

## 산 촉매하의 Cyclic Acetals 공중합반응에 관한 분자계도론적 연구

全容求\* · 金在慶

국방과학연구소

(1991. 9. 19 접수)

## Theoretical Studies on the Cationic Polymerization Mechanism of Cyclic Acetals

Young-Gu Cheun\* and Jae-Kyung Kim

Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Daejeon 300-600, Korea

(Received September 19, 1991)

**요 약.** Cyclic acetal류 산촉매하의 중합반응에 대해서 반경험적인 MINDO/3, MNDO, AM<sub>1</sub> 방법 등을 사용하여 이론적으로 고찰하였다. Oxacyclic acetal의 친핵성 및 염기성은 고리 아세탈의 산소와 음전하 크기로 설명할 수 있다. 공중합하의 성장단계에서 아세탈의 반응성은 반응 중심 탄소(C<sub>2</sub>)의 양전하 크기와 친전자체의 낮은 LUMO 에너지에 좌우됨을 예측할 수 있다. 2-butyl-1,3-dioxepane의 성장단계의 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온 사이의 계산된 안정화 에너지는 5~7 kcal/mole로 carbenium 이온이 더 유리함을 예측할 수 있다. 공중합체의 성장단계에서 두 양이온형이 빠른 속도로 평형에 도달하며, 계산결과에 의한 반응 좌표는 S<sub>N</sub>1 메카니즘이 S<sub>N</sub>2 메카니즘보다 빠르게 진행할 것으로 예측된다.

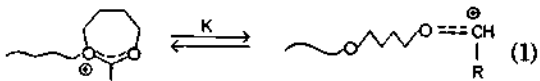
**AVSTRACT.** The cationic polymerization of cyclic acetals are investigated theoretically using the semiempirical MINDO/3, MNDO, and AM<sub>1</sub> methods. The nucleophilicity and basicity of cyclic acetals can be explained by the negative charge on oxygen atom of cyclic acetals. The reactivity of propagation in the polymerization of cyclic acetals can be represented by the positive charge on C<sub>2</sub> atom and the low LUMO energy of active species of cyclic acetals. The reactivity of 2-butyl-1,3-dioxepane(2-Bu-DOP) of cyclic oxonium and opening carbenium ion form is expected computational stability of the oxonium ion by 5~7 kcal/mole favoring the carbenium ion. Owing to the rapid equilibrium of these cation forms and the reaction coordinate based on calculation that the reaction coordinate based on calculation that the chain growth S<sub>N</sub>1 mechanism will be at least as fast as that for S<sub>N</sub>2 mechanism.

### 서 론

Tetrahydrofuran(THF)의 산촉매하의 고리열림 중합반응에서 성장단계의 화학종은 고리 tertiary oxonium 이온인 S<sub>N</sub>2 메카니즘으로 설명하였다.<sup>1</sup> 반면 1,3-dioxolane(DOL)의 중합반응에서 반응메카니즘이 확실하지 않으나 DOL의 부가되기 전에 고리 tertiary oxonium 이온이 선형인 carbenium 이온으로 전환된 S<sub>N</sub>1 메카니즘임을 제안하였다.<sup>2,3</sup> 또한 2-butyl-1,3-dioxepane(2-Bu-DOP)에 대한 산촉매하의 중합반응에서 성장단계 화학종은 α-산소원자에

의한 선 alkoxy-carbenium 이온을 안정화시키므로 단량체인 2-bu-DOP이 부가전에 선 alkoxy-carbenium 이온으로 개환된 S<sub>N</sub>2 메카니즘에서 S<sub>N</sub>1 메카니즘으로 전환이 유리함을 보고하였다.<sup>4</sup> THF와 2-Bu-DOP 공중합반응의 성장단계에서는 oxonium 이온과 carbenium 이온의 화학종의 농도가 다를 것으로 예상된다. THF와 2-Bu-DOP 단량체간의 반응 중심 탄소의 친전자성 등 반응성 및 메카니즘의 차에 의한 반응성의 비가  $r_1=0.11$ ,  $r_2=3.3$ 로 나타났다.<sup>5</sup>

