

1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane 의 합성연구에 대한 고찰

강정부 · 구본탁 · 이상국 · 이경희 · 吳東英*

홍능기계공업회사

*한국과학원 화학과

(1980. 5. 27 접수)

A Study on the Synthesis of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7- tetraazacyclooctane

J. B. Kang, B. T. Koo, S. K. Lee, K. H. Lee and D. Y. Oh*

Hongneung Machine Industry Corporation, Seolu 131, Korea

*Korea Advanced Institute of Science, Seoul 131, Korea

(Received May 27, 1980)

요 약. 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (homocyclonite)의 합성에 있어서 부산물로 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (cyclonite)이 동시에 생성되는데, 본 연구는 반응메카니즘 측면에서 주 생성물 homocyclonite로 가는 중간생성물인 1,5-endomethylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (DPT)을 액체크로마토그래피로 추적하고 반응계내의 총 메틸렌대 아미노 N 비율을 결정하기 위해 반응중에 첨가되는 paraformaldehyde의 최적의 양을 찾기 위한 이론적인 식을 유도하였으며, (식 1 참조) 실제 실험에서 얻어진 결과와 비교함으로써 주 생성물인 homocyclonite의 최대의 수율을 얻기 위한 반응조건을 확인하였다.

ABSTRACT. 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (homocyclonite) is prepared simultaneously with 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (cyclonite) by nitrolysis of hexamethylene-tetramine. The purpose of our study was to detect the existence of intermediate, 1,5-endomethylene-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (DPT), by liquid chromatography based on the reaction mechanism, to derive the theoretical equation which is determined by the ratio of total methylene group vs. amino N, for the proper quantity of paraformaldehyde added in the reaction and to obtain the optimum condition for maximum yield and purity by comparing the experimental results with the theoretical equation.

1. 서 론

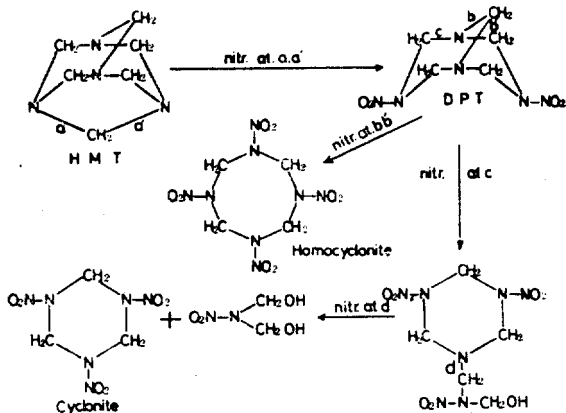
1,3,5,7-Tetraazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]-decane (HMT)의 니트로화에 의한 homocyclonite의 합성방법은 크게 일단계합성법과 이단계합성법으로 나눌 수 있으며 일단계합성법은 다시 단일

과정 및 이중과정합성법으로 구별된다.

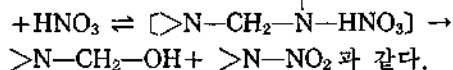
첫째 이단계합성법은 Wright¹와 Bachmann²⁻⁵ 등에 의해 각각 DPT를 이용한 합성방법이 발표되었고, 둘째 일단계합성방법은 DPT를 분리하지 않는 방법으로서 Silberman⁶은 촉매로서 borontrifluoride를 Picard⁷는 안정제로서 para-

formaldehyde를 사용하고 반응중간에 에이징 시간을 두어 니트로화제를 두번에 나누어 넣는 이중과정 합성법을 발표하였으며 단일과정합성법 으로서는 Acharya 및 Limaye⁸에 의해 촉매를 넣지 않고 한번에 니트로화시키는 방법이 보고 되었다.

Homocyclonite의 반응메카니즘으로서의 선택 적 결합분해 메카니즘과 비선택적 결합분해 메 카니즘이 제안되어 오고 있는데 Wright⁹에 의 한 선택적 결합분해 메카니즘은 산성 매개체속 에서 HMT 분자의 특정한 결합구조가 선택적으 로 절단되어 반응중간체인 DPT가 생성된 다음 다시 이 중간체의 선택적 결합분해에 의해 homocyclonite가 생성된다는 Scission 반응 이론이다.

