

옥세탄 고폭 화약류의 중합반응에 관한 분자 궤도론적 연구

김준태

조선대학교 화학과

(2008년 12월 16일 접수, 2009년 2월 18일 채택)

A Study Based on Molecular Orbital Theory of Polymerization of Oxetane High Explosives

Joon-Tae Kim

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

(Received December 16, 2008; accepted February 18, 2009)

제5류 위험물에 속하며 폭발성기를 가진 azido기(-CH₂N₃), nitrato기(-CH₂ONO₂) 그리고 hydrazino기(-CH₂N₂H₃)로 치환된 옥세탄 고폭 화약류의 단량체들을 산 촉매하의 중합반응에 관하여 반응성, 반응메카니즘, 반응과정에 대하여 알아보하고자 형식 전하, 생성열, 에너지 준위를 반영협적인 MINDO/3, MNDO, AMI 방법 등을 사용하여 이론적으로 고찰하였다. 옥세탄 고폭 화약류의 친핵성 및 염기성은 옥세탄 산소원자의 음전하크기로 설명할 수 있고, 산 촉매하의 중합반응은 성장단계에서 옥세탄의 반응성은 중심 탄소원자의 양전하크기와 친전자체의 낮은 LUMO 에너지에 좌우됨을 알 수 있었다. 옥세탄 고폭 화약류의 전환되는 과정은 oxonium 이온과 carbenium 이온의 안정화 에너지(13.90~31.02 Kcal/mole)를 비교하여 보면 carbenium 이온이 더 유리함을 예측 할 수 있었다. 또한, 평형상태에서 oxonium 이온과 carbenium 이온의 농도가 반응 메카니즘을 좌우하며, 산 촉매하의 중합반응 형태와 계산을 기초로 하여 빠른 평형을 예상하여 볼 때 선폴리머(prepolymer) 성장단계에서 S_N1 메카니즘이 S_N2 메카니즘보다 빠르게 반응 할 것으로 예측되었다.

Monomers of oxetane high explosives were theoretically examined in terms of reactivity, reaction mechanism and process of polymerization substituted by azido (-CH₂N₃), nitrato (-CH₂ONO₂) and hydrazino (-CH₂N₂H₃) which belong to the 5th class hazardous materials and have explosiveness under acid catalyst using MINDO/3, MNDO, and AMI methods for formal charge, heat of formation, and energy level. Nucleophilicity and base of oxetane high explosives could be explained by negative charge size of oxetane oxygen atom and reactivity of oxetane in the growth stage of polymerization under acid catalyzer could be expected to be governed by positive charge size of axial carbon atom and low LUMO energy of electrophile. It could be estimated that carbenium ion was more beneficial in the conversion process of oxetane high explosives than that of stabilization energy (13.90~31.02 kcal/mole) of oxonium ion. In addition, concentration of oxonium ion and carbenium ion in equilibrium state influenced mechanism and it was also estimated that S_N1 mechanism reacts faster than that of S_N2 in prepolymer growth stage considering quick equilibrium based on form and calculation of polymerization under acid catalyzer.

Keywords: oxetane, high explosives, polymerization, oxonium ion, carbenium ion

1. 서 론

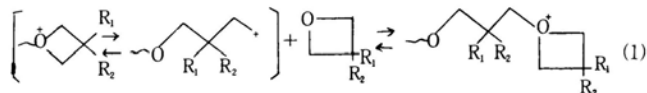
에너지화기로 치환된 옥세탄(trimethylene oxide)은 1983년 Corey[1] 등에 의해 합성방법이 소개되었으며, 단량체에 대한 고리열린 선폴리머(prepolymer)반응 등의 고분자[2]에 흥미를 발견하면서 에너지화 결합체 활용 가능성에 대하여 활발히 연구하게 되었다[3].

에너지화 결합체 분야의 일부분에 속하고 제5류 위험물에 포함된 치환체(-CH₂ONO₂, -CH₂N₃, -CH₂N₂H₃)의 화합물들은 폭발성을 갖고 있으므로, 이러한 단량체의 고리 열린 선폴리머를 고폭 화약류의 결합체로 응용 하게 되었다[4].

