

고에너지 함유 옥세탄류의 정전기 전위 및 화학 반응성 연구

全容求* · 曹壽慶
국방과학연구소
(1994. 9. 23 접수)

A Study on Electrostatic Potentials and Chemical Reactivities of Energetic Oxetanes

Young-Gu Cheun* and Soo Gyeong Cho
Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Yuseong, Taejeon 350-600, Korea
(Received September 23, 1994)

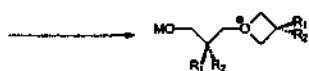
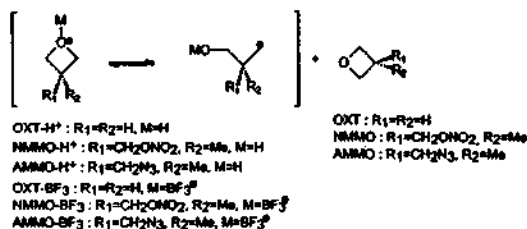
요 약. 산촉매하에서 중합반응을 하는 고에너지를 함유한 옥세탄 유도체들을 ab initio HF/3-21G 방법으로 구조, 전하, 정전기 전위 등을 계산하고 그 결과를 고찰하였다. 계산 결과에 의하면 큰 치환체가 도입되거나 양성자화나 BF_3 착물화에 의해 옥세탄 고리의 구조는 상당히 변화하며, 이것은 정전기적 상호작용이나 구조적 척력으로 설명할 수 있다. 옥세탄 유도체들의 친핵성 및 염기성은 옥세탄 산소원자의 음전하와 최소 정전기 전위의 크기로 설명할 수 있다. 공중합하의 옥세탄 유도체들의 반응성은 (1) 옥세탄 유도체의 염기성과 (2) 옥세탄 유도체의 HOMO 에너지와 활성화 옥세탄 중합 고리의 LUMO 에너지의 차에 의해 설명되어진다. 계산에 의하면 3-azidomethyl-3-methyl oxetane(AMMO)이 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane(NMMO)보다 염기성이 크며, AMMO나 NMMO 사슬에 관계없이 반응성이 큼을 알 수 있다. 이 계산 결과는 이미 알려진 실험 결과들과 잘 일치한다.

ABSTRACT. Energetic oxetane derivatives which undergo cationic polymerizations have been investigated theoretically by using ab initio HF/3-21G calculations. We have examined structures, charges, and molecular electrostatic potentials. The ring structure of oxetane has changed significantly due to (1) the introduction of large substituents in the ring or (2) the addition of either proton or BF_3 . This structural change is attributed to electrostatic interactions and/or steric repulsions. The nucleophilicity and basicity of oxetane derivatives can be explained by the negative charge and the minimum electrostatic potential value of O atom. The reactivity in the polymerization can be rationalized by (1) the basicity of O atom and (2) the difference between HOMO energy of oxetanes and LUMO energy of activated oxetane polymeric chains. Our calculations predict that 3-azidomethyl-3-methyl oxetane (AMMO) is more basic than 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane (NMMO), and AMMO is more reactive toward both AMMO and NMMO polymeric chains. Our results are in good agreement with previous experimental data.

서 론

NO_2 -나 N_3 - 그룹들을 치환체로 보유하고 있는 옥세탄(oxetane) 유도체들은 고리열림 중합반응을 진행하는 고에너지 함유 결합체(energetic binder)로 복합화약, 로켓추진제 조성 등에 적용하기 위하여 전세계적으로 매우 활발한 연구들이 진행되고 있다.¹

고에너지를 함유한 결합체의 전체 조건들로는 (1) 분자내의 산소함량이 최대한 커야하며, (2) 폭발시 고에너지를 방출하는 치환기인 NO_2 , N_3 그룹들을 다량 포함하고 있으며, (3) 낮은 유리전이온도(T_g)와 기계적 성질 또한 우수하여야 한다.^{1,2} 이와 같은 조건을 갖춘 단량체들로 많이 언급이 되는 화합물로



Scheme 1.

NMMO, AMMO, 3,3-bis(nitratomethyl) oxetane (BNMO)와 3,3-bis(azidomethyl) oxetane(BAMO) 등이 있다. 본 연구에서는 이들 중 비교적 분자구조가 간단한 NMMO와 AMMO에 대해 조사하여 본다.

옥세탄 유도체들로부터 생성되는 선폴리머(prepolymer)는 산촉매하에서 고리열림 공중합으로 제조되며, 중합반응은 성장단계(propagation step)에서의 반응메카니즘과 활성화 화학종들(active species)에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으며,³ 치환기의 입체적 장애효과, 정전기효과, 고리 용력의 열역학적 효과 등에도 영향을 받는 것으로 알려진다.

Penczek 등은 산촉매하의 cyclic ether와 acetal의 중합반응은 Scheme 1과 같이 양성자화된(protonated) 단량체가 고분자에 부가반응하는 것으로 설명하였다.⁴ 중합반응의 성장단계는 활성화종들인 oxonium 이온과 carbenium 이온의 평형에 따른 경쟁적인 S_N1과 S_N2 반응메카니즘으로 고려할 수도 있다. 우리들은 acetals인 2-butyl-1,3-dioxepane, glycidyl-nitrate와 옥세탄류 등에서 성장단계 화학종인 oxonium 이온이 반응메카니즘에 중요한 역할을 한다는 사실을 제안하였다.⁵ 또한 중합반응에서 두 단량체 간의 반응성의 척도인 친핵성 및 염기성을 IR, NMR 스펙트럼 등의 실험 결과들로 예측하였다.⁶

최근 고에너지 함유 옥시란(oxirane) 유도체들⁷과 옥세탄 유도체들의 산촉매하의 공중합반응에 대한 연구가 실험실적인 방법으로 수행되었다.² 이들 실험 결과들과 비교하여 본 연구에서는 이론적인 방법으로 단일 중합반응의 반응성과 반응메카니즘을 비교 논하고자 한다. 치환기 변화에 따른 공중합 반응에서 단량체간의 반응성비(reactivity ratio)인 실험적 결과와 이론적인 계산 결과로 단량체들의 친핵성과의

상관관계를 조사하고자 한다. 또한 친핵체인 단량체 NMMO, AMMO, 산촉매하의 친전자체인 활성화 화학종들에 대한 분자 정전기 전위(molecular electrostatic potential)의 등고선 지도를 도시하여 반응 중심 부위, 최소 정전기 전위(V_{min}) 등을 조사하여 본다.