두 산소를 포함한 DOL과 2-Bu-DOP의 공중합반응에서 성장단계의 화학종 및 단량체간에 반응성의 비교에서도 유사성이 예측되었으며, 반응성의 비값은  $r_1=0.25$ ,  $r_2=2.13$ 임을 확인하였다<sup>5</sup>. 2-Bu-DOP 단량체에 대한 산촉매하의 단일 중합반응에서 성장단계 화학종은 (1)과 같이 선 alkoxy-carbenium 이온의 공명구조 효과에 의한 안정화가 반응메카니즘이  $S_N1$ 에서  $S_N2$  메카니즘으로 전환됨이 예상된다.



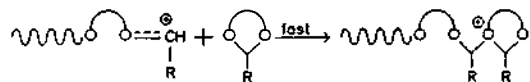
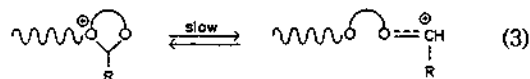
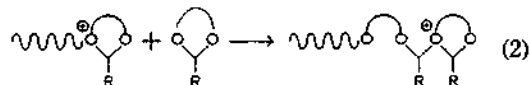
5, 7 고리화합물인 THF, DOL, DOP, 2-Bu-DOP 등 단량체에 공중합반응성 비교 및 중합반응메카니즘을 규명하기 위하여 반경험적인 분자궤도론적 방법인 MINDO/3, MNDO, AM<sub>1</sub> 등<sup>6</sup>으로 연구하고자 한다.

### 계 산

본 연구의 계산에서는 AMPAC 프로그램에 함유된 MINDO/3, MNDO, AM<sub>1</sub>의 RHF(Restricted Hartree-Fock) 방법을 사용하였다. 5, 7 고리화합물인 THF, DOL, DOP 및 2-Bu-DOP의 분자의 구조는 표준값을 이용하여 에너지 최소화 조건을 얻었으며, DOP, 2-Bu-DOP 등은 chairform의 안정화 구조에 대한 결과를 사용하였다. 각 단량체와 반응단계의 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온 등에 대해서도 표준값 및 chairform 등 안정한 구조를 이용하여 계산하였다. 공중합반응에서 정상상태의 착물은 saddle routine를 사용하여 계산하였다.

### 결과 및 고찰

산소함유 고리화합물의 단량체에 대한 산촉매하의 중합반응은 성장단계의 화학종(species)인 고리 옥소늄이온(cyclic oxonium ion)과 열린 카브늄 이온(open carbenium ion)의 농도에 따라 반응 메카니즘이 달라지며, 치환기-고리화합물의 각 단량체에 대한 반응중심 원자의 전자, 치환기 입체적 장애효과, 고리스트레인(ring strain) 및 분자궤도론적 에너지 준위 등이 반응성 결정단계의 관찰 대상이다.







1,3-dioxolane(DOL)과 2-butyl-1,3-dioxepane(2-bu-DOP) 등의 중합반응 메카니즘은 성장단계에서 반응식 (2), (3) 등으로 논란이 되었으나<sup>3</sup> 두 산소를 포함한 DOL과 2-bu-DOP의 경우 THF의 (2)식인  $S_N2$  메카니즘이 지배적인 반면, DOL은 (3)식인  $S_N1$  메카니즘으로 전환됨을 예시했다<sup>4</sup>. 특히 2-bu-DOP의 경우는 (3)식과 같이 열린 carbenium 이온의 공명 효과에 의한 안정화가 (2)보다는 (3)식의  $S_N1$  메카니즘이 유리할 것으로 예측했다<sup>3</sup>. 이의 반응 메카니즘을 규명하기 위하여 AMPAC 프로그램의 RHF-MINDO/3, MNDO 및 AM<sub>1</sub> 이론을 이용하여 계산

Table 1. Formal charges of oxacyclic compounds by MINDO/3, MNDO and AM<sub>1</sub> methods