고리형 에테르와 아세탈류를 산 촉매하의 고리 열린 공중합 반응시 성장단계에서 반응메카니즘과 활성화화중 등이 중합반응에 큰 영향을 미치며, 이 단량체의 친핵체에 영향을 줄 수 있는 것은 치환기의 입체적 장애효과, 극성효과, ring strain의 열역학적 효과 등이 있다[5].

Penczek[6] 등은 산 촉매하의 중합반응에서 고리형 에테르와 아세탈의 공중합반응은 Scheme 1과 같이 양성자화된 단량체가 고분자에 반응할 때 정전기적 효과에 의하여 부가하는 반응으로 설명하였다.

중합반응 과정의 반응속도와 성장단계의 활성화화중인 oxonium-carbenium 이온의 평형상태 등이 고분자 성장의 경쟁적인 반응에 따라 S_N1, S_N2 메카니즘으로 고려하게 된다. Chien[7] 등은 2-치환체 아세탈인 2-butyl-3-dioxepane과 2-butyl-1,3,6-trioxocane 등에서 성장단



Scheme 1. Reaction process of Oxetanes.

계 화학종인 α -oxycarbenium 이온이 반응 메카니즘에 중요한 역할을 한다고 하였다. 또한 중합반응에서 두 단량체간의 반응성의 척도인 친핵성 및 염기성을 IR, NMR 등의 연구에서도 예측할 수 있다[8].

한편, 에너지화 치환체 옥시란(oxirane)류의 단량체를 산 촉매하의 중합반응에 대하여 이론적으로 연구하였으며[9], 에너지화 옥세탄 단량체간 중합반응의 반응성차 등에 의한 BMMO/AMMO, NMMO/AMMO, BAMO/NMMO, BAMO/BNMO의 중합반응 비(reactivity ratio)는 각각 $\gamma_1 = 4.37$, $\gamma_2 = 0.33$, $\gamma_1 = 0.35$, $\gamma_2 = 2.73$, $\gamma_1 = 0.79$, $\gamma_2 = 1.42$, $\gamma_1 = 2.97$, $\gamma_2 = 0.17$ 의 실험 결과를 얻었고[10], 이 단량체간 반응성비의 곱이 1에 접근할 때($\gamma_1\gamma_2 \approx 1$) 이상적인 공중합이므로 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.

대부분의 에너지화 결합체 물질들은 높은 에너지를 갖는 반면 기계적 성질이 취약하기 때문에 실용적인 목적을 위하여 이 취약성을 개선하는 문제가 연구되어야 한다. 또한 알려져 있는 결합체의 경우 그 화학 구조상 분해열이 축적되거나 또는 분해 될 때 발열반응으로 인하여 운반, 저장시 심각한 위험성의 문제가 야기되기도 한다.

따라서 본 연구에서는 제5류 위험물에 속하는 폭발성기를 가진 결합체의 단량체 NMMO, AMMO, HMMO 등의 옥세탄 고폭 화약류를 산 촉매하의 중합반응에서 반응성, 반응메카니즘 그리고 반응과정에 대하여 알아보고자 형식전하, 생성열, 에너지 준위를 반영험적인 분자 궤도론적 방법인 MINDO/3, MNDO, AM1 등을 사용하여 이론적으로 고찰하고자 한다.

2. 계 산

본 연구에서 사용한 프로그램은 반영험적 방법인 AMPAC 프로그램[11,12]에 포함된 CNDO/2 (complete neglect of differential overlap), MINDO/3 (modified intermediate neglect of differential overlap), MNDO (modified neglect of differential overlap)와 AM1 (Austin model 1)의 RHF (restricted Hartree-Fock)방법을 사용하였다.