분자 정전기 전위($V(\vec{r})$)는 원자핵들의 양전하와 전자들의 삼차원적인 음전하 분포에 의해서 형성된다.⁸ 분자 정전기 전위는 아래 (1)식과 같이 표시된다.

$$V(\vec{r}) = \sum \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}|} - \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1)$$

여기서 Z_A 는 R_A 위치에 존재하는 핵의 전하이고, $\rho(\vec{r})$ 은 분자의 전자밀도 함수이다.⁹ $V(\vec{r})$ 은 핵주위에서는 매우 큰 양극화 현상을 나타내기 때문에 보편적으로 van der Waals 직경보다 먼 지역에서의 값들로 설명을 한다. 분자 정전기 전위가 음인 지역을 친핵체들에 접근하기 용이한 영역으로 간주하며, 특히 $V(\vec{r})$ 이 최소인 V_{min} 의 위치를 화학반응의 중심으로 생각할 수 있다. 최근에 분자 정전기 전위는 화학 반응성, 각 원자에 대한 초과 전하(excess charge) 결정 등에 많이 이용되고 있다.¹⁰

계 산

산촉매하의 에너지화 단량체인 NMMO, AMMO에 대해서 Gaussian-92¹¹ 프로그램을 이용하여 ab initio HF/3-21G¹² 방법으로 계산하였다. 단량체인 NMMO와 AMMO, 활성화 형태로 (1) 양성자화된(protonated) 구조인 NMMO oxonium 이온(NMMO-H⁺), AMMO oxonium 이온(AMMO-H⁺), 그리고 (2) Lewis 산과 착물화된 BF₃ 착물형 NMMO(NMMO-BF₃), BF₃ 착물형 AMMO(AMMO-BF₃)에 대한 계산을 하였다. 이들의 결과를 치환체가 전혀 없는 옥세탄(OXT), 양성자화된 옥세탄(OXT-H⁺), BF₃ 착물화된 옥세탄(OXT-BF₃)과 비교 조사하였다. 각 구조는 표준값인 결합길기와 결합각을 입력하여 Berny optimization 방법으로 최적화하였다. Nitrat기나 azido기의 방향성은 여러 차례의 예비 실험을 하여본 결과, C_s symmetry를 가지는 구조가 가장 최적화된 것으로 계산이 되어 이를 본 연구에 사용하였다. 각 원자의 초과전하의 값은 CHELPG¹³ 방

법으로 계산하였다. 분자 정전기 전위의 등고선 지도는 정해진 평면에서 $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ 상에서 각 0.1 \AA grid마다 계산을 하였으며, 그 결과를 SURFER 프로그램에 옮겨 도시하였다.

결과 및 고찰

최적화 구조. Ab initio HF/3-21G 계산으로 구조를 최적화한 결과들을 NMMO와 그 환성체들을 Fig. 1에 정리하였으며, AMMO와 그 환성체들에 대해서는 Fig. 2에 정리하였다. 이들 구조들에 대한 중요한 결합길이, 결합각, 이면각 등의 계산 결과는 Table 1에 정리하였다. 저자들의 지난번 연구에서 치환체가 없는 옥세탄 구조를 HF/3-21G 계산을 한 결과, 고리가 평평한 구조를 가지는 것으로 계산이 되었다.¹⁴ 지난 연구에서는 HF/3-21G 이외에도 크기가 큰 basis set를 사용하고 전자간 상호작용(electron correlation)을 고려하는 고급의 계산도 시도하였다. 고리의 휘는 각도(puckered angle)는 실지로 계산의 수준에 따라 다른 결과가 산출됨을 알 수가 있었다. MP2/6-31G*로 구조를 최적화시킨 경우에는 HF/3-21G로 최적화시킨 것과는 달리 옥세탄의 고

리가 약 20° 정도로 상당히 휘는 것을 알 수가 있었다. 그러나 zero-point vibration energy(ZPVE)를 고려하고, 높은 수준의 전자간 상호작용을 고려하는 경우, 예로 MP4/6-311++G**//MP2/6-31G*+ZPVE의 계산수준에서는 휘는 구조와 평면 구조의 에너지 차이가 다시 줄어들는 것을 알 수가 있다.¹⁵ 이상과 같은 고급의 계산 결과에서 평면 구조의 에너지가 최적화 구조와의 에너지 차이가 매우 미세하며, 본 연구에서는 AMMO, NMMO 등의 큰 치환체를 가진 분자들을 다루어야 하는 컴퓨터의 한계성을 고려하여 HF/3-21G 계산만으로 작업을 진행시켰다.

