

## BF<sub>3</sub>촉매하의 옥세탄 공중합에 관한 분자 궤도론적 연구

朴正煥 · 趙成棟 · 朴聖珪 · 全容求<sup>†</sup>

조선대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>국방과학연구소

(1995. 10. 28 접수)

## Theoretical Studies on the Cationic Polymerization Mechanism of Oxetanes(II)

Jeong-Hwan Park, Sung-Dong Cho, Seong-Kyu Park, and Young-Gu Cheun<sup>†</sup>

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

<sup>†</sup>Agency for Defence Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received October 28, 1995)

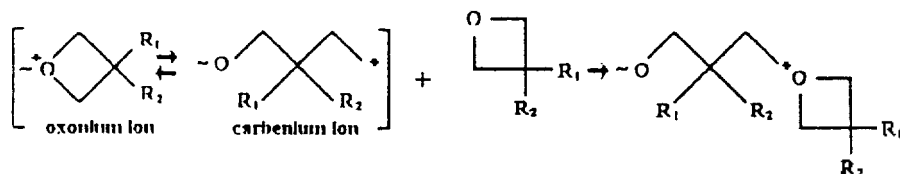
**요 약.** 에너지기인 azido기(-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), nitro기(-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)로 치환된 옥세탄의 단량체를 BF<sub>3</sub>촉매하의 공중합에 관해서 반경험적인 MINDO/3, MNDO, AM1 그리고 HF/3-21G 방법 등을 사용하여 이론적으로 고찰하였다. 옥세탄 치환체와 BF<sub>3</sub> 이분자 착물의 입체적, 정전기적 구조를 이론적으로 설명할 수 있다. 옥세탄의 공중합 성장단계에서 반응성은 옥세탄의 반응중심 탄소의 양전하 크기와 옥세탄 성장단계의 친전자체의 낮은 LUMO에너지에 좌우됨이 예측된다. 옥세탄의 공중합 반응성비는 계산치와 실험값이 일치하는 랜덤 공중합 반응이다. 평형상태의 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 농도 크기가 반응 메카니즘의 결정단계이며, 형태와 계산을 기초로하여 빠른 평형을 예상하여 볼 때 선폴리머 성장단계에서 S<sub>N</sub>1 메카니즘이 S<sub>N</sub>2 메카니즘보다 빠르게 반응할 것으로 예측된다.

**ABSTRACT.** The cationic polymerization of energetic substituted oxetanes which have pendant energetic group such as azido and nitro are investigated theoretically, using semiempirical HF/3-21G, MINDO/3, MNDO and AM1 method. The stereo- and electronic structure of binary molecular complex composed of energetic substituted oxetane and boron trifluoride can be explain by molecular orbital theory. The reactivity of propagation in the copolymerization of oxetanes can be presented by the positive charge on carbon(C<sub>2</sub>) atom of oxetane and energy level of the lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) of propagating species of oxetanes. The reactivity ratios for copolymerization of oxetanes are a random copolymerization which is agree with MO calculated and experimental results. 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 in the prepolymer propagation step, S<sub>N</sub>1 mechanism will be at least as fast as that for S<sub>N</sub>2 mechanism.

### 서 론

Oxetane(trimethylene oxide)은 1878년 Reboul<sup>1</sup>에 의해 처음 보고되었으며, 단량체에 대한 고리열린 선폴리머(prepolymer)반응 등의 고분자<sup>2</sup>에는 흥미를 발견하면서 에너지화 결합체 활용 가능성에 대하여 매우 활발히 연구하게 된 계기가 되었다.<sup>3</sup> 에너지화

결합체 분야의 일부분에 속하는 옥세탄 치환체(-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) 등을 포함한 화합물들은 에너지를 갖고 있으므로, 이러한 단량체의 고리열린 선폴리머를 결합체로 응용한다.<sup>3b)</sup> Cyclic ether와 acetal류를 산촉매하에서 고리열린 공중합 반응시킬 때 성장단계에서의 반응 메카니즘과 활성 화



Scheme 1.

화종인 oxonium ion과 carbenium ion의 농도가 중합반응에 큰 영향을 미치며,<sup>4</sup> 이 외에도 단량체의 친핵체에 영향을 줄 수 있는 것은 치환기의 입체적 장애효과, 극성효과 및 ring strain의 열역학적 효과 등으로 나타낸다.

옥세탄류의 고리열린 반응에 관한 명확한 메카니즘은 밝혀지지 않았으며, Penczek 등은 산촉매하에서 cyclic ether와 acetal의 중합 반응을 Scheme 1과 같이 양성자화(protonated)된 단량체가 고분자에 반응할 때 정전기적 효과에 의하여 부가하는 반응으로 설명하였다.<sup>5</sup> Scheme 1의 중합반응 과정에서 반응 속도와 성장단계의 활성 화종인 oxonium ion과 carbenium ion과의 평형상태에서 농도가 높은 화학종에 의해 반응 메카니즘이 좌우되며, 화학종의 경쟁적인 반응에 따라  $S_N1$ ,  $S_N2$  메카니즘으로 고려하게 된다. 최근 2-substituted acetal인 2-butyl-1,3-dioxepane<sup>6</sup>과 glycidyl nitrate<sup>7</sup> 등의 성장 단계에서 활성 화종인  $\alpha$ -oxycarbenium 이온이 반응 메카니즘에 중요한 역할을 한다고 제한하였다. 또한 중합반응에서 두 단량체간의 반응성의 최우선 친핵성 및 염기성을 FT-IR<sup>8</sup>과 <sup>13</sup>C NMR<sup>9</sup>로 설명하고, 산촉매하에서 에너지화 치환체 옥시란(oxirane)류의 산촉매하의 공중합 반응에 대한 이론적 연구가 수행되었으며,<sup>10</sup> 에너지화 옥세탄 단량체의 공중합반응에서 반응성차 등에 의하여 공중합 반응비에 대한 실험결과를 얻었다.