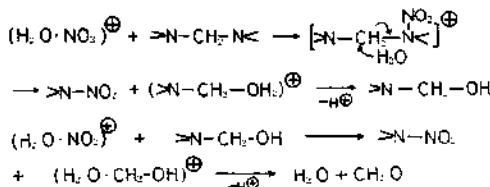


이 반응은 HMT 분자의 선택적 결합분해에 의 하여 반응이 진행된다는 것을 가정한 것으로 그 메카니즘은 분자반응과 이온반응으로 나누어 생 각할 수 있는데 분자반응은 $>N-CH_2-N<$



그러나 Mannich base 이론에 의하면 이온반응 이 분자반응보다 더 쉽게 일어나게 되므로 자체 양성자 이전 (autoprotolysis)에 의하여 생성된 NO_2^+ 는 HMT의 고립전자쌍을 갖고 있는 질소 원자와 반응하여 염을 생성하고 생성된 H_2O 는 메틸렌분자를 공격하여 포름알데히드를 생성하 면서 반응이 진행되는 데 생성된 포름알데히드는 에민한 반응체인 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone (MBTH)으로 포착함으로써 생성된

포름알데히드의 양을 추적하여 반응의 진행을 확인하는 실험 결과도¹⁰ 발표된바 있다.



위와 같이 반응이 진행된다고 보면 질소의 고립 전자쌍이 NO_2^+ 기를 받아들여 $>N^{\oplus}-NO_2$ 염을 이루고 난 다음 생성된 H_2O 가 다리걸친 메틸렌기를 공격하여 생성물로 간다고 생각된다.

그러나 HMT에 니트로기가 하나 혹은 둘이 동시에 또는 단계적으로 결합, 단일 양이온염의 중간체를 형성하는가, 아니면 이 중 양이온염의 중간체를 형성하는가 하는 문제는 아직 확실히 연구된 바는 없다.

한편 Winkler¹¹ 등에 의한 비선택적 결합분해 메카니즘에 의하면 메틸렌과 아미노 N형 프래그먼트의 결합에 의해 homocyclonite/cyclonite가 생성된다고 했는데 이 이론은 Castorina^{12,13}에 의해 더 연구되어 C^{14} 와 N^{15} 동위원소 표지법을 이용한 그의 실험결과에 의하면 반응초기에 paraformaldehyde가 가해졌을 때 일차첨가와 에이징에서 생성된 DPT는 paraformaldehyde와 HMT 분자사이에 메틸렌기의 상호교환이 일어났고 다음 일차 에이징후에 paraformaldehyde를 가했을 때도 homocyclonite/cyclonite/DPT는 HMT 분자와 paraformaldehyde 내에 포함되어 있는 메틸렌기의 상호교환이 일어났다고 했다. 그에 의하면 HMT와 DPT는 니트로화하는 동안 비선택적 분해가 일어나 $HO-CH_2-NH-NO_2$ 와 같은 토막으로 된 다음 에이징하는동안 고리 중합에 의해 homocyclonite/cyclonite가 생성되며 시스템내에 존재하는 총메틸렌과 아미노 N 비율의 변화는 생성물의 양에 영향을 미친다고 보고했다. 즉 paraformaldehyde는 안정제로서가 아니라 반응물로서 반응에 참여한다고 보고 있는 것이다. 그러나 이와 같은 두 가지 이론은 현재 까지 정확하게 규명되고 있지는 못한 실정이다.

