

## 1 Introduction

일반적으로, thermodynamics와 kinetics는 서로 관련되어 있지 않다. 하지만, 몇 가지 특수한 상황에서는 둘이 큰 연관을 가질 수 있다. 이번 글에서는 다음 concept들을 이해하는 것을 목표로 한다:

- Radical halogenation
- Selectivity of radical halogenation
- Hammond Postulate

## 2 Radical Halogenation

### 2.1 Bond-Dissociation Energy (BDE)

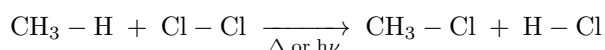
Radical halogenation 반응을 이해하기 위해, 몇 가지 결합들에 대한 BDE를 비교해 볼 필요가 있다.

type	methyl	1°	2°	3°
formula	CH <sub>3</sub> - H	RCH <sub>2</sub> - H	R <sub>2</sub> CH - H	R <sub>3</sub> C - H
DH° (kcal/mol)	105	101	98.5	96.5

H 원자가 떨어져 나간 이후의 carbocation이 안정할수록 BDE가 작아진다. 중심의 C 원자를 기준으로 substitution이 늘어날수록 hyperconjugation에 의한 carbocation의 stabilization이 커지므로, 위와 같은 경향성을 이해할 수 있다. 그리고 결합의 세기로부터, 결합 길이는 반대의 경향성을 가질 것으로 예측할 수 있다.

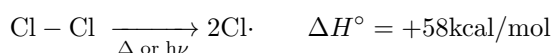
### 2.2 Mechanism of Radical Halogenation

학부 유기화학에서 가장 처음 배우는 반응의 메커니즘을 알아보자. 우선, 가장 간단한 alkane인 methane의 chlorination 반응을 살펴보자.



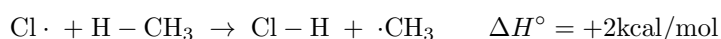
위의 반응은 reactant들에 UV light를 쬔 주거나 300°C 이상으로 가열했을 때 관찰된다. 위와 같은 halogenation 반응의 mechanism은 **radical chain mechanism**이라고 알려져 있다. 여기서 radical이란 홀전자를 가지는 화학종을 의미한다. 위의 반응은 크게 세 가지 단계로 나뉜다.

- (1) **Initiation:** UV나 가열에 의해서 Cl 기체 분자가 homolytic cleavage (single bond의 전자를 골고루 나눠 갖는)를 거친다.

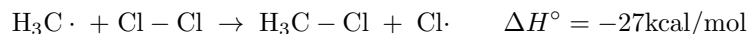


중요한 점은, 모든 reactant의 chlorine gas 분자가 위와 같은 initiation 과정을 거칠 필요는 없다는 점이다. 사실 위의 반응은 꽤나 endothermic하므로 썩 자주 일어나지는 않지만, 미량의 Cl radical이 생성되지만 하더라도 이후의 반응들이 연쇄적으로 일어나므로 문제는 없다.

- (2) **Propagation:** Initiation step에서 만들어진 Cl radical이 methane을 공격한다.

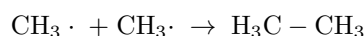
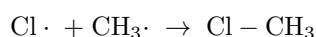
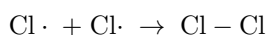


이 과정에서 생성된 methyl radical( $\text{CH}_3\cdot$ )이 또다른  $\text{Cl}_2$ 를 공격해서 Cl radical을 재생성한다. 이 과정이 계속해서 반복되며 연쇄 반응을 일으킨다.



즉 앞에서 언급한대로, initiation 단계에서 미량의 Cl radical이 생성되더라도, 계속된 연쇄반응으로 반응은 이어질 수 있다. Propagation의 첫 번째 단계는 slightly endothermic하지만, 두 번째 단계가 exothermic하므로 반응 전체의 driving force가 된다.

(3) **Termination:** 반응이 종결될 때는, 반응에 참여하는 radical들이 서로 조합되어 생성물을 만든다.



