

## 고리형 아세탈류의 중합반응 메카니즘에 관한 연구

치위생과  
부 교수 정만태

### I. 서 론

1929년 Staudinger<sup>1)</sup> 가 oxirane의 중합반응을 폭넓고 체계적으로 연구하게 된 것이 고분자 화학의 학문적 토대를 이루게 되었으며, 그당시 Levene<sup>2)</sup>과 Reboul<sup>3)</sup> 등은 고리형 에테르 및 고리형 아세탈류의 중합반응을 소개하였다.

Bigot<sup>4)</sup> 등은 ab initio 방법을 사용하여 ethylene oxide의 고리열림반응에 대하여 이론적으로 연구한 결과를 발표한 바 있다. 그러나 ab initio 방법은 계산 시간이 너무 오래 걸리고, 고분자 화합물의 적용에 어려움이 많기 때문에 이러한 문제들을 해결하기 위한 수단으로 반경험적인 계산 방법들이 서서히 대두하게 되어 1975년 Dewar<sup>5)</sup> 등에 의해서 MINDO/3 (Modified intermediate neglect of differential overlap)방법이 소개되었는데, 이는 분극성, geometry 계산 등의 문제에 매우 광범위하고 효과적으로 적용되었으나, 1-중심 겹침을 무시하였기 때문에 heteroatom을 가진 화합물의 연구에서 문제점이 제기되었다.

1977년 Dewar와 Thiel<sup>6)</sup> 에 의해서 소개된 MNDO (Modified neglect of differential overlap)방법은 비공유 전자쌍 반발에 기인한 효과를 적절히 재현할 수 없는 것이 동기가 되었으며, 분자 궤도함수의 차수, 결합각의 계산 그리고 중합체 진동 횟수 등의 계산에 성공적으로 사용되었다.

그러나 MNDO방법은 수소결합문제 특히 4원 고리 화합물의 생성열 및 활성화 에너지 계산에서 약점을 나타냈다. 따라서 MNDO방법에 사용되는 기존의 함수에 추가적으로 Gaussian 함수를 부가하여 단점을 보완한 방법이 바로 Austin Model 1(AM 1)<sup>7)</sup> 이다.

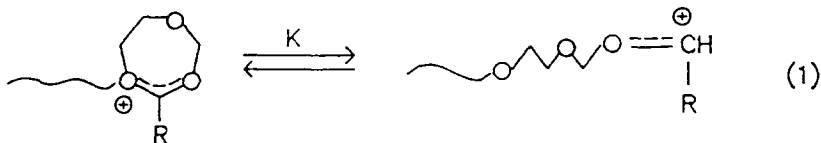
Tetrahydrofuran (THF)을 산촉매하의 고리열림 중합반응에서 성장단계의 화학

중은 고리 tertiary oxonium 이온인  $S_N 2$  메카니즘으로 설명한 반면, 1,3-dioxolane (DOL)의 중합반응에서 반응 메카니즘이 확실하지 않으나 DOL 이 첨가되기 전에 고리 tertiary oxonium 이온이 선형인 carbenium 이온으로 전환된  $S_N 1$  메카니즘임을 제안하였다.<sup>8)</sup>

또한 2-pentyl-1,3,5-trioxepane (2-Pe-TOP) 에 대한 산촉매하의 중합반응에서 성장단계 화학종인  $\alpha$ -산소원자에 의한 pre-alkoxycarbenium 이온을 안정화시키므로 단량체인 2-Pe-TOP 이 첨가되기 전에 pre-alkoxycarbenium 이온으로 개환된  $S_N 2$  메카니즘에서  $S_N 1$  메카니즘으로의 전환이 유리하게 보고 되었다.<sup>9)</sup>

THF 와 2-Pe-TOP 중합반응의 성장단계에서는 oxonium 이온과 carbenium 이온의 화학종의 농도가 다를 것으로 예상된다. THF와 2-Pe-TOP 단량체간의 반응중심 탄소의 친전자성 등 반응성 및 메카니즘의 차에 의한 반응성의 비가  $r_1 = 0.14$ ,  $r_2 = 3.8$  이었다.

두 산소를 포함한 DOL 과 2-Pe-TOP 의 공중합반응에서 성장단계의 화학종 및 단량체간에 반응성의 비교에서도 유사성이 예측되었으며, 반응성의 비 값은  $r_1 = 0.27$ ,  $r_2 = 2.26$  임을 확인하였다.<sup>10)</sup> 2-Pe-TOP 단량체에 대한 산촉매하의 단일 중합반응에서 성장단계 화학종은 (1)과 같이 pre-alkoxycarbenium 이온의 공명구조 효과에 의한 안정화가 반응메카니즘이  $S_N 1$  에서  $S_N 2$  메카니즘으로 전환됨이 예상된다.