반경험적인 분자궤도론적 방법인 MINDO/3, MNDO, AM1 그리고 HF/3-21G 방법 등을 사용하여 에너지화 결합체의 단량체인 BAMO, NMMO, BNMO, AMMO 등의 공중합 선폴리머 개발에 따른 옥세탄 화합물 등의 반응성, 반응메카니즘, 반응과정 등에 대하여 연구하고자 한다.

## 계 산

본 연구에서 사용한 프로그램은 이론적 방법인 *ab*

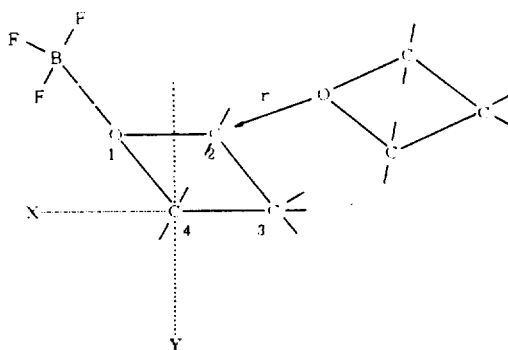
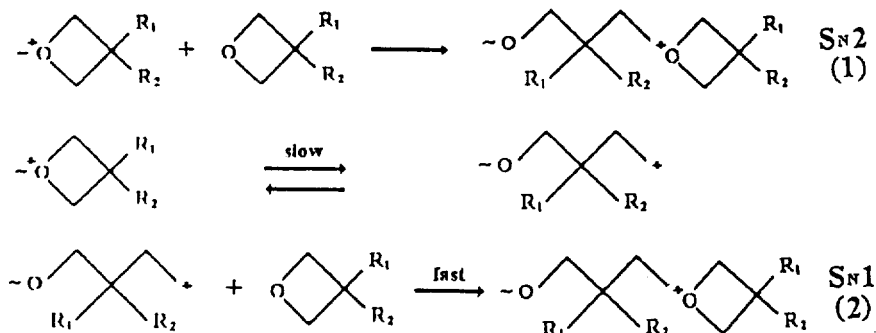


Fig. 1. A model for transition state in the coordinate cationic polymerization of oxetane. An  $sp^3$ -like coordination is assumed for both  $O_1$  and  $BF_3$ .

*initio*의 Gaussian 92와 반경험적 방법인 AMPAC 프로그램에<sup>11</sup> 포함된 MINDO/3, MNDO, AM1를 사용하였으며, 계산된 치환체 고리형 에테르의 단량체들은 OT(oxetane) NMMO(3-nitromethyl-3-methyl oxetane), BNMO[3,3-bis(nitratomethyl) oxetane], AMMO(3-azidomethyl-3-methyl oxetane), BAMO[3,3-bis(azidomethyl) oxetane]이다. 각 분자들의 단량체 구조는 옥세탄 단량체를 *ab initio* HF/3-21G로 최적화한 Geometry를 이용한 최소 에너지적 조건을 얻었으며, 이 구조를 Fig. 1처럼 전이상태에 이용하여 최소 에너지적 조건으로 수립하였다. 이 조건을 고리 열린 화합물의 정상상태 구조에도 이용하였다. 에너지 함유 단량체인 normal형과 산촉매하의  $BF_3$ 의 착물형인 oxonium 이온형, carbenium 이온형 등으로 구별하여 계산하였고, 생성열( $\Delta H_f$ )에 대한 계산도 하였으며 단량체간의 정상상태의 구조에서는 SADDLE routine을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

에너지화 고리형 에테르 단량체에 대한  $BF_3$  착물 중합 반응은 성장단계에서의 화학종인 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 농도에 따라



Scheme 2.

반응 메커니즘이 달라지며, 치환기 효과에 따른 단량체 반응 중심원자의 전하변화, 입체적 장애효과 및 분자 궤도함수의 에너지 준위 등이 반응성 결정에 지대한 영향을 미치고 있다. 성장 단계에서 두 가지 화학종의 반응식은 Scheme 2의 식 (1)과 같이 화학종인 oxonium 이온에 monomer가 공격하여 결합 형성이 이루어진 후 환개환이 일어나는 S<sub>N</sub>2 메커니즘이며, 식 (2)는 monomer의 공격전에 환개환이 이루어진 후 carbenium 이온에 monomer가 공격하여 결합 형성이 이루어지는 S<sub>N</sub>1 메커니즘으로 알려졌지만 아직도 논란의 부분이 많이 있다. 이들 메커니즘을 규명하기 위해서 MINDO/3, MNDO, AM1 방법 등을 이용하여 계산하였다.