## 2.3 Other Radical Halogenation of Methane

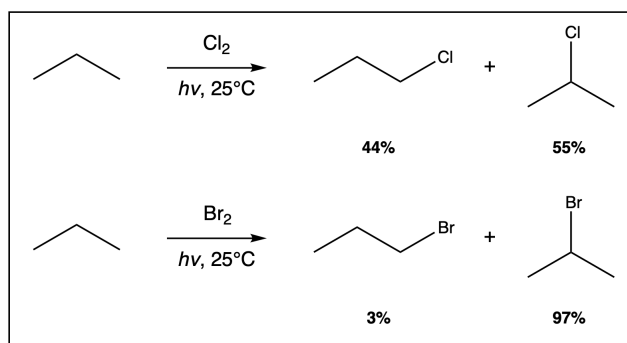
Cl을 제외하고도, 17족에는 다른 halogen들이 있다. 다른 종류의 halogen에 대해 각 step의 energetics를 관찰해 보면 다음과 같다. 단위는 모두 kcal/mol이다.

Reaction	F	Cl	Br	I
$\text{X}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HX}$	-31	+2	+18	+34
$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}-\text{X} \rightarrow \text{X}-\text{CH}_3 + \text{X}\cdot$	-72	-27	-24	-21
$\text{CH}_4 + \text{X}-\text{X} \rightarrow \text{X}-\text{CH}_3 + \text{H}-\text{X}$	-103	-25	-6	+13

생성되는  $\text{H}-\text{X}$  결합의 세기에 따라서 반응 전체가 exothermic한지 endothermic한지 결정되는 모습을 관찰할 수 있다. 위의 표로부터, radical iodination은 일반적으로 일어나지 않음을 예측할 수 있다. 그리고, Cl이 아닌 다른 halogen에 대해서도 앞 절에서와 동일한 mechanism을 가진다는 사실을 굳이 그려보지 않아도 알 수 있다.

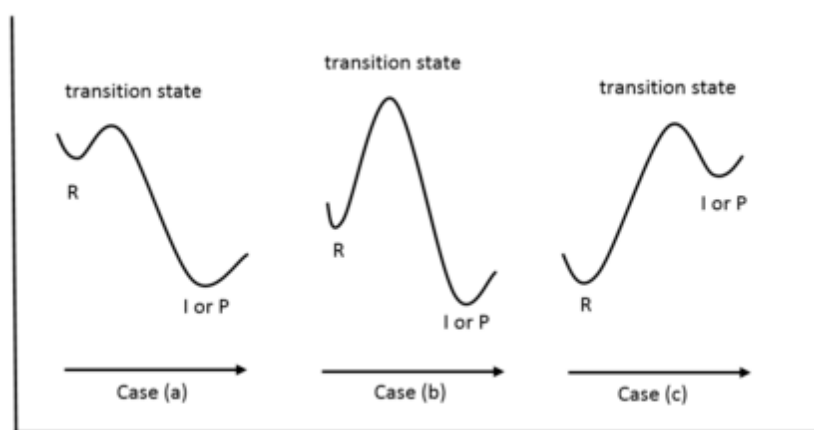
## 2.4 Selectivity of Radical Halogenation

Methane 또는 ethane과 같이 간단한 alkane 말고, 좀 더 복잡한 alkane의 radical halogenation을 생각해 보자. 그 다음으로 복잡한 propane( $\text{C}_3\text{H}_8$ )의 chlorination과 bromination을 살펴보자. 이 결과는 매우 흥미롭다.



Propane은 6개의 primary hydrogen과 2개의 secondary hydrogen을 가지고 있으므로, 2가지의 radical halogenation product가 생성된다. 그래서, 이론적으로는 primary H가 치환된 product와 secondary H가 치환된 product의 비율이 3:1, 즉 75%와 25%를 차지해야 할 것처럼 여겨진다. 그러나 chlorine에서는 그 둘의 비율이 거의 비슷하며, 심지어 bromine에서는 거의 secondary H가 치환된 product가 대부분을 차지한다. 이를 어떻게 설명할 수 있을 것인가?

