

산촉매하의 옥세탄 공중합에 관한 분자 궤도론적 연구

全容求 · 金俊泰* · 朴聖珪†

국방과학연구소

*조선대학교 화학과

(1991. 6. 15 접수)

Theoretical Studies on The Cationic Polymerization Mechanism of Oxetanes

Young-Gu Cheun, Joon-Tae Kim*, and Seong-Kyu Park†

Agency For Defense Development, Daejeon 300-600, Korea

*Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received June 15, 1991)

요 약. 에너지기인 methoxy기(-CH₂OCH₃), azido기(-CH₂N₃) 그리고 nitrato기(-CH₂ONO₂)로 치환된 옥세탄(oxetane)의 단량체를 산촉매하의 중합반응에 관해서 반경험적인 MINDO/3, MNDO, AM1 방법 등을 사용하여 이론적으로 고찰하였다. 치환체 옥세탄의 친핵성 및 염기성은 옥세탄 산소원자의 음전하 크기로 설명할 수 있으며, 공중합하의 성장단계에서 옥세탄의 반응성은 옥세탄의 반응 중심 탄소의 양전하 크기와 친전자체의 낮은 LUMO 에너지에 좌우됨이 예측된다. 에너지화기 고리형 oxonium 이온형이 열린 carbenium 이온형으로 전환되는 과정은 oxonium 이온과 carbenium 이온 사이의 계산된 안정화에너지(약 10~20 kcal/mole)에 의하면 carbenium 이온이 더 유리함을 예측할 수 있다. 평형상태의 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 농도크기가 반응메카니즘의 결정단계이며, 산촉매하의 형태와 계산을 기초로 하여 빠른 평형을 예상하여 볼 때 선폴리머 성장단계에서 SN1 메카니즘이 SN2 메카니즘보다 빠르게 반응할 것으로 예측된다.

ABSTRACT. The cationic polymerization of substituted oxetanes which have pendant energetic groups such as methoxy, azido, and nitrate are investigated theoretically using the semiempirical MINDO/3, MNDO, and AM1 methods. The nucleophilicity and basicity of substituted oxetanes can be explained by the negative charge on oxygen atom of oxetanes. The reactivity of propagation in the polymerization of oxetanes can be represented by the positive charge on carbon atom and the low LUMO energy of active species of oxetanes. The reaction of the energetic cyclic oxonium ion forms to the open chain carbenium ion forms is expected by computational stability energy of the oxonium and carbenium ion (about 10~20 kcal/mole) favoring the carbenium ion. The relative equilibrium concentration of cyclic oxonium and open carbenium ions is found to be a major determinant of mechanism, owing to the rapid equilibrium of these cation forms and the expectation based on calculation that the prepolymer propagation step SN1 mechanism will be at least as fast as that for SN2 mechanism.

서 론

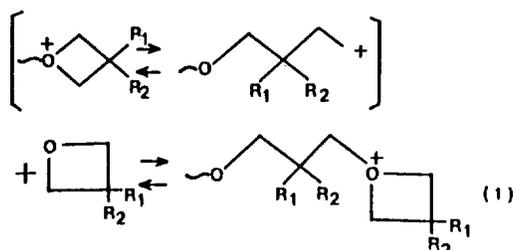
Oxetane(trimethylene Oxide)은 1878년 Reboul¹에 의해 처음으로 보고되었으며, 단량체에 대한 고리열린 선폴리머(prepolymer)반응 등의 고분자²(polymer)에는 흥미를 발견하면서 에너지화 결합체

활용 가능성에 대하여 매우 활발히 연구하게 된 계기가 되었다³.

에너지화 결합체(energetic binder) 분야의 일부 분에 속하는 옥세탄 치환체(-CH₂OCH₃, -CH₂ONO₂, -CH₂N₃) 등을 포함한 화합물들은 에너지를 갖고

있으므로, 이러한 단량체(monomer)의 고리 열린 선폴리머(prepolymer)를 결합제로 응용한다^{3b}.

Cyclic ether와 acetal류를 산촉매하에서 고리 열린 공중합 반응시 성장단계(propagation step)에서 반응메카니즘과 활성화종(active species) 등이 중합반응에 큰 영향을 미치며⁴, 이 단량체의 친핵체에 영향을 줄 수 있는 것은 치환기의 입체적 장애효과, 극성효과, ring strain의 열역학적 효과 등으로 나타난다.