Oxacyclic compounds	MINDO/3			MNDO			AM <sub>1</sub>		
	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>
	-0.439	0.386	0.006	-0.328	0.156	-0.051	-0.283	-0.023	-0.186
	-0.449	0.664	0.322	-0.343	0.310	0.126	-0.303	0.110	-0.042
	-0.487	0.711	0.420	-0.360	0.336	0.176	-0.291	0.097	-0.020
	-0.515	0.711	0.433	-0.365	0.319	0.183	-0.291	0.149	-0.020

Table 2. Energy level(EV) of HOMO and LUMO for oxacyclic compounds by MUNDO/3, MNDO and AM<sub>1</sub> methods

Oxacyclic compounds	MINDO/3		MNDO		AM <sub>1</sub>	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	-10.157	1.500	-10.774	3.098	-10.187	3.113
	-10.303	1.146	-10.934	2.794	-10.373	2.422
	-10.110	0.089	-11.146	3.032	-10.735	2.898
	-9.711	0.916	-10.818	2.986	-10.561	2.762

하였다.

각 단량체에 대한 반경험적인 MINDO/3, MNDO 및 AM<sub>1</sub>에 의한 계산결과 전하는 Table 1에 요약하였다.

중합반응 과정에서 산촉매하의 분자간의 정전기적 인력 상호작용에서의 단량체의 친핵체 성질은 산소 원자의 음전하가 클수록 친핵성 특성이 유리하다. Table 1에서 두 산소를 포함한 단량체 DOL, DOP, 2-Bu-DOP가 THF보다 산소의 음전하가 뚜렷하게 발달됨을 알 수 있다. 고리형 단량체간의 친핵성 또는 염기성은 IR 및 <sup>1</sup>H-NMR 등 연구로 비교할 수 있으며, 단량체간의 친핵성은 단량체 내의 산소 원자 음전하의 크기에 비례하며, 계산 결과의 산소 원자 음전하의 순서도 2-Bu-DOP > DOP > DOL > THF이며, 실험결과와도 일치함이 예측된다. 또한 각 단량체에 친핵체의 부가에 따른 고리 열린 반응에서 중심 탄소의 양전하의 순서는 2-Bu-DOP > DOP > DOL > THF이므로 반응성도 이에 비례할 것이다. 이는 HSAB 원리<sup>8</sup>의 hard-hard 형 반응이 지배적일 때는 전하조절 반응이며, Table 2는 각 단량체의 분자궤도 함수 에너지 준위로, 이는 soft-soft형 반응에서 궤도함수 조절반응에 대한 반응성을 예측할 수 있다. 단량체의 친핵성 성질은 단량체의 HOMO 에너지가 높을수록 친전자체 LUMO 에너지와 상호작용이 유리할 것이며, 계산 결과 2-bu-DOP의 HOMO 에너지가 높은 경향을 나타냈으며, 이는 친핵체의 성질을 뚜렷하게 한다. DOP와 DOL 등은 유사한 에너지 준위를 나타냈다.

한편 Klopman 등은 분자간의 반응성을 한 분자 궤도(molecular orbital)와 에너지 준위가 다른 분자와 중첩할 때 생기는 에너지 변화에는 정전기 인력항과 섭동항을 포함해서 설명하였다<sup>9</sup>. 산촉매하의 cyclic ether 및 acetal계의 중합반응도 치환기 변화에 따른 ring strain 에너지(ΔG)를 동일한 것으로 고려하면, 이온결합과 공유결합을 겸하므로 정전기 인력항과 섭동항을 고려한 (4) 식으로 나타낸다.