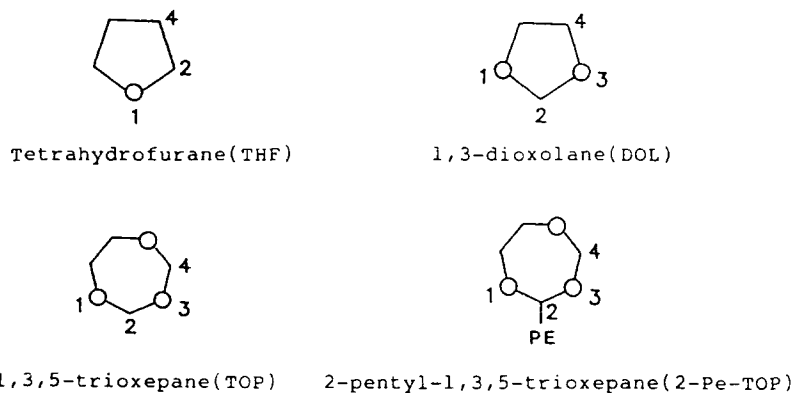
그래서 본 연구에서는 산소를 하나, 둘, 셋을 포함하고 있는 5,7 고리 화합물인 THF, DOL, 1,3,5- trioxepane(TOP), 2-Pe-TOP 등의 단량체에 중합 반응성 비교 및 반응 메카니즘을 규명하기 위하여 반경험적인 분자궤도적 방법인 MINDO/3, MNDO, 및 AM 1 등으로 연구코자 한다.

## II. 계 산

본 연구에서 계산은 AMPAC 프로그램에 포함된 MINDO/3, MNDO, AM 1 등의 RHF (Restricted Hartree-Fock) 방법을 사용하였고, 5,7 고리화합물인 THF,

DOL, TOP 및 2-Pe-TOP 등은 chairform 의 안정화 구조에 대한 결과를 사용하였으며, 각 단량체와 반응단계의 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온 등에 대해서도 표준값 및 chairform 등 안정화 구조를 이용하여 계산하였다.

중합반응에서 정상상태의 착물은 SADDLE routine 를 사용하여 계산하였으며, 계산된 고리형 아세탈류 화합물들은 Scheme 1 과 같다.

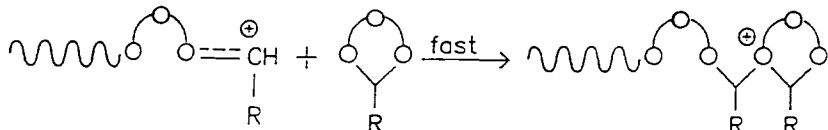
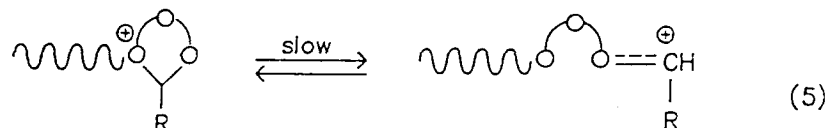
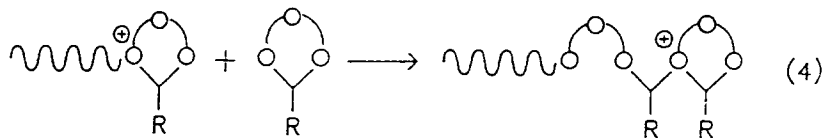
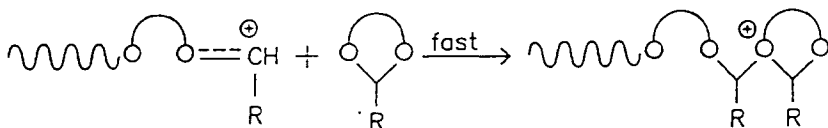
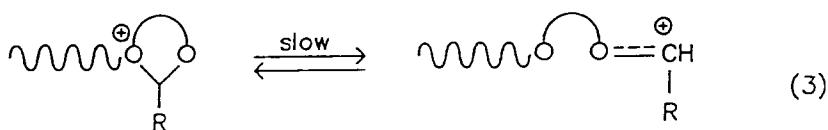
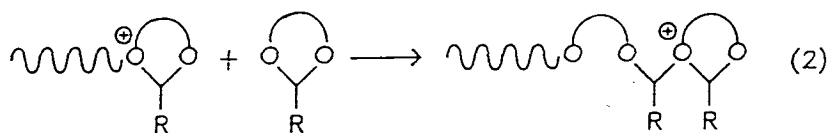


Scheme 1

### III. 결과 및 고찰

산소를 포함한 고리화합물 단량체에 대한 산촉매하의 중합반응은 성장단계의 화

학종(species)인 고리 oxonium 이온과 열린 carbenium 이온의 농도에 따라 반응 메카니즘이 달라지며, 치환기-고리화합물의 각 단량체에 대한 반응중심 원자의 전하, 치환기의 입체적 장애효과, ring strain 및 분자궤도론적 에너지준위 등이 반응성에 큰 영향을 준다.