Scheme 1

Penczek 등은 산촉매하의 cyclic ether와 acetal의 중합반응은 Scheme 1과 같이 양성자화된(protonated) 단량체가 고분자에 반응할 때 정전기적 효과에 의하여 부가하는 반응으로 설명하였다⁵.

중합반응 과정의 반응속도와 성장단계의 활성화종인 oxonium-carbenium 이온의 평형상태 등이 고분자 성장의 경쟁적인 반응에 따라 SN1, SN2 메카니즘으로 고려하게 된다. 우리들은 2-substituted acetals인 2-butyl, 3-dioxepane과 2-butyl-1,3,6-trioxocane 등에서 성장단계 화학종인 α -oxycarbenium 이온이 반응메카니즘에 중요한 역할을 하였다고 제안하였다⁶. 또한 중합반응에서 두 단량체간의 반응성의 척도인 친핵성 및 염기성(basicity)을 IR, NMR 등의 연구에서도 예측할 수 있었다⁷.

최근 에너지화 치환체 옥시란(oxirane)류의 단량체간 산촉매하의 공중합 반응에 대한 이론적 연구가 수행되었으며⁸ 에너지화 옥세탄 단량체가 공중합반응의 반응성차 등에 의한 BMMO/AMMO, NMMO/AMMO, BAMO/NMMO, BAMO/BNMO의 공중합 반응비(reactivity ratio)는 각각 $\gamma_1=4.37$, $\gamma_2=0.33$, $\gamma_2=0.35$, $\gamma_2=2.73$, $\gamma_1=0.79$, $\gamma_2=1.42$, $\gamma_1=2.97$, $\gamma_2=0.17$ 의 실험결과를 얻었으며⁹ 이 단량체간의 반응성비의 곱의 값이 1에 접근할 때($\gamma_1\gamma_2 \approx 1$), 이상적인

공중합(ideal copolymerization)이므로 가장 정상적인 교대 공중합체(alternating copolymer)를 얻으며, 이로부터 두 단량체간의 반응성 척도인 친핵성 및 염기성을 예측할 수도 있다.

이러한 단량체들의 치환기 변화에 따른 공중합 반응성비의 역(reactivity ; $1/\gamma$)을 비교하면, 치환기 변화에 따른 반응성 변화와 단량체의 염기성 및 친핵성 특성을 예측할 수 있다.

에너지화 결합체의 단량체인 BAMO, NMMO, AMMO 등의 공중합 선폴리머 개발에 따른 옥세탄 화합물 등의 반응성, 반응메카니즘, 반응과정 등에 대하여 반경험적인 분자 궤도론적 방법인 MINDO/3, AM1, MNDO 등으로 계산하며 연구하고자 한다.

계 산

본 연구에서 사용한 프로그램은 반경험적 방법인 AMPAC 프로그램^{10a}에 포함된 CNDO/2, MINDO/3, MNDO와 AM1의 RHF 방법을 사용하였다.

계산된 치환체 옥세탄의 단량체들은 oxetane, BMMO[3,3-bis(methoxy methyl) oxetane], NMMO [3-nitratomethyl-3-methyl oxetane], BNMO[3,3-bis(nitratomethyl) oxetane], AMMO[3-azidomethyl-3-methyl oxetane], BAMO[3,3-bis(azidomethyl) oxetane]이며, 특히 NMMO, BMMO, AMMO는 에너지화를 위한 nitrate(-CH₂ONO₂), azido(-CH₂N₃)기 등을 포함한 단량체이다.

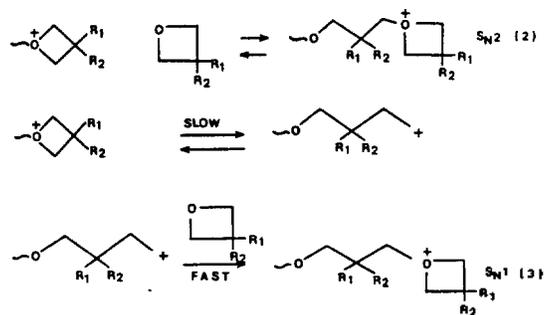
각 분자들의 단량체 구조는 표준값을 이용하여 에너지 최소화 조건을 얻었으며, 이 구조를 고리 열린(ring opening) 화합물의 단량체 구조에 이용하였다. 정상상태에서 이 구조는 표준값을 이용하여 에너지 최소화 조건을 얻었으며, 이 구조를 고리 열린 화합물의 정상상태 구조에 이용하였다.