계산된 치환체 옥세탄의 단량체들은

oxetane (trimethylene oxide),

MMMO (3-methoxymethyl-3-methyl oxetane),

EMMO (3-ethoxymethyl-3-methyl oxetane),

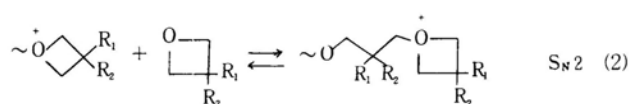
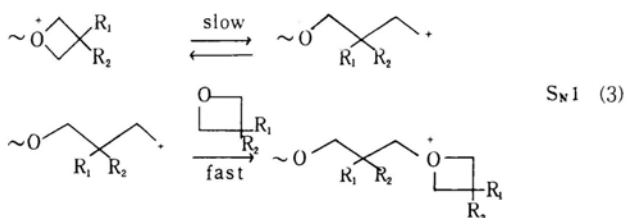
NMNO (3-nitratomethyl-3-methyl oxetane),

AMMO (3-azidomethyl-3-methyl oxetane),

HMMO (3-hydrazinomethyl-3-methyl oxetane)이며, 특히 NMNO, AMMO, HMMO 등은 폭발성인 nitratogi(-CH₂ONO₂), azidogi(-CH₂N₃), hydrazinogi(-CH₂N₂H₃) 등을 포함한 옥세탄 고폭 화약류의 단량체이다.

각 분자들의 단량체 구조는 표준값을 이용하여 에너지 최소화 조건을 얻었으며, 이 구조를 고리 열린 화합물의 단량체 구조에 이용하였다.

옥세탄 고폭 화약류의 단량체는 normal형, oxonium 이온형, carbe-

S_N2 (2)S_N1 (3)Scheme 2. Reaction process of S_N1 mechanism and S_N2 mechanism.

niun 이온형 등으로 계산하였으며, 단량체간의 정상상태의 구조에서는 SADDLE routine을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

옥세탄 고폭 화약류의 단량체에 대한 산 촉매하의 중합반응은 성장 단계의 화학종(species)인 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 농도에 따라 반응메카니즘이 달라지며, 치환기 효과에 따른 단량체 반응중심원자의 전하변화, 입체적 장애효과 및 분자 궤도론적 에너지준위 등이 반응성 결정에 지배적 요소가 된다[6].

성장단계에서 반응식은 (2), (3) 등으로 논란이 되었으며[6], 이들 반응메카니즘을 규명하기 위해 AMPAC 프로그램의 MINDO/3, MINDO, AM1 방법을 이용하여 계산하였다.

옥세탄 고폭 화약류의 단량체에 대하여 반영험적인 CNDO/2, MINDO/3, MNDO 및 AM1 방법으로 계산한 전하값을 Table 1에 요약하였다.

고리형 단량체의 친핵성 및 염기성은 IR 및 ¹³C-NMR 등으로 연구가 가능하며[8], 이들 단량체들의 친핵성이나 염기성은 Table 1의 계산결과 옥세탄 산소 원자의 음전하 크기에 비례하며, 이들 단량체가 친전자체의 공격을 받을 때는 중심 탄소원자의 양전하가 클수록 단량체 반응이 클 것으로 예상되는데, 이는 HSAB[13] (hard and soft acid and base) 원리에서 hard-hard형 반응이 지배적인 전하조절 반응이기 때문이다. 옥세탄 단량체들에 대한 전하값을 살펴보면 CNDO/2, MINDO/3, MNDO 등의 방법에서는 C₂와 C₄ 탄소원자 전하가 양전하로 나타났으나, AM1 방법에서는 음전하로 나타나는 모순이 있다.

Table 1에서 단량체간의 산소원자 음전하 크기는 치환기 변화에 대하여 각 계산방법에 따른 변화도 작게 나타났으며, 단량체의 친전자체 공격중심인 탄소원자의 양전하 크기는 HMMO > AMMO > NMNO > EMMO > MMMO > Oxetane의 순서를 나타낼 수 있다.

산 촉매하의 중합반응 과정에서 단량체간의 친핵체 성질인 산소원자의 음전하가 클수록 분자간의 정전기적 인력 상호작용이 크며 반응성도 비례하여 증가한다. 옥세탄 고폭 화약류 단량체들의 생성열(ΔH_f)을 조사한 결과는 Table 2와 같으며 생성열이 양의 값일수록 에너지를 낼 수 있는 효과는 큰 반면, 분자 자체의 안정도는 떨어짐을 예측할 수 있다. AM1 방법에 의한 생성열의 계산결과가 실험치와 근접함을 밝힌 바 있으며[12], 특히 nitratogi(-CH₂ONO₂)를 포함한 NMNO 단량체도 생성열이 양의 부호 방향으로 전환 가능성을 보여준다.