치환체가 없는 옥세탄과는 달리 NMMO, AMMO의 경우는 고리가 약 16° 정도 휘는 구조가 최적인 것으로 계산된다. 큰 치환체들이 옥세탄에 치환되면 고리 구조가 상당히 변화하게 되는데, 이는 (1) 고리에 부착된 치환체간의 구조적 인력이 변하며 (2) 치환체와 고리내의 원자들과도 새로운 인력을 형성하는 것으로 유추할 수 있다. 첫째, 치환체간의 인력 변화는 기존의 수소 원자 대신에 새로운 치환체가 도입됨으로 구조적 척력이 증가한다. 사각형 고리 화합물들의 구조는 고리 응력을 완화하려는 작용과

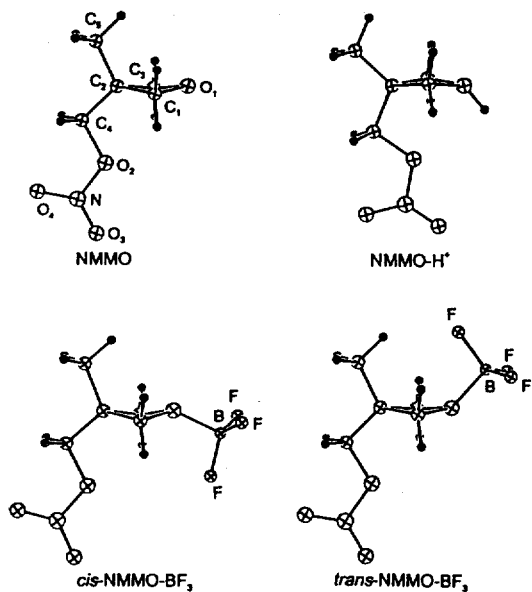


Fig. 1. HF/3-21G optimized geometries and atomic numbering scheme of NMMO, NMMO-H⁺, cis-NMMO-BF₃, and trans-NMMO-BF₃.

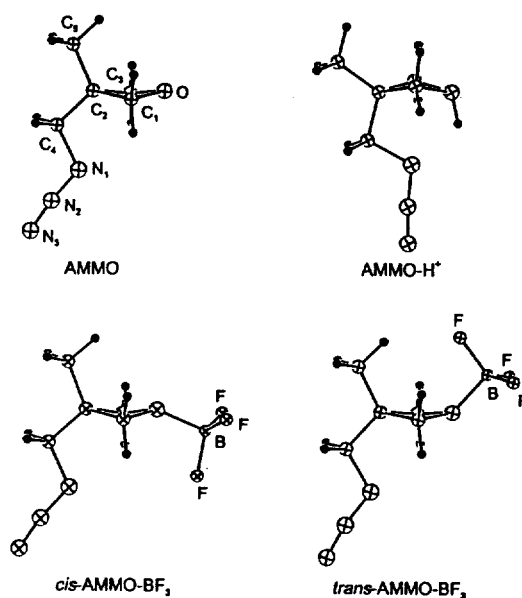


Fig. 2. HF/3-21G optimized geometries and atomic numbering scheme of AMMO, AMMO-H⁺, cis-AMMO-BF₃, and trans-AMMO-BF₃.

Table 1. Selected geometric parameters^d of AMMO and NMMO derivatives

	Monomer	Monomer-H ⁺	Monomer-BF ₃	
			<i>cis</i>	<i>trans</i>
Monomer = NMMO				
C ₁ -O ₁	1.475	1.545	1.495	1.499
C ₁ -C ₂	1.556	1.551	1.553	1.554
C ₂ -C ₄	1.512	1.524	1.512	1.512
C ₂ -C ₅	1.532	1.528	1.532	1.533
C ₄ -O ₂	1.477	1.471	1.470	1.473
O ₂ -N	1.403	1.423	1.408	1.407
N-O ₃	1.237	1.226	1.237	1.236
N-O ₄	1.216	1.210	1.211	1.213
O-H	-	0.975	-	-
O-B	-	-	1.588	1.583
B-F	-	-	1.373	1.376
∠O ₁ C ₁ C ₂	90.31	89.00	88.22	89.29
∠C ₁ O ₁ C ₂	91.59	90.31	91.83	92.11
∠C ₁ C ₂ C ₃	90.31	89.80	87.50	87.99
∠C ₂ C ₄ O ₂	105.93	102.87	105.65	105.34
∠C ₄ O ₂ N	113.61	114.28	113.44	113.69
∠O ₂ NO ₃	116.76	115.40	116.19	116.37
∠O ₂ NO ₄	114.34	113.15	114.31	114.19
∠C ₁ O ₁ H	-	120.93	-	-
∠C ₁ O ₁ B	-	-	123.41	120.71
∠O ₁ BF	-	-	103.73	104.13
φ ₁ ^b	15.59	14.80	22.09	12.32
φ ₂ ^c	-	127.04	132.94	128.04
Monomer = AMMO				
C ₁ -O	1.476	1.552	1.496	1.501
C ₁ -C ₂	1.555	1.548	1.553	1.553
C ₂ -C ₄	1.519	1.535	1.520	1.519
C ₂ -C ₅	1.531	1.524	1.531	1.532
C ₄ -N ₁	1.503	1.507	1.498	1.500
N ₁ -N ₂	1.262	1.286	1.268	1.268
N ₂ -N ₃	1.111	1.100	1.108	1.108
O-H	-	0.997	-	-
O-B	-	-	1.579	1.575
B-F	-	-	1.375	1.377
∠OC ₁ C ₂	90.37	88.45	88.31	89.42
∠C ₁ OC ₂	91.28	87.85	91.66	91.81
∠C ₁ C ₂ C ₃	85.51	88.10	87.44	87.90
∠C ₂ C ₄ N ₁	108.16	105.55	107.17	107.20
∠C ₄ N ₁ N ₂	113.18	113.51	113.43	113.31
∠N ₁ N ₂ N ₃	173.17	174.41	172.86	173.07
∠C ₁ OH	-	107.93	-	-
∠C ₁ OB	-	-	124.73	121.26
∠O ₁ BF	-	-	104.16	104.45
φ ₁ ^b	16.70	28.42	22.19	12.96
φ ₂ ^c	-	108.16	135.52	128.80

^dUnits are Å in lengths, and deg. in angles. ^bThe ring puckering angle, which is defined as the deviation of dihedral angles between CCC and CCO planes from 180°. ^cThe H(B)-O-M angle. M is the midpoint between C₁ and C₃.

