

## 환경오염을 줄이면서 고에너지원으로 이용되는 물질에 관한 연구

노기환 · 김준태\*

광주보건전문대학 환경위생과 · 조선대학교 화학과\*

### A Study on the Matter of Using High Energetic Source with Environmental Pollution Reduce

Gi-Hwan Roh · Joon-Tae Kim\*

*Dept. of Environmental Hygiene, Kwangju Health College, Korea*

*Dept. of Chemistry, Chosun University, Korea\**

#### Abstract

The reactivity increase of unsubstituted energetic compound in cyclic ethers was found in order of three-membered cyclic form < five-membered cyclic form < four-membered cyclic form. The nucleophilicity and basicity of cyclic ethers can be explained by the negative charge on oxygen atom of cyclic ethers. The reactivity of propagation in the polymerization of cyclic ethers can be represented by positive charge on carbon atom and the LUMO energy of active species of cyclic ethers. The cationic polymerization of substituted cyclic ethers which have pendant energetic groups such as methoxy(-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), azido(-CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>), and nitro(-CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>) are investigated theoretically using the MNDO methods

#### I. 서 론

세계 각국들은 자국 내에서 필요로 하는 에너지를 충당하기 위해 여러 가지 방법으로 에너지 개발을 촉진시켜 오는 과정에서 엄청난 환경을 파괴시켜왔다. 오늘날 우리 인류는 환경을 최대한 보존하면서 대체에너지를 추구하고 있는 방면중의 하나가 에너지화 기능을 갖고있는 결합체 연료들인 화약 및 추진제 등이다.

이들은 고에너지화 결합체로써 이상적인 화약조성을 갖는 물리적 가교중합체의 개발이 선진국에서 이루어지고 있는 것으로 알려졌지만 특허 및 know-how로 묶여 그 제조 방법들을 파악하기 어

려운 실정이다. 따라서 우리나라에서도 환경을 보존하면서 에너지를 얻기 위해서는 에너지화 결합체 기술 개발이 시급히 요청되는 실정이다. 그리하여 본 연구자들은 고폭 화약류의 일종인 고리형 에테르의 반응성을 고성능 컴퓨터를 이용하여 고찰하고자 한다.

석유 공업 화학의 발달과 때를 맞추어 ethylene oxide와 propylene oxide의 대규모 생산이 가능했으며, 이러한 epoxide의 중합반응이나 소중합체 반응성 등은 합성화학 공업에서 가장 중요한 생산 방법중의 하나가 되었으며 계면활성제, 접착제, coating제 그리고 우레탄, 합성고무, foams의 제조에 대한 원자제로 폭넓게 사용되었다. 특히 반응

성을 응용한 epichlorohydrin 등의 고분자는 고무 공업에 사용되었고, 4-원 고리형 에테르인 3,3-bis(chloromethyl) oxetane의 고분자는 engineering plastic으로 중요시되었으며, THF는 선폴리머 (prepolymer)와 말단기에 수산기를 반응시켜 고분자 polyurethanes의 제조에 사용되었다.

Bigot등<sup>1)</sup>은 ab initio(self consistent field)방법 (STO-3G basis)을 사용하여 ethylene oxide의 고리 열림 반응성에 대하여 연구한 결과를 발표한 바 있다. 그러나 ab initio SCF 방법은 시간이 너무 오래 걸리고, 고분자 화합물의 적용에 어려움이 많기 때문에 이러한 문제들을 해결하기 위한 수단으로 반경험적인 방법들이 서서히 대두하게 되었으며, Lahti등<sup>2)</sup>은 Dewar등이 개발한 반경험적 분자 궤도함수법인 AM1 방법을 사용하여 2-butyl-1,3-dioxetane과 2-butyl-1,3,6-trioxocane의 고리 열림 중합반응의 반응성과 생성열 등을 연구 발표하였다.

Cyclic ether와 acetal류를 산 촉매하에서 고리 열림 공중합 반응시킬 때 성장단계(propagation step)에서의 반응 메카니즘과 활성 화학종(active species)인 oxonium ion과 carbenium ion의 농도가 반응성에 큰 영향을 미치며<sup>3)</sup>, 이 외에도 단량체의 친핵체에 영향을 줄 수 있는 것은 치환기의 입체적 장애효과, 극성효과, ring strain의 열역학적 효과 등이 있다.

Penczek등은 산 촉매 하에서 cyclic ether와 acetal의 중합반응을 scheme 1과 같이 양성자화된 (protonated) 단량체가 고분자에 반응할 때 정전기적 효과에 의하여 추가하는 반응으로 설명하였다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 고리형 에테르 화합물들의 형식 전하와 에너지 준위 값을 분자 궤도론적 방법인 AMPAC program<sup>5)</sup>에 포함된 MINDO/3, MNDO,

AM1방법 등으로 계산하여 반응성을 고찰하고자 한다.