에너지화 단량체는 normal형, oxonium 이온형, carbenium 이온형 등으로 계산하였으며, 생성열(ΔH_f)에 대한 고찰도 하였다. 단량체간의 정상상태의 구조에서는 SADDLE routine을 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

에너지화 옥세탄(energetic oxetanes) 단량체

(monomer)에 대한 산촉매하의 중합반응은 성장단계의 화학종(species)인 고리형 oxonium 이온(cyclic oxonium ion)과 열린 carbenium 이온(open carbenium ion)의 농도에 따라 반응메카니즘이 달라지며, 치환기 효과에 따른 단량체 반응중심원의 전하변화, 입체적 장애효과 및 분자궤도론적 에너지준위 등이 반응성 결정에 지배적 요소가 된다.



성장단계에서는 반응식 (2), (3) 등으로 논란이 되었으며, 이들 반응메카니즘을 규명하기 위해 AM-PAC program의 RHF, MINDO/3, MNDO, AM1 방법을 이용하여 계산하였다.

각 에너지기로 치환된 oxetane의 단량체에 대하여 반경험적인 CNDO/2, MINDO/3, MNDO 및 AM1 방법으로 계산된 전하값을 Table 1에 요약하였다.

고리형 단량체의 친핵성 및 염기성은 IR 및 ^{13}C -NMR 등으로 연구가 가능하며, 이들 단량체들의 친핵성이나 염기성은 Table 1의 계산결과 옥세탄 산소 원자의 음전하 크기에 비례하며, 또한 이들 단량체가 친전자체의 공격을 받을 때는 중심 탄소

원자의 양전하가 클수록 단량체 반응이 클 것으로 예상된다. 이는 HSAB¹¹ 원리에서 hard-hard형 반응이 지배적인 전하조절 반응이며, 옥세탄 단량체들에 대한 전하값을 살펴보면, CNDO/2, MINDO/3, MNDO 등의 방법에서는 탄소원자 전하가 양전하로 나타났으나, AM1 방법에서는 음전하로 나타나는 모순이 있다.

Table 1에서 단량체간의 산소원자 음전하 크기는 치환기 변화에 대해서 각 계산방법에 따른 변화가 작은 반면에 단량체의 친전자체 공격중심인 탄소원자의 양전하 크기는 BEMO > AMMO > BMMO > BAMO > NMMO 순서를 나타냄을 알 수 있다.

산촉매하의 중합반응 과정에서 단량체간의 친핵체 성질인 산소원자의 음전하가 클수록 분자간의 정전기적 인력 상호작용이 크며 반응성도 비례하여 증가한다. 에너지화 옥세탄 단량체들의 생성열(heat of formation, ΔH_f)을 조사한 결과 Table 2와 같으며 생성열이 양의 값을 가질수록 에너지를 낼 수 있는 효과는 큰 반면, 분자자체의 안정도는 떨어짐을 예측할 수 있다. AM1 방법에 의한 생성열의 계산결과가 실험치와 근접함을 밝힌 바 있으며¹⁰, 특히 에너지화 azido(-CH₂N₃)기를 포함한 AMMO, BAMO 단량체들의 생성열은 양의 값을 나타낸다. 이들 에너지 단량체들로부터 공중합한 선폴리머는 많은 에너지를 함유할 것으로 예측되며, 반면 이러한 단량체들의 안정도는 떨어질 것으로 예상된다. nitrate기 (-CH₂ONO₂)를 포함한 NMMO 단량체도 생성열이 양의 부호 방향으로 전환 가능성을 보여준다.

Table 1. Formal charges of substituted oxetanes by CNDO/2, MINDO/3, MNDO, and AM1 methods

Oxetenes	CNDO/2				MINDO/3				MNDO				AM1			
	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄
	-0.237	0.114	-0.031	0.144	-0.448	0.385	-0.031	0.385	-0.327	0.134	-0.084	0.134	-0.284	-0.038	-0.218	-0.306
	-0.227	0.151	-0.031	0.151	-0.433	0.409	-0.171	0.418	-0.315	0.150	-0.160	0.171	-0.281	-0.029	-0.150	-0.109
	-0.229	0.179	-0.050	0.182	-0.434	0.409	-0.172	0.419	-0.315	0.150	-0.159	0.171	-0.282	-0.029	-0.150	-0.019
	-0.228	0.135	0.009	0.138	-0.427	0.399	-0.115	0.403	-0.305	0.157	-0.178	0.162	-0.275	-0.029	-0.118	-0.025
	-0.233	0.167	-0.007	0.175	-0.431	0.398	-0.095	0.431	-0.306	0.154	-0.188	0.153	-0.275	-0.031	-0.137	-0.038
	-0.239	0.134	-0.012	0.150	-0.433	0.397	-0.097	0.428	-0.307	0.153	-0.190	0.160	-0.274	-0.028	-0.162	-0.029

Table 3은 치환된 옥세탄류의 각 단량체에 대하여 AM1 방법으로 계산한 전하값이고, Table 4는 MNDO 방법으로 계산한 전하값을 비교 설명한 것이다.