Table 1. Formal Charges of Oxetanes Substituted by CNDO/2, MINDO/3, MNDO, and AM1 Methods

Oxetanes	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
Oxetane	-0.237	0.114	-0.031	0.144	-0.348	0.385	-0.071	0.385	-0.327	0.134	-0.184	0.134	-0.284	-0.038	-0.218	-0.038
MMMO	-0.227	0.151	-0.029	0.151	-0.343	0.419	-0.082	0.418	-0.315	0.150	-0.153	0.151	-0.281	-0.029	-0.161	-0.029
EMMO	-0.229	0.162	-0.047	0.162	-0.334	0.419	-0.084	0.419	-0.315	0.150	-0.148	0.151	-0.282	-0.029	-0.161	-0.029
NMMO	-0.228	0.165	-0.009	0.168	-0.327	0.423	-0.055	0.423	-0.305	0.157	-0.148	0.162	-0.275	-0.029	-0.118	-0.025
AMMO	-0.223	0.167	-0.007	0.175	-0.325	0.428	-0.045	0.431	-0.306	0.164	-0.138	0.163	-0.275	-0.031	-0.137	-0.038
HMMO	-0.221	0.184	-0.005	0.184	-0.319	0.473	-0.037	0.478	-0.301	0.177	-0.132	0.177	-0.262	-0.028	-0.122	-0.021

Table 2. Heats of Formation (ΔH_f) of Closed Shell Oxetanes Substituted by MINDO/3, MNDO, and AM1 Methods

Oxetanes	Heat of formation (kcal/mol)		
	MINDO/3	MNDO	AM1
Oxetane	-138.774	-134.936	-125.545
MMMO	-137.367	-112.196	-113.747
EMMO	-117.641	-121.833	-82.635
NMMO	-61.816	-11.450	-9.195
AMMO	-46.548	38.709	51.841
HMMO	-32.472	128.628	141.317

Table 3은 옥세탄 고평 화약류의 각 단량체에 대하여 AM1 방법으로 계산한 전하값이고, Table 4는 MNDO 방법으로 계산한 전하값을 비교 설명한 것이다.

Tables 3과 4에서 각 화학종의 전하는 폭발성기(-CH₂ONO₂, -CH₂N₃, -CH₂N₂H₃)로 치환된 탄소의 양전하가 뚜렷이 나타났으며, 양성자화(protonated)된 고리형 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온과의 전하 비교에서 고리형 oxonium 이온보다 열린 carbenium 이온에서 반응중심 탄소의 양전하가 크게 나타났고, 치환기에 따른 화학종의 반응성도 반응중심 탄소의 양전하 크기에 비례함을 보여준다. 열린 carbenium 이온의 반응중심 탄소 양전하는 크게 발달되어 있으므로, 고리 열린 상태에서는 S_N1 메카니즘 가능성이 큼을 보여준다.

이는 전이상태의 두 화학종의 정전기적 인력의 반응성은 고리형 oxonium 이온보다 열린 carbenium 이온의 친전자성 성질이 더 양호함을 암시하며, AM1 방법보다는 MNDO 방법에서 더 발달되어 있음을 보여준다.

한편, Klopman[14]은 분자간의 반응성 즉 한 분자궤도와 에너지 준위가 다른 분자와 중첩할 때 생기는 에너지 변화를 정전기적 인력항

과 섭동항을 포함하여 설명하였다.

산 촉매하의 중합반응에서 고리형 에테르 및 아세탈계의 반응도 치환기 변화에 따른 ring strain 에너지(ΔE)를 동일할 것으로 고려하면, 이온결합과 공유결합을 겸하므로 정전기적 인력항과 섭동항을 고려한 식 (4)로 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 전하곱에 비례하고, 둘째항은 섭동항으로 두 분자간의 에너지 준위차($\Delta E_j = E_{HOMO} - E_{LUMO}$)에 반비례하며, 반응중심 원자 궤도함수의 계수(C)인 matrix element와 공명적분(β)의 크기에 비례한다.