## II. 이론

### 1. MINDO/3 방법<sup>6)</sup>

분자의 에너지와 geometry를 계산하기 위해서 m원자의 AO<sub>s</sub> i와 k사이의 반발적분을  $\gamma_{mn}$ , one-center 반발적분을  $g_{ik}$ 로 놓았을 때 n원자의 core와 m원자의 AO i전자 사이의 인력( $V_{in}$ )은

$$V_{in} = -C_n \gamma_{mn} \text{ ----- (1)}$$

여기서  $C_n$ 은 전자 하전(e)의 minus 단위와 n원자의 core 하전이다. 이러한 원소들을 MINDO Fork 행렬로 가정하면,

$$F_{ii} = U_{ii} + 0.5q_i g_{ii} + \sum_{k \neq i}^{(m)} (q_k g_{ik} - 0.5P_{ik} h_{ik}) - \sum_{k \neq i} \gamma_{mn} (C_n - \sum_k^{(m)} g_k) \text{ ----- (2)}$$

$$F_{ik}(mm) = -0.5P_{ik} h_{ik} \text{ ----- (3)}$$

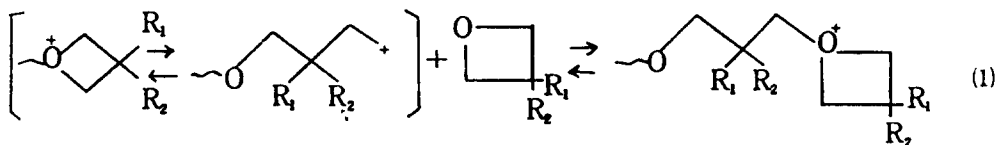
$$F_{ik}(mn) = \beta_{ik}^c - 0.5P_{ik} \gamma_{ik} \text{ ----- (4)}$$

으로 주어지며, (mm)과 (mn)은 off-diagonal 원소들이고,  $g_{ik}$   $h_{ik}$ 는 AO i와 k사이의 one-center coulomb 적분과 교환적분,  $\beta_{ik}^c$ 는 two-center one-electron 교환적분과 core 공명적분이며,  $U_{ii}$ 는 m원자의 core 인력에 기인한 위치에너지와 m원자의 AO I내의 한 전자의 운동에너지 합이고,  $q_i$ 와  $P_{ik}$ 는 각각 AO i의 전자 입자수(population)와 AOs i와 k의 결합차수이다.

한 분자의 총에너지 ( $E_{tot}$ )는

$$E_{tot} = E_{el} + E_c = E_{el} + \sum_m \sum_n CR_{mn} \text{ ---- (5)}$$

$CR_{mn}$  : m원자와 n원자 core의 반발포텐셜 에너지



Scheme 1

지이다.

또한, two-center 반발적분  $\gamma_{mn}$ 은

$$\gamma_{mn} = f_1(R_{mn}) \text{ ----- (6)}$$

$$\gamma_{mn} = e^2[R_{mn}^2 + 0.25(\rho_m + \rho_n)^2]^{-1/2} \text{ --- (7)}$$

여기서

$$\rho_m = \frac{e^2}{g_m}, \quad \rho_n = \frac{e^2}{g_n} \text{ ----- (8)}$$

$\bar{g}_m, \bar{g}_n$  : 원자 m과 n의 one-center coulomb 적분

Mulliken은 RH근사에서

$$\beta_{ik}^c = S_{ik}(I_i + I_k)f_2(R_{mn}) \text{ ----- (9)}$$

의 식을 사용하였으며,  $S_{ik}$ 는 overlap 적분이고,  $I_i$ 와  $I_k$ 는 이온화 포텐셜이며,  $f_2$ 는 핵간거리  $R_{mn}$ 과 수많은 parameter를 포함한 함수이다.

원자 m과 n의 core 반발은 일반적으로 두 하전 사이(PCR<sub>mn</sub>)의 반발과 같으며, 즉

$$CR_{mn} = PCR_{mn} = C_m C_n e^2 / R_{mn} \text{ ----- (10)}$$

여기서 electron-electron과 core-electron의 상호작용을  $C_m C_n \gamma_{mn}$ 이라 하면 core-core 반발은

$$CR_{mn} \rightarrow C_m C_n \gamma_{mn} \text{ ----- (11)}$$

이며,  $\pi$  근사에서 나타난 결점들은  $R_{mn}$ 에 대하여  $CR_{mn} = C_m C_n \gamma_{mn}$ 으로 가정하였다.

$$CR_{mn} = C_m C_n [\gamma_{mn} + (e^2 R_{mn}^{-1} \gamma_{mn}) f_3(R_{mn})] \text{ (12)}$$

Geometry를 계산하기 위하여 PND0<sup>7)</sup>(partial Neglect of Differential Overlap)에서 사용했던 단순한 식을 사용하면,

$$f_2 = B_{xy} \text{ 와 } f_3 = \exp(-\alpha_{xy} R_{mn}) \text{ ----- (13)}$$

여기서  $B_{xy}$ 와  $\alpha_{xy}$ 는 원자(X와 Y)를 포함한 parameter의 특징임. NH와 OH결합의 경우는  $f_3$ 에 의해서

$$f_3 = \alpha_{Hx} e^{-R_{mn}} \quad (X = N \text{ or } O) \text{ ----- (14)}$$

## 2. MINDO 방법<sup>8)</sup>

여기서는 닫힌 껍질 분자들과 원자가전자가 고정되어 있는 것만을 취급한다.

NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) Forc 행렬 원소들은

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\nu, B} + \sum_\nu^A P_{\nu\nu} [(\mu\mu, \nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu, \mu\nu)] + \sum_B \sum_\delta^B P_{\lambda\delta}(\mu\mu, \lambda\delta) \text{ (15)}$$

$$F_{\nu\nu} = \sum_B V_{\mu\nu, B} + \frac{1}{2} P_{\nu\nu} [3(\mu\nu, \mu\nu) - (\mu\mu, \nu\nu)] \text{ ----- (16)}$$

$$F_{\mu\lambda} = \beta_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_\mu^A \sum_\delta^B P_{\nu\delta}(\mu\nu, \lambda\delta) \text{ (17)}$$

Fork 행렬에서는 다음과 같은 항들이 나타난다.

- 1) One-center one-electron 에너지  $U_{\mu\mu}$ 는 A원자 core인력에 기인한 포텐셜에너지와 A원자가 있는 AO  $\phi_\mu$  내 전자의 운동에너지 합으로 표현하고,
- 2) One-center two-electron 반발적분 즉, coulomb 적분  $(\mu\mu, \nu\nu) = g_{\mu\nu}$ 와 교환적분  $(\mu\nu, \mu\nu) = h_{\mu\nu}$ 로 표현하고,
- 3) Two-center one-electron core 공명적분은  $\beta_{\mu\lambda}$ 로 표현하고,
- 4) Two-center one-electron의 인력  $V_{\mu\nu, B}$ 는 A원자의  $\psi_\mu, \psi_\nu$ 에 분포되어 있는 한 전자와 B원자의 core인력이다.
- 5) Two-center two-electron 반발적분은  $(\mu\nu, \lambda\delta)$ 로 표현한다. 분자의 총에너지는 ( $E_{tot}^{mol}$ )은 
$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_A \sum_B E_{AB}^{core} \text{ ----- (18)}$$

분자의 생성열 ( $\Delta H_f^{mol}$ )은 총에너지에서 전자의 에너지와 분자내의 원자 생성열( $\Delta H_f^A$ )을 합하여 빼 것과 같다.

$$(\Delta H_f^{mol}) = E_{tot}^{mol} - (\sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A) \text{ --- (19)}$$

Two-center 반발적분  $(\mu\nu, \lambda\delta)$ 은  $l$ 과  $m$ 의 두 하전분포의 multiple moment 사이에 작용하는 모든 합으로 multiple-multiple moment [ $M_{1m}^A, M_{l2m}^B$ ]은

$$(\mu\nu, \lambda\delta) = \sum_{11} \sum_{12} \sum_m [M_{l1m}^A, M_{l2m}^B] \text{ --- (20)}$$

이며 두 multiple사이의 상호작용은

$$[M_{l1m}^A, M_{l2m}^B]$$

$$= \frac{e^2}{2^{\ell+1} \ell!} \sum_{i=1}^{2^{\ell-1}} \sum_{j=1}^{2^{\ell-2}} f_i(R_{ij}) \quad (21)$$

$f_i(R_{ij})$ 는 표준 반경험적인 표현으로  $R_{AB} \rightarrow 0$ 와  $R_{AB} \rightarrow \infty$ 로 제한된 행동이다.

Dipole과 quadrupole 구조에서  $D_\ell$ 의 하전분리는 제 1열 원자에서

$$D_1 = \frac{5(4\tau_{2s}\tau_{2p})^{\frac{5}{2}}}{3^{\frac{1}{2}}(\tau_{2s} + \tau_{2p})} \quad (22)$$

$$D_2 = (3/2)^{\frac{1}{2}} \tau_{2p}^{-1} \quad (23)$$

여기서  $\tau_{2s}$ 와  $\tau_{2p}$ 는 각 AO의 2s와 2p의 Slater 지수식 (21)에 있는 Dewar-Sabelli-Klopman(DSK) 근사식을 이용하여 조사하여 보면

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{i1}^A + \rho_{i2}^B)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (24)$$

그리고 Mataga-Nishimoto 근사에 의하면,

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij} + \frac{1}{\rho_{i1}^A + \rho_{i2}^B}]^{-1} \quad (25)$$

으로 되며, 다른 multipole moment을 생략하고

single term ( $q_A, u_z^B$ )의 (ss,  $sp_z$ )을 살펴보면

$$(ss, sp_z) = [q^A, u_z^B] =$$

$$- (\frac{e}{2})^2 [(R_{AB} - D_i^B)^2 + (\rho_0^A + \rho_1^B)^2]^{-\frac{1}{2}} \quad (26)$$

$$+ (\frac{e}{2})^2 [(R_{AB} + D_i^B)^2 + (\rho_0^A + \rho_1^B)^2]^{-\frac{1}{2}}$$

이러한 식으로부터  $R_{AB} > 3\text{\AA}$ 을 알 수 있으며, core-electron인력과 core-core반발에 대한 MNDO 방법은

$$V_{uv,B} = -Z_B(u^A v^A, S^B S^B) + f_2(R_{AB}) \quad (27)$$

$$E_{AB}^{\text{core}} = Z_A Z_B (S^A S^A, S^B S^B) + f_3(R_{AB}) \quad (28)$$

이며, 공명적분  $\beta_{\mu\lambda}$ 와 overlap 적분  $S_{\mu\lambda}$ 의 관계는

$$\beta_{\mu\lambda} = f_4(R_{AB}) S_{\mu\lambda} \quad (29)$$

식으로 overlap적분은 Slater 기본 AO's분석 값이다.