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

첫째항은 정전기 인력항으로 반응중심의 전하의 곱에 비례하고, 둘째항은 섭동항으로 두 분자간의 에너지 준위의 차(ΔE<sub>i</sub> = E<sub>HOMO</sub> - E<sub>LUMO</sub>)에 반비례하고, 반응중심 원자궤도의 coefficient(C)인 matrix element와 공명적분(β)의 크기에 비례한다. 섭동항의 반응성은 두 궤도의 에너지 차 ΔE<sub>i</sub>가 작을수록, matrix element는 클수록 반응성이 커진다. 반응물질의 전하의 차에 의한 주반응은 전하조절 반응 charge controlled reaction이며, 섭동항의 두 요소 중에서 ΔE<sub>i</sub>가 비교적 작을 때는 ΔE<sub>i</sub>의 효과가 월등하게 커져 ΔE<sub>i</sub>가 반응성을 좌우하는 energy gap 조절반응이고, 두 궤도의 AO coefficient가 클 때는 matrix element가 반응성을 좌우한다<sup>9</sup>. 활성화화 (protonated)된 oxacyclic 화합물에 대한 각 프로그램에 의한 계산결과를 Table 3에 요약하였다. 각 고리화합물 내의 산소원자에 양성화가 되면, 2번 탄소(C<sub>2</sub>) 원자

Table 3. Formal charges of oxonium ion for protonated oxacyclic compounds by MINDO/3, MNDO and AM<sub>1</sub> methods









Protonated oxacyclic compounds	MINDO/3			MNDO			AM <sub>1</sub>		
	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	O <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>
	-0.293	0.345	0.008	-0.156	0.164	-0.050	-0.108	-0.023	-0.209
	-0.324	0.636	0.307	-0.185	0.351	0.140	-0.157	0.117	-0.063
	-0.360	0.659	0.375	-0.209	0.364	0.151	-0.174	0.114	-0.046
	-0.385	0.652	0.394	-0.208	0.346	0.162	-0.184	0.180	-0.041

Table 4. Energy level(eV) of HOMO and LUMO for protonated oxacyclic compounds from by MINDO/3, MNDO and AM<sub>1</sub> methods

Protonated oxacyclic compounds	MINDO/3		MNDO		AM <sub>1</sub>	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	-16.378	-1.530	-17.205	-4.577	-16.350	-5.176
	-16.036	-5.832	-16.634	-4.954	-16.773	-5.494
	-15.306	-5.389	-16.388	-4.561	-15.957	-4.953
	-14.699	-5.050	-16.065	-4.465	-15.689	-4.730

전하가 양의 값으로 뚜렷하게 발달하였다. 특히 2개 산소를 포함한 DOL, DOP, 2-Bu-DOP 등이 THF 보다 산소원자 사이에 2번 탄소원자의 양전하가 크게 나타났다. 이 화합물들이 분자형태에 따른 분자궤도 에너지 준위의 계산결과는 Table 4와 같다. 중합반응과정에서 활성화된 고리 화합물과 단량체 간의 반응은 활성화된 친전자체 고리화합물의 LUMO 에너지와 친핵체인 단량체의 HOMO 에너지 사이의 작용이 중요하므로 Table 4의 화합물의 LUMO 에너지가 낮을수록 반응성이 우수할 것으로 예측된다. 특히 중합반응과정의 S<sub>N</sub>2 메커니즘으로 예상된 활성화 cyclic oxonium 이온에 단량체가 공격할 때 이루어지는 전이상태에서는 활성화된 oxonium이온의 LUMO 에너지가 낮을수록 반응에 유리할 것이며, 단량체간의 반응을 우수하게 설명할

수 있다.

각 단량체의 양성화된 화학종은 cyclic oxonium 이온과 선형 carbenium 이온이 될 가능성은 이미 많은 연구로<sup>4</sup> 확인되었으며, 산소를 함유한 THF, DOL, DOP 및 2-Bu-DOP에 대한 carbenium 이온 형에 반응중심 산소 및 탄소의 전하는 Table 5와 같다. 고리화합물의 고리열린 상태의 oxycarbenium 이온형인,  $\text{---O---}^{\oplus}\text{CRH}$ 의 구조에 대한 공명효과 등이 예상된다. 특히 2-Bu-DOP의 치환기 butyl기에 따른 carbenium이온의 안정화가 반응중심의 전하 및 분자궤도 에너지 준위에 영향을 줄 것으로 예측된다. Table 3의 반응중심 탄소 전하와 Table 5의 탄소의 전하 비교에서 carbenium ion형의 전하가 크게 나타남을 알 수 있으며, 이는 선형 carbenium ion과 단량체간의 정전기적 효과가 클 것으로 예상