섭동항에서 반응성은 두 궤도의 에너지 차 ΔE_j 가 작을수록, matrix element는 클수록 커진다. 반응물질 전하의 차에 의한 주반응은 전하 조절반응이며, 섭동항의 두 요소 중에서 에너지 전위차가 비교적 작을 때는 ΔE_j 의 효과가 월등하게 커져 ΔE_j 가 반응성을 좌우하는 에너지 차 조절반응이고, 두 원자 궤도 함수의 계수가 클 때는 matrix element가 반응성을 좌우한다.

옥세탄 고평 화약류의 HOMO와 LUMO 에너지 준위값을 AM1 방법과 MNDO 방법으로 계산하여 Tables 5와 6에 요약하였다.

중합반응 과정의 활성화된 고리형 oxonium 이온이나 열린 carbenium 이온의 평형상태와 단량체와의 반응성은 단량체의 친핵성 성질인 HOMO (highest occupied molecular orbital) 에너지가 높을수록 유리하고, 성장단계의 활성화된 화학종인 oxonium 이온이나 carbenium 이온의 친전자성 성질인 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 에너지가 낮을수록 에너지 차(ΔE_j) 값이 작아 식 (4)의 섭동항의 값이 커져 반응성이 증가될 것으로 예상되며, oxonium 이온에서 보다는 carbenium 이온에서, AM1 방법보다는 MNDO 방법에서 더 큰 반응성

Table 3. Formal Charges of Species of Oxetanes Substituted by AM1

Oxetanes	Normal forms				Oxonium ions				Carbenium ions			
	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄
Oxetane	-0.284	-0.038	-0.218	-0.038	-0.144	0.015	-0.222	0.015	-0.298	-0.014	-0.339	0.181
MMMO	-0.281	-0.029	-0.161	-0.029	-0.115	0.015	-0.112	0.015	-0.306	0.001	-0.259	0.199
NMMO	-0.275	-0.029	-0.118	-0.025	-0.132	0.014	-0.121	0.013	-0.273	0.037	-0.175	0.194
AMMO	-0.275	-0.031	-0.137	-0.038	-0.127	0.014	-0.118	0.014	-0.224	0.039	-0.175	0.217
HMMO	-0.262	-0.028	-0.122	-0.028	-0.118	0.017	-0.015	0.018	-0.220	0.051	-0.164	0.278

Table 4. Formal Charges of Species of Oxetanes Substituted by MNDO

Oxetanes	Normal forms				Oxonium ions				Carbenium ions			
	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄	O	C ₂	C ₃	C ₄
Oxetane	-0.317	0.134	-0.184	0.134	-0.145	0.165	-0.164	0.165	-0.262	0.253	-0.231	0.477
MMMO	-0.315	0.150	-0.153	0.151	-0.143	0.165	-0.137	0.205	-0.286	0.255	0.274	0.552
NMMO	-0.305	0.157	-0.148	0.162	-0.219	0.212	-0.140	0.222	-0.268	0.247	-0.281	0.501
AMMO	-0.306	0.164	-0.138	0.163	-0.190	0.246	-0.171	0.215	-0.221	0.325	-0.233	0.534
HMMO	-0.301	0.177	-0.132	0.177	-0.122	0.267	-0.112	0.263	-0.214	0.351	-0.212	0.576

Table 5. Energy Levels (eV) of HOMO and LUMO of Species of Oxetanes Substituted by AM1

Oxetanes	Normal forms		Oxonium ions		Carbenium ions	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
Oxetane	-10.480	2.922	-17.343	-5.477	-15.997	-7.945
MMMO	-10.241	2.071	-14.341	-4.577	-14.624	-6.905
NMMO	-12.773	-0.025	-15.854	-5.500	-14.043	-5.993
AMMO	-9.750	-0.184	-13.785	-5.643	-13.058	-6.389
HMMO	-7.921	-0.256	-12.415	-5.827	-10.668	-6.636

Table 6. Energy Levels (eV) of HOMO and LUMO of Species of Oxetanes Substituted by MNDO

Oxetanes	Normal forms		Oxonium ions		Carbenium ions	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
Oxetane	-10.953	3.093	-18.018	-4.724	-16.355	-8.128
MMMO	-11.030	2.748	-14.478	-4.260	-14.806	-7.415
NMMO	-11.411	-0.083	-15.039	-5.044	-15.524	-8.158
AMMO	-10.045	-0.063	-13.234	-5.126	-13.103	-8.237
HMMO	-9.322	-0.135	-11.627	-5.174	-11.524	-8.735

