DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 30, No. 2, 1986
Printed in the Republic of Korea

수소원자 전달반응에 관한 이론적 연구(제 3 보)*

李益春 · 宋昌鉉 · 朴炳瑞**
인하대학교 이과대학 화학과
**순천대학 재료공학과
(1985. 9. 24. 접수)

Theoretical Studies on the Hydrogen Atom Transfer Reaction (III)

Ikchoon Lee, Chang Hyun Song and **Byung Seo Park****
Department of Chemistry, Inha University, Inchon 160, *Korea*
***Department of Material Science, Soonchon College Soonchon, Chun-Nam* 540, *Korea*
(Received September 24, 1985)

요 약. 반경험적 분자궤도함수법인 MINDO/3 방법을 사용하여 수소원자 전달반응인 $RNH_2+CH_3 \longrightarrow RNH+CH_4$(여기서 R=H, CH_3)에 관해 연구하였다. 그결과 CH_3와 NH_3간에 안정한 착물의 존재가 예상되었다. 또한 이들 반응들에 대한 활성화엔트로피를 포함해서 활성화파라메터를 결정하였으며 그 결과 절대엔트로피와 활성화 엔트로피의 경우에 비교가 가능한 곳에는 *ab initio* 및 실험결과와 잘 일치하였다.

ABSTRACT. Hydrogen atom transfer reactions, $RNH_2+CH_3 \rightarrow RNH+CH_4$ where R=H and CH_3, were studied by MINDO/3 MO method. It is expected that stable complex may exist between CH_3 and NH_3. Transition state characteristics and activation parameters including activation entropies have been determined. In cases of absolute and activation entropies, results are found to agree in general with *ab initio* and experimental values, wherever comparisions are possible.

1. 서 론

오늘날 많은 유기화학반응과 생화학반응은 중간체로서 자유라디칼종을 포함한다. 그러므로 자유라디칼화학은 유기화학의 중요한 부분을 차지한다. 이에 반해 이론적인 연구[1]는 다른 분야에 비해 별로 이루어지지 않았으며 그나마 주로 에너지의 관점에서만 논의하여 왔고 최근에 이르러서야 Leroy 등에 의해 수소원자전달반응에 관한 여러 활성화파라메터의 자세한 연구가 이루어졌다. 이것은 안정한분자(단힌계 분자)에 비해 라디칼종(열린계 분자)을 계산하는데 따르는 더 많은 계산비용 때문이라고 생각된다.

앞서의 연구로부터 활성화에너지의 관점에서만 볼때 이 반응의 연구에 이와같은 문제를 어느정도 해결할 수 있는 반경험적분자궤도함수법인 MINDO/3[2] 방법이 적합하다는 사실[3]이 밝혀졌다.

본 연구에서는 MINDO/3 방법을 사용하여 식(1)에 나타낸 바와 같이 라디칼반응 가운데 가장 흔한 반응인 수소원자전달반응(HAT)에 관해 연구하였고 전이상태의 구조는 물론 통계열역학[4]을 사용하여 활성화엔트로피를 계산하여 MINDO/3 방법이 엔트로피값들에 대해서도 좋은 결과를 주는지 알아 보았다.

$$RNH_2+CH_3 \longrightarrow RNH+CH_4 \quad (1)$$
(여기서 R=CH_3, H)

2. 계 산

반응물과 생성물인 단힌껍질계 분자와 라디칼들에 대해 MINDO/3-RHF와 -UHF 방법을

*Determination of Reactivity by MO Theory (Part 39)

각각 사용하였고 알려진 대칭조건하에서 모든 기하파라메터를 최적화하였다. 전이상태(TS)구조 결정에서는 메틸라디칼과 전이되는 수소원자간의 거리를 반응좌표로 잡아 반응좌표방법[5]으로 대략적인 TS구조를 찾은 뒤 gradient norm 최적화 방법[6]을 사용하여 정확한 TS 구조를 찾았으며 그 구조에서의 Hessian matrix가 단지 하나의 음의 값의 고유값을 갖는지 확인함으로써 정확한 TS 구조임을 확인하였다.