### 3. AM1 방법<sup>5)</sup>

AM1(Austin model 1)방법은 MNDO방법에서 원자들이 van der waals거리 정도 떨어져 있을 때의 원자간의 반발 에너지가 크게 나타나는 단점을 개선하기 위해서 MNDO방법의 core repulsion function(CRF)에 Gaussian term을 첨가하여 수정한 것이다.

수정된 CRF는 다음과 같다.

$$\text{CRF}(AB) = Z_A Z_B \gamma_{AB} [1 + F(A) + F(B)] \quad (30)$$

여기서

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum K_{Ai} \exp[L_{Ai}(R_{AB} - M_{Ai})^2]$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum K_{Bi} \exp[L_{Bi}(R_{AB} - M_{Bi})^2] \quad \text{이다.}$$

AM1 방법에서는 사용되는 기호는 MNDO와 같으며, CRF와 큰 원자간의 반발을 감소시키기 위하여 우선 하나 또는 그 이상의 attractive Gaussian을 첨가하여 큰 repulsion을 상쇄시킨 다음 근거리 핵간의 반발에 repulsion Gaussian을 첨가시켰다.

AM1방법은 위의 방법으로 수정한 organic element (C, H, O, N) parameter을 사용하는 데 one-center electron 반발적분은 변하지 않으며, CRF를 제외하면 근본적으로 MNDO방법과 같다.

N차원 좌표계의 포텐셜 에너지 함수는  $E(q_1, q_2, \dots, q_{3n})$ 로 반응 좌표에 의한 reaction gradient(RG), force constnat(FC) matrix 및 gradient norm (GN)은 다음과 같이 정의한다.

$$g_i = \frac{\partial E(q)}{\partial q_i} \quad A_{ij} = \frac{\partial^2 E(q)}{\partial q_i \partial q_j} \quad \gamma = \sum_{i=1}^{3N-6} (g_i)^2$$

$g_i$ 는 RG를 나타내는 열 벡터이며,  $A_{ij}$ 는 FC matrix이고,  $\gamma$ 는 GN이다.

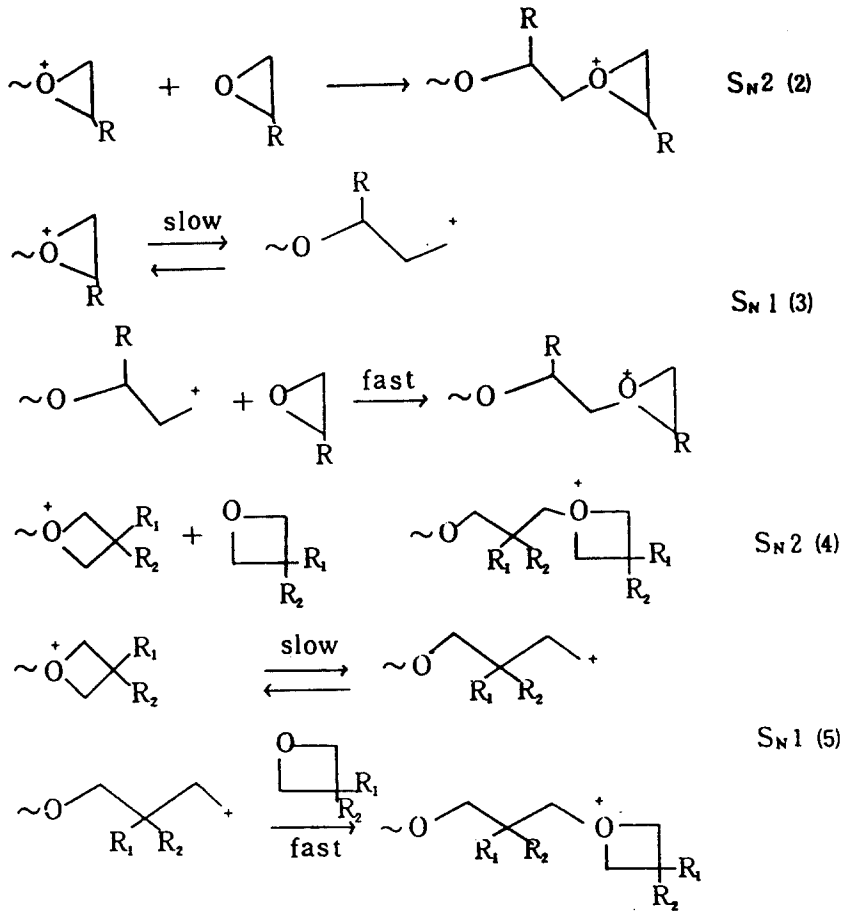
분자 포텐셜 곡면중 바닥 상태, 전이 상태 및 중간체는 다음과 같은 조건을 만족해야 된다.

1. 각 상태에 해당하는  $q^X$ 는 stationary point이어야 한다.

$$g(q^X) = 0$$

2. 전이 상태에서의  $q^T$ 에 대하여 FC matrix  $A_{ij}$ 는 오직 한 개의 음의 고유값을 가져야 한다.