각 에너지화기로 치환된 oxetane의 단량체에 대하여 반경험적인 방법으로 계산된 전하값을 Table 1에 요약하였다. 고리형 단량체의 친핵성 및 염기성은 측정된 IR 및 <sup>13</sup>C NMR 등의 결과로 연구가 가능하며, Table 1의 계산결과로부터 단량체들의 친핵성이나 염기성은 옥세탄 산소 원자의 음전하 크기에 비례하며, 이들 단량체가 친전자체의 공격을 받을 때는 중심탄소 원자의 양전하가 클수록 단량체 반응이 클 것으로 예상된다. 이는 HSAB 원리<sup>15</sup>에서 hard-hard형 반응이 지배적인 전하 조절반응이며, 옥세탄 단량체들에 대한 전하값을 살펴보면 MINDO/3, MNDO 등의 방법에서는 탄소원자 전하가 양전하로 나타났으나 AM1 방법에서는 음전하로 나타나는 모순이 있다. Table 1에서 단량체간의 산소 원자 음전하의 크기는 치환기변화에 대해서 각 계산 방법에 따른 변화가 작은 반면에 단량체의 친전자체 공격중심인 탄소 원자의 양전하 크기는 차이가 있

Table 1. Formal charge of substituted oxetanes by MINDO/3, MNDO, AM1 methods

Oxetane	O	C2	C3	C4
	* -0.448	0.385	-0.031	0.385
	☆ -0.327	0.134	-0.084	0.134
	☉ -0.284	-0.038	-0.218	-0.038
	* -0.427	0.399	-0.115	0.423
	☆ -0.305	0.157	-0.178	0.162
	☉ -0.275	-0.029	-0.118	-0.025
	* -0.431	0.398	-0.095	0.431
	☆ -0.306	0.154	-0.188	0.154
	☉ -0.275	-0.031	-0.137	-0.038
	* -0.451	0.315	-0.101	0.451
	☆ -0.329	0.166	-0.194	0.166
	☉ -0.282	-0.009	-0.139	-0.017
	* -0.433	0.397	-0.097	0.428
	☆ -0.307	0.153	-0.190	0.160
	☉ -0.274	-0.028	-0.162	-0.029

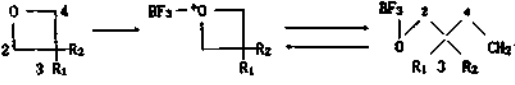
\*; MINDO/3, ☆; MNDO, ☉; AM1.

음을 알 수 있다. 산촉매하의 중합 반응과정에서 단량체간의 친핵성 성질인 산소원자의 음전하가 클수록 분자간의 정전기적 인력 상호작용이 크며 반응성도 비례하여 증가한다.

에너지화한 고리형 옥세탄 단량체의 성장 단계에서 존재하는 두 화학종인 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 생성열(ΔH)을 AM1 방법으로 계산하여 Table 2에 요약하였다. 활성화된 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온 사이의 평형에서 에너지(-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)를 포함한 단량체인 NMMO와 AMMO 등은 열린 carbenium

이온에서 7~10 kcal/mole 정도 안정화된 것으로 나타났다. 이들의 중합반응 메카니즘은 화학종의 농도와 안정화 에너지가 좌우되므로 열린 carbenium 이온의 농도가 클 것으로 예상되어 S<sub>N</sub>1 메카니즘을 예측 할 수 있다.

Table 2. Heat of formation ( $\Delta H_f$ ) for normal forms, propagated oxonium ions, and opening carbenium ions of oxetanes by AM1 method




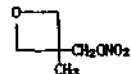
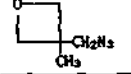
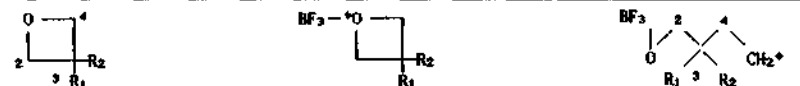

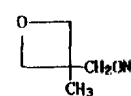
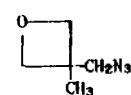
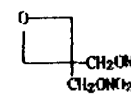
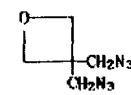
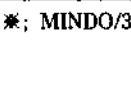

Monomers	Heat of formation (kcal/mol)			$\Delta H_f$ ( $\Delta H_c - \Delta H_o$ ) kcal/mole
	normal ( $\Delta H_n$ )	oxonium ( $\Delta H_o$ )	carbenium ( $\Delta H_c$ )	
	-25.545	84.301	95.473	11.1
	-53.195	129.406	121.507	-7.9
	-51.814	224.317	215.567	-8.8

Table 3은 치환된 옥세탄류의 각 단량체의 성장 단계중에 대하여 각각 MINDO/3, MNDO, AM1 방법으로 계산한 값이다. 각 화학종의 전하는 에너지 화기(-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)로 치환된 탄소의 양전하가 뚜렷히 나타났으며 양성자화 된 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온과의 전하 비교에서 고리형 oxonium 이온보다 열린 carbenium 이온에서 반응중심 탄소의 양전하는 크게 발달되어 있으므로 고리열린 상태에서는 S<sub>N</sub>1 메카니즘 가능성이 큼을 보여준다. 이는 전이상태의 두 화학종의 정전기적 인력의 반응성은 carbenium 이온의 친전자성 성질이 더 양호함을 암시하며 MNDO나 AM1 방법보다는 MINDO/3 방법에서 더 발달되어 있음을 보여준다.