엔트로피 계산을 위한 진동분배함수[7]의 계산에서는 조화진동자(harmonic oscillator) 근사를 사용하였고 회전분배함수[7]의 계산에서는 높은온도 근사를 사용하였다. 또한 전자상태의 축퇴도는 닫힌껍질계 분자들의 경우 1을 라디칼들의 경우 2를 가정[4]하였고 내부회전에 대해서는 아무런 수정을 하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

(1) 구조

아래의 *Fig.* 1에는 본 연구에서 다룬 반응물, 생성물 및 전이상태에서의 가장 안정한 형

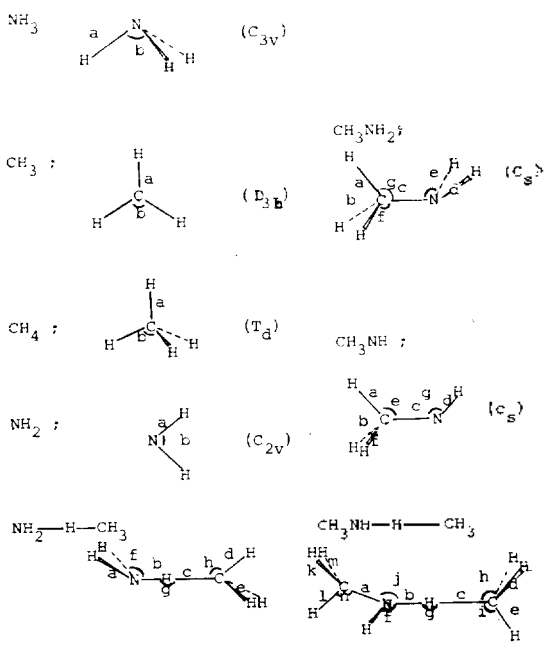


Fig. 1. Definition of geometrical parameters of reactants, products and transition states (symmetry point groups in parentheses are supposed in geometry optimization).

Table 1. values of geometrical parameters defined in *Fig.* 1 (angle; degree, length; A)

	MINDO/3		*Ab initio*		Exp	
	a	b	a	b	a	b
NH_3	1.03	104.2	0.99	116.1	1.01	106.7
CH_3	1.09	120.0	1.07	120.0	1.08	120.6
CH_4	1.10	109.5	1.08	109.5	1.09	109.5
NH_2	1.04	102.4	1.02	108.6	1.02	103.4
	a	b	c	d	e	f	g
CH_3NH_2	1.13	1.12	1.40	1.03	113.1	111.1	118.6
CH_3NH	1.12	1.12	1.39	1.04	120.6	109.9	112.3
	a	b	c	d	e	f	g
NH_2—H—CH_3	1.04	1.21	1.25	1.10	1.10	103.4	182.4
	*(1.01)	(1.26)	(1.34)	(1.08)	(1.08)	(104.8)	(187.7)
CH_3NH—H—CH_3	1.41	1.16	1.32	1.10	1.10	103.0	184.4
	h	i	j	k	l	m	n
NH_2—H—CH_3	109.3	108.2					
CH_3NH—H—CH_3	108.4	107.8	113.9	1.12	1.12	111.5	110.1

**ab initio* values (reference 8).

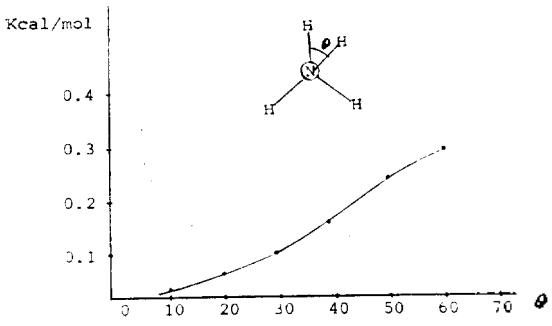


Fig. 2 CH_3NH rotational barrier.