Table 3과 4에서 각 화학종의 전하는 에너지화기 (-CH₂OCH₃, -CH₂ONO₂, -CH₂N₃)로 치환된 탄소의 양전하가 뚜렷히 나타났으며, 양성자화(protonated)된 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온과의 전하비교에서 고리형 oxonium 이온보다 열린 carbenium 이온에서 반응중심 탄소의 양전하가 크

게 나타났다. 반면 치환기에 따른 화학종에 대한 반응성은 반응중심 탄소의 양전하 크기에 비례하지 않음을 보여준다. 열린 carbenium 이온 반응중심 탄소의 양전하는 크게 발달되어 있으므로, 고리 열린 상태에서는 SN1 메카니즘 가능성이 큼을 보여준다.

이는 전이상태의 두 화학종(species)의 정전기적 인력의 반응성은 carbenium 이온의 친전자성 성질이 더 양호함을 암시하며, AM1 방법보다는 MNDO 방법에서 더 발달되어 있음을 보여준다.

한편, Klopman 등은 분자간의 반응성 즉 한 분자궤도(molecular orbital)와 에너지 준위가 다른 분자가 중첩할 때 생기는 에너지 변화를 정전기적 인력항과 섭동항을 포함하여 설명하였다¹¹.

산촉매하에서 cyclic ether 및 acetal계의 중합반응도 치환기 변화에 따른 ring strain 에너지(ΔE)를 동일한 것으로 고려하면, 이온결합과 공유결합을 겸하므로 정전기적 인력항과 섭동항을 고려한 (4) 식으로 나타낸다.

$$\Delta E = \frac{Q_{HOMO} \cdot Q_{LUMO}}{\epsilon R} + \frac{2(C_{HOMO} \cdot C_{LUMO} \cdot \beta)^2}{E_{HOMO} - E_{LUMO}} \quad (4)$$

첫째항은 정전기적 인력항으로 반응중심의 전하 곱에 비례하고, 둘째항은 섭동항으로 두 분자간의 에너지 준위차(ΔE_i = E_{HOMO} - E_{LUMO})에 반비례하고, 반응중심 원자 궤도함수의 계수(C)인 matrix element와 공명적분(β)의 크기에 비례한다.

섭동항에서 반응성은 두 궤도의 에너지 차 ΔE_i가

Table 2. Heats of formation (ΔH_f) for closed shell substituted oxetanes by MINDO/3, MNDO, and AM1 methods

Oxetanes	Heat of formation (kcal/mol)		
	MINDO/3	MNDO	AM1
	-38.774	-34.936	-25.545
	-111.367	-113.398	-114.826
	-137.641	-124.040	-125.999
	-61.816	-39.450	-53.195
	-46.548	38.709	51.841
	-37.760	120.430	138.722

Table 3. Formal charges of species for substituted oxetanes by AM1

Substituents												
	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄
	-0.284	-0.308	-0.218	-0.038	-0.144	0.015	0.222	0.015	-0.298	-0.014	-0.339	0.281
	-0.281	-0.029	-0.150	-0.019	-0.115	0.015	-0.112	0.015	-0.306	0.001	-0.259	0.265
	-0.275	-0.29	-0.118	-0.025	-0.132	0.004	-0.121	0.012	-0.273	0.137	-0.175	0.194
	-0.275	-0.031	-0.137	-0.038	-0.147	0.014	-0.118	0.014	-0.4238	0.009	-0.1850	0.172

Table 4. Formal charges of species for substituted oxetanes by MNDO

Substituents												
	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄
	-0.317	0.134	-0.084	0.134	-0.145	0.165	-0.064	0.165	-0.262	0.253	-0.231	0.477
	-0.315	0.150	-0.160	0.171	-0.143	0.165	-0.137	0.205	-0.286	0.255	0.274	0.552
	-0.305	0.157	-0.178	0.162	-0.219	0.212	-0.140	0.222	-0.268	0.247	-0.281	0.501
	-0.306	0.154	-0.188	0.153	-0.190	0.146	-0.171	0.115	-0.221	0.025	-0.083	0.314