본 연구는 액체크로마토그래피를 이용, 반응

중에 생성되는 DPT 를 추적 분석하여 반응메카니즘의 규명을 시도하였고 총메틸렌대 아미노 N비율을 계산하여 반응중에 첨가되는 paraformaldehyde 의 양을 결정하였으며 안정제로서의 paraformaldehyde 가 반응물로서 실제반응에 참여하는지의 여부를 관찰하여 이를 이용, 최적의 반응조건을 확인하여 수율 및 순도를 증가시키고자 하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

합성에 사용한 시약으로 hexamethylenetetramine, 질산암모늄, 빙초산, 무수초산 및 paraformaldehyde 는 Fisher 제 A. C. S 급을 사용하였으며 발연질산은 Merck 제 100 % 를 사용하였다. 본 실험에서 여러가지 화합물의 분석 및 관찰의 목적으로 사용하기는 다음과 같다.

Infrared Spectrophotometer: Perkin Elmer 제 727 B형

Nmr Spectrophotometer: Varian 제 T60A형

Liquid Chromatography: Waters 제 6000A형

CHN Analyzer: Hewlett Packard 제 185B형

Melting Point App.: Fisher 제 1A 6301 및 4018형

2.2 1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane 의 합성

네 개의 주둥이가 달린 밀 동근플라스크에 교반기, 온도계, 눈금이 있는 250 ml 용량의 적하 깔때기 3개 및 염화칼슘을 채운 건조관을 장치하고 플라스크에 빙초산 450 cc(1.50 몰)과 무수초산 8 cc(0.03 몰) 및 파라포름알데히드 15 g 를 넣고 교반기로 저어주면서 물증탕으로 가열하여 플라스크내의 온도를 $44 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시킨다.

HMT 60 g(0.43 몰)을 100 cc(1.75 몰)의 빙초산에 완전히 녹여 하나의 적하깔때기에 붓는다.

다음에 질산암모늄 60 g(0.77 몰)을 100 % 발연질산 35 cc(0.73 몰)에 완전히 녹여 갈색의 일산화질소 기체가 거의 사라지면 다른 적하 깔때기에 붓는다. 나머지의 적하 깔때기에 180 cc

(0.72 몰)의 무수초산을 붓고 25 분간에 걸쳐서 HMT-빙초산 용액과 발연질산-질산암모늄 용액과 함께 균일한 속도로 플라스크에 적하한다.

이때에 반응온도는 $40 \sim 48^\circ\text{C}$ 가 되게 유지시키고 일차 적하가 끝나면 $44 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 15 분간에 이징시킨다. 이때 플라스크 내벽에 흰색 결정이 보인다.

다시 질산암모늄 80 g(1.03 몰)을 100 % 발연질산 55 cc(1.15 몰)에 완전히 녹여 적하 깔때기에 붓고 250 cc(1.00 몰)의 무수초산과 함께 25 분간에 걸쳐서 플라스크내에 적하한다. 이때의 플라스크내 온도는 역시 $40 \sim 48^\circ\text{C}$ 로 유지하여야 하며 2차 적하 직후에 무수초산 900 cc(0.36 몰)을 플라스크에 가하고 $44 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 1 시간 동안 에이징시킨다. 반응혼합물에 90°C 의 뜨거운 증류수 200 cc 를 가하고 플라스크에 냉각기를 장치한 다음 기름증탕을 사용하여 30분간 환류시킨다.

환류가 끝나면 서서히 교반하면서 얼음증탕을 사용하여 20°C 까지 냉각시켜 흡입 여과한다. 이것을 80°C 의 건조기속에서 5 시간 동안 건조시켜 현색분말의 homocyclonite 를 120.5 g(수율 95 %, 순도 85 %)을 얻었다.

2.3 Paraformaldehyde 의 양이 반응에 미치는 영향

Homocyclonite 의 합성시 반응계 내에는 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, NH_4NO_3 , HNO_3 , $(\text{CH}_2\text{O})_x$, CH_3COOH 및 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 이 있으며 이중 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 와 $(\text{CH}_2\text{O})_x$ 는 메틸렌기를 가지며 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 와 NH_4NO_3 는 아미노 N기를 가진다. $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 1 몰에는 (CH_2) 기 6 몰, 아미노 N기가 4 몰이 존재하므로 반응계내의 전체 아미노 N기의 몰수는

$$\frac{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ Wt(g)}}{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ MW}} \times 4 + \frac{\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ Wt(g)}}{\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ MW}}$$

이며, 전체 메틸렌기의 몰수는

$$\frac{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ Wt(g)}}{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ MW}} \times 6 + \frac{(\text{CH}_2\text{O})_x \text{ Wt(g)}}{(\text{CH}_2\text{O})_x \text{ MW}}$$

이다.