태의 구조파라메터의 정의를, *Table* 1에는 그 정의에 해당하는 값을 비교가 가능한 곳에서는 *ab initio* 결과 및 실험치와 비교 수록하였다.

Table 1의 NH_3, CH_3, CH_4, NH_2의 기하파라메터들 가운데 결합길이의 경우는 *ab initio* 결과치[8]가 공히 실험치에 비해 작은 값을 주는데 반해 MINDO/3결과는 조금 큰 값을 주었으며 오차퍼센트는 *ab initio* 결과와 거의 같음을 알 수 있다. 한편 결합각의 경우는 MINDO/3 방법이 *ab initio* 방법보다 더 좋은 결과를 줌을 알 수 있다.

다음은 생성물인 라디칼 CH_3NH의 가장 안정한 형태를 결정하기 위해 relaxation 모델[9]을 사용하여 회전장벽을 계산하였고 결과를 *Fig.* 2에 나타내었다.

그림으로부터 입체적인 관점에서 가리워진 구조가 엇먹는 구조보다 불리함에도 불구하고 더 안정한것을 알 수 있으며 이와같은 결과는 가리워진 구조에서 보다 유리한 n-σ^*[10]궤함수 상호작용의 결과로써 설명할 수 있다. TS구조들의 경우 어떠한 대칭요소도 갖지 않는것으로 나타났으며 *ab initio* 결과[8]와 비교가 가능한 NH_2—H—CH_3의 경우 두 방법이 공통적으로 C···H···N 구조가 약간 구부러진 결과를 주었으나 *ab initio* TS 구조에 비해 MINDO/3의 경우 더 tight한 TS 구조를 나타내었다. 또한 이들 반응이 Hammond rule[1]을 따르는지를 알아보기 위해 C—H와 N—H 결합길이의 변화량을 아래와 같이 계산하였다.

$$\Delta l_{C-H}=l_{C-H}(TS)-l_{C-H}(CH_4)$$

$$\Delta l_{N-H}=l_{N-H}(TS)-l_{N-H}(RNH_2)$$

그결과 NH_3+CH_3 반응의 경우 C—H와 N—H에 대해 각각 0.15와 0.18의 값을 주었으며(*ab initio*: 0.26, 0.27 각각) 이 반응이 발열반응[ΔH: −1.88kcal/mol(실험치), −9.56kcal/mol (MINDO/3 결과치)]임을 고려할때 결국 Hammond rule에 따르지 않음을 알 수 있다. 그러나 $CH_3NH_2+CH_3$ 반응의 경우 C—H와 N—H에 대해 각각 0.22와 0.13의 값을 줌으로써 MINDO/3결과의 반응열(ΔH=−16.23kcal/mol)을 고려할때 Hammond rule을 따름을 알 수 있고 두 반응의 반응열과 C—H와 N—H결합길이의 변화량의 합을 비교할때 반응좌표에 수직한 방향으로의 Anti-Hammond rule에 따른 TS의 이동[1a]으로 CH_3NH_2인 경우가 더 loose한 TS 구조를 가짐을 알 수 있다.

(2) 반응성

① NH_3+CH_3

아래의 *Table* 2에 반응물과 전이상태의 절대온도 298°K에서의 생성열[12]과 그 온도에서의 활성화엔트로피를 나타내었으며 *Table* 3에는 그 온도에서의 MINDO/3 결과의 반응물, 생성물 그리고 전이상태에서의 절대엔트로피 값과 그 값에 기여하는 각각의 성분을 *ab initio* 결과치 및 실험치와 비교 수록하였다.