Table 5. Energy levels (eV) of HOMO and LUMO of species for substituted oxetanes by AM1

Substituents					HO-CH ₂ -C(R ₁ , R ₂)-CH ₂ ⁺	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	-10.4797	2.9223	-17.3431	-5.4772	-15.9972	-7.9445
	-10.4385	2.3609	-14.3408	-4.5767	-14.6244	-6.9052
	-12.7732	-0.0245	-15.8544	-5.5004	-14.0428	-5.9927
	-9.7499	0.1835	-13.1847	-5.3430	-13.0578	-6.3887

적을수록, matrix element는 클수록 반응성이 커진다. 반응물질 전하의 차에 의한 주반응은 전하조절 반응(charge controlled reaction)이며, 선행항의 두 요소 중에서 에너지 전위차가 비교적 작을 때는 ΔE_i 의 효과가 월등하게 커져 ΔE_i 가 반응성을 좌우하는 energy gap 조절반응이고, 두 원자 궤도 함수의 계수가 클 때는 matrix element가 반응성을 좌우한다^{11,12}.

치환된 oxetane류의 HOMO와 LUMO 에너지 준위값을 AM1 방법과 MNDO 방법으로 계산하여 Table 5와 6에 요약하였다.

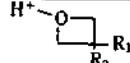
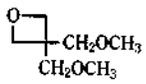
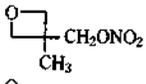
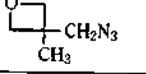
중합반응 과정의 활성화된 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 평형상태와 단량체와의 반응성과 단량체의 친핵성 성질은 HOMO(Highest

Occupied Molecular Orbital) 에너지가 높을수록 유리하고, 성장단계의 활성화된 화학종인 oxonium과 carbenium 이온의 친전자성 성질은 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지가 낮을수록 에너지차(ΔE_i) 값이 적으며, (4)식의 선행항의 값이 커져 반응성이 증가될 것으로 예상되며, MNDO 방법에 의한 것이 AM1 방법에 의한 것보다 carbenium 이온에서 더 큰 반응성을 나타낸다.

각 단량체간의 반응성은 (4)식에 의한 반응중심의 전하의 크기와 선행항의 준위값에 의하여 비교할 수 있다. (4)식에 의한 각 단량체의 반응성을 뚜렷하게 비교는 할 수 없었으나, 각 화학종에 따른 반응성을 비교할 수 있음을 보여준다.

Table 5에서 얻은 값을 이용하여 단량체와 활성

Table 6. Energy levels (eV) of HOMO and LUMO of species for substituted oxetanes by MNDO

Substituents					HO-CH ₂ -C(R ₁ , R ₂)-CH ₂ ⁺	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	-10.9529	3.0925	-18.0179	-4.7236	-16.3553	-8.1277
	-10.9265	2.5248	-14.4783	-4.2604	-14.8055	-7.4147
	-11.4113	-0.6826	-15.0385	-5.0439	-15.5242	-8.1578
	-10.0445	-0.0630	-13.2838	-4.4638	-13.1029	-8.2371

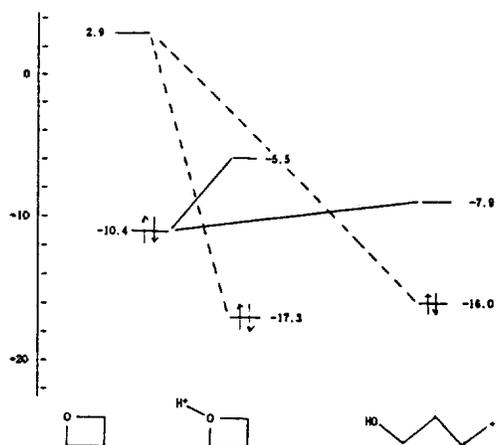


Fig. 1. Orbital interaction between propagating species and oxetane by AM1.

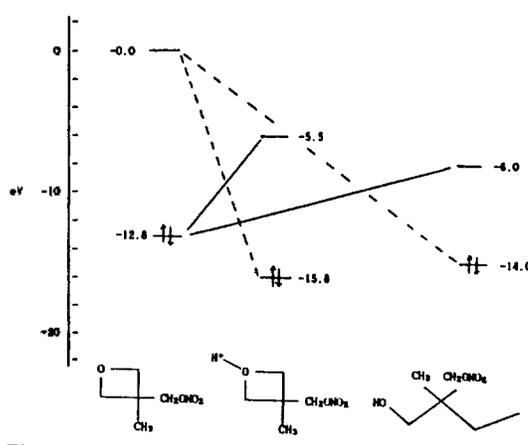


Fig. 2. Orbital interaction between propagating species and 3-nitromethyl-3-methyl oxetane (NMMO) by AM1.