에너지함유 옥세탄 단량체에 산촉매하의 중합반응 성장단계의 화학종인 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 농도에 따라 반응 메카니즘이 달라진다. 이에 앞서 옥세탄의 구조와 안정화 에너지 등을 *ab initio*의 HF/3-21G로 최적화한 결과 heavy atom이 거의 평면( $\alpha \approx 0$ )이었다. 이 geometry를 이용하여 산촉매하의 양성자화(protonated acid)와 실

Table 3. Formal charges of propagating species for oxetanes by MINDO/3, MNDO and AM1 methods



Oxetane	Normal Oxetane				Oxonium Ion				Carbenium Ion			
	O	C2	C3	C4	O	C2	C3	C4	O	C2	C3	C4
	* -0.448	0.385	-0.031	0.385	* -0.380	0.348	-0.076	0.343	* -0.357	0.330	0.133	0.250
	☆ -0.327	0.134	-0.084	0.134	☆ -0.230	0.126	-0.074	0.126	☆ -0.128	0.247	0.058	0.395
	⊕ -0.284	-0.038	-0.218	-0.038	⊕ -0.040	0.019	-0.201	0.022	⊕ -0.123	0.902	-0.250	0.216
	* -0.427	0.399	-0.115	0.403	* -0.371	0.338	-0.034	0.389	* -0.396	0.322	-0.058	0.257
	☆ -0.305	0.157	-0.178	0.162	☆ -0.263	0.262	-0.233	0.251	☆ -0.152	0.241	-0.167	0.449
	⊕ -0.275	-0.029	-0.118	-0.025	⊕ -0.249	0.074	-0.174	0.073	⊕ -0.149	0.063	-0.153	0.253
	* -0.431	0.398	-0.095	0.431	* -0.401	0.336	-0.087	0.353	* -0.547	0.437	-0.024	0.190
	☆ -0.306	0.154	-0.188	0.154	☆ -0.274	0.276	-0.315	0.231	☆ -0.127	0.201	-0.279	0.471
	⊕ -0.275	-0.031	-0.137	-0.038	⊕ -0.265	0.088	-0.254	0.045	⊕ -0.167	0.040	-0.218	0.230
	* -0.451	0.315	-0.101	0.451	* -0.382	0.325	-0.067	0.398	* -0.414	-0.315	-0.015	-0.306
	☆ -0.329	0.166	-0.194	0.166	☆ -0.272	0.264	-0.243	0.252	☆ -0.150	-0.245	-0.174	-0.493
	⊕ -0.282	-0.009	-0.139	-0.017	⊕ -0.257	0.078	-0.197	0.082	⊕ -0.148	0.071	-0.169	0.305
	* -0.433	0.397	-0.097	0.428	* -0.439	0.323	-0.067	0.343	* -0.582	-0.420	-0.036	-0.219
	☆ -0.307	0.153	-0.190	0.160	☆ -0.283	0.257	-0.181	0.238	☆ -0.285	-0.227	-0.174	-0.541
	⊕ -0.274	-0.028	-0.162	-0.029	⊕ -0.276	0.072	-0.135	0.058	⊕ -0.162	0.036	-0.197	0.245

\*; MINDO/3, ☆; MNDO, ⊕; AM1.

Table 4. Formal charges with hydrogens summed into heavy atoms and energy levels (HOMO and LUMO) of oxetane forms by HF/3-21G method

Oxetanes	Atomic charges			Energy levels	
	O	C2	C3	HOMO	LUMO
	-0.615	0.356	-0.100	-0.4038	0.2560
	-0.721	0.471	-0.028	-0.5076	0.1859
	-0.183	0.556	-0.183	-0.6940	-0.0338

협적 촉매인 BF<sub>3</sub>-착물(Lewis acid)을 구분하여 연구하였다.

Table 4를 보면 옥세탄의 활성화된 화학종에서 양성자화된 oxonium 이온의 반응중심 탄소(C<sub>2</sub>)의 양전하가 뚜렷이 증가되었으며, BF<sub>3</sub> 촉매하의 oxonium ion의 C<sub>2</sub> 탄소의 양전하는 약간 증가되었다. 이는 옥세탄의 환개환 반응에서 강산인 양성자화된 촉매하에서는 중합체 연쇄의 성장이 어려우며, 이를 개선하기 위한 Lewis acid인 BF<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>가 중합체의 분자량 조절등에 유리함이 입증되었다.

Table 4의 계산결과 반응중심 탄소의 양전하와 친전자체의 LUMO에너지 궤도 등을 고려한 Fig. 2로 분자간의 상호작용에서 반응성을 잘 설명할 수 있다. 단량체의 친핵체와 친전자체의 상호작용은 친핵체의 HOMO와 친전자체의 LUMO 에너지 준위의 차가 적을수록 반응성이 증가된다. 이는 HSAB<sup>13</sup> 원리에 의한 화학반응성(chemical reactivity, ΔE)은 정전기적 인력항과 섭동항을 고려한 식 (1)로 나타낸다.

$$\Delta E = \frac{Q_{HOMO} \cdot Q_{LUMO}}{\epsilon E} + \frac{2(C_{HOMO} \cdot C_{LUMO} \cdot \beta)^2}{E_{HOMO} - E_{LUMO}} \quad (1)$$

산촉매하에서 cyclic ether 및 acetal계의 중합 반응도 치환기 변화에 따른 ring strain 에너지(ΔE)를 동일한 에너지로 고려하면, 이온결합과 공유결합을 겸하므로 정전기적 효과와 섭동적 효과를 고려하여야 한다. 섭동항에서 반응성은 두 궤도의 에너지 차이 ΔE<sub>i</sub>가 적을수록, matrix element는 클수록 반응성이 커진다. 반응물질 전하의 차에 의한 주반응은 전하 조절반응(charge controlled reaction)이며, 섭동항의

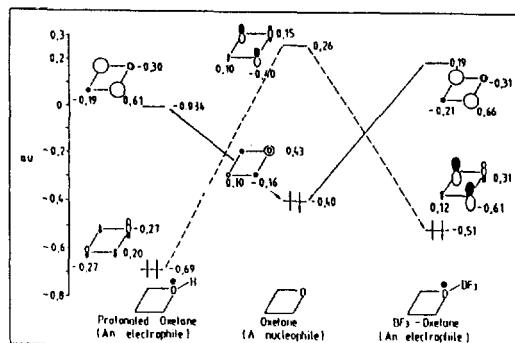


Fig. 2. Frontier orbital interaction for an oxetane monomer and propagating species (protonating oxetane and BF<sub>3</sub>-oxetane) by HF/3-21G method.