Table 7. Heats of Formation (ΔH_f) of Normal Forms, Protonated Oxonium Ions, and Opening Carbenium Ions of Oxetanes Substituted by AM1

Oxetanes	Heat of formation (kcal/mole)			ΔH_f ($\Delta H_c - \Delta H_o$) kcal/mole
	Normal forms (ΔH_f)	Oxonium ions (ΔH_o)	Carbenium ions (ΔH_c)	
Oxetane	-125.545	154.617	163.79	9.17
MMMO	-113.747	55.286	66.717	11.43
NMMO	-9.195	132.029	116.956	-15.07
AMMO	51.841	234.735	211.401	-23.33
HMMO	141.317	376.614	345.594	-31.02

을 나타내고, 치환체 옥세탄은 HMMO > AMMO > NMMO의 순서로 Table 2의 생성열의 순서와도 비교적 잘 일치됨을 보여 준다.

친핵체인 oxetane, NMMO, AMMO, HMMO 등의 단량체와 활성화된 두 친전자체인 고리형 oxonium 이온과 선형 carbenium 이온 사이의 작용을 비교하여 보면 열린 carbenium 이온의 반응성이 유리함을 예측할 수 있다. 따라서 옥세탄 고폭 화약류에 대한 중합반응의 반응성은 반응중심인 탄소의 양전하가 크게 나타나면 hard-hard 상호작용인 정전기적 인력효과와 soft-soft 상호작용인 접동항의 에너지 차 (ΔE_s) 조절반응이 동시에 기여하는 HSAB원리에 따름을 보여준다. 특히 Tables 3~6에서 폭발성기를 가진 단량체 NMMO, AMMO, HMMO의

경우 산 촉매하의 중합반응 성장단계 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온의 농도가 반응메카니즘을 좌우하겠지만, 정전기적 상호작용인 전하 조절반응과 에너지준위 조절반응에서 carbenium 이온형이 반응에 유리함을 보여준다.

Table 7은 AM1 방법에 의한 옥세탄 고폭 화약류 단량체의 생성열에 대한 계산 결과이고, Table 8은 MNDO 방법에 의한 계산 결과인데, 옥세탄 고폭 화약류의 oxonium 이온과 carbenium 이온사이의 평형상태에서 폭발성기(-CH₂ONO₂, -CH₂N₃, -CH₂N₂H₃) 등을 함유한 carbenium 이온상태의 에너지(13.90~31.02 kcal/mole)가 낮아 더 안정화됨을 알 수 있다. 즉 성장단계에서 폭발성기를 포함한 화학종인

Table 8. Heats of Formation (ΔH_f) of Normal Forms, Protonated Oxonium Ions, and Opening Carbenium Ions of Oxetanes Substituted by MNDO

Oxetanes	Heat of formation			ΔH_f ($\Delta H_c - \Delta H_o$) kcal/mole
	Normal forms (ΔH_f)	Oxonium ions (ΔH_o)	Carbenium ions (ΔH_c)	
Oxetane	-134.936	146.648	169.432	22.69
MMMO	-112.196	67.308	90.417	23.11
NMMO	-11.501	173.714	159.817	-13.90
AMMO	38.709	221.974	201.313	-20.56
HMMO	128.628	340.173	310.333	-29.84

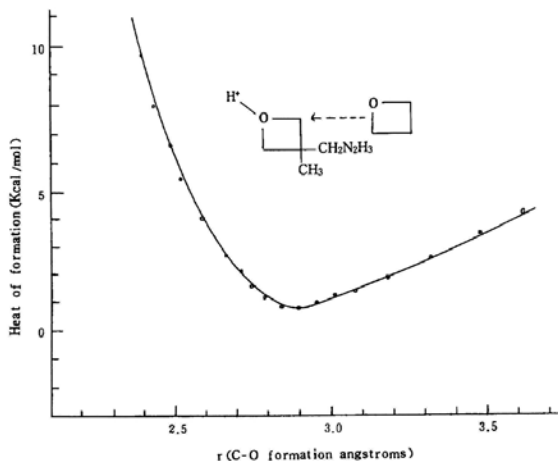


Figure 1. Reaction coordinate of oxonium ion and monomer in S_N2 mechanism. The association distance of the energy minimum form between the HMMO protonated oxonium ion and oxetane is donate complex.