화된 두 화학종간의 분자 궤도상호작용을 Fig. 1~3에 각각 도시하였다. 친핵체인 oxetane(OT), NMMO, AMMO 등의 단량체와 활성화된 두 친전자체인 고리형 oxonium 이온과 선형 carbenium 이온 사이의 작용을 비교하여 보면 열린 carbenium 이온의 반응성이 유리함을 예측할 수 있다. 따라서 산촉매하의 치환체 옥세탄에 대한 중합반응의 반응성은 반응중심인 탄소의 양전하가 크게 나타나면 hard-hard 상호작용인 정전기적 인력효과와 soft-soft 상호작용인 섭동항의 에너지차(ΔE) 조절반응이 동시에 기여하는 HSAB 원리에 따름을 보여준다¹¹. 특히 Table 3~6에서 에너지화 단량체인 NMMO와 AMMO 경우 산촉매하의 성장단계 화학종인 oxonium 이온과

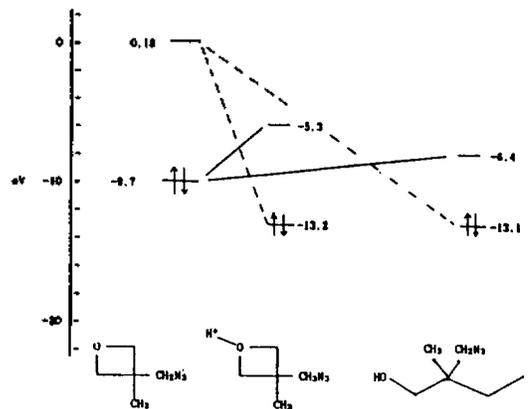
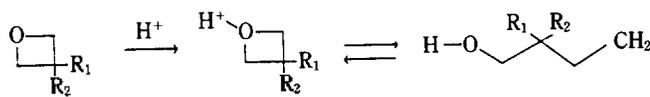


Fig. 3. Orbital interaction between propagating species and 3-azidomethyl-3-methyl oxetane (AMMO) by AM1.

Table 7. Heats of formation (ΔH_f) for normal forms, protonated oxonium ions, and onening carbenium ions of oxetanes by AM1



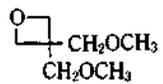
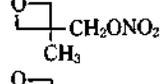
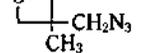
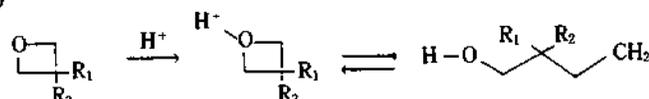
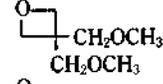
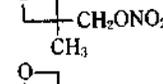
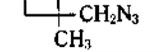
Monomers	Heat of formation (kcal/mole)			$\Delta H_f(\Delta H_c - \Delta H_o)$ kcal/mole
	normal forms (ΔH_f)	oxonium ions (ΔH_o)	carbenium ions (ΔH_c)	
	-25.545	154.617	163.791	9.17
	-114.826	55.286	66.717	11.43
	-53.195	132.029	116.956	-15.07
	-51.841	234.735	211.401	-23.33

Table 8. Heats of formation (ΔH_f) for normal forms, protonated oxonium ions, and onening carbenium ions of oxetanes by MNDO



Monomers	Heat of formation (kcal/mole)			$\Delta H_f(\Delta H_c - \Delta H_o)$ kcal/mole
	normal forms (ΔH_f)	oxonium ions (ΔH_o)	carbenium ions (ΔH_c)	
	-34.936	146.648	169.432	22.69
	-113.400	67.308	90.417	23.11
	-39.50	159.817	179.714	19.90
	-38.709	221.974	201.313	-20.56

carbenium 이온의 농도가 반응메카니즘을 좌우하겠지만, 정전기적 상호작용인 전하조절반응과 에너지준위 조절반응에서 carbenium 이온형이 반응에 유리함을 보여준다.

에너지화한 옥세탄의 성장단계에서 두 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온의 생성열을 계산한 결과 Table 7, 8과 같다.