두 요소 중에서 에너지 전위차가 비교적 작을 때는 ΔE<sub>i</sub>의 효과가 월등하게 커져 ΔE<sub>i</sub>가 반응성을 좌우하는 energy gap 조절반응이고, 두 원자 궤도 함수의 계수가 클 때는 matrix element가 반응성을 좌우한다.<sup>12,13</sup> 치환된 옥세탄류의 HOMO와 LUMO 에너지 준위값을 MINDO/3, MNDO, AM1법으로 계산하여 Table 5에 나타냈다. 중합반응 과정에서 활성화된 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 평형상태와 단량체와의 반응성과 단량체의 친핵성 성질은 HOMO에너지가 높을수록 유리하고, 성장단계의 활성화된 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온의 친전자성 성질은 LUMO에너지가 낮을수록 에너지차(ΔE<sub>i</sub>)값이 적으며, 식 (1)의 섭동항의 값이 커져 반응성이 증가될 것으로 예상된다. Table 5의 치환된 옥세탄 분자궤도 함수의 에너지 준위를 보면 친핵체의 HOMO 에너지 준위가 높고 친전자체의 LUMO 에너지 준위가 낮을수록 에너지차가 작아 섭동항의 값이 커져서 반응성이 증가되므로 azide기(-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)로 치환된 경우가 nitrate기(-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)로 치환된 경우보다 HOMO 에너지가 높아 반응성이 우수하고, oxonium 이온보다는 carbenium 이온의 LUMO 에너지가 낮아 반응성이 더 우수함을 알 수 있다.

에너지함유 옥세탄인 NMMO, AMMO, BAMO, BNMO 등은 성장단계에서 생성될 수 있는 두 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온의 생성열 계산에서 carbenium 이온의 농도가 클 것으로 예측되었다.<sup>14</sup> 각 단량체의 착물형에 대한 에너지 준위에 의한 활성화 성장단계의 분자내 상호작용을

Table 5. Energy levels of HOMO and LUMO of propagating species for substituted oxetanes by MINDO/3, MNDO, AM1 methods

Oxetane	Oxetane		BF <sub>3</sub> -Oxetane		BF <sub>3</sub> -Oxetane	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	※ -10.440	1.675	※ -13.922	-7.356	※ -12.446	-8.699
	☆ -10.953	3.093	☆ -15.853	-5.770	☆ -13.778	-10.140
	⊕ -10.479	2.922	⊕ -14.639	-6.318	⊕ -13.512	-9.705
	※ -10.461	-0.802	※ -12.834	-5.783	※ -12.231	-8.589
	☆ -11.411	-0.683	☆ -15.229	-6.428	☆ -13.782	-0.197
	⊕ -12.773	-0.024	⊕ -14.481	-6.453	⊕ -13.429	-9.767
	※ -10.998	-0.265	※ -11.564	-5.035	※ -11.950	-7.797
	☆ -10.045	-0.063	☆ -13.868	-7.183	☆ -13.565	-10.309
	⊕ -9.750	0.183	⊕ -13.276	-6.819	⊕ -12.962	-9.781
	※ -10.257	-0.537	※ -12.818	-5.732	※ -12.424	-8.800
	☆ -11.994	-0.610	☆ -14.939	-5.703	☆ -14.127	-10.490
	⊕ -11.549	-0.575	⊕ -14.266	-5.960	⊕ -13.793	-10.068
	※ -8.664	0.164	※ -9.864	-4.187	※ -11.184	-7.097
	☆ -9.915	-0.140	☆ -11.716	-5.377	☆ -12.632	-9.156
	⊕ -9.737	-0.015	⊕ -11.364	-5.108	⊕ -11.576	-9.366

※; MINDO/3, ☆; MNDO, ⊕; AM1.

도시하면 carbenium 이온형이 oxonium 이온형보다 모노머 사이의 에너지준위가 적으므로 반응성이 유리함을 알 수 있다. Fig. 3은 AM1법에 의한 NMMO의 단량체와 활성화종 사이의 에너지 준위 관계 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 친핵체인 단량체와 두 친전자체인 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온 사이의 상호 작용을 비교하여 보면 고리형 oxonium 이온보다 열린 carbenium 이온과 단량체와의 상호작용이 강하므로 반응성이 더욱 유리함을 예측할 수 있다. 따라서 산촉매반응에서 치환체 옥세탄류에 대한 중합반응의 반응성은 반응 중심인 탄소의 양전하가 크게 나타나며 hard-hard형 상호작용인 정전기적 인력 효과와 soft-soft형 상호작용인 섭동항의 에너지 준위차( $\Delta E$ ) 조절반응이 동시에 기여하는 HSAB원리에 따르고 있음을 보여준다. Fig. 4는 NMMO와 선플리머 제조 중합과정에서 분자량 조절시 1,4-butanediol이 고리형 oxonium 이온보다 열린 carbenium 이온과의 반응성이 더 유리함을 AM1법에 의한 계산을 하여 분자