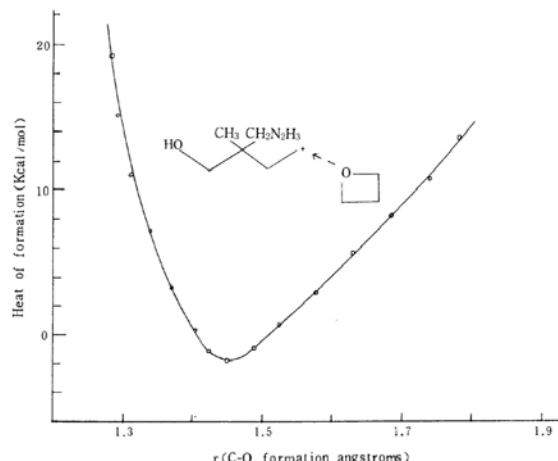


Figure 2. Reaction coordinate of carbenium ion and monomer in S_N1 mechanism. The association distance of the energy minimum form between the HMMO opening carbenium ion and oxetane is donate complex.

carbenium 이온이 oxonium 이온보다 더욱 안정화되었다는 증거이며, 이는 S_N2 에서 S_N1 메카니즘으로 전환됨을 예측할 수 있다.

Figure 1은 옥세탄 고풍 화약류의 단량체 중 생성열이 크고 반응성이 가장 큰 HMMO에 친핵체인 옥세탄과의 C-O 결합형성을 대표적으로 나타낸 것으로, 활성화된 고리형 oxonium 이온에 친핵체인 옥세탄 단량체의 C-O 결합형성에 따른 생성열 변화를 보여준 것인데, 고리형 oxonium 이온에 단량체가 공격할 때 C-O 결합의 전이 상태는 2.87 Å에서 착물이 형성될 때 가장 안정한 형태임을 보여준다.

반면 Figure 2의 고리 열린 carbenium 이온에 친핵체 옥세탄 단량체의 부가반응 전이 상태는 C-O 결합길이가 1.44 Å일 때 가장 안정한 형태임을 알 수 있다. C-O 결합의 길이는 분자 내의 C-O 결합길이 1.43 Å에 거의 유사한 값[15]을 나타냈은 정상적인 부가반응에 의한 성장단계의 선폴리머 형성을 의미한다. 즉 활성화된 고리형 oxonium 이온에 단량체인 옥세탄이 부가될 때 분자간의 안정화된 C-O 결합 길이는 2.87 Å이지만, 고리 열린 carbenium 이온 형태에서 단량체와의 결합은 더욱 안정화된 1.44 Å이므로 이는 선폴리머 성장과정의 일면을 보여주고 있다.

또한 Tables 7과 8의 결과에서 고풍 화약류로 치환된 NMMO, AMMO, HMMO 등은 oxonium 이온과 carbenium 이온 사이의 평형상태에서 carbenium 이온이 13.90~31.02 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 메카니

즘으로 전환됨이 예측된다.

4. 결 론

제5류 위험물에 속하며 폭발성기를 가진 azido기(-CH₂N₃), nitro기(-CH₂ONO₂) 그리고 hydrazino기(-CH₂N₂H₃)로 치환된 옥세탄 고풍 화약류의 단량체들을 산 촉매하의 중합반응에 관하여 반응성, 반응메카니즘, 반응과정에 대하여 알아보고자 형식전하, 생성열, 에너지 준위를 반경험적인 MINDO/3, MNDO, AM1 방법 등을 사용하여 이론적으로 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