활성화 옥세탄의 oxonium 이온과 carbenium 이온 사이의 평형상태에서 에너지화기(-CH₂ONO₂, -CH₂

N₃) 등을 함유한 carbenium 이온상태가 더 안정화됨을 알 수 있다. 즉 성장단계에서 에너지화기를 포함한 화학종인 carbenium 이온이 oxonium 이온보다 더욱 안정화되었으며 이는 carbenium 이온농도가 클 것이므로 SN₂에서 SN₁ 메카니즘으로 전환됨을 예측할 수 있다. Table 7은 AM1 방법에 의한 단량체의 생성열에 대한 계산결과이며, NMMO은 고리 열린 carbenium 이온이 유리하여 Table 8의 MNDO 방법에 의한 계산 결과치와 비교하여 보면,

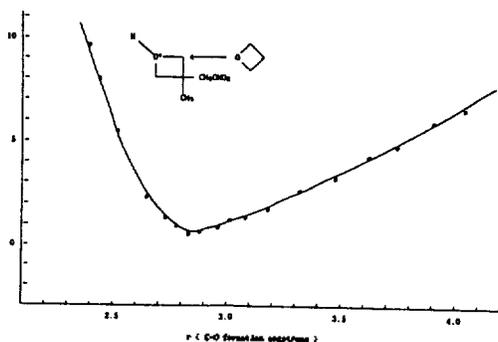


Fig. 4. Reaction coordinate for oxonium ion and monomer in S_N2 mechanism. The energy minimum association complex in the distance between the protonated NMMO oxonium ion and oxetane is donate "complex".

에너지화기를 포함하고 있는 NMMO 방법은 oxonium 이온이 유리하여 반응메카니즘이 S_N1 으로 전환되지 않았으며, S_N2 메카니즘에서 안정화됨을 보여준다. 단, 에너지화 단량체인 NMMO와 AMMO 등은 고리 열린 carbenium 이온이 유리하므로 S_N1 메카니즘이 우세함을 알 수 있다. 활성화 단계의 화학종인 carbenium 이온의 농도가 클 것으로 예측되므로 S_N1 반응메카니즘이 지배적임을 예측할 수 있다.

Fig. 4는 활성화된 고리형 oxonium 이온에 친핵체인 옥세탄 단량체들의 C-O 결합형성에 따른 생성열 변화를 보여준 것이다.

고리형 oxonium 이온에 단량체가 공격할 때 C-O 결합의 전이상태는 2.8Å에서 착물이 형성될 때 가장 안정한 형태임을 보여준다.

반면 Fig. 5의 열린 carbenium 이온에 친핵체 옥세탄 단량체의 부가반응 전이상태는 C-O의 결합길이 1.45Å일 때 가장 안정한 형태임을 알 수 있다. C-O의 결합길이는 분자내의 C-O 결합길이 1.43Å에 거의 유사한 값¹³을 나타냄은 정상적인 부가반응에 의한 성장단계의 선폴리머 형성을 의미한다. 즉 활성화된 고리형 oxonium에 단량체인 옥세탄이 부가될 때는 정상상태 분자간의 안정화된 C-O 결합길이 2.88Å이지만 고리형 oxonium 이온의 고리 열린 반응으로 carbenium 이온 상태에서 단량체의 결합은 더욱 안정화된 1.45Å이므로 이는 선폴리머

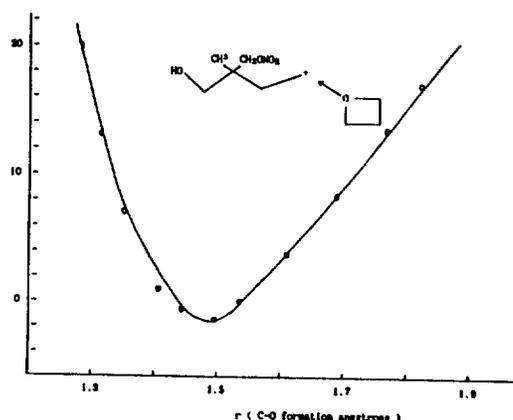


Fig. 5. Reaction coordinate for carbenium ion and monmer in S_N1 mechanism. The energy minimum association complex in the distance between the protonated NMMO carbenium ion and oxetane is donate "complex".

성장과정의 일면을 설명할 수 있다.

Fig. 4와 5에서 정상상태의 공중합 반응과정은 화학종의 농도에 따라 반응메카니즘이 좌우됨을 예측할 수 있으므로 반응메카니즘은 Table 7의 각 치환체 활성화 에너지 결과와 화학종의 농도에 비례할 것이다.