3. 각 상태에서  $T_x$   $T_y$   $T_z$ 와  $R_x$   $R_y$   $R_z$ 에 해당하는 값이 0으로 근접해야만 한다. 여기서 T는 병진 운동, R은 회전 운동을 나타낸다.
  4.  $q^T$ 는 반응 물질과 생성 물질 사이의 에너지 최고점이다.
  5. 전이 상태는 위의 조건을 만족하는 동시에  $GN(\gamma)$ 의 값이 0으로 접근하여야 한다.
- 본 연구에서 계산된 고리형 에테르의 단량체들은 oxirane, oxetane, oxolane, 등이고, 에너지화기로 치환된 옥세탄 단량체로는 BMMO [3,3-bis(methoxymethyl)oxetane], AMMO[3-azidomethyl-3-methyl oxetane], NMMO[3-nitratomethyl-3-methyl oxetane]이며, 각 분자들의 단량체 구조는 표준값을 이용하여 최소 에너지적 조건을 얻었으며, 단량체간의 정상 상태의 구조에서는 SADDLE routine을 사용하여 계산하였다.



Scheme 2

### III. 결과 및 고찰

고리형 에테르(cyclic ethers)의 단량체(monome)에 대한 산 촉매 중합반응은 성장 단계에서 생성되는 화학종(species)인 고리형 oxonium이온과 열린 carbenium 이온의 농도에 따라 반응 메커니즘이 달라지며, 치환기 효과에 따른 단량체 반응 중심원자의 전하변화, 입체적 장애효과 및 분자궤도 함수의 에너지 준위 등이 반응성 결정에 지대한 영향을 미치고 있다.

지금까지 연구된 결과를 살펴보면 성장 단계에서 두 가지 화학종의 반응식은 (2)~(5)식등으로 (2), (4)식은 화학종인 oxonium 이온에 monomer가 공격하여 결합 형성이 이루어진 후 환개환이 일어나는  $S_N2$  메커니즘이며, (3), (5)식은 monomer의 공격전에 환개환이 이루어진 후 carbenium이온에 monomer가 공격하여 결합 형성이 이루어지는  $S_N1$  메커니즘으로 알려졌지만 아직도 논란의 부분이 많이 있다.<sup>4)</sup>

Table 1.은 고리형 에테르의 ring strain으로 고리형 에테르의 geometry는 고리내 원자 수에 관련되어 있으며, ring strain<sup>9)</sup>은 ring size에 의한

각과 정상 궤도 겹침 각 사이의 차이에 의해서 생긴다. 밀집된 곳에 위치한 비결합 원자에 다른 원자가 접근하여 상호작용 할 때 ring strain이 증가 고리형 에테르 분자들은 비 평면(non planar)이며, 산소 원자의 자유 전자쌍이 공간에서 마치 4면체의 각과 비슷하게 배열하므로  $sp^3$  혼성궤도 함수와 유사한 성질을 가지고 있다.

5원 고리형 에테르(THF)는 2개의 서로 상호작용하는 구조인 envelope 구조와 half chair 구조를 갖지만, 이러한 상호작용 구조의 에너지는 관련된 화합물들의 에너지 장벽 때문에 낮게 평가되고, 산소 원자의 비 결합 전자쌍과 탄소 원자 근처에 있는 수소 원자의 결합에 참여한 전자들 사이에 존재하는 반발을 고려하여 볼 때 THF에서의 결합각은  $21^\circ$  로 알려졌다.



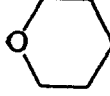


중합반응에서 두 단량체간의 반응성의 척도가 되는 친핵성 및 염기성(basicity)은 IR 및 NMR등으로 연구되었는데<sup>11)</sup>, Table 2.에 염기성과 Table 3.에 chemical shift를 나타내었다.

고리형 에테르의 염기성 값은 옥시란이 가장 낮은 것으로 나타나는데, 옥시란의 염기성이 낮은 것은 ring strain에 기인되며, 옥시란의 내부 각은

Table 1. Ring strain of cyclic ethers












Unsubstituted cyclic ether	Ring strain (kJ mol <sup>-1</sup> )	Unsubstituted cyclic ether	Ring strain (kJ mol <sup>-1</sup> )
Oxirane (ethylen oxide)	114	Oxane (tetrahydropyran)	5
Oxetane (trimethylene oxide)	107	Oxocane	42
Oxolane (tetrahydrofuran)	23	7-oxabicyclo[2.2.1]heptane	44

Table 2. Basicity of linear and cyclic ethers

		>		>		>		>	
pK <sub>Δ</sub>	2.02 <sup>a</sup>		2.1 <sup>a</sup>		—		3.59 <sup>b</sup>		3.7 <sup>a</sup>
			2.08b						
Ref	10		10.12		—		10		11

\* From MeOD shift in IR.<sup>a</sup>Calorimetrically from the heat of mixing with CHCl<sub>3</sub>

Table 3. <sup>13</sup>C-NMR shifts for cyclic compounds containing one, two or more oxygen atoms in the ring<sup>a)</sup>

Compound	Chemical Shifts(S)					
	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
	40.6	40.6				
	72.6	22.8	72.6			
	67.9	25.8	25.8	67.9		
	69.5	27.7	24.9	27.7	69.5	
	70.1	31.0	27.0	27.0	31.0	70.1
	95.0		64.5	64.5		
	67.6	67.6		67.6	67.6	
	94.8		67.5	27.5	67.5	
	94.7		67.2	30.1	30.1	67.2
	95.7		69.0	30.4	23.2	30.4
	93.7					

a) Eliel, E.L. and pietrusiewicz, K.M., Top Carbon-13 NMR Spectroscopy., 3, 172 (1979)

어디서나  $60^\circ$  로, 3배위 산소는  $sp^2$  혼성이므로 C-O-C는  $120^\circ$  로 옥시란에 양성자가 첨가되면 ring strain이 증가되는 요인이 된다.