DOL과 2-Pe-TOP 등의 중합반응 메카니즘은 성장단계에서 반응식 (2),(3) 등으로 논란이 되었으나<sup>8)</sup> 산소를 하나 포함한 THF의 경우 (2) 식인 S<sub>N</sub>2 메카니즘이 지배적인 반면, 산소를 두개 포함한 DOL 은 (3)식인 S<sub>N</sub>1 메카니즘으로 전환됨을 예시했다.

특히 2-Pe-TOP의 경우는 열린 carbenium 이온의 공명효과에 의한 안정화가 (4)보다는 (5)식의 S<sub>N</sub>1 메카니즘이 유리할 것으로 예측했다.<sup>8)</sup>

이러한 반응 메카니즘을 규명하기 위하여 AMPAC 프로그램의 RHF-MINDO/3, MNDO 및 AM 1 이론을 이용하여 계산하였다.

각 단량체에 대한 반경험적인 MINDO/3, MNDO 및 AM 1 에 의한 값을 Table 1 에 요약하였다.

Table 1. Formal charges of cyclic acetals by MINDO/3, MNDO and AM 1 methods

Cyclic acetals	MINDO/3			MNDO			AM 1		
	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>
THF	-0.439	0.386	0.006	-0.328	0.156	-0.051	-0.283	-0.023	-0.186
DOL	-0.489	0.664	0.322	-0.363	0.310	0.126	-0.303	0.110	-0.042
TOP	-0.499	0.698	0.541	-0.377	0.341	0.184	-0.286	0.088	-0.019
2-Pe-TOP	-0.506	0.723	0.553	-0.385	0.324	0.196	-0.284	0.115	-0.019

중합반응 과정에서 산촉매하의 분자간 정전기적 인력 상호작용과 단량체의 친핵체 성질은 산소원자의 음전하가 클수록 친핵체 특성이 유리하다.

Table 1 에서 둘 이상의 산소를 포함한 단량체 DOL, TOP, 2-Pe-TOP가 하나의 산소를 포함한 THF 보다 산소의 음전하가 뚜렷하게 발달됨을 알 수 있다.

고리형 단량체간의 친핵성 또는 염기성은 IR 및 NMR<sup>11)</sup> 등의 연구로 비교할 수 있으며, 단량체간의 친핵성은 단량체 내의 산소원자 음전하의 크기에 비례하며, 계산결과 산소원자 음전하의 순서도 2-Pe-TOP > TOP > DOL > THF 이며, 실험 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

또한 각 단량체에 친핵체의 첨가에 따른 고리열림 반응에서 중심 탄소원자의 양전하 순서는 2-Pe-TOP > TOP > DOL > THF 이므로 반응성도 이에 비례할 것이다.

이는 HSAB(Hard and Soft, Acid and Base)원리<sup>12)</sup>의 hard-hard 형 반응이 지배적일 때 전하조절 반응이며, Table 2 는 각 단량체의 분자궤도함수 에너지준위로 soft-soft 형 반응에서 궤도함수 조절반응에 대한 반응성을 예측할 수 있다.

Table 2. Energy level(eV) of HOMO and LUMO for cyclic acetals by MINDO/3, MNDO and AM 1 methods

Cyclic acetals	MINDO/3		MNDO		AM 1	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
THF	-10.157	1.500	-10.774	3.098	-10.187	3.113
DOL	-10.303	0.146	-10.934	2.794	-10.373	2.422
TOP	-10.201	0.197	-11.256	3.367	-10.664	2.128
2-Pe-TOP	-9.686	0.964	-11.218	3.068	-10.418	2.364

단량체의 친핵체 성질은 단량체의 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지가 높을수록 친전자체 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 에너지와 상호작용이 유리할 것이며, 계산결과 2-Pe-TOP의 HOMO 에너지가 높은 경향을 나타내었고, TOP 와 DOL 등은 유사한 에너지준위를 나타냈다.

한편 Klopman 등은 분자간의 반응성을 한 분자궤도(molecular orbital)와 에너지준위가 다른 분자가 중첩할 때 생기는 에너지 변화를 정전기 인력항과 섭동항을 포함하여 설명하였다.<sup>12)</sup> 산촉매하의 cyclic ether 및 acetal 계의 중합반응도 치환기 변화에 따른 ring strain 에너지( $\Delta G$ )를 동일한 것으로 고려하면, 이온결합과 공유결합을 겸하므로 정전기 인력항과 섭동항을 고려한 (6)식으로 나타낸다.

$$\Delta E = \frac{Q_{\text{HOMO}} \cdot Q_{\text{LUMO}}}{\epsilon R} + \frac{2(C_{\text{HOMO}} \cdot C_{\text{LUMO}})^2}{E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}} \quad \text{---- (6)}$$