치환체들간의 eclipsed 형태를 완화하려는 작용간의 합의점에서 형태를 결정한다. 고리 용력만을 생각한다면 평면 구조가 가장 적합하나, 1,4-eclipsed 형태의 치환체간의 공간을 통한 척력을 완화하기 위해 평면으로부터 휘어진다. 이런 연유로 NMMO나 AMMO는 구조적 척력을 완화하기 위해 고리가 휘어지는 현상은 매우 타당성이 있는 변형으로 생각된다. 둘째, 치환체와 고리내의 원자들간 인력 변화는 전기적으로 음성인 O₁원자와 새 치환체들간의 정전기적 인력을 볼 수 있다. NMMO나 AMMO의 고리 구조는 메틸기쪽으로만 휘어진다. 반대 방향으로 구조를 입력시켜도 에너지 장애없이 반대쪽으로 변형되는 것을 알 수 있다. 이는 전기적으로 음성인 고리내의 O원자와 NMMO의 O₂NOCH₂기의 O₁원자나 AMMO의 N₃CH₂기의 N₁원자와의 정전기적 척력 (electrostatic repulsion) 때문으로 파악된다.

NMMO와 AMMO에 양성자나 BF₃가 추가되어도 상당한 구조의 변화가 있다. 특히 관심이 있는 변화로는 (1) 추가되는 치환체 (양성자나 Lewis산)들의 위치, (2) 고리의 구조 등이 있다.

양성자화한 구조들에서는 O원자에 새로 추가된 양성자가 메틸기에서는 멀어지고, O₂NOCH₂기나 N₃CH₂기 쪽으로 접근하는 현상을 보여준다(Fig. 1과 2의 NMMO-H⁺와 AMMO-H⁺ 구조들을 참조할 것). 이는 고리의 전너편을 향하여 위치한 메틸 치환체의 수소원자와의 전기적 또는 구조적 척력 때문으로 생각된다. 메틸기를 향해 양성자를 추가하면, 에너지 장애없이 다른 쪽으로 이성질화하게 된다. 이 경우 고리 구조는 양성자가 endo 형태를 취하게 휘어진다. 이는 새로 추가된 양성자가 정전기적으로 음성을 강하게 띄는 O₂NOCH₂기의 O₁원자나 N₃CH₂기의 N₁원자와의 정전기적 인력으로 좀더 가까운 거리가 되게 고리가 자연스럽게 endo형으로 휘는 것으로 사료된다. 특히 AMMO-H⁺의 경우 N₃CH₂기가 양성자쪽으로 심하게 휘어지는 것을 볼 수 있다. 양성자화한 뒤 고리는 모화합물인 NMMO, AMMO 등과는 반대쪽으로 휘는 것을 알 수 있다. 위에서 설명한 바와 같이 모화합물에서는 메틸기쪽을 향해 휘지만, 양성자화하면 반대로 O₂NOCH₂기나 N₃CH₂기를 향하여 휘는 것이다. 또 한 가지 특이하게 나타나는 구조는 고리내 C-O 결합이 상당히 약화되는 것을

볼 수 있다. 이는 모화합물에서 C-O 결합길이가 1.475~1.476 Å이던 것이 1.545~1.552 Å로 0.6 Å 정도로 늘어지는 현상을 보여주고 있다. 그러므로 양성자가 부가되면, C-O 결합은 상당히 약화되는 것을 보여준다. 그리하여 친핵체에 의해 공격받으면 Fig. 3의 활성화된 친전자체 C-O 결합의 반결합성에 의하여 쉽게 끊어질 것으로 예상할 수 있다.

BF₃ 착물화에 의한 구조 변화도 양성자화에 따른 구조 변화와 비슷한 현상으로 유추할 수 있다. 구조 고리의 휘임 현상은 모화합물과 비슷하다. 이는 BF₃ 착물이 양성자화한 구조와 달리 O-B 결합길이가 O-H 결합길이보다 길어 치환체의 위치가 멀어 전기적 상호작용이 고리내 O원자와 영향을 받는 것으로 유추된다. 새로 첨가된 BF₃의 위치에 따라 두 가지 형태가 생기게 된다. 본 연구에서는 크기가

큰 O₂NOCH₂기나 N₃CH₂기와 새로 첨가된 BF₃와의 관계에 따라 *cis*와 *trans*를 정의하였다. NMMO나 AMMO 두 화합물 모두 *trans* 구조가 *cis* 구조보다 약 3.0 kcal/mol 안정한 최적화 구조로 판명이 되었다. 이미 본 연구에서 정전기적 안정성이 매우 중요한 구조 결정의 요인으로 생각되었듯이 고리의 반대 방향으로 향한 F원자의 정전기적 성향이 안정한 구조 결정에 중요한 역할을 하는 것으로 해석된다.

결과적으로, 본 연구에 사용된 구조들의 고리 구조의 변화와 안정된 구조를 결정하는데 치환체들끼리나, 또는 치환체나 고리내 원자와의 정전기적 인력이나 척력이 매우 중요하게 작용하고 있음을 알 수 있다.