Table 3으로부터 중성분자들의 경우에는 두 방법이 잘 일치하는 결과를 주었으나 TS를 포함해서 라디칼들의 경우 MINDO/3 방법이 실험치나 *ab initio* 결과에 비해 약 1.3cal $K^{-1}mol^{-1}$ 정도 큰 값을 주었으며 활성화엔트로피의 경우 두 방법이 잘 일치하는 결과를 줌을 알 수 있다. 또한 이 반응에 대한 활성화엔트로피의 값은 음의 값이며 그 크기는 TS와 반응물에서의 병진

Table 2. Heats of formation (298K), ΔH_f, and activation enthalpy (298K), ΔH^*, for NH_3+CH_3 (in Kcal/mol)

	ΔH_f	ΔH^*
NH_3	−9.38	
CH_3	41.72	7.23
TS	39.57	

Table 3. Calculated translational, vibrational, and rotational contribution to the absolute entropies, S, and activation entropies, ΔS^*, at 298.15K, 1 atm (in cal/K mol)

	Str	Sro	Svib	[a]	S^b	[c]	ΔS^*		
NH_3	34.46	11.52	0.08	46.06	46.18	46.03			
CH_3	34.08	10.46	2.21	48.13	46.06	46.38			
CH_4	34.28	10.19	0.14	44.61	44.36	44.48	−27.90	−28.48[b]	−35.05[d]
NH_2	34.27	10.91	0.01	46.58	46.36	46.50			
TS	36.34	21.19	7.38	66.29	63.76				

[a] contribution by spin degeneracy R ln 2 is involved in case of radical. [b] *ab initio* results (reference 8). [c] experimental values (reference 8). [d] experimental values (reference 16).

Table 4. Principal moment of inertia, I_x, symmetry number, σ, for NH_3+CH_3 (I_x; in g cm^2)

	I_A	I_B	I_C	σ
NH_3	4.43	2.96	2.96	3
CH_3	2.96	2.96	5.93	6
NH_2	2.18	3.41	1.23	2
CH_4	5.42	5.42	5.42	12
TS	8.73	89.20	90.30	1

I_x is represented by real value×1E40.

엔트로피(Str)의 차이에 의해 주로 좌우됨을 알 수 있다.

진동엔트로피(Svib)를 계산하기 위해서 사용한 MINDO/3 normal mode 파동수는 다음과 같다.

NH_3: 1116, 1516, 1517, 3557, 3579, 3579cm^{-1}

CH_4: 1269, 1270, 1271, 1326, 1326, 3505, 3552, 3552 3552cm^{-1}

CH_3: 199, 1243, 1248, 3561, 3676, 3677cm^{-1}

NH_2: 1445, 3507, 3534cm^{-1}

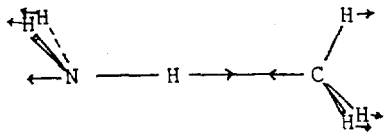
TS에 대해서는

63, 370, 385, 666, 785, 831, 1220, 1246, 1287, 1295, 1339, 1457, 3475, 3496, 3523, 3538, 3557, 1449*i*

이며 TS에서 반응좌표에 해당하는 normal mode는 Svib의 계산에 사용하지 않았다.

또한 회전엔트로피의 계산을 위해 사용한 반응물과 TS에서의 MINDO/3 principal moment of inertia Ix[13] 값과 대칭수(symmetry number) σ[4b]을 *Table* 4에 나타내었다.

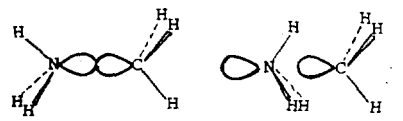
표로 부터 구형팽이(spherical top)분자인 CH_4인 경우는 3개의 그리고 대칭팽이(symmetric



Magnitude and direction of vectors are approximate

top) 분자인 NH_3와 CH_3인 경우는 2개의 principal moment of inertia 값이 같음을 알 수 있다. 이 반응의 전이상태에서의 반응좌표에 해당하는 normal mode를 다음의 그림에 나타내었다. 이 그림으로부터 반응좌표에 해당하는 normal mode의 주성분은 *ab initio* 결과[8]와 일치하여 N—H—C 골격을 따른 운동임을 알 수 있다.