첫째항은 정전기 인력항으로 반응중심의 전하 곱에 비례하고, 둘째항은 섭동항으로 두 분자간 에너지준위의 차( $\Delta E_j = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ )에 반비례하고, 반응중심 원자궤도의 coefficient(C) 인 matrix element 와 공명적분( $\beta$ )의 크기에 비례한다. 섭동항의 반응성은 두 궤도의 에너지 차  $\Delta E_j$  가 작을수록, matrix element 는 클수록 반응성이 커진다. 반응물질의 전하의 차에 의한 주반응은 전하조절 반응(charge controlled reaction)이며, 섭동항의 두 요소 중에서  $\Delta E_j$ 가 비교적 작을 때는  $\Delta E_j$ 의 효과가 월등하게 커져  $\Delta E_j$ 가 반응성을 좌우하는 energy gap 조절 반응이고, 두 궤도의 AO coefficient 가 클 때는 matrix element 가 반응성을 좌우

한다.<sup>13)</sup>

Table 3 은 활성화(protonated)된 cyclic acetals 화합물에 대한 계산값들이다.

Table 3. Formal charges of oxonium ion for protonated cyclic acetals by MINDO/3, MNDO and AM 1 methods

Protonated cyclic acetals	MINDO/3			MNDO			AM 1		
	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>
THF	-0.293	0.345	0.008	-0.156	0.164	-0.050	-0.108	-0.023	-0.209
DOL	-0.324	0.636	0.307	-0.185	0.351	0.140	-0.157	0.117	-0.063
TOP	-0.357	0.695	0.404	-0.211	0.384	0.172	-0.169	0.201	-0.050
2-Pe-TOP	-0.377	0.684	0.412	-0.216	0.397	0.181	-0.171	0.211	-0.048

Table 4. Energy level(eV) of HOMO and LUMO for protonated cyclic acetals by MINDO/3, MNDO and AM 1 methods.

Protonated cyclic acetals	MINDO/3		MNDO		AM 1	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
THF	-16.378	-5.530	-17.205	-4.577	-16.350	-5.176
DOL	-16.036	-5.832	-16.634	-4.954	-16.773	5.494
TOP	-14.907	-5.889	-15.888	-4.866	-15.726	-4.871
2-Pe-TOP	-14.577	-5.267	-15.835	-4.705	-15.884	-4.625

각 고리 화합물내의 산소 원자에 양성화가 되면, 2번 탄소(C<sub>2</sub>) 원자 전하가 양의 값으로 뚜렷하게 발달하였다. 특히 2개 이상의 산소를 포함한 DOL, TOP, 2-Pe-TOP 등이 THF 보다 산소 원자 사이에 2번 탄소원자의 양전하가 크게 나타났다. 이 화합물들이 분자 형태에 따른 분자궤도 에너지준위의 계산결과

Table 4와 같다.

중합반응 과정에서 활성화된 고리화합물과 단량체간의 반응성은 활성화된 친전자체 고리화합물의 LUMO 에너지와 친핵체인 단량체의 HOMO 에너지 사이의 작용이 중요하므로 Table 4에서 화합물의 LUMO 에너지가 낮을수록 반응성이 우세할 것으로 예측된다. 특히 중합반응 과정의  $S_N2$  메카니즘으로 예상된 활성화 cyclic oxonium 이온에 단량체가 공격할 때 이루어지는 전이상태에서는 활성화된 oxonium 이온의 LUMO 에너지가 낮을수록 반응에 유리할 것이며, 단량체간의 반응을 우세하게 설명할 수 있다.

Table 5. Formal charges of  $\alpha$ -oxycarbenium ion for opening acetals by MINDO/3, MNDO and AM 1 methods

Protonated acetal formals	MINDO/3		MNDO		AM 1	
	O	C	O	C	O	C
THF	-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
TOP	-0.251	0.720	-0.146	0.488	-0.061	0.275
2-Pe-TOP	-0.304	0.716	-0.153	0.446	-0.095	0.298

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

Protonated acetal formals	MINDO/3		MNDO		AM 1	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
THF	-15.865	-5.407	-14.717	-8.391	-14.923	-7.986
DOL	-15.402	-5.740	-15.529	-6.994	-15.968	-6.442
TOP	-13.744	-5.372	-13.967	-7.104	-14.468	-6.770
2-Pe-TOP	-13.648	-4.965	-14.019	-6.865	-13.792	-6.431



각 단량체의 양성화된 화학종은 cyclic oxonium 이온과 선형 carbenium 이온이 될 가능성은 이미 많은 연구로<sup>11)</sup> 확인되었으며, 산소를 함유한 THF, DOL, TOP 및 2-Pe-TOP 에 대한 carbenium 이온형에 반응중심 산소 및 탄소의 전하는 Table 5 와 같으며, 고리화합물의 고리열린 carbenium 이온형의 구조에 대한 공명효과 등이 예상된다. 특히 2-Pe-TOP 의 pentyl 기에 따른 carbenium 이온의 안전화가 반응중심의 전하 및 분자궤도 에너지준위에 영향을 줄 것으로 예측된다. Table 3 의 반응중심 탄소 전하와 Table 5 의 탄소의 전하 비교에서 carbenium ion 형의 전하가 크게 나타남을 알 수 있으며, 이는 선형 carbenium ion 과 단량체간의 정전기적 효과가 클 것으로 예상된다.