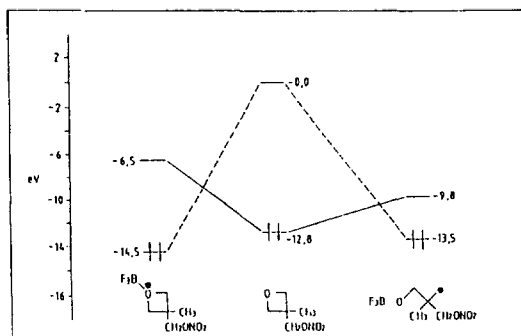


Fig. 3. Frontier orbital interaction between cationic 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane species and 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane by AM1 method.

체도합수 상호작용을 대표적으로 도시하였다. 다른 옥세탄 치환체의 경우도 마찬가지였다.

에너지함유 옥세탄 공중합체의 실험값은 Table 6에 요약되었으며, NMMO/AMMO( $r_1$ ;  $0.36 \pm 0.10$ ,  $r_2$ ;  $2.19 \pm 0.20$ )의 반응성비는  $r_1 < r_2$ 임을 알 수 있다. 이는 화학적 반응성 에너지( $\Delta E$ )의 이온 결합형과 섭동항의 비교에서 염기성이 AMMO > NMMO를 예시

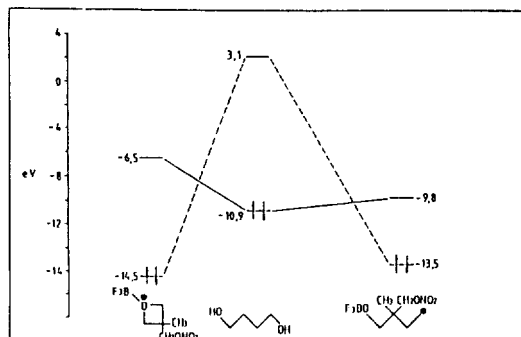


Fig. 4. Frontier orbital interaction between cationic 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane species and butanediol by AM1 method.

하였으며, 반경험적인 계산 결과의 섭동항은 Fig. 5의 단량체간의 비교로 나타내었다. P(NMMO/AMMO)의 반응성비( $r_1 < r_2$ )는 친핵체인 단량체의 NMMO(1), AMMO(2)의 HOMO에너지 준위와 BF<sub>3</sub> 착물형인 NMMO(1), AMMO(2) 활성화 화학종의 LUMO 에너지 준위간의 에너지차( $\Delta E$ )가 적을수록 반응성이 크게 나타난다.  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ 에서  $k_{11} < k_{12}$ 이다. 여기서  $k_{11}$ 은 NMMO 활성화 화학종(LUMO)에 단량체 NMMO(HOMO)가 공격하는 반응속도이고,  $k_{12}$ 는 NMMO 활성화 화학종(LUMO)에 단량체 AMMO(HOMO)가 공격하는 반응속도이므로 섭동항에서 에너지 준위 비교로  $k_{12}$ 의 반응성이 클 것이 예상된다.  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ 에서  $k_{22} > k_{21}$ 의 원인을 에너지 준위로 설명하면  $k_{22}$ 는 AMMO 활성화 화학종(LUMO)에 단량체 AMMO(HOMO)가 공격하는 반응속도이고,  $k_{21}$ 은 AMMO 활성화 화학종(LUMO)에 단량체 NMMO(HOMO)가 공격하는 반응속도이므로 섭동항에서 에너지 준위 비교로  $k_{22}$ 의 반응성이 클 것으로 예상된다. 이상의 결과로 P(NMMO/AMMO)의 반응성비는  $r_1 < r_2$ 임을 예측할 수 있다. 이와 같이 화학반응성 비교는 이온결합성과 공유결합성을 동시에 고려한 정전기적 효과와 섭동항으로 반응성을 설명함이 타당할 것으로 생각된다. 같은 방법으로 Fig. 6에서 P(NMMO/BNMO)의 반응성을, Fig. 7로 P(AMMO/BAMO)의 반응성을 설명할 수 있다.

Fig. 8은 NMMO의 BF<sub>3</sub>에 의한 활성화된 고리형 oxonium 이온과 친핵체인 옥세탄 단량체 사이의 C-O결합 형성에 따른 생성열 변화를 AM1 방법으로 보인 것이다. 고리형 oxonium 이온에 단량체가 공격

Table 6. Reactivity ratios of energetic oxetane monomers for copolymerization with boron trifluoride etherate in dichloroethane at 20 °C

Monomer pair	Reactivity ratios		reference
	$r_1$	$r_2$	
NMMO/AMMO	$0.36 \pm 0.10$	$2.19 \pm 0.20$	This work
	$0.35 \pm 0.10$	$2.73 \pm 0.24$	15
NMMO/BNMO	$3.34 \pm 0.41$	$0.1 \pm 0.43$	This work
	$10.87 \pm 5.67$	$0.26 \pm 0.26$	15
AMMO/BAMO	$1.87 \pm 0.33$	$1.02 \pm 0.21$	This work
	$2.19 \pm 0.38$	$0.31 \pm 0.15$	15
BNMO/BAMO	$1.09 \pm 0.23$	$1.25 \pm 0.18$	This work
NMMO/BAMO	$1.30 \pm 0.12$	$0.90 \pm 0.13$	This work
AMMO/BNMO	$1.03 \pm 0.09$	$0.37 \pm 0.08$	This work