정전기 전위. 이상과 같이 분자내의 정전기적 영향력이 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 이들을 정성적으로 이해하는데는 Table 2에서 요약되어 있는 CHELPG 전하값들을 사용할 수 있다. Mulliken 전하값도 많이 사용되나 이들의 문제점들은 많이 지적되고 있으며, CHELPG 전하값이 비교적 분자주위의 정전기적 영향 등을 잘 설명하여 주고 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 NMMO나 AMMO의 O원자의 음전하는 치환체가 없는 옥세탄에 비해 다소 떨어지는 것으로 나타나며, NMMO의 값이 AMMO보다 더 떨어지는 것으로 계산이 된다. 한 가지 이해하기 곤란한 현상은 양성자화하거나 BF₃에 의해 착물을 형성하였을 때 C₁원자의 전하

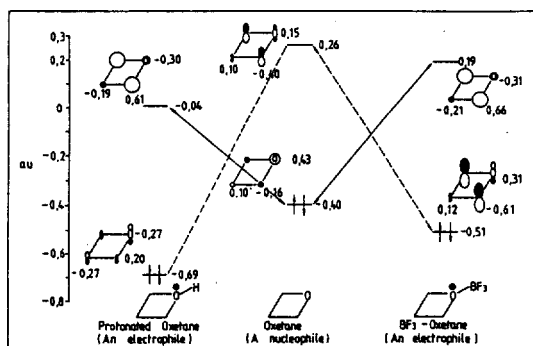


Fig. 3. Frontier orbitals of OXT, OXT-H⁺, OXT-BF₃.

Table 2. CHELPG charges and HOMO/LUMO energies^a of oxetane derivatives

	CHELPG charges					Orbital energies		
	O	C ₁	C ₂	H(O-)	B	F	HOMO	LUMO
1. Neutral species								
OXT	-0.625	+0.467	-0.396	-	-	-	-0.4038	0.2560
NMMO	-0.556	+0.285	-0.020	-	-	-	-0.4151	0.0795
AMMO	-0.580	+0.306	+0.081	-	-	-	-0.3674	0.1396
2. Protonated species								
OXT-H ⁺	-0.515	+0.195	-0.088	+0.532	-	-	-0.6940	-0.0338
NMMO-H ⁺	-0.496	+0.085	+0.261	+0.522	-	-	-0.5960	-0.0517
AMMO-H ⁺	-0.460	+0.063	+0.252	+0.484	-	-	-0.5381	-0.0183
3. BF ₃ -complexed species								
OXT-BF ₃	-0.443	+0.215	-0.191	-	+1.153	-0.484	-0.5076	0.1859
NMMO-BF ₃	-0.453	+0.100	+0.170	-	+1.190	-0.486	-0.4839	0.0600
AMMO-BF ₃	-0.473	+0.146	+0.227	-	+1.191	-0.490	-0.3922	0.1175

^aUnits in a.u.

값이 예상한 것과 달리 양전하값이 떨어지는 현상이다. 이들 분자가 활성화되면 분자전체가 친전자체가 되며, 그 중심이 C_1 원자임이 잘 알려져 있다. 이와 같은 부적절한 결과는 정전기 전위를 매우 잘 재현하는 것으로 알려진 CHELPG 전하값에서도 발견되고 있으며, 점전하값의 결정이 얼마나 어려운 현실인지를 단적으로 보여준다. 또 점전하값을 사용하여 화학적 현상을 설명하려면 매우 조심스러운 분석이 있어야 한다는 사실을 보여준다.

점전하보다는 분자 정전기 전위를 조사하는 것이 분자주위의 정전기적 성질을 보다 정확하게 설명하는 것으로 판단된다. NMMO, AMMO 등 단량체, 이들의 양성자화 및 착물화한 화학종들의 정전기 전위의 등고선지도를 NMMO에 대해서는 Fig. 4, AMMO에 대해서는 Fig. 5에 각각 도시하였다. 이들 각각에 대한 등고선지도를 사각형 고리를 반으로 절단하는 평면에 대해 HF/3-21G 계산 결과를 도시하였다. NMMO와 AMMO의 두 물질은 치환체가 전혀없는 옥세탄과 함께 뚜렷한 정전기적인 현상을 보여준다. 분자 고리를 C_1 과 C_3 를 잇는 선으로 분자를 양분하면 C_2 원자 방향은 양성을 나타내며, O 원자 방향은 음성을 나타낸다. 특히 O원자의 뒷부분이 특히 전기적으로 강한 음성 지역을 형성한다. 이 부위의 최소 정전기 전위를 조사하여 보면, NMMO의 경우 O원자핵에서부터 1.00 \AA 떨어진 위치에 -82.1 kcal/mole , AMMO는 1.11 \AA 떨어진 위치에 -88.6 kcal/mol 가 된다. 그러므로 AMMO의 친핵성이 NMMO보다 강하다. 그의 최소 정전기 전위의 위치 및 경향성은 매우 비슷하다.

NMMO- H^+ 와 AMMO- H^+ 의 분자 정전기 전위는 양성자화함에 따라 단량체와는 매우 큰 차이를 보인다. 전 분자주위가 강력한 양성적인 정전기적 성질을 띠고 있음을 알 수 있다. 이 현상으로 CHELPG 전하값으로 나타나는 정전기 현상이 매우 잘못되었음을 보여주고 있다. 이들을 정확히 정량화하기는 힘들지만은 정성적으로 활성화된 친전자체로 NMMO나 AMMO의 친핵적 성질을 나타내는 O원자에 의해 쉽게 공격받을 수 있음을 보여준다. BF_3 착물화한 화학종들의 정전기 전위 형태는 양성자화한 화학종들에 비해 친전자적 성질이 상당히 약한 것으로 유추된다. 전반적으로 최소 정전기 전위의 값