이중 $(\text{CH}_2\text{O})_x$ 의 무게는 $(\text{CH}_2\text{O})_x$ 의 M. Wt \times $(\text{CH}_2\text{O})_x$ 의 몰수이다. 그리고 전체 메틸렌기대

아미노 N기의 비는

$$\frac{\frac{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ Wt(g)}}{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ MW}} \times 6 + \frac{(\text{CH}_2\text{O})_x \text{ Wt(g)}}{(\text{CH}_2\text{O}) \text{ MW}}}{\frac{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ Wt(g)}}{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \text{ MW}} \times 4 + \frac{\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ Wt(g)}}{\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ MW}}}$$

이므로

$$\begin{aligned} & \text{가해지는 파라포름알데히드의 양(Wt. g)} \\ & = (1.8882 \times A - 1.4552) \times 30.03 \quad (1) \end{aligned}$$

여기서 A는 전체 메틸렌기대 아미노기의 비이다. (HMT 0.24몰 기준)

본 실험에서는 Table 1과 같이 전체 메틸렌기대 아미노 N기의 비를 변화시켜 가면서 homocyclonite의 수율과 순도를 조사하였다.

2.4 액체 크로마토그래피에 의한 단계별 성분 분석

본 실험에서 homocyclonite/cyclonite의 합성 과정을 니트로화용액 및 무수초산의 첫번째 적하, 15분간의 에이징, 두번째의 적하, 30분간의 에이징, 60분간의 에이징, 30분간의 환류 및 60분간의 환류로 구분하여 각 과정에서의 반응혼합물의 성분을 액체 크로마토그래피로 분석하였

Table 1. The ratio of total methylene group vs. amino N group dependence of paraformaldehyde added.

Ratio (A)	Amount of (CH ₂ O) _x added (g)
0.77	0.00
0.80	1.66
0.85	4.50
0.90	7.33
0.95	10.17
1.00	13.00
1.05	15.84

다.

각 과정에서 반응 혼합물 20 ml씩을 취하여 25 °C의 증류수 100 ml씩을 가하고 20 °C까지 냉각하여 입도가 조밀한 유리여과기로 흡입여과하였으며 그후 80 °C의 건조기 속에서 5시간 동안 건조시켜 시료로 사용하였는 바 그 결과는 Table 2 및 Figs. 에서 보는 바와 같다.

2.5 각 화합물의 확인

액체 크로마토그래피에 의하여 분리된 각 화합물을 녹는점, NMR, CHN 분석 및 IR spectrum 등으로 확인하였다.

DPT의 확인. 녹는점 200.5 °C(보정치 아님)

NMR (in DMSO-d₆): 4.17 (endo 2H); 4.87, 5.07, 5.47, 5.67 (8H).

CHN 분석: 계산치 C, 27.53 H, 4.62 N, 38.52; 분석치 C, 27.55 H, 4.66 N, 38.77.

IR (KBr, cm⁻¹): 1530(S) 1490(m) 1470(W) 1390(m) 1370(W) 1340(S) 1270(S) 1250(m) 1200(m) 1080(m) 1060(W) 1020(W) 990(m) 970(W) 920(S) 840(m) 820(m) 800(m) 770(m) 740(W) 700(W) 640(W).

Cyclonite의 확인. 녹는점 203 °C(보정치 아님)

NMR(in DMSO-d₆): 6.12(6H) sharp singlet

CHN 분석: C, 16.22 H, 2.72 N, 37.84; 계산치 C, 16.51 H, 2.96 N, 36.48.