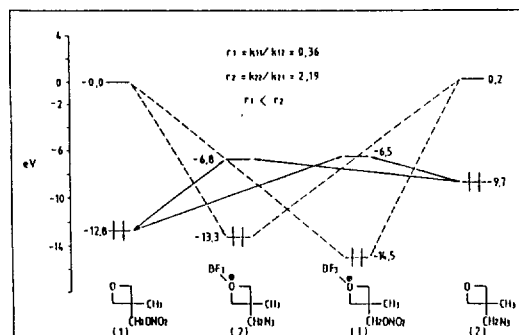


Fig. 5. Frontier orbital interaction between boron trifluoride oxetane propagating species and NMMO (1), AMMO (2) in copolymerization by AM1 method.

할 때의 전이상태는 C-O 결합의 결합길이가 2.88 Å에서 착물이 형성될 때 가장 안정한 형태임을 보여준다.

Fig. 9는 NMMO의 BF<sub>3</sub>에 의한 활성화된 열린 carbenium 이온과 친핵체인 옥세탄 단량체들 사이의 C-O결합 형성에 따른 생성열의 변화를 AM1방법으로 보여준 것이다. 열린 carbenium 이온에 친핵체인 단량체들이 부가반응을 할 때 전이 상태는 C-O결합 길이가 1.45 Å일 때 가장 안정한 형태임을 알 수 있다. 이 C-O의 결합 길이는 분자내의 C-O결합 길이 1.43 Å에 거의 유사한 값<sup>15</sup>을 나타내므로 정상적인 부가반응에 의한 성장단계의 선 폴리머의 형성을 의미한다. 즉, 활성화된 고리형 oxonium 이온에 단량체가 부가된 전이상태 분자간의 안정화된 C-O결합 길이는 2.88 Å이지만, 고리형 oxonium 이온의

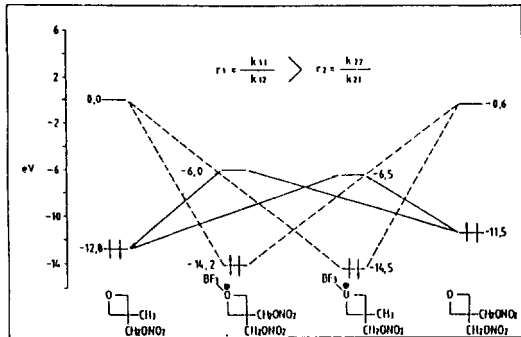


Fig. 6. Frontier orbital interaction between boron trifluoride oxetane propagating species and NMMO (1), BNMO (2) in copolymerization by AM1 method.

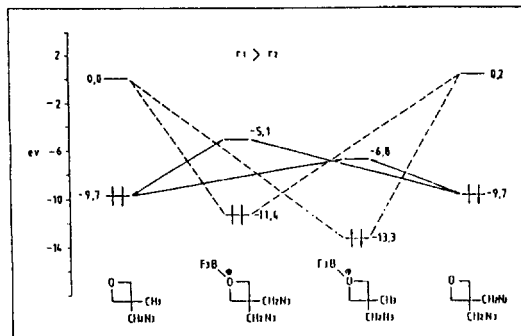


Fig. 7. Frontier orbital interaction between boron trifluoride oxetane propagating species and AMMO (1), BAMO (2) in copolymerization by AM1 method.

고리열림 반응으로 열린 carbenium 이온 형태에서 단량체의 결합은 더욱 안정화된 1.45 Å이다. 이러한 사실로서 선폴리머 성장과정의 일면을 설명할 수 있다.

Fig. 8과 9에서 정상상태의 공중합 반응과정은 활성화 화학종의 농도에 따라 반응메카니즘이 좌우됨을 예측할 수 있으므로 반응메카니즘은 각 치환체 활성화 화학종의 안정화 에너지 결과와 활성화 화학종의 농도에 비례할 것이다. Table 2의 결과에서 에너지화 치환체인 NMMO, AMMO 등은 oxonium 이온과 carbenium 이온 사이의 평형상태에서 carbenium 이온이 7~10 kcal/mole 정도 더 안정함을 알 수 있다.

이들 중합 메카니즘은 화학종의 농도 크기인 안정화 에너지에 좌우되므로 carbenium 이온의 농도가 클 것으로 예상되어 S<sub>N</sub>1 메카니즘으로 전환됨이 예

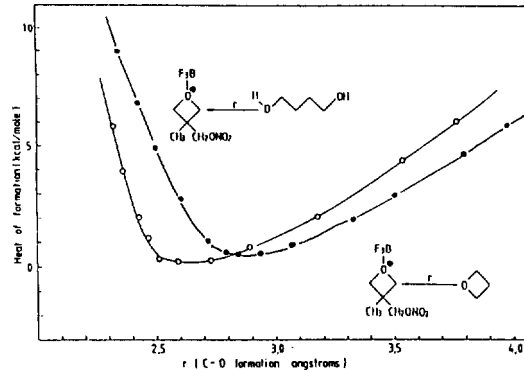


Fig. 8. Reaction coordinate for oxonium ion and monomer in S<sub>N</sub>2 mechanism. The energy minimum association complex the distance between the BF<sub>3</sub>-NMMO oxonium ion and butanediol (○), oxetan (●) is donates "complex" by AM1.

