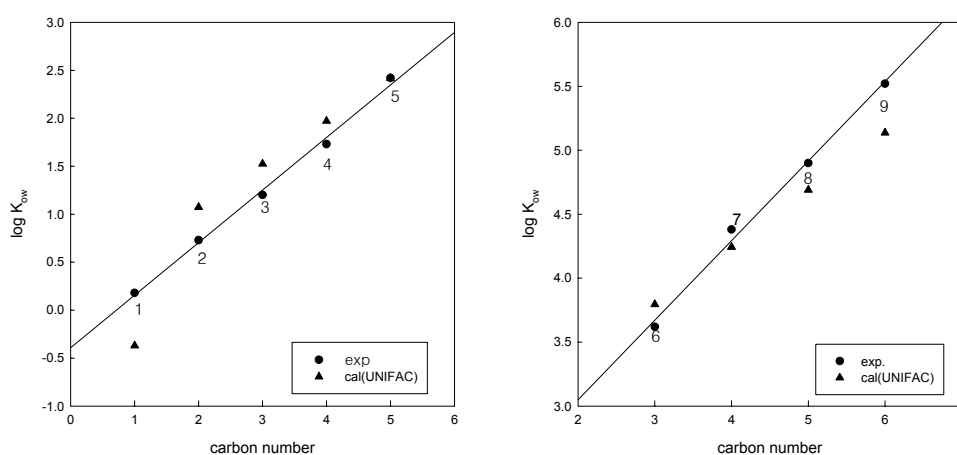
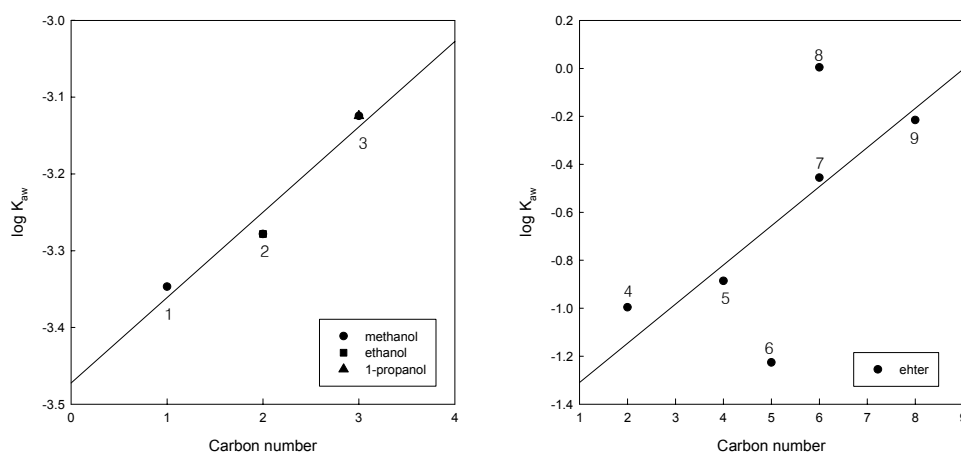
compound	$\log K_{ow}$ (exp)	$\log K_{ow}$ (cal)	deviation
methyl acetate ¹	0.18	0.17	0.01
ethyl acetate ²	0.73	0.71	0.02
propyl acetate ³	1.20	1.25	0.05
butyl acetate ⁴	1.73	1.79	0.06
pentyl acetate ⁵	2.42	2.33	0.09
<i>n</i> -propyl benzene ⁶	3.62	3.87	0.25
<i>n</i> -butyl benzene ⁷	4.38	4.41	0.07
<i>n</i> -pentyl benzene ⁸	4.90	4.95	0.05
<i>n</i> -hexyl benzene ⁹	5.52	5.49	0.03

Table 2. Estimated K_{ow} values by UNIFAC for ester, Aromatic compounds

chemicals	$\gamma^{w\infty}$	$\gamma^{o\infty}$	K_{ow}	$\log K_{ow}$
ester				
methyl acetate	5.3570	1.7307	0.4271	-0.3694
ethyl acetate	1.5029e2	1.7353	11.8256	1.0729
propyl acetate	4.3157e2	1.7811	33.4381	1.5242
butyl acetate	1.2545e3	1.8505	93.5536	1.9711
pentyl acetate	3.6711e3	1.9353	261.7743	2.4179
Aromatic compounds				
<i>n</i> -propyl benzene	1.0653e5	2.3502	6255.2719	3.7962
<i>n</i> -butyl benzene	3.3111e5	2.6108	17501.6010	4.2431
<i>n</i> -pentyl benzene	1.0209e6	2.8771	48967.4323	4.6899
<i>n</i> -hexyl benzene	3.1267e6	3.1494	137005.3343	5.1367

Table 3. Measured K_{aw} values for organic compounds at 25°C

chemicals	molar volume (cm^3/mol)	K_{aw}	$\log K_{aw}$
Alcohol			
methanol ¹	33.70	4.4999×10^{-4}	-3.3468
ethanol ²	50.20	5.2699×10^{-4}	-3.2782
1-propanol ³	67.30	7.5093×10^{-4}	-3.1244
Ether			
dimethyl ether ⁴	68.87	0.1010	-0.9957
diethyl ether ⁵	103.87	0.1300	-0.8857
methyl <i>tert</i> -butyl ether ⁶	119.06	0.0595	-1.2258
di- <i>n</i> -propyl ether ⁷	139.00	0.3500	-0.4558
di- <i>iso</i> -propyl ether ⁸	139.97	1.0100	0.00432
di- <i>n</i> -butyl ether ⁹	169.40	0.6086	-0.2157

Figure 1. K_{ow} values for ester, Aromatic compounds at 25°CFigure 2. K_{aw} values for alcohols, ether at 25°C.