4원 고리형 에테르인 옥세탄(oxetane)은 5원 고리형이나 6원 고리형 에테르의 화합물들 보다도 유도 효과가 큰데도 불구하고 5원 고리형 에테르인 THF보다 염기성이 더 큰 것은 보다 낮은 입체적 장애효과와 THF에서 C-H의  $\sigma$  전자들과 산소의 비공유 전자쌍 사이에 강한 상호작용 때문인 것으로 알려졌다. 이와 같이 염기성을 알면 polymer에 대한 chain transfer의 일반적인 특성을 이해하는데 도움이 된다.

산소원자를 한 개, 두 개 혹은 그 이상 포함하고 있는 고리형 화합물들에 대하여 NMR로 구한 ch-

emical shift값을 살펴보면 IR data에서와 마찬가지로 4원 고리형 > 5원 고리형 > 3원 고리형 화합물의 순서로 이동하였음을 알 수 있는 데 이 순서는 반응성과도 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

에너지화기로 치환되지 않은 고리형 에테르 단량체인 고리형 oxonium이온에 대하여 반경험적인 MINDO/3, MNDO 및 AM1 방법으로 계산한 전하 값과 분자 궤도함수 에너지 준위 값을 Table 4에서부터 Table 7.까지에 요약하였다.

고리형 단량체의 친핵성 및 염기성에 대한 IR 및  $^{13}C$ -NMR 등으로 연구한 실험 값과 본 연구에서 계산한 결과를 비교하여 보면, Table 4와 Table 5.에서 보는 바와 같이 산소의 음전하가 클수록 이들 단량체들의 친핵성이나 염기성이 크며 반응

Table 4. Formal charges of cyclic ethers by MINDO/3, MNDO, and AM1 methods




cyclic compound	MINDO/3		MNDO		AM1	
	O	C <sub>2</sub>	O	C <sub>2</sub>	O	C <sub>2</sub>
	-0.375	0.228	-0.287	0.055	-0.268	-0.09
	-0.448	0.390	-0.317	0.134	-0.284	-0.03
	-0.439	0.386	-0.328	0.156	-0.283	-0.02

Table 5. Formal charges of oxonium ion for cyclic ethers by MINDO/3, MNDO, and AM1.

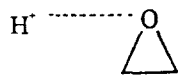
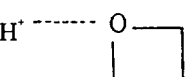

cyclic compound	MINDO/3		MNDO		AM1	
	O	C <sub>2</sub>	O	C <sub>2</sub>	O	C <sub>2</sub>
	-0.253	0.204	-0.128	0.141	-0.115	-0.111
	-0.317	0.350	-0.145	0.165	-0.144	-0.015
	-0.293	0.345	-0.156	0.164	-0.108	-0.023



Table 6. Energy levels(eV) of HOMO and LUMO for cyclic ethers by MINDO/3, MNDO, and AM1 methods





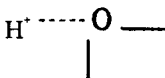

cyclic compound	MINDO/3		MNDO		AM1	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	-10.798	2.068	-11.506	2.824	-11.345	2.807
	-10.547	1.673	-10.953	3.093	-10.480	2.922
	-10.157	2.500	-10.774	3.098	-10.187	3.113

Table 7. Energy levels(eV) of HOMO and LUMO for protonated oxonium ion cyclic ethers by MINDO/3, MNDO, and AM1 methods

cyclic compound	MINDO/3		MNDO		AM1	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
	-19.277	-5.814	-19.436	-6.012	-19.161	-5.952
	-16.494	-5.663	-18.018	-4.724	-17.343	-5.477
	-16.478	-5.530	-17.205	-4.577	-16.350	-5.176

성은 산소의 음전하 크기에 비례한다. 또한 이들 단량체가 성장단계에서 친전자체의 공격을 받을 때는 반응 중심 탄소원자의 양전하가 클수록 단량체의 반응성이 클 것으로 예상된다.

산 촉매 중합반응 과정에서 산소 원자의 음 전하가 클수록 단량체의 친핵성과 분자간의 정전기적 상호작용이 크며 반응성도 비례하여 증가한다.