IR (KBr, cm⁻¹): 1590(S) 1570(S) 1530(S) 1460(S) 1430(S) 1420(S) 1390(S) 1350(W) 1310(m) 1310(m) 1265(S) 1230(m) 1215(m) 1040(S) 915(S) 880(W) 840(m) 770(S) 750(m) 605(S) 590(S)

Homocyclonite의 확인. 녹는점 283 °C(보정치 아님)

NMR(in DMSO-d₆): 6.01(8H) sharp singlet

Table 2. Composition at each step.

Component	Step						
	1	2	3	4	5	6	7
DPT	100	49.7	5.3	1.7	1.7	1.5	0
Cyclonite	0	16.3	14.0	18.7	20.2	14.5	15.2
Homocyclonite	0	34.0	80.7	79.6	78.1	84.0	84.8

CHN 분석: 계산치 C, 16.22 H, 2.72 N, 37.84; 분석치 C, 16.50 H, 2.71 N, 37.61.

IR (KBr, cm^{-1}): 1570(S) 1545(S) 1460(S) 1430(W) 1400(S) 1380(m) 1330(S) 1265(S) 1230(S) 1110(W) 1090(m) 1040(S) 950(m) 915(S) 880(W) 840(m) 770(S) 750(W) 720(S) 650(m) 620(S) 590(S).

이상의 분석결과는 이미 발표된 분석결과^{14~18}

와도 일치하여 그 성분을 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

HMT 분자의 니트로화에 의한 homocyclonite의 합성실험에 있어서, 안정제로서 가해진 para-formaldehyde 양의 변화에 의해 얻어진 homocyclonite의 수율 및 순도의 의존성은 Fig. 1 및 2에 각각 표시하였으며, 반응과정중 각 단

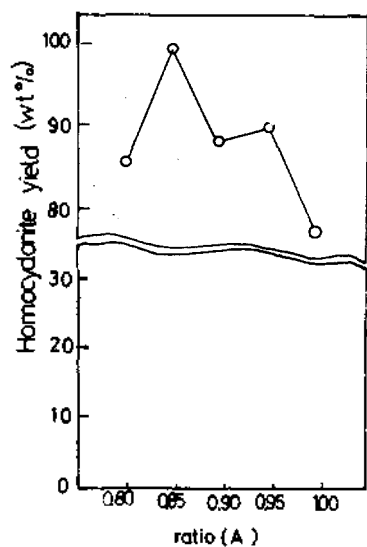


Fig. 1. Dependence of homocyclonite yield on the total methylene group vs. amino N ratio.

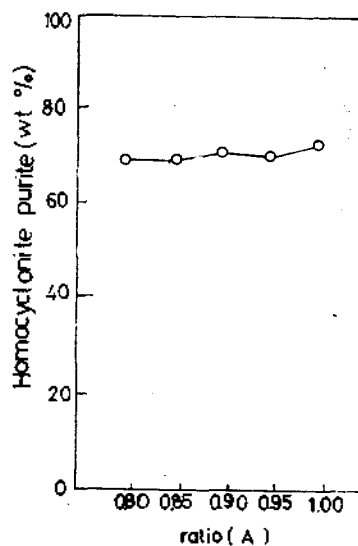


Fig. 2. Dependence of homocyclonite purity on the total methylenegroup vs. amino N ratio.