Table 5. Formal charges of  $\alpha$ -oxycarbenium ions( $\sim\text{O}=\text{CH}_2^{\oplus}$ ) for opening acetal formals by MINDO/3, MNDO and AM<sub>1</sub> methods

Protonated acetal formal compounds	MINDO/3		MNDO		AM <sub>1</sub>	
	O	C	O	C	O	C
THE	-0.247	0.648	-0.157	0.521	-0.283	0.281
DOL	-0.245	0.644	-0.148	0.463	-0.062	0.265
DOP	-0.247	0.640	-0.145	0.456	-0.059	0.235
2-Bu-DOP	-0.299	0.634	-0.157	0.417	-0.099	0.273

Table 6. Energy level(eV) of HOMO and LUMO for opening carbenium ion acetal formals by MINDO/3, MNDO and AM<sub>1</sub> methods

Protonated acetal formal compounds	MINDO/3		MNDO		AM <sub>1</sub>	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
THE	-15.865	-5.407	-14.717	-8.391	-14.923	-7.986
DOL	-15.402	-5.740	-15.329	-6.994	-15.968	-6.442
DOP	-13.885	-5.496	-13.947	-6.864	-14.142	-6.829
Bu-DOP	-13.651	-4.985	-13.849	-6.565	-13.977	-6.339

된다. Table 4와 6에서는 반응단계의 두 화학종인 cyclic oxonium 이온과 선형 carbenium 이온의 분자궤론적 계산결과로부터 친핵체인 단량체와 친전자체인 oxonium 이온이나 선형 carbenium 이온 사이의 섭동(frontier orbital)항의 에너지 준위이다. 반응단계에서 두 화학종에 대한 에너지 준위의 특징은 단량체의 HOMO, LUMO 에너지 보다 훨씬 낮아졌으며, 특히 LUMO 에너지가 낮아지므로서 단량체의 HOMO 에너지와 활성화된 친핵체인 화학종의 LUMO 에너지 상호작용이 유리함을 보여준다. 성장단계의 두 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온 사이의 섭동에너지 비교에서는 carbenium 이온의 LUMO 에너지는 더욱 낮아지고, HOMO 에너지는 조금 높아짐으로 친핵체인 단량체와 상호작용은 (4)식에 의한 반응성 값이 더욱 커짐을 알 수 있다. 활성화된 단량체간의 반응성을 정확하게 비교할 수는 없으나 실험적인 반응성 비(reactivity, ratio), 1/r값과 분자궤 함수 계산값과 상호비교하므로 반응성 등도 예측이 가능하다.

Table 2, 4, 6의 분자궤 에너지 중에서 DOL의 단량체와 활성화 화학종인 oxonium 이온 및 carbenium 이온 사이의 섭동에너지 상호작용을 Fig. 1에 도시하였다. 활성화된 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온은 친전자체 성질을 뚜렷하게 나타냈

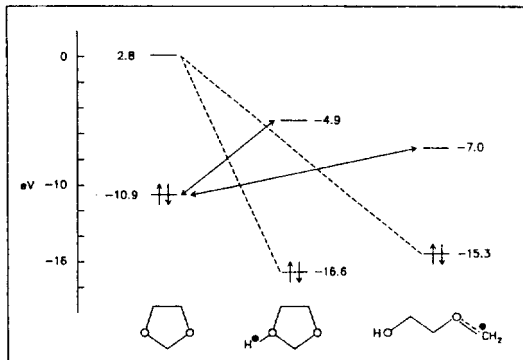


Fig. 1. Frontier orbital interaction between cationic species and 1,3-dioxolane(DOL).

으며, carbenium 이온에서는 oxonium 이온보다 약간의 HOMO 에너지 증가와 LUMO 에너지는 더욱 낮아지므로 단량체인 친핵체와의 작용이 더욱 유리함을 보여준다.