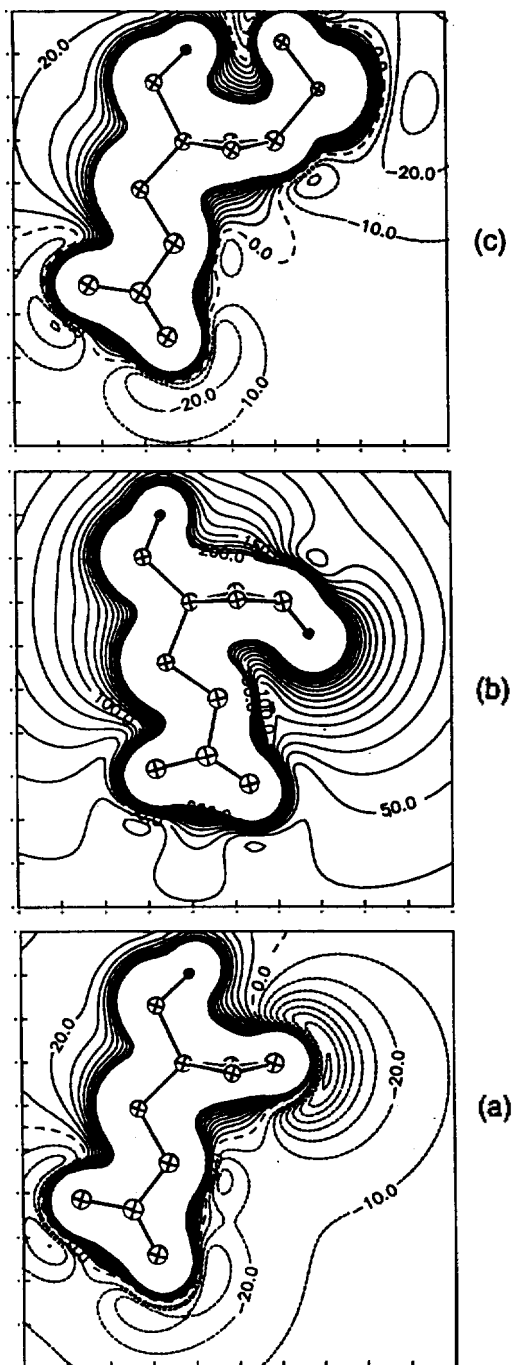


Fig. 4. Electrostatic potential of (a) NMMO, (b) NMMO- H^+ , and (c) *trans*-NMMO- BF_3 calculated by HF/3-21G method. Solid lines represent positive potentials, and dashed lines represent negative potentials. The contour interval is 10 kcal/mol.

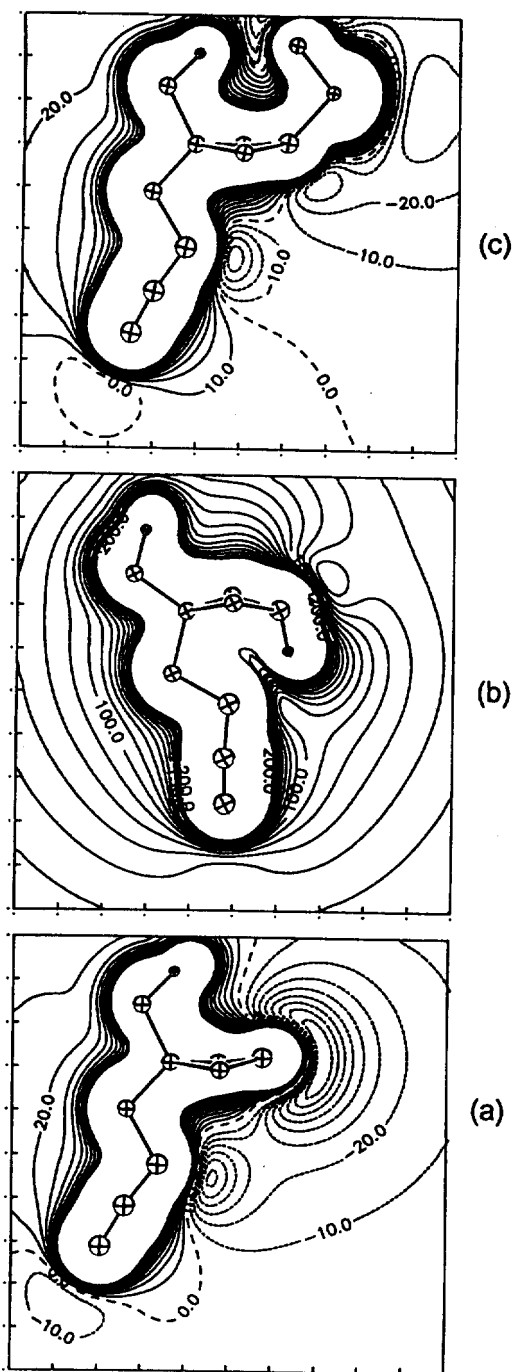


Fig. 5. Electrostatic potential of (a) AMMO, (b) AMMO-H⁺, and (c) *trans*-AMMO-BF₃ calculated by HF/3-21G method. Solid lines represent positive potentials, and dashed lines represent negative potentials. The contour interval is 10 kcal/mol.

들도 양성자화한 경우보다는 매우 약하다.

이상과 같은 정전기 전위 등고선 지도나 최소 정전기 전위값들은 분자 주위의 현상을 정성적으로 이해하는 데에는 매우 유용한 것으로 확인된다. 하지만 이들로부터 정량적인 단량체간의 반응성 차이나 중합 반응의 반응메카니즘 등을 전반적으로 파악하는 데에는 한계가 있는 것으로 간주된다.