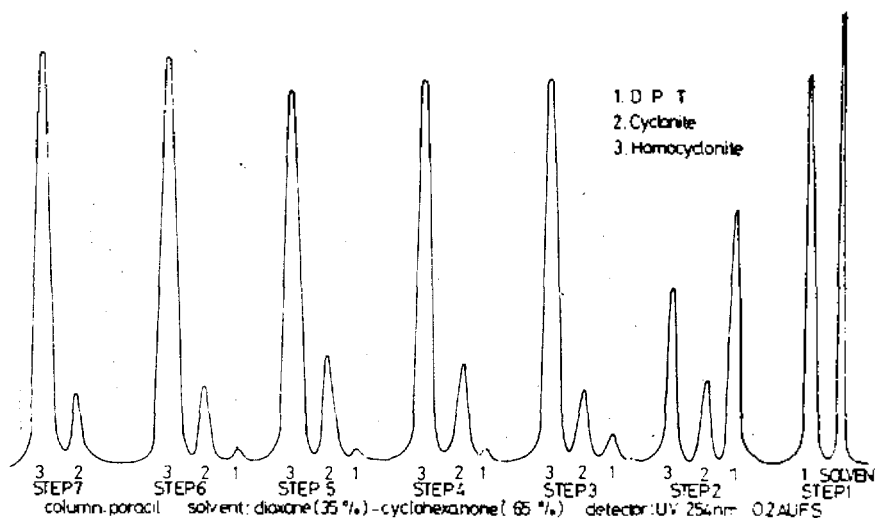


Fig. 3. Liquid chromatogram at each step during the reaction.

계에서의 생성물을 액체크로마토그래피에 의하여 분석한 결과는 Fig. 3, 4에 나타내었다.

Figs. 3, 4에 표시된 바와 같이 액체크로마토그래피에 의한 각 단계에서의 생성물의 분석결과는, 반응초기에는 생성물의 대부분은 DPT로 존재하나 반응이 진행함에 따라 DPT의 비율은 점차 감소하고 homocyclonite 및 cyclonite의 비율은 점차 증가함을 보여준다. 이것은 일단계합성법에서 반응의 중간생성물이 DPT이며, 최종 생성물은 homocyclonite 및 cyclonite의 혼합물임을 나타내는 것이다. 그리고 반응의 일단계에서는 반응조건에 관계없이 모든 HMT 분자는 DPT로 변환되며, 이 DPT가 계속 반응하여 homocyclonite 및 cyclonite의 비율을 결정하는 반응단계는 주로 2단계 및 3단계 반응조건이다. 따라서 생성물중의 homocyclonite의 순도를 증가시키기 위해서는 2단계 및 3단계 반응조건을 조절하여야 한다.

한편, Castorina의 보고에 의하면, 생성되는 homocyclonite는 반응 시스템내에 존재하는 총 메틸렌기대 아미노 N기의 비율에 상당한 의존성을 나타내었다. 그의 실험결과에 의하면, 안정제로서 가해진 paraformaldehyde 분자중의 메틸렌기는 HMT 분자중의 메틸렌기와, 그리고

ammonium nitrate 중의 ammonium ion은 HMT 분자중의 아미노 N기와 완전하게 상호교환을 하였다. 즉 반응은 비선택적 결합 분해메카니즘에 의하여 진행된다고 하였다. 만약 Castorina의 실험결과가 옳다면, 반응시스템에서의 비율이 1.0일 때 반응효율이 가장 좋다고 말할 수 있다. 그러나 우리들이 반응시스템내에 존재하는 여러 가지 성분에 대해서 유도한 식 (1)로부터 계산된 paraformaldehyde 양의 변화에 대해서 실험한 결과는 비율이 증가함에 따라 homocyclonite의 수율은 증가하여 비율이 0.85에서 최대의 값을 나타내며, 비율이 0.85 이상에서는 수율은 점차 감소하였다. 이것은 Castorina의 실험결과와는 상당한 차이를 나타내는 것으로서 반응이 완전한 비선택적 결합 분해메카니즘에 의하여 진행된다고는 생각하기 어렵고 또한 반응이 선택적 결합분해 메카니즘에 의하여 진행된다면 paraformaldehyde 분자중의 메틸렌기나 ammonium nitrate 분자중의 ammonium ion은 homocyclonite 분자구조에 참여하지 못하므로 비율이 1.0에서 최대의 반응효율이 얻어진다는 것과는 무관해진다.