Table 4 와 Table 6 에서는 반응단계의 두 화학종인 cyclic oxonium 이온과 선형 carbenium 이온의 분자궤도론적 계산 결과로부터 친핵체인 단량체와 친전자체인 oxonium 이온과 선형 carbenium 이온 사이의 섭동(frontier orbital)항의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 반응단계에서 두 화학종에 대한 에너지준위의 특징은 단량체의 HOMO, LUMO 에너지 보다 훨씬 낮아졌으며, 특히 LUMO 에너지가 낮아지므로써 단량체의 HOMO 에너지와 활성화된 친핵체인 화학종의 LUMO 에너지 사이의 상호작용이 유리함을 보여준다.

성장단계의 두 화학종의 oxonium 이온과 carbenium 이온사이의 섭동에너지 비교에서는 carbenium 이온의 LUMO 에너지는 더욱 낮아지고, HOMO 에너지는 조금 높아지므로 친핵체인 단량체와 상호작용은 (6)식에 의한 반응성 값이 더욱 커짐을 알 수 있다. 활성화된 단량체간의 반응성을 정확하게 비교할 수는 없으나 실험적인 반응성의 비(reactivity ratio, 1/r)와 분자궤도함수 계산값을 상호 비교하므로 반응성 등도 예측이 가능하다.

Table 2,4,6 의 분자궤도 에너지 중에서 DOL 의 단량체와 활성화 화학종인 oxonium 이온 및 carbenium 이온 사이의 섭동에너지 상호작용을 Fig.1에 도시하였다. 활성화된 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온은 친전자체 성질을 뚜렷하게 나타냈으며, carbenium 이온에서는 oxonium 이온보다 약간의 HOMO 에너지가 증가한 반면, LUMO 에너지는 더욱 낮아지므로 단량체인 친핵체와의 작용이 더욱 유리함을 보여준다.

Fig. 2 와 Fig. 3 에서도 TOP 와 2-Pe-TOP 의 성장단계에서 반응성은 DOL 의 활성화 화학종의 특성과 유사하였으며, 화학종인 oxonium 이온과 carbenium 이온은 친전자체의 특성을 나타냈다. 성장단계에서의 단량체와 활성화 화학종의 상호작용은 친전자체 특성을 뚜렷하게 나타냈으나, TOP 와 2-Pe-TOP 의 반응성을 직접 비교할 수는 없었다. 단 섭동항의 에너지 준위에서는 carbenium 이온이 oxonium 이온보다 친전자성이 크다는 것을 알 수 있다.

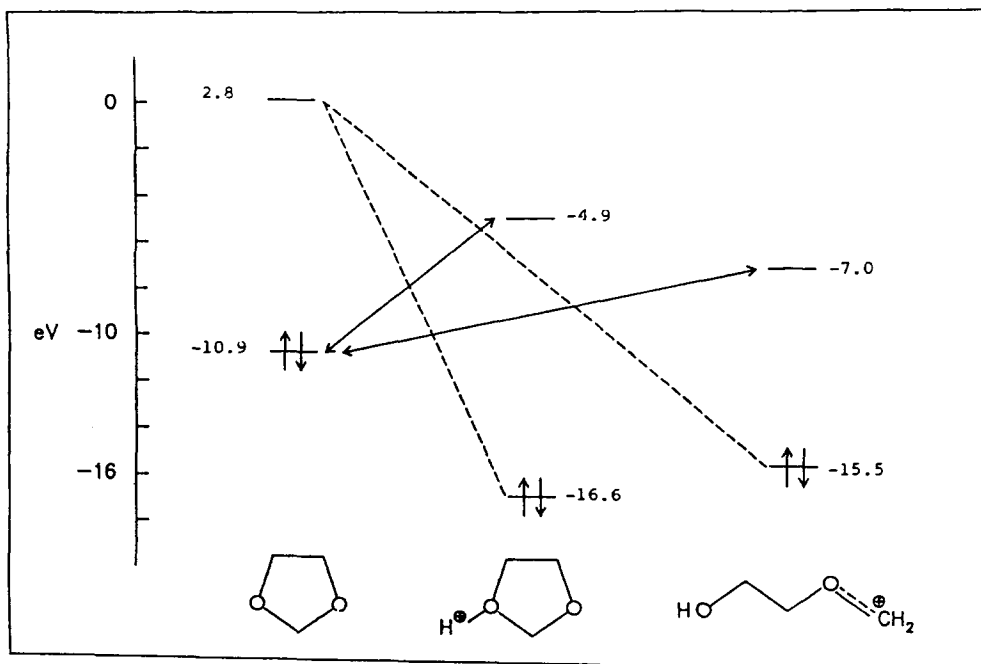


Fig. 1. Frontier orbital interaction between cationic species and 1,3-dioxolane(DOL)