중합 반응의 공중합 반응성. 고에너지 함유 옥세탄 단량체간의 반응성 차이는 실험실에서 두 단량체간의 경쟁적인 중합 반응으로 많이 측정된다. 공중합에서 반응성비(reactivity ratio)가 이를 나타내는 수치이다. NMMO와 AMMO간의 공중합 반응성비도 실험에 의해 $r_1=0.36 \pm 0.10$, $r_2=2.19 \pm 0.20$ 로 알려져 있다.^{10,2} 이 결과는 활성화된 NMMO 중합 사슬에 NMMO와 AMMO 단량체를 경쟁적으로 반응시킬 경우 AMMO와의 공중합으로 될 확률이 3대 1 정도로 높은 것으로 나타난다. 반면 활성화된 AMMO 중합 사슬에는 AMMO 단량체에 의한 단중합체(homopolymer)가 될 확률이 NMMO 단량체와 반응하여 공중합체가 될 확률보다 약 2배 이상 되는 것으로 나타난다. 이 실험 결과에 의하면 AMMO 단량체의 반응성이 NMMO보다 2~3배 정도 크다고 예상할 수 있다. 단량체들간의 반응성비가 1에 접근할 때, 이상적인 공중합(ideal copolymerization)으로 가장 정상적인 교대 공중합체(alternating copolymer)를 얻을 수 있다. NMMO와 AMMO의 공중합 반응에서는 이상적인 공중합체 반응에서는 벗어나, AMMO 단량체의 반응성이 AMMO 중합 사슬 뿐만 아니라 NMMO 중합 사슬에 대해서도 커다는 사실을 보여준다. NMMO/AMMO계에서는 정전기 준위 등고선 지도 등에서 알 수 있는 단량체의 염기성의 크기가 공중합 반응성비를 잘 설명해주는 것으로 사료가 된다. 이에 대한 검증은 보다 많은 실험자료와의 비교에 의해 알 수가 있다. 그중 가장 우리 눈길을 끄는 시스템은 NMMO/BAMO 중합체에 대해 실험 결과이다. NMMO/BAMO 중합체에서 $r_1=1.36 \pm 0.10$, $r_2=1.19 \pm 0.20$ 로 각각의 중합 사슬은 공중합으로 반응되기 보다는 단중합체로 되는 성향이 높다.¹⁰ 이는 두 물질의 단량체의 염기성만으로 공중합 반응성비를 설명하기 곤란하게 만든다. 만약 단량체의 염기성만이 결정요인이라면

Frontier orbitals (unit: a.u.)

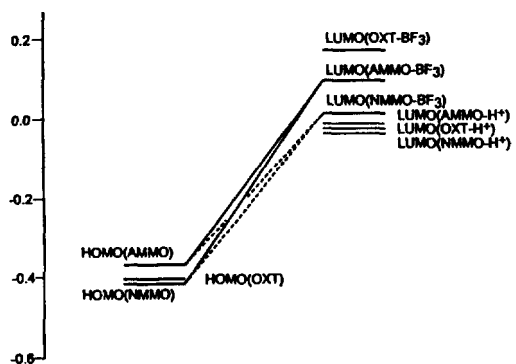


Fig. 6. Frontier orbital interactions between (1) LUMO's of OXT derivatives, and (2) HOMO's of protonated and BF_3 complexed OXT derivatives.

r_2 는 r_1 의 역수에 가깝게 수렴하여야 하나 NMMO/BAMO 중합체처럼 전혀 다른 값들이 나오게 되는 것은 또 다른 요인이 작용하는 것으로 생각된다.

그러면 이들 단량체들의 반응성 차이를 설명할 수 있는 다른 요인들이 무엇인지를 정확히 아는 것이 원하는 형태의 공중합체를 설계하는데 매우 중요하다. 여러가지 생각할 수 있는 요인으로는 (1) 단량체의 염기성 또는 친핵성 뿐만 아니라 중합 과정에 존재하는 중합 사슬의 활성화 화학종의 친전자성, (2) 반응 중심 주위의 구조적 복잡성, (3) 단량체 및 활성화 화학종의 HOMO, LUMO 에너지 차이 등을 예상할 수 있다.

본 연구에서는 단량체의 염기성만으로 설명이 곤란한 공중합 반응성비를 화학종간의 HOMO, LUMO 에너지 준위들을 이용해 조사하여 보았다. 단량체들과 활성화 화학종들의 HOMO, LUMO 에너지 준위의 값들은 Table 2에 정리되어 있다. Table 2에서 볼 수 있듯이, 양성자와 결합하거나, BF_3 와 착물을 형성하는 경우 단량체보다 HOMO, LUMO 에너지 준위의 값들이 현저히 떨어지고 있다. 그러므로 계속적인 중합 과정에서의 경계 궤도함수(frontier orbital)들은 단량체의 HOMO와 활성화 화학종의 LUMO들로 간주할 수 있다. 이들의 에너지 차이가 작을수록 활성화 화학종과 단량체들의 상호 인력은 커지고, 이에 따라 반응성도 커진다고 알려져 있다.¹⁶ 단량체들의 HOMO 에너지와 활성화 화학종들의 LUMO 에너지들을 Fig. 6에 도시하였다. 이상 Fig. 6

에서 보는 바와 같이 AMMO의 HOMO가 NMMO의 HOMO보다 높은 값을 지님을 알 수 있다. 그러므로 AMMO는 다른 활성화 화학종과 반응성이 NMMO보다 뛰어난 것을 알 수 있다. 여기에서는 활성화 화학종의 LUMO 변화가 크지 않으므로, 단량체의 HOMO 형태만으로 화학적 반응성을 설명할 수 있다. 만약 치환체나 착물의 종류에 따라 활성화 화학종의 LUMO에 심각한 변화를 주어 단량체의 HOMO 근처로 떨어지면, 활성화 화학종의 LUMO 변화에 따른 결과의 차이도 생각하여야 할 것이다.

결론

1. 고에너지 함유 치환체들이 옥세탄 고리에 도입되면 고리 구조가 상당히 휘게 된다. 양성자화나 BF_3 와의 착물을 형성하여도 옥세탄 고리 구조에 변화를 주게 된다. 구조적 변화는 큰 치환체의 도입으로 치환체끼리 또는 고리내의 원자와의 구조적 또는 전기적 척력/인력에 의한 작용으로 잘 설명이 된다.

2. 단량체의 분자 정전기 전위의 등고선 지도를 도시하여 분자내의 최소 정전기 전위의 위치와 크기를 산출할 수 있으며, 이로부터 반응중심 위치 및 결합형태 등을 유추할 수 있다.