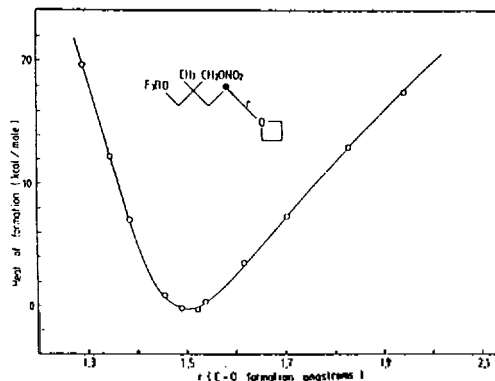


Fig. 9. Reaction coordinate for carbenium ion and monomer in S<sub>N</sub>1 mechanism. The energy minimum association complex the distance between the BF<sub>3</sub>-NMMO carbenium ion and oxetan is donates "complex" by AM1 method.

측된다. 결합체 제조의 분자량 조절제의 첨가반응인 Fig. 8에서도 C-O 결합길이가 2.5 Å로 접근하면, 활성화 화학종의 C-O 반결합성에 의한 환개환 반응에 의한 반응으로 진행됨을 예측할 수 있다.

## 결 론

1. 각 단량체간의 공중합 반응에서 반응성비(reactivity ratio, r)를 산출하였는데 반응성비를 비교하면 NMMO/AMMO; ( $r_1 < r_2$ ), NMMO/BNMO; ( $r_1 > r_2$ ), AMMO/BAMO; ( $r_1 > r_2$ )으로 실험적 결과와 일치하



였다.

2. 치환체 옥세탄의 반응성은 단량체인 친핵체의 산소원자 음전하 크기에 비례하고, 성장단계에서는 친전자체의 탄소원자 양전하 크기에 비례하는데 이는 hard-hard 전하 조절반응으로 설명할 수 있으며, 또한 soft-soft형 반응은 양성자화된 단량체 oxonium 이온 및 carbenium 이온의 에너지 준위인 친전자체의 LUMO 에너지가 낮을수록 반응성이 우수하다.

3. 에너지화 치환체인 옥세탄 단량체의 생성열을 반경험적인 AM1 방법 등에 의해 계산한 결과 에너지화가 증가할수록 생성열( $\Delta E_f$ )의 값이 양의 부호로 전환되며, 분자의 에너지화는 증가하나 분자의 안정도는 떨어짐을 예측할 수 있다.

4. 에너지화기(-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) 등으로 치환된 옥세탄의 고리 열린반응의 성장 단계에서 화학종인 carbenium 이온의 안정화 에너지가 7~10 kcal/mole이 더 안정화됨으로 oxonium 이온-carbenium 이온의 평형에서 carbenium 이온 농도가 클 것으로 예상되므로 S<sub>N</sub>2에서 S<sub>N</sub>1 메커니즘으로 전환될 것이다.

5. 옥세탄의 고리 열린반응 성장 단계에서 정상상태의 착물 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온에 친핵체인 단량체 공격에 의한 착물에서 oxonium 이온의 C-O 결합 길이는 2.88 Å이고, carbenium 이온의 C-O 결합 길이는 1.45 Å으로 carbenium 이온에 단량체의 공격이 성장단계에서 선플러머 생성을 더욱 더 쉽게 할 것이다.

이 논문은 1994년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

## 인 용 문 헌

1. Reboul, M. *Ann. Chim. (Paris)*, **1878**, *14*, 496.

2. (a) Farthing, A. C. *Brit. Pat. Feb. 9*, **1955**, 723, 777. (b) Farthing, A. C. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3648.
3. (a) Willer, R. L.; Day, R. S. *Joint International Symposium on Compatibility of Plastics and Energetic Materials*; reprint 1989; 245. (b) Manser, G. E.; Fletch, R. W.; Shaw, G. C. Report NR 84589, Office of Naval Research, 1984.
4. Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymanski, R. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, *3*, 203.
5. Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymanski, R.; Matyjaszewski, K. *Pure Appl. Chem.* **1984**, 140.
6. Chien, J. C. W.; Cheun, Y. G.; Lillya, C. P. *Macromolecules* **1988**, *21*, 870.
7. Cheun, Y. G.; Kim, J. K.; Ham, D. S.; Kwon, Y. H.; Kim, J. S. *Polymer (Korea)* **1993**, *33*.
8. Jwatsuki, S.; Takigawa, N.; Okada, M.; Yamashita, Y.; Ishii, Y. *Polymer Letters* **1964**, 549.
9. (a) Saegusa, T.; Kobayashi, S. *Progress in Polymer Science, Japan* **1973**, *6*, 107. (b) Eliel, E. L.; Pietrusiewicz, K. M. *Top <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy* **1979**, *3*, 172.
10. Cheun, Y. G. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *34*, 461.
11. Dewar, M. J. S.; Healy, E. G.; Stewart, J. J. P. QCPE, Program 506, Version 2.10 was used in this work.
12. (a) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581, 643. (b) Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 233. (c) Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; Wiley Interscience: New York, 1976; p 77.
13. (a) Cheun, Y. G.; Kim, J. T.; Park, S. K. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *34*, 636. (b) Cheun, Y. G. *Polymer (Korea)* **1984**, *6*, 430.
14. Manser, G. E. *Technology of Polymer Compounds and Energetic Materials*; 1990; (ICT), p 50~70.