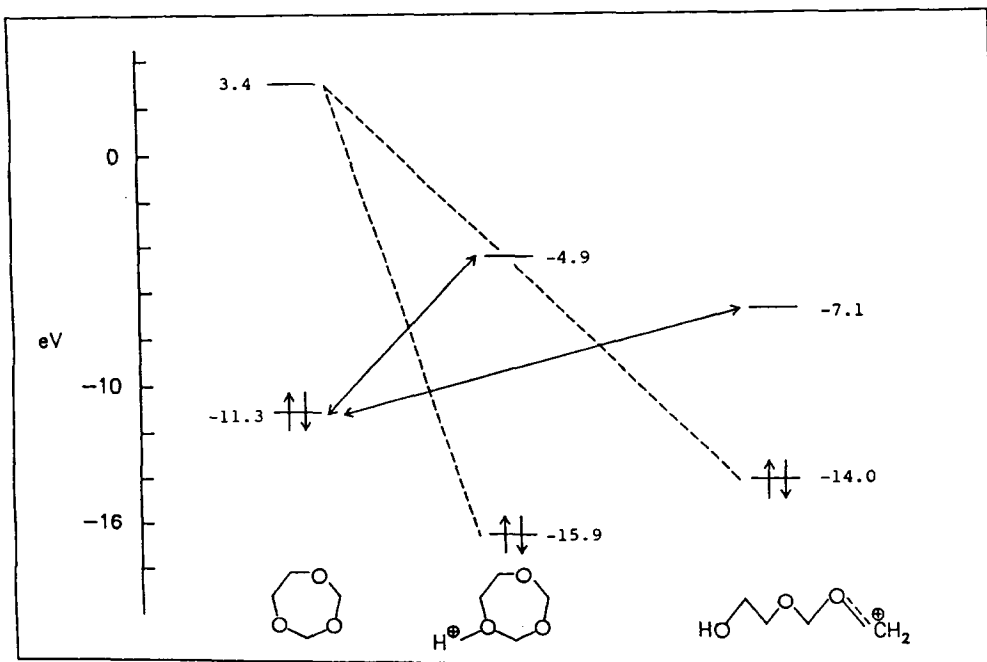


Fig. 2. Frontier orbital interaction between cationic species and 1,3,5-trioxepane(TOP).

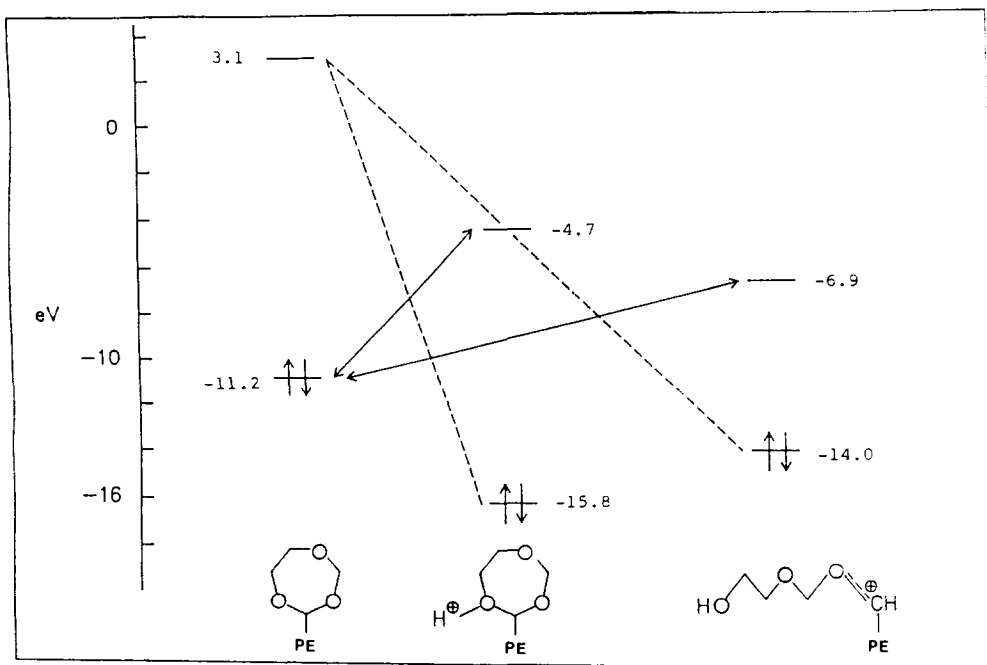


Fig. 3. Frontier orbital interaction between cationic species and 2-penty1-1,3,5-trioxepane(2-Pe-TOP).