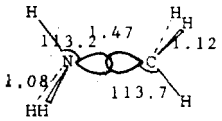
라디칼에 인접해 고립전자쌍이나 π 전자를 갖는 원자나 group이 있을 경우 3전자 상호작용[14]에 의해 라디칼이 안정화 되어진다는 사실은 오래 전부터 잘 알려져 왔다. 똑같은 원리에 입각하여 분자간 3전자상호작용에 의한 라디칼의 안정화효과를 기대할 수 있고 다음의 2가지 착물구조에 대해 조사하였다.



Complex 1 Complex 2

그 결과 착물 2의 경우 존재하지 않는 것으로 나타난 반면 착물 1의 경우 반응물에 비해 19.73 kcal/mol의 안정화에너지를 가졌으며 이와같은

결과는 최근에 Li나 Na와 같은 짝 짓지 않은 전자를 가진 원자와 NH_3간에 안정한 착물형성에 관한 Kollman 등의 *ab initio* 결과[15]와 비교된다. 아래의 그림에 착물 1의 자세한 구조를 나타내었으며



Geometric parameter of complex 1

아래의 표에 이 착물구조에서의 CH_3와 NH_3 group의 α 및 β스핀 밀도를 나타내었다.

	α-spin	β-spin	α-β
NH_3	4.3	3.6	0.7
CH_3	3.7	3.4	0.3

표로부터 착물에서 α스핀 전자밀도가 메틸기로부터 암모니아로 상당히 이동하였다는 것을 알 수 있으며 놀랍게도 NH_3 group쪽에 더 많은 α스핀전자가 편재화되어 있다는 것을 알 수 있다.

② $CH_3NH_2+CH_3$

Table 5. Heats of formation (298 K), ΔH_f, and activation enthalpy (298 K), ΔH^*, for $CH_3NH_2+CH_3$ (in Kcal/mol)

	ΔH_f	ΔH^*
CH_3NH_2	−4.87	
CH_3	41.72	7.08
TS	43.93	

Table 6. Calculated translational, vibrational and rotational contribution to the absolute entropy and activation entropy at 298.15K, 1 atm (in cal/K. mol)

	Str	Sro	Svib	S	ΔS^*	
CH_3NH_2	36.25	19.30	2.76	58.31		
CH_3	34.08	10.46	2.21	48.13	−35.65	−40.25*
CH_3NH	36.15	18.91	1.79	58.23		
TS	37.42	23.67	8.31	70.78		

*experimental value (reference 16).

아래의 *Table* 5에 반응물과 TS의 298°K에서의 생성물과 그 온도에서의 활성화 엔탈피값을 나타내었으며 *Table* 6에는 MINDO/3 결과의 반응물, 생성물 그리고 TS에서의 절대엔트로피값과 각 성분 및 활성화엔트로피값을 나타내었다.

Table 5로부터 이 반응에서도 앞서와 마찬가지로 음의 값의 활성화엔트로피값을 가지며 크기는 TS와 반응물간의 Str의 차이에 의해 좌우됨을 알 수 있다.

또한 *Table* 3과 비교해 볼때 실험과[16] 일치하여 식(1)에서 $R=CH_3$인 경우가 H에 비해 활성화엔트로피의 관점에서 불리함을 알 수 있다.

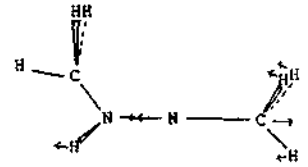
Svib을 계산하기 위해 사용한 MINDO/3 normal mode의 파동수는 다음과 같다.

CH_3NH_2; 220, 651, 843, 1009, 1170, 1251, 1297, 1312, 1415, 1495, 3305, 3396, 3402, 3575, 3578cm^{-1}

CH_3NH; 319, 862, 895, 1139, 1231, 1263, 1292, 1392, 3354, 3376, 3383, 34992cm^{-1}

TS; 195, 216, 254, 473, 584, 631, 743, 906, 974, 1096, 1194, 1236, 1257, 1286, 1286, 1291, 1310, 1384, 1424, 3337, 3383, 3407, 3490, 3494, 3549, 3551, 1230*i*

Srot을 계산하기 위해 사용한 반응물과 TS에서의 principal moment of inertia *Ix* 값과 대칭수 σ는 아래의 *Table* 7에 나타내었으며 이 반응의 TS에서의 반응좌표에 해당하는 normal mode를 아래의 그림에 나타내었다. 이 반응에서도 앞서와 마찬가지로 이 normal mode의 주성분은 N—H—C 골격을 따른 운동임을 알 수 있다.