## 2.5 Hammond's Postulate

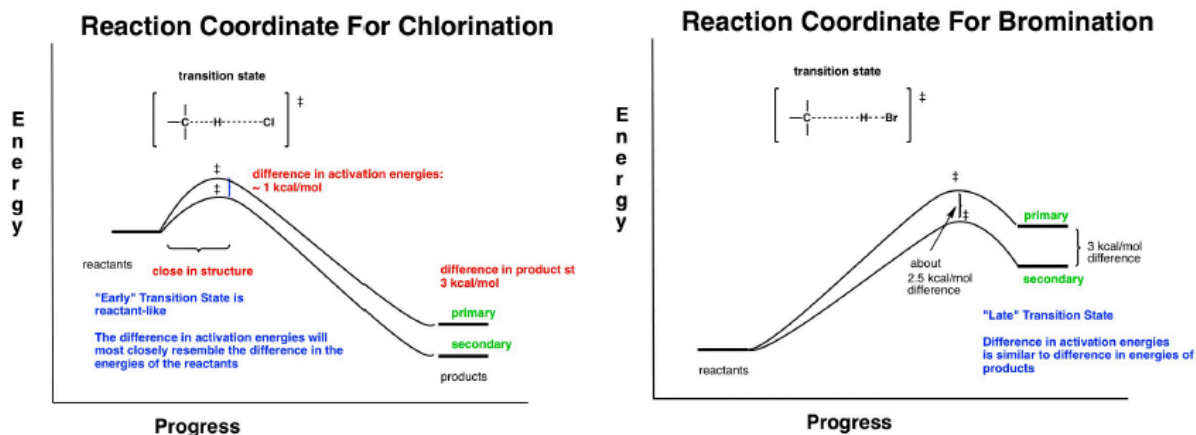


어떤 반응에 대해서, reactant와 transition state 사이의 형태가 비슷하다면, 그 에너지 차이가 크지 않을 것이므로 reorganization energy도 작을 것이라고 추측할 수 있다.

- Exothermic한 반응이라면, 상대적으로 activation barrier ( $E_a$ )도 작고, transition state의 형태도 reactant와 유사하다 (Early TS, reactant-like).
- Endothermic한 반응이라면, 상대적으로 activation barrier가 높고 따라서 transition state의 형태는 product에 더 가깝다 (Late TS, product-like).

이를 **Hammond's postulate**라고 부른다. Hammond's postulate를 바탕으로 앞 절의 결과를 설명해 보자.

- Halogen radical이 어디를 공격하는지 역시 중요하다. Primary radical보다 secondary radical이 더 안정하다. 이유는 역시 hyperconjugation.
- 그러나, chlorination reaction의 driving force (전체  $\Delta H^\circ$ 의 크기)가 더 크다. 즉, driving force 자체가 큰 chlorination reaction에 대해서는 secondary radical이 조금 더 안정하다는 사실이 “뭉개진다”.
- 반면에 bromination reaction은 그 driving force 자체가 약하므로, radical의 stability가 반응물의 분포에 큰 영향을 준다.
- 상대적으로, radical chlorination의 transition state는 reactant-like하다. 반대로, radical bromination의 transition state는 product-like하다.
- 따라서, radical chlorination에서는 activation barrier 자체가 낮으며, 두 가지 product를 향한 pathway 모두를 쉽게 지날 수 있다.



- 반면, late TS를 가지는 radical bromination은 activation energy의 차이가 product distribution에 큰 영향을 준다.

Radical fluorination의 경우에는, driving force의 크기가 chlorination에서보다 더 크다. 따라서, statistical ratio (3:1)에 훨씬 가까운 숫자를 얻게 된다. 정리하자면, transition state가 early인지 late인지 그 정도에 따라서, statistical ratio에서 product distribution이 얼마나 벗어나는지를 알 수 있다.

### 3 Conclusion

Radical chain mechanism은 앞서 언급했듯이 유기화학에서 가장 처음 배우는 반응 메커니즘이다. 즉 그만큼 중요하면서도 이해하기 쉽다고 할 수 있을 것이다. 간단한 예시로부터 physical organic chemistry의 중요한 개념 중 하나인 Hammond's postulate에 대해 얕은 수준의 이해를 해볼 수 있을 것으로 기대한다.

### 4 References

1. Vollhardt, P.; Schore, N. *Organic Chemistry*, 8th ed.; W. H. Freeman, 2018.
2. Carey, F. A.; Sunderberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms*, 5th ed.; Springer, 2007.