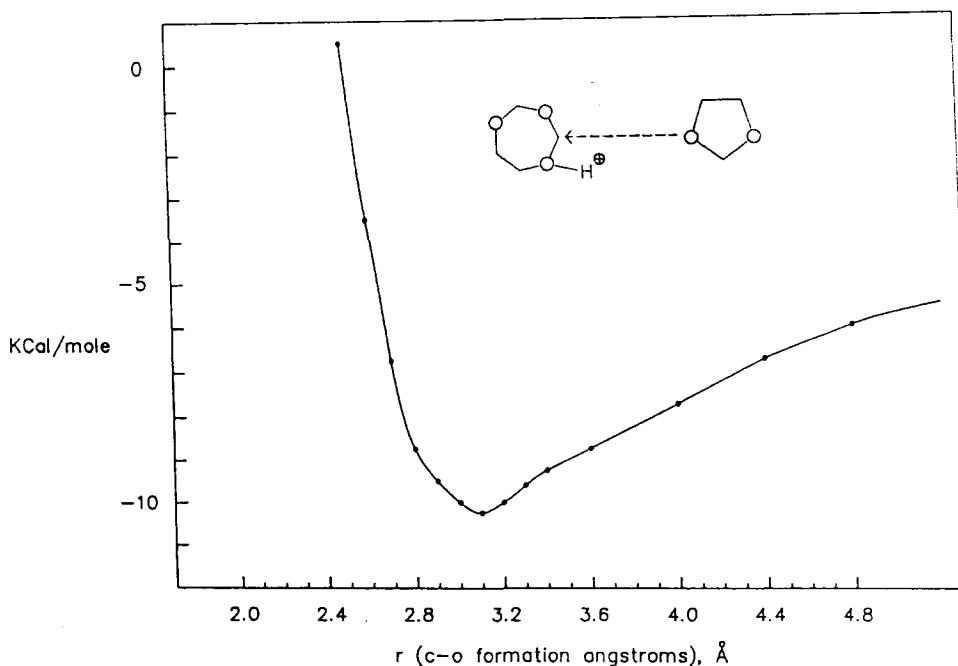


Fig. 4. Reaction coordinate for cationic 1,3,5-trioxepane oxonium ion and 1,3-dioxolane in  $S_N2$  mechanism. The energy minimum association complex the distance between the protonated 1,3,5-trioxepane oxonium ion and 1,3-dioxolane is donates complex.

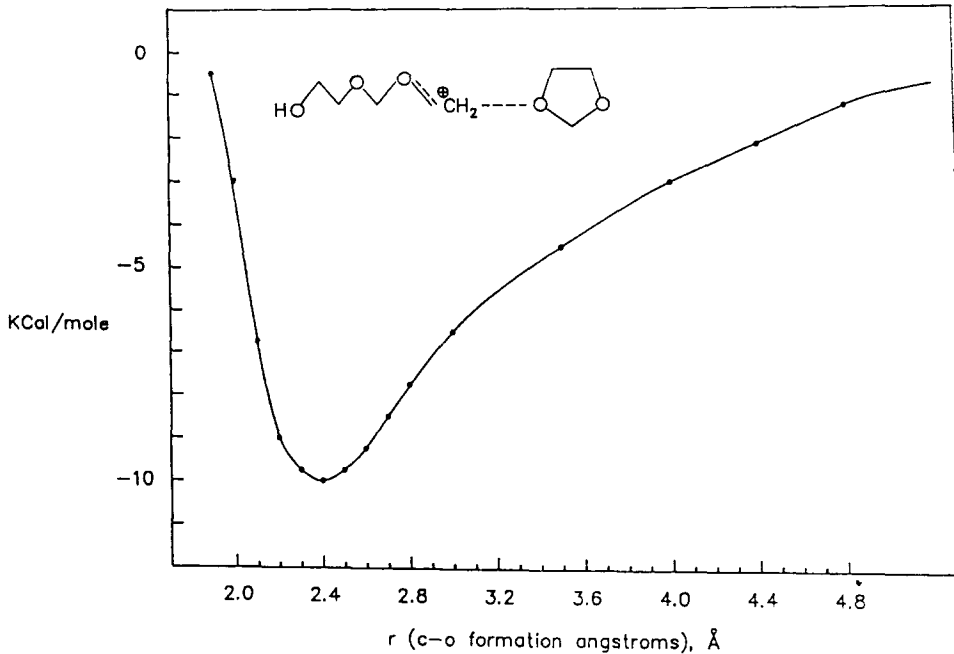


Fig. 5. Reaction coordinate for cationic 1,3,5-trioxepane ring open carbenium ion and 1,3-dioxolane in  $S_N1$  mechanism. The energy minimum association complex the distance between the protonated 1,3,5-trioxepane open carbenium ion and 1,3-dioxolane is donates complex.