Fig. 2와 3에서도 DOP와 2-bu-DOP의 성장단계에서 반응성은 DOL의 활성화 화학종의 특성과 유사하였으며, 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온은 친전자체의 특성을 나타냈으며, 성장단계에서의 단량체와 활성화 화학종의 상호작용은 친전자체 특성을 뚜렷하게 나타냈으나, DOP와 2-bu-DOP의 반응성을 직접 비교할 수는 없었다. 단 섭동항의 에너지 준위에서는 carbenium 이온이 oxonium 이

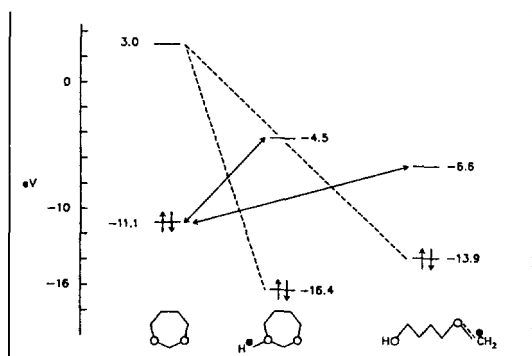


Fig. 2. Frontier orbital interaction between cationic species and 1,3-dioxepane(DOP).

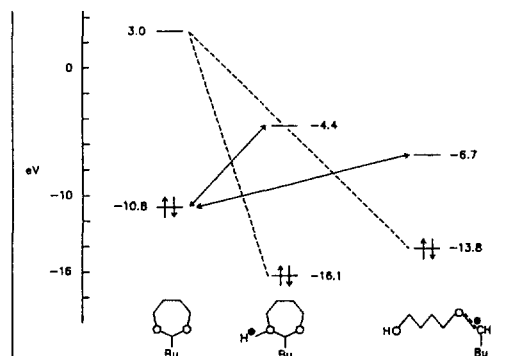


Fig. 3. Frontier orbital interaction between cationic species and 2-butyl-1,3-dioxepane(2-bu-DOP).

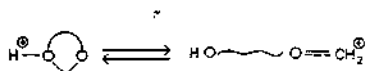


Table 7. Heats of formation for cyclic oxonium and  $\alpha$ -oxycarbenium ion forms of selected complexed cyclic acetals from MINDO/3, MNDO and AM<sub>1</sub> methods

Oxacyclic compounds	MINDO/3			MNDO			AM <sub>1</sub>		
	Oxonium ion (H <sub>f</sub> )	Carbenium ion (H <sub>f</sub> )	$\Delta H_f$ (kcal)	Oxonium ion (H <sub>f</sub> )	Carbenium ion (H <sub>f</sub> )	$\Delta H_f$ (kcal)	Oxonium ion (H <sub>f</sub> )	Carbenium ion (H <sub>f</sub> )	$\Delta H_f$ (kcal)
	104.35	127.34	23.0	125.96	165.04	39.1	122.89	156.41	33.5
	88.54	94.18	5.6	101.33	106.38	5.1	94.47	97.77	3.3
	67.44	77.66	10.2	89.45	95.61	6.2	71.421	89.187	17.8
	47.469	40.088	-7.4	82.500	75.122	-7.4	64.080	59.793	-4.3

온보다 친전자성이 크다는 것을 알 수 있다.

각 단량체에 대한 활성화된 두 화학종에 대한 MINDO/3, MNDO, AM<sub>1</sub>의 생성열 계산에 대한 요약은 Table 7과 같다. Table 7에서 활성화된 THF, DOL 및 DOP에서는 cyclic oxonium 이온형이 carbenium 이온형보다 낮은 생성열을 갖으므로 성장단계의 화학종의 농도의 크기가 반응 메커니즘을 좌우하므로 S<sub>N</sub>2 메커니즘이 조금 우세할 것이다. 산소 2개를 포함한 DOL, DOP 등이 THF보다는 oxonium 이온에서 선형 carbenium 이온으로 전환을 제한한 M. Okada 등<sup>2</sup>이 S<sub>N</sub>1 메커니즘을 Table 7에서 THF보다는 많은 전환이 가능함을 설명할 수 있다.