2-탄소원자의 전하 값은 4원 고리형 > 5원 고리형 > 3원 고리형의 순서로 작아지는데 3가지 방법 중에서 MINDO/3 방법이 전하가 가장 뚜렷하게 나타났으므로 전하 값에 의한 반응성 해석에

가장 적절함을 알 수 있다. 실험결과인 염기성의 경향과도 잘 일치하고 있으며, 고리형 에테르가 친핵적 성질을 가지고 있으므로 2-탄소원자의 전하 값과 염기성이 큰 물질이 반응성이 크게 나타난다. MINDO/3와 MNDO방법에서는 각 단량체의 산소원자는 음의 값이고, 반응 중심 탄소 원자가 양의 값을 나타내는 반면 AM1 방법에서는 반응 중심 탄소 원자가 음의 값으로 나타나는 모순점이 있으므로 AM1 방법보다는 MINDO/3와 MNDO 방법이 더 유리하다. Table 4와 5를 비교하여 보면 Table 5의 MINDO/3 방법에서 산 촉매 반응

에서 양성자화(protonated)에 따른 2-탄소 원자와 산소의 전하 값이 일반적으로 낮아졌으며, 이러한 것들은 HSAB(Hard and Soft Acid and Base)원리<sup>12)</sup>로 고찰할 때 hard-hard형 반응이 지배적인 전하조절 반응이지만, soft-soft형 반응에서는 분자 궤도함수 에너지 준위가 궤도함수 조절 반응에 기여할 것으로 생각된다.

한편, Klopman등<sup>12)</sup>은 분자간의 반응성을 고찰할 때 한 분자 궤도함수(molecular orbital)와 에너지 준위가 다른 분자 궤도함수가 중첩할 때 생기는 에너지 변화를 정전기적 인력항과 섭동항으로 설명하였다. 산 촉매 하에서 cyclic ethers 및 acetal 계의 중합반응도 치환기 변화에 따른 ring strain 에너지( $\Delta G$ )를 동일한 것으로 고려하면, 이온결합과 공유결합을 겸하므로 정전기적 인력항과 섭동항을 고려한 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta E = \frac{Q_{HOMO} \cdot Q_{LUMO}}{\epsilon R} + \frac{2(C_{HOMO} \cdot C_{LUMO} \cdot \beta)^2}{E_{HOMO} - E_{LUMO}} \quad \text{----- (31)}$$

첫째 항은 정전기적 인력항으로 반응 중심 전하의 곱에 비례하고, 둘째 항은 섭동항으로 두 분자간의 에너지 준위 차 ( $\Delta E_j = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ )에 반비례하고, 반응 중심 원자 궤도함수의 계수(C)인 matrix element와 공명적분( $\beta$ )의 크기에 비례한다.

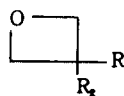
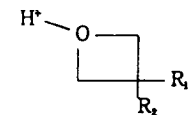

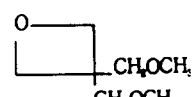
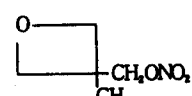
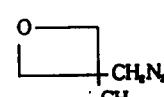
섭동항에서 반응성은 두 궤도함수의 에너지 준위 차  $\Delta E_j$ 가 작고 matrix element는 클수록 반응성이 커진다. 반응물질의 전하의 차에 의한 주 반응은 전하 조절 반응(charge controlled reaction)<sup>12)</sup>이며, 섭동항의 두 요소 중에서 에너지준위 차가 비교적 작을 때는  $\Delta E_j$ 의 효과가 월등하게 커져  $\Delta E_j$ 가 반응성을 좌우하는 energy gap 조절 반응이고, 두 원자 궤도함수의 계수가 클 때는 matrix element가 반응성<sup>13)</sup>을 좌우한다.

Table 6.과 Table 7.에 나타낸 분자 궤도함수 에너지 준위 값으로 정상적인 고리형 에테르의 고리 열림 반응과 산 촉매 반응의 반응성을 비교하여 보면, 산 촉매 하에서는 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Uno-

Table 8. Formal charges of species for substituted oxetanes by MNDO

Substituent												
	O	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	O	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	O	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
	-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	0.225	0.083	0.314

Table 9. Formal charges of species for substituted oxetanes by MNDO

Substituent					HO-CH <sub>2</sub> - C(R <sub>1</sub> ,R <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
	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

occupied Molecular Orbital) 에너지가 각 단량체의 monomer 에너지 준위보다 낮아졌으나, 단량체간의 에너지 준위 차는 거의 변화가 없고, 반응성 역시 4원 고리형 > 5원 고리형 > 3원 고리형의 순서로 예측할 수 있다. 이는 정전기적 효과의 분자 궤도론적인 해석에서 동일한 결과가 나타나는 것으로 확인할 수 있다.

Table 8.과 Table 9.는 여러 가지 에너지화기로 치환된 옥세탄의 전하값과 에너지 준위값을 MNDO 방법으로 계산하여 나타내었다.

Table 8.에서 각 화학종의 전하는 에너지화기 (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)로 치환되었을 때 고리형 oxonium ion 보다 열린 carbenium-ion에서 반응 중심에 있는 2 및 4-탄소의 전하가 양으로 크게 분극된 사실을 알 수 있으며, BMMO가 가장 크게 분극이 일어난 것으로 보아 산 촉매화한 활성화화학종의 반응성은 전하조절 반응으로 설명할 수 있다.

전이상태에 있는 두 화학종의 정전기적 인력에

의한 반응성은 열린 carbenium ion의 친전자적 성질 때문에 oxonium ion 보다 더욱 양호함을 암시해준다.

Table 9.는 에너지화기로 치환된 옥세탄의 HOMO 와 LUMO 에너지 준위 값을 MNDO 방법으로 계산하여 요약하였다.