한편, paraformaldehyde 양의 변화에 따른 생성물중의 homocyclonite의 순도의 의존성에 대해서 살펴보면 homocyclonite의 순도는 paraformaldehyde 양에 무관한 것을 알 수 있다. 즉 비율의 역화는 생성물중 homocyclonite의 수율에는 영향을 미치나 순도에는 아무런 영향도 미치지 못한다. 만약 반응이 선택적 결합 분해메카니즘에 의하여 진행된다면 안정제로서 가해진 paraformaldehyde는 반응의 1단계 뿐만 아니라 2단계 및 3단계조건에 영향을 미쳐 homocyclonite의 수율 및 순도에도 영향을 주어야 한다. 그러나 실험결과는 이것과 다르게 나타났다. 반응 생성물 중 homocyclonite의 순도는 반응 시스템의 온도¹⁹, HNO₃/NH₄HO₃의 비²⁰에는 상당히 의존하나 비율에는 무관하다는 사실은 반응이 선택적 결합분해 메카니즘에 의하여 진행된다고 단정하기 곤란하게 한다. 즉, 이상과 같은 실험결과에 대한 이론적 해석에 의하면, 일단계 합성법에서 HMT의 니트로화에 의한 생성

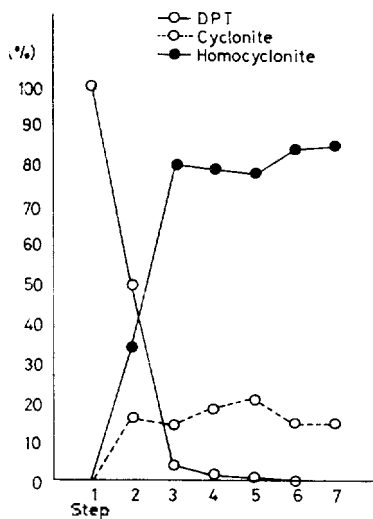


Fig. 4. Percentage of each component at each step during the reaction.

은 주로 비선택적 결합 분해메카니즘에 의하여 반응이 진행되나 일부는 동시에 선택적 결합 분해메카니즘에 의해서도 반응이 진행된다고 생각된다.

인 용 문 헌

1. E. Aristoff, J. A. Grabam, R. H. Meen, G. S. Myers and G. F. Wright *Can. J. Res.*, **B27**, 520 (1949).
2. W. E. Bachman and J. C. Sheehan, *J. Amer. Chem.*, **71**, 1842 (1949).
3. W. E. Bachman, W. J. Horton, E. L. Jenner, N. W. Macnaughton and L. B. Scott, *ibid.*, **73**, 2769 (1951).
4. W. E. Bachman and E. L. Jenner, *ibid.*, **73**, 2773 (1951).
5. W. E. Bachman and N. C. Deno, *ibid.*, **73**, 2777 (1951).
6. L. B. Silberman, *U. S. Pat.*, 2941994 (1964).
7. G. P. Picard, *U. S. Pat.*, 2983725 (1961).
8. H. K. Acharya and R. T. Limaye, *Def. Sci. J.*, **14**, 325 (1964).
9. G. F. wright, *The Chemistry of Functional group- The Chemistry of the Nitro and Nitroso groups*, Part I, P664, Henry Fever, Ed., Interscience, N. Y., U. S. A. 1969.
10. J. B. Kang and B. S. Thayagrazan, *J. Hetero. Chem.*, **10**, 439 (1973).
11. C. A. Winkler, *et al.*, *Can. J. Chem.* **29**, 725 (1951).
12. T. C. Castorina, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1617 (1960)
13. T. C. Castorina, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res-Dev.*, **4**, 170 (1965).
- 14) A. F. Mckay, H. H. Richmond and G. F. Wright, *Can. J. Res.*, **27B**, 462 (1949).
15. Kenneth, *J. Scribner*, U. C. R. L-50612 (1969).
16. H. H. Licht, 2nd. Symp. Chem. Probl. connected Stabil Explos., 168 (1970).
17. J. A. Bell and I. Dustan *J. Chem. Soc. (C)*, **9**, 870 (1966).
18. J. B. Kang, unpublished.
19. OSRD-1981 U. S. A. (1961).
20. S. Epstein and C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, **30**, 734 (1952).