Table 7의 치환기를 함유한 2-Bu-DOP(2-butyl-1,

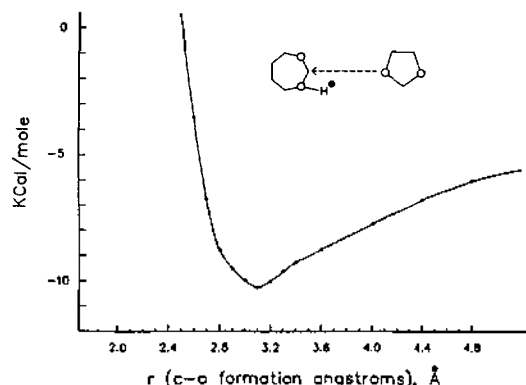


Fig. 4. Reaction coordinate for cationic 1,3-dioxepane oxonium ion and 1,3-dioxolane in S<sub>N</sub>2 mechanism. The energy minimum association ion and 1,3-dioxolane is donates "complex".

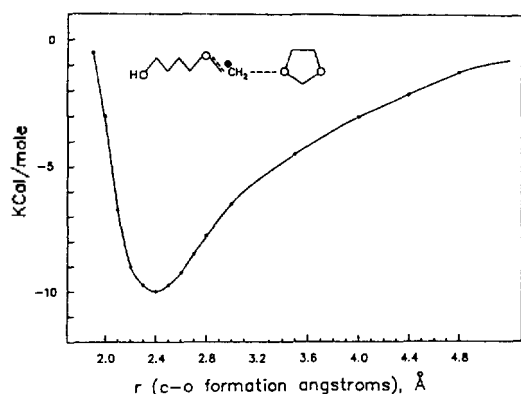


Fig. 5. Reaction coordinate for cationic 1,3-dioxepane ring open carbenium ion and 1,3-dioxolane in  $S_N1$  mechanism. The energy minimum association complex the distance between the protonated 1,3-dioxepane open carbenium ion and 1,3-dioxolane is denotes "complex".

3-dioxepane)의 치환기에 의한  $\alpha$ -alkoxy carbenium ion의 공명효과에 대한 안정화가 cyclic oxonium 이온보다 생성열이 낮게 나타났으며, 이는 중합 성장단계의 화학종이 carbenium 이온농도가 클 것으로 예상되므로 Y. Cheun 등<sup>3</sup> 제안한  $S_N2'$  메카니즘에서  $S_N1$  메카니즘으로 전환이 더 유리함을 잘 입증하여 준다. 즉 2-bu-DOP의 carbenium 이온형 ( $HO\sim O\cdots\text{C}^+\text{RH}$ )은 치환기(R)에 의한 안정화가 중합반응의 전이상태에서 화학종의 농도를 크게 하므로 반응의 메카니즘  $S_N1$ 으로 주도될 것이다.

Fig. 4에서는 양성화된 DOP의 화학종인 cyclic oxonium 이온에 단량체 DOL이 공격할 때 C-O 결합에 의한 전이상태에서의 C-O 결합길이가 3.1Å로 착물형성할 때 가장 안정한 형태임을 보여준다. 반면 Fig. 5에서는 고리열린 DOP의 화학종인 선형 carbenium 이온에 친핵체인 DOL 단량체가 부가반응할 때의 전이상태에서는 C-O 결합길이가 2.4 Å일 때 가장 안정화됨을 알 수 있다. 이 C-O 결합길이는 분자내의 C-O 결합길이인 1.43 Å보다 긴 길이며, oxonium 이온에 단량체 공격 때 C-O 결합길이 3.1 Å보다는 짧다. 성장단계의 화학종에 단량체 DOL의 결합길이에서는 carbenium 이온형이 oxonium 이온보다 유리함을 보여준다. Table 7의 결과에서는 DOP의 oxonium 이온-carbenium 이온 사이의 평형상태에서 oxonium 이온이 18 kcal/mole 안정화를

나타냈으나, 성장단계의 전이상태 착물형태는 carbenium 이온이 유리하다. 이들 중합반응 메카니즘은 화학종의 안정화가 높은 oxonium 이온이 우세한  $S_N2$  메카니즘에서 전이상태의 oxonium 이온과 단량체의 C-O 결합 3.1 Å에서 생성물로 전환되려면, 고리열린 carbenium 이온으로 전환한  $S_N1$  메카니즘으로 전환하여 C-O 결합길이를 더욱 짧게 한 생성물로 성장한다.