중합반응 과정에서 활성화된 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 평형상태에 의해서 반응성이 좌우되고 단량체와 활성화화학종의 반응성 및 단량체의 친핵성질은 HOMO 에너지가 높을수록 유리하고, 성장단계의 활성화된 화학종인 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 친전자 성질은 LUMO에너지가 낮을수록 에너지 준위 차(ΔE<sub>1</sub>)가 작아 (31)식의 섭동항의 값이 커져 반응성이 증가됨을 알 수 있다.

## V. 결 론

고리형 에테르에 대하여 AMPAC 프로그램에

포함된 MINDO/3, MNDO 및 AM1방법으로 계산하여 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 에너지화기로 치환되지 않은 고리형 에테르의 반응성은 4원 고리형 > 5원 고리형 > 3원 고리형의 순서로 나타났다.
2. 친핵체의 고리형 에테르에 산을 첨가 시켜본 결과 반응 중심의 탄소원자 값이 감소되어 안정화되어 감을 알 수 있었다.
3. 고리형 에테르의 반응성은 단량체의 친핵적 성질인 산소 원자의 음전하 크기에 비례하고, 성장 단계에서는 친전자적 성질인 탄소 원자의 양전하 크기에 비례하는데, 이는 hard-hard형 전하 조절 반응으로 설명되고, 또한 soft-soft형 반응은 양전자화된 단량체 고리형 oxonium 이온의 LUMO에너지가 낮을수록 반응성이 우수하였다.
4. 정전기적 인력항과 섭동항을 포함하여 반경험적인 방법으로 계산한 치환체 고리형 옥세탄은 에너지화기(-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)로 치환된 물질의 반응성이 크게 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. B. Bigot, A. Sevin, and A. Devaquet : *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1095, 1979.
2. a) P. M. Lahte and C. P. Lillya : *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 1214, 1990.  
b) R. L. Willer and R. S. Day : Joint international symposium on compatibility of plastics and energetic materials, Reprint, 258, 1989.  
c) G.E.Manser, R. W. Fletch, and G. C. Shaw : Report NR 84589, Office of Naval Research, 1984.
3. S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymanski, *Makromol : Chem. Macromol. Symp.*, 3, 203, 1986.
4. S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyhaszewski, and R.Szymanski : *Pure. Appl. Chem.*, 140, 1984.
5. a) M. J. S. Dewar, E. G. Healy, and J. J. P. Stegart : QCPE, Program 506, Version 2.10 was used in this work.  
b) M. J. S. Dewar and W. Thiel : *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4907, 1977.  
c) L. Oleali, L. Disipio, and G. D. Michellis : *Mol. Phys.*, 10, 97 (1966).
6. a) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, and D. H. Lo : *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285, 1975.  
b) G. Frenking, F. Marschner, and H. Goetz : *Phosphorous sulfur*, 8, 337, 1980.  
c) T. Clark : "A Handbook of Computational Chemistry", Wiley-Interscience Publication, 152, 1985.  
d) P. Bischof : *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6844, 1976.  
e) M. J. S. Dewar and S. Olivella : *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5290, 1978.  
f) M. J. S. Dewar and D. H. Lo : *Chem. Phys. Lett.*, 97, 2933, 1975.  
g) M. J. S. Dewar, D. Landman, S. H. Suck, and P. K. Weiner : *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3951, 1977.  
h) J. M. Schulman : *J. Magn. Res.*, 28, 137, 1977.  
i) P. K. K. Pandey and P. Chandra, *Theoret. Chim. Acta*, 50, 211, 1978.  
j) M. J. S. Dewar, S. H. Suck, P. K. Weiner, and J. G. Bergman : *J. Chem. Phys. Lett.*, 38, 226, 1976.
7. M. J. S. Dewar and G. Klopman : *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3089, 1967.
8. a) M. J. S. Dewar and W. Thiel : *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899, 1977.  
b) Y. Yamaguchi, M. J. S. Dewar, and H. Suck : *Chem. Phys. Lett.*, 51, 175, 1977.  
c) G. P. Ford, H. S. Rzepa, and M. J. S. Dewar : *Chem. Phys. Lett.*, 50, 262, 1977.
9. a) K. C. Frisch : "Cyclic Monomer", Wiley Interscience, New York, 114, 1972.

- b) N. G. Gaylord : "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" , and H. F. Mark and N. G. Faylord, Wiley, New York, 10, 319, 1969.
10. K. Albrecht, D. Fleischer, A. Kane, Ch. Rentsch, Q. V. T. Thi, H. Yamaguchi, and R. C. Schylz : *Makrmol.Chem.*, 178, 881, 1977.
11. a) T. Saegusa and S. Kobayashi : "Progress in Polyner Science" , Japan, Vol.6, 107, 1973.  
b) E. L. Eliel and K. M. Pietrusiewioz : "Top Carbon 13 NMR Spectroscopy" , 3, 172, 1979.
12. a) R. G. Pearson : *J. Chem. Educ.*, 45, 581, 643, 1968.  
b) G. Klopman : *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223, 1968.  
c) I. Fleming : "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions" , Wiley-Interscience, 1979.
13. K. Fukui, T. Yonezawa, and C. Nagata : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 17, 423, 1954.