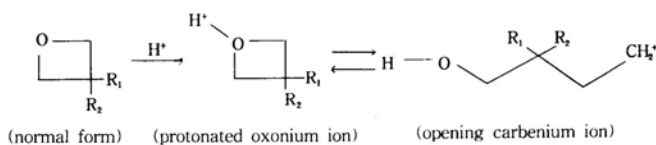
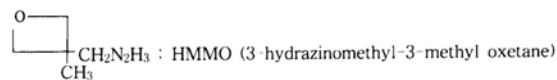
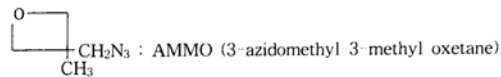
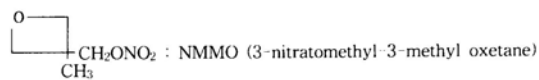
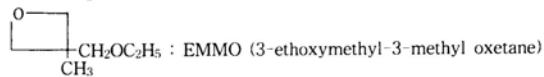
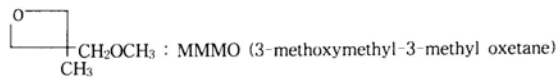
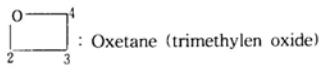
- 1) 옥세탄 고풍 화약류의 반응성은 CNDO/2, MINDO/3, MNDO, AM1 등의 방법으로 조사한 결과 경향성이 유사함을 알 수 있었다.
- 2) 옥세탄 고풍 화약류의 반응성은 단량체인 친핵체의 산소원자 음전하 크기에 비례하고, 성장단계에서는 친전자체 탄소원자의 양전하 크기에 비례하는데, 이는 hard-hard 전하조절 반응으로 설명할 수 있으며, 또한 soft-soft형 반응은 양성자화된 단량체 oxonium 이온 및 carbenium 이온의 에너지준위인 친전자체의 LUMO 에너지가 낮을수록 반응성이 우수하다.
- 3) 옥세탄 고풍 화약류의 단량체에 대한 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.
- 4) 폭발성기(-CH₂ONO₂, -CH₂N₃, -CH₂N₂H₃) 등으로 치환된 옥세탄

의 고리 열린 반응의 성장단계에서 화학종인 carbenium 이온의 안정화 에너지가 13.09~31.02 kcal/mole이 더 안정화됨으로 oxonium-carbenium 이온의 평형에서 carbenium 이온 농도가 클 것으로 예상되므로 S_N2에서 S_N1 메카니즘으로 전환될 것이다.

5) 옥세탄 고평 화약류의 oxonium 이온과 carbenium 이온에 친핵체인 단량체 공격에 의한 착물 oxonium 이온의 C-O 결합길이는 2.87 Å이고, carbenium 이온의 C-O 결합길이는 1.44 Å이므로 carbenium 이온에 단량체의 공격이 성장단계에서 선폴리머 생성을 더욱 더 쉽게 할 것이다.

이와 같은 결과로부터 옥세탄 고평 화약류 물질의 제조 과정에서 oxonium 이온 형태보다는 carbenium 이온 형태로 물질을 전환시켜 제조하면 반응성뿐만 아니라 기계적 성질이 안정화되어 고평 화약류의 운반, 저장시보다 유리할 것으로 사료된다.

치환체 옥세탄의 단량체 및 반응과정



참고 문헌

1. E. J. Corey and N. Raju, *Tetrahedron Letters*, **24**, 5571 (1983).
2. B. Xu, C. P. Lilly, and J. C. W. Chien, *Macromolecules*, **20**, 1445 (1987).
3. R. L. Willer and R. S. Day, *Reprint* 258 (1989).
4. G. E. Manser, R. W. Fletch, and G. C. Shaw, Report NR 84589, Office of Naval Research (1984).
5. D. Cremer and E. Eraka, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3800 (1985).
6. S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymanski, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **3**, 203 (1986).
7. J. C. W. Chien, Y. G. Cheun, and C. P. Lilya, *Macromolecules*, **3**, 870 (1988).
8. E. L. Eliel and K. M. Pietrusiewicz, *Top Carbon-13 NMR spectroscopy*, **3**, 172, New York (1979).
9. Y. G. Cheun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 461 (1991).
10. G. E. Manser, *Technology of Polymer Compounds and Energetic Materials*, McGraw-Hill Book Company, 50 (1990).
11. M. J. S. Dewar, E. G. Healy, and J. J. P. Stewart, QCPE, Program 506, Version 2.10 was used in this work
12. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
13. I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley Interscience, New York (2006).
14. G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 225 (1968).
15. C. Liang and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1878 (1991).