### 결 론

1) 고리 아세탈(cyclic acetals) 화합물의 공중합 반응성은 단량체인 친핵체 성질은 산소원자 음전하 크기에 비례하고, 성장단계에서는 화학종의 친전자체 성질은 2번 탄소원자 양전하 크기에 비례하는데, 이는 hard-hard한 작용의 전하 조절 반응으로 설명할 수 있으며, soft-soft형 반응성은 화학종인 oxonium 이온 및 carbenium 이온의 친전자체에 대한 LUMO 에너지가 낮을수록 반응성이 우세하다.

2) 단량체간의 공중합 반응성은 실험적 결과인 반응성 비(1/r)와 계산적 결과인 반응성의 비교는 반응중심 원자의 전하 및 섭동에너지로 반응성을 도출할 수 있었으며, 실험결과의 반응성 우세인  $THF < DOL, THF < 2-Bu-DOP, DOL < 2-Bu-DOP$ 의 반응성을 계산결과인 반응중심 원자 전하와 섭동에너지로 설명할 수 있었다.

3) 단량체간의 공중합 메카니즘은 성장단계의 화학종의 생성열과 전이상태의 착물형성 C-O 결합길이 등으로 판단할 수 있었으며, THF는 oxonium 이온이 25~40 kcal/mol 우세하나, DOL, DOP은 oxonium 이온이 5~10 kcal/mol로  $S_N2$  메카니즘에서  $S_N1$  메카니즘으로 전환됨을 보여준다. 2-Bu-DOP은 고리열린 carbenium 이온이 5~7 kcal/mol 우세로  $S_N1$  메카니즘이 우세함을 예측할 수 있다.

4) 고리 아세탈화합물의 중합반응 성장단계에서 화학종의 착물형태에 대한 반응 좌표는 AM<sub>1</sub> 등 프로그램의 SADDLE routine을 사용하여 에너지 최소화 C-O 결합길이를 구할 수 있었으며, DOP의 화학종인 oxonium 이온에 DOL의 C-O 결합길이는 3.1 Å이고, carbenium 이온에 DOL의 C-O 결합길이는 2.8 Å이었다.

## 인 용 문 헌

1. S. Penczek, P. Kubisa, and K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.*, **1**, 37 (1980).
2. Y. Yamashita, S. Kozawa, K. Chiba, and M. Okada, *Makromol. Chem.*, **135**, 75 (1970).
3. M. Okada, S. Kozawa, and Y. Yamashita, *Makromol. Chem.* **127**, 271 (1969).
4. (a) J. Chien, Y. Cheun, and C. Lillya, *Macromolecules*, **21**, 870 (1988); (b) P. M. Lahti and C. P. Lillya, *Macromolecules*, **23**, 1214 (1990).
5. Y. G. Cheun and J. C. W. Chien, Report No., AD-A185. 865, Thermoplastic Elastomers as LOVA binder (1987).
6. (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. Zebisch, and J. J. P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985); (c) M. J. S. Dewar, J. J. P. Stewart, *QCPE Bull.* **6**, 24a (1986).
7. (a) T. Saegusa and Kobayashi "Progress in Polymer Science", Japan, **6**, 107 (1973); (b) E. L. Eliel and K. M. Pietrusiewicz "Top Carbon-13 NMR Spectrosc", **3**, 172 (1979).
8. G. Klopman, "Chemical Reactivity and Reaction Oath", Interscience, New York, 1974.
9. (a) K. Fukui, T. Yonezawa, and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **27**, 423 (1954); (b) Y. G. Cheun, *Polymer (Korea)*, **6**, 430 (1984); (c) Y. G. Cheun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 461 (1991).