Magnitude and direction of vectors are approximate

종합해서 앞서의 두 반응을 비교해 볼때 기질

Table 7. Principal moment of inertia, I_x, and symmetry number, σ, for CH_3NH_2+CH_3. (in g cm^2)

	I_A	I_B	I_C	σ
CH_3NH_2	36.91	8.13	35.20	1
CH_3NH	32.05	33.41	6.65	1
TS	28.02	182.33	167.31	1

I_x is represented by real value×1E40.

이 CH_3NH_2인 경우가 NH_3에 비해 활성화엔트로피의 관점에서는 유리하고 활성화엔트로피의 관점에서는 불리하다는 것을 알 수 있다.

결 론

① 기질이 CH_3NH_2인 경우는 Hammond rule에 따르나 NH_3인 경우는 그렇지 않음을 알 수 있었다.

② NH_3와 CH_3간에 분자간 3전자 상호작용에 의한 안정한 착물의 존재가 예측되었다.

③ 비교가 가능한 곳에서는 MINDO/3 결과의 절대엔트로피값과 활성화엔트로피의 값이 *ab initio* 결과나 실험치와 좋은 일치를 보였다.

본 연구는 1984년도 문교부 기초과학분야 학술연구조성비와 한국이론물리 및 화학연구회의 지원으로 수행된 것이며 이에 대하여 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. (a) B-S Lee, I. Lee, C. H. Song and J. Y. Choi, *J. Comput. Chem.*, **6**, 486(1985); (b) G. Leory, in "Computational Organic Chemistry"., I. G. Csizmadia and Daudel, ed., Springer-Verlag, Berlin, 981, 1 p. 253.
2. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
3. R. D. Gilliom, *J. Comput. Chem.*, **5**, 237 (1984)
4. (a) T. L. Hill, "Statistical Thermodynamics", Addison-Wesley, 1960, Chapter 9.; (b) S. W. Benson, "Thermochemical Kinetics", 2nd ed., Wiley, New York, 1976, Chapter 2.
5. (a) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa and L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4290 (1971); (b) K. Muller, *Angew. Chem.*, **19**, 1(1980)
6. J. W. McIver Jr. and A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972)
7. P. Carsky and M. Urban, "Lecture Notes in Chemistry", Vol 16, Springer-Verlar, Berlin, 1980.
8. M. Sana, G. Leroy and J. L. Villaveces, *Theoret. Chim. Acta.* **65**, 109 (1984).
9. P. W. Payne and L. C. Allen, in "Appriation of Electronic Structure Theory", Vol 4, ed. H. F. Schaefer III, Plenum press, 1977.
10. (a) N. D. Epiotis, R. L. Yate, J. R. Larson, C. R. Kirmaier and F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8379 (1977); (b) J. R. Larson, N. D. Epiotis and F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5713 (1978).
11. (a) L. Salem, "Electrons in Chemical Reaction; First Principle", Wiley, New York., 1982, p. 49.; (b) T. H. Lowry and K. S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry", 2nd ed., Harper, New York., 1981, p. 197.
12. (a) R. C. Bingham, M. S. Dewar and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
13. I. N. Levine, "Molecular Spectroscopy", Wiley, New York., 1975, p. 198.
14. (a) M. Rossi, K. D. King and D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1223 (1979); (b) D. Giller and F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1586 (1981).
15. U. C. Singh and P. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **6**, 5 (1985).
16. J. A. Kerr and M. J. Parsonage, "Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radical" Butterworths, London, 1976, p. 108.