Table 7의 결과에서 에너지화 치환체인 NMMO, AMMO 등은 oxonium 이온과 carbenium 이온 사이의 평형상태에서 carbenium 이온이 10~20 kcal/mole 정도 더 안정함을 알 수 있다.

이들 중합반응 메카니즘은 화학종의 농도 크기인 안정화 에너지에 좌우되므로 carbenium 이온의 농도가 클 것으로 예상되어 S_N1 메카니즘으로 전환됨이 예측된다.

결 론

1) 치환체 옥세탄의 반응성은 단량체인 친핵체의 산소원자 음전하 크기에 비례하고, 성장단계에서는 친전자체의 탄소원자 양전하 크기에 비례하는데, 이는 hard-hard 전하조절 반응으로 설명할 수 있으며, 또한 soft-soft형 반응은 양성자화된 단량체 oxonium 이온 및 carbenium 이온의 에너지준위인 친전자체의 LUMO 에너지가 낮을수록 반응성이 우세하다.

2) 에너지화 치환체인 옥세탄 단량체의 생성열을 반경험적인 AM1 방법 등에 의하여 계산한 결과 에너지화가 증가할수록 생성열(ΔE_f)의 값이 양의 부호로 전환되며, 분자의 에너지화는 증가하나 분자의 안정도는 떨어짐을 예측할 수 있다.

3) 에너지화기(-CH₂ONO₂, -CH₂N₃) 등으로 치환된 옥세탄으로 고리 열린 반응의 성장단계에서 화학종인 carbenium 이온의 안정화 에너지가 10~20 kcal/mole이 더 안정화됨으로 oxonium 이온-carbenium 이온의 평형에서 carbenium 이온 농도가 클 것으로 예상되므로 SN2에서 SN1 메커니즘으로 전환될 것이다.

4) 옥세탄의 고리 열린 반응 성장단계에서 정상 상태의 착물 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온에 친핵체인 단량체 공격에 의한 착물 oxonium 이온의 C-O 결합길이는 2.88Å이고, carbenium 이온의 C-O 결합길이는 1.45Å으로 carbenium 이온에 단량체의 공격이 성장단계에서 선폴리머 생성을 더욱 더 쉽게 할 것이다.

5) 치환체 옥세탄의 모든 반응성은 반경험적인 CNDO/2, MINDO/3, MNDO, AM1의 반응성 결과 경향성이 유사함을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

1. M. Reboul, *Ann. Chin. (Paris)*, [5], **14**, 496 (1878).
2. (a) A. C. Farthing, *Brit. Pat.* **723**, 777 (Feb. 9, 1955); (b) A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 3648 (1955).
3. (a) R. L. Willer and R. S. Day, Joint international symposium on compatibility of plastics and energetic materials, reprint 258 (1989); (b) G. E. Manser, R. W. Fletch, and G. C. Shaw. Report NR 84589, Office of Naval Research (1984).
4. S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymanski, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **3**, 203 (1986).
5. S. Penczek, P. Kubisz, K. Matyjaszewski, and R. Szymanski, *Pure Appl. Chem.*, **140** (1984).
6. J. C. W. Chien, Y. G. Cheun, and C. P. Lillya, *Macromolecules* **21**, 870 (1988).
7. (a) T. Saegusa and S. Kobayashi "Progress in Polymer science", Japan, Vol. 6, 107 (1973); (b) E. L. Eliel and K. M. Pietrusiewicz "Top Carbon-13 NMR spectroscopy", **3**, 172 (1979).
8. Y. G. Cheun, *J. Kor. Chem. Soc.*, in press (1991).
9. G. E. Manser, "Technology of Polymer Compounds and Energetic Materials" (ICT), 50-70 (1990).
10. (a) M. J. S. Dewar, E. G. Healy, and J. J. P. Stewart, QCPE, Program 506, Version 2.10 was used in this work; (b) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985); (c) M. J. S. Dewar and J. J. P. Stewart, QCPE Bull. 1986. 624a (1986).
11. (a) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 and 643 (1968); (b) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968); (c) I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactinos", Wiley-Interscience, New York, 77 (1976).
12. (a) K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **17**, 423 (1954); (b) Y. G. Cheun, *Polymer (Korea)*, **6**, 430 (1984).
13. W. D. Gwinn, J. Zinn, and J. Fernandez, *Bull. Phys. Soc.*, **II**, **4**, 153 (1959).