3. CHELPG 전하에 따르면 산소 원자 음전하 크기는 AMMO가 NMMO보다 크다. 옥세탄 유도체가 중합 반응에서 친핵체로 작용한다면, 친핵성이 AMMO가 NMMO보다 크다. 분자 정전기 전위의 등고선 지도에서 최소 정전기 전위의 값도 CHELPG 전하의 값과 같은 결과를 보여준다. 성장단계에서는 활성화된 친전자체의 C_1 원자의 양전하 크기는 등고선 지도에서 정확히 정량하기가 쉽지 않다.

4. 중합 실험 결과에서 AMMO의 반응성이 NMMO보다 큼을 알 수 있었다. 위에서 지적하였듯이 단량체 분자의 친핵성이 반응성 결정에 매우 중요한 요소임을 알 수 있다. 하지만 이들의 반응성이 단량체 분자의 성질만으로 설명되지 않으며, 단량체와 활성화 화학종과의 상호 관계가 있음을 예측할 수 있다. 그러므로 AMMO나 NMMO의 반응성 차이는 활성화된 oxonium 이온인 친전자체의 LUMO 에너지 준위와 친핵체인 단량체의 HOMO 에너지 준위의 차에 의하여 보다 잘 설명된다. 이에 대한 결론은 여러 종류의 치환체들에 대한 광범위한 조사를 한

연후에 신중히 결론지을 예정이다.

5. 산촉매하의 옥세탄 유도체 중합반응에서 치환기 변화에 따른 정전기 전위의 변화는 유사하지만, Lewis산의 종류와 착물 형태에 따라서 반응성과 반응 조건에 큰 영향을 줄 수 있음을 시사한다.

인 용 문 헌

- (a) Manser, G. E. In *Technology of Polymer Compounds and Energetic Materials*; 21st International Annual Conference of ICT, ICT: Karlsruhe, Germany, 1990; pp 50-1. (b) Stewart, M.; Arber, A.; Bagg, G.; Colclough, E.; Desai, H.; Millar, R.; Paul, N.; Salter, D. *ibid.* pp 3-1. (c) Manser, G. E. *U. S. Patent* 1983, 4393199. (d) Bazaki, H.; Kubota, N. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 1991, 16, 68.
- Cheun, Y. G.; Kim, J. S.; Jo, B. W. In *Energetic Materials-Analysis, Characterization and Test Techniques*; 25th International Annual Conference of ICT, ICT: Karlsruhe, Germany, 1994; pp 71-1.
- Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymanski, R. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1986, 3, 203.
- Penczek, S.; Kubisa, P.; Matyjaszewski, R.; Szymanski, R. In *Cationic Polymerization and Related Processes*; Goethals, E. J., Eds.; Academic Press: New York, 1984; p 140.
- (a) Chien, J. C. W.; Cheun, Y. G.; Lillya, C. P. *Macromolecules* 1988, 21, 870. (b) Cheun, Y. G.; Kim, J. T.; Park, S. K. *J. Korean Chem. Soc.* 1991, 34, 636.
- (a) Saegusa, T.; Kobayashi, S. *Progress in Polymer Science, Japan* 1973, 6, 107. (b) Eliel, E. L.; Pietrusiewicz, K. M. *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy* 1979, 3, 172.
- Cheun, Y. G.; Kim, J. K.; Ham, D. S.; Kwon, Y. H.; Kim, J. S. *Polymer (Korea)* 1993, 17, 233.
- Politzer, P.; Truhlar, D. G. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*; Plenum Press: New York, 1988.
- Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford Univ. Press: New York, 1989.
- For examples, see: (a) Scrocco, E.; Tomasi, J. *Topics Curr. Chem.* 1973, 42, 95. (b) Price, S. L.; Harrison, R. J.; Guest, M. F. *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 552. (c) Kendrick, J.; Fox, M. *J. Mol. Graphics* 1991, 9, 182. (d) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9620. (e) Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 10269. (f) Murray, J. S.; Brinck, T.; Politzer, P. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 13807. (g) Aleman, C.; Luque, F. J.; Orozco, M. *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 799. (h) Stouch, T. R.; Williams, D. E. *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 858. (i) Rodriguez, J.; Manaut, F.; Sanz, F. *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 922. (j) Alhambra, C.; Luque, F. J.; Orozco, M. *J. Comput. Chem.* 1994, 15, 12. (k) Wang, B.; Ford, G. P. *J. Comput. Chem.* 1994, 15, 200. (l) Gasteiger, J.; Li, X.; Rudolph, C.; Sadowski, J.; Zupan, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4608.
- Frish, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Comperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. GAUSSIAN 92, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1992.
- (a) Binkley, J. S.; Polpe, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 939. (b) Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 2797.
- Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* 1990, 11, 361.
- Cho, S. G.; Cheun, Y.-G. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1994, 15, 928.
- Cho, S. G.; Cheun, Y.-G., to be submitted.
- (a) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 581; 643. (b) Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 223. (c) Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; Wiley-Interscience: New York, 1976; p 77.
- 본 실험 결과는 참고문헌 1(a)에서 구한 값임. r_1 , r_2 도 참고문헌 1(a)에 정의한 바에 따른다. 부연해서 설명하면 NMMO/AMMO 공중합체의 경우, NMMO를 물질 1로, AMMO를 물질 2로 규정한다. r_1 은 NMMO 중합 사슬에 AMMO가 결합하여 공중합이 될 확률에 비해 NMMO가 결합하여 단중합체가 될 확률을 나타낸 것이며, 반면 r_2 는 AMMO 중합 사슬에 NMMO가 결합하여 공중합이 될 확률에 비해 AMMO가 결합하여 단중합체가 될 확률을 나타낸 것이다.