Fig. 4에서는 양성화된 TOP의 화학종인 cyclic oxonium 이온에 단량체 DOL이 공격할 때 C-O 결합에 의한 전이상태에서는 C-O 결합길이가 3.1Å으로 착물을 형성할 때 가장 안정한 형태임을 보여준다. 반면 Fig. 5에서는 고리열린 TOP의 화학종인 선형 carbenium 이온에 친핵체인 DOL 단량체가 첨가 반응할 때의 전이상태에서는 C-O 결합길이가 2.4Å일 때 가장 안정화됨을 알 수 있다. 이 C-O 결합길이는 분자내의 C-O 결합길이인 1.43Å보다 긴 길이며, oxonium 이온에 단량체가 공격할 때의 C-O 결합길이 3.1Å보다는 짧다. 성장단계의 화학종에 단량체 DOL의 결합길이에서는 carbenium 이온형이 oxonium 이온보다 유리함을 보여준다.

#### IV. 결 론

1. 고리형 아세탈 화합물의 중합 반응성은 친핵체 성질을 가진 단량체의 산소원

자 음전하 크기에 비례하고, 성장단계에서는 친전자체 성질인 2번 탄소원자의 양전하 크기에 비례하는데, 이는 hard-hard 한 전하 조절 반응이며, soft-soft 형 반응은 oxonium 이온 및 carbenium 이온의 친전자체에 대한 LUMO 에너지가 낮을 수록 반응성이 우세하다.

2. 단량체간의 중합반응성은 반응중심 원자의 전하 및 섭동에너지로 반응성을 예측할 수 있었으며, 반응성 우세인 THF < DOL, THF < 2-Pe-TOP, DOL < 2-Pe-TOP 의 반응성을 이론적으로 계산한 결과 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.
3. 고리형 아세탈류 화합물의 중합반응성은 성장단계에서 화학종의 착물형에 대한 반응 좌표는 AM 1 등 프로그램의 SADDLE routine 을 사용하여 에너지가 최소화한 C-O 결합길이를 구할 수 있었으며, TOP 의 화학종인 oxonium 이온에 DOL이 결합할 때 C-O 결합길이는 3.1Å 이고, carbenium 이온에 DOL이 결합할 때의 C-O 결합길이는 2.8Å 이었다.

### 참고문헌

1. a) Staudinger,H.; Schweitzer, O. *Ber.*, **62**, 2395 (1929)  
b) Staudinger,H; Lehmann,H. *Ann.*, **505**, 41 (1933)
2. Levene,P.A.; Walti,A.; *Biol. J. Chem.*, **75**, 325 (1927)
3. Reboul,M.; *Ann.Chem.(Paris)*, **14**, 496 (1878)
4. Bigot,B.; Sevin,A.; Devaquet,A., *J.Am.Chem.Soc.*, **101**, 1095 (1979)
5. Dewar,M.J.S.; Bingham,R.C.; Lo,D.H., *J.Am.Chem.Soc.*, **97**, 1285 (1975)
6. Thiel,W.; Dewar,M.J.S., *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, 4899 (1977)
7. Dewar,M.J.S.; Healy,E.G.; Stewart,J.J.P.,*QCPE.Program 506, Version 2.10* used in this work.
8. a) Penczek,S.; Kubisa,P.; Matyjaszewski,K., *Adv. Polym.Sci.*, **1**, 37 (1980)  
b) Yamashita,Y.; Kozawa,S.; Chiba,K.; Okada,M., *Macromol.Chem.*, **135**, 75 (1970)  
c) Okada,M.; Kozawa,S; Yamashida,Y., *Macromol.Chem.*, **127**, 271 (1969)
9. a) Chien,J.C.W.; Cheun,Y.G.; Lillya,C., *Macromol.*, **21**, 870 (1988)  
b) Lahti,P.M.; Lillya,C.P., *Macromol.*, **23**, 1214 (1990)

- 
10. Cheun, Y.G.; Chien, J.C.W., Report No., AD-A185.865, Thermoplastic Elastomers as LOVA binder (1987)
  11. a) Saegusa, T.; Kobayashi " *Progress in Polymer Science* ", Japan, **6**, 107 (1973)  
b) Eliel, E.L.; Pietrusiewicz, K.M. " *Top Carbon-13 NMR Spectrosc.* ", **3**, 172 (1979)
  12. Klopman, G. " *Chemical Reactivity and Reaction Path* ", Interscience, New York, (1974)
  13. a) Fukui, K.; Yonezawa, T.; Nagata, C., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **27**, 423 (1954)  
b) Cheun, Y.G. *Polymer (Korea)*, **6**, 430 (1984)

---

## A study on the polymerization mechanism of cyclic acetals

Chung, Man-tae  
*Dept. of Dental Hygiene*  
*Kwangju Health College*

### > Abstract <

The cationic polymerization of cyclic acetals was investigated theoretically using the semiempirical MINDO/3, MNDO, and AM 1 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-pentyl-1,3,5-trioxepane(2-Pe-TOP) of cyclic oxonium and opening carbenium ion form was computational stability of favoring the carbenium ion.

Owing to the rapid equilibrium of these cation forms and the reaction coordinate based on calculation that the chain growth S<sub>N</sub>1 mechanism was at least as fast as that for S<sub>N</sub>2 mechanism.