

## 에너지화 옥세탄 유도체의 합성

朴聖珪 · 朴正煥 · 許璠鏞 · 趙成棟\* · 曹秉旭<sup>†</sup> · 全容求<sup>‡</sup>

조선대학교 자연과학대학 화학과

<sup>†</sup>조선대학교 공과대학 화공과

<sup>‡</sup>국방과학연구소

(1993. 1. 4 접수)

## Synthesis of Energetic Oxetane Derivatives

Seong-Kyu Park, Jeong-Hwan Park, Seon-Ah Heo, Sung-Dong Cho,\*

Byung-Wook Jo<sup>†</sup>, and Young-Gu Cheun<sup>‡</sup>

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

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

<sup>‡</sup>Agency For Defence Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received January 4, 1993)

**요약.** 에너지 치환기를 갖는 옥세탄 유도체(AMMO, BAMO, NMMO, BNMO)를 합성하였으며, 이들의 수율을 높이고 대량생산을 하기 위하여 조건을 최적화하였다.

**ABSTRACT.** Oxetane derivatives (AMMO, BAMO, NMMO, BNMO) having energetic substituents were synthesized and characterized in order to improve the production yield and practical scale-up.

### 서 론

에너지화 기능기를 가지고 있는 결합체 원료들은 화약, 추진제 등의 조성으로서 높은 에너지를 갖지만, 취약한 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 그 성질을 개선하는 연구가 필요하게 된다.

지금까지는 주로 에너지가 낮은 결합체를 사용하여 고폭화약 및 추진제 등의 평균에너지를 낮추는 결과를 초래하였으며, 고에너지화 결합체로써 이상적인 화약조성을 갖는 물리적 가교중합체의 개발이 선진국에서 이루어지고 있는 것으로 알려졌지만, 특히 및 know-how로 묶여 그 제조방법들을 파악하기가 어려운 실정이다.

알려져 있는 결합체의 경우 그 화학 구조상 분해열이 축적되거나 분해될 때 발열반응으로 생기는 저장 및 운반시의 문제점을 개선해야 할 필요가 있다. 유망한 에너지화 결합체는 azide계 중합체나 nitro계 중합체가 특히 관심을 끌고 있으며, 이들의 실용화가 이루어지고 있다. 이 중 azide계 중합체의 일종인 glycidyl azide polymer(GAP)는 미국<sup>1,2</sup>, 일본<sup>3</sup>

에서 적극적인 연구가 진행중이며, 일부는 고폭화약 및 추진체에 실용화가 되고 있다.

또 BAMO(3,3-bis(azidomethyl)oxetane) 중합체는 모노머 한 분자중에 2개의 azide를 갖고 있어 GAP보다 더 높은 에너지를 함유하고 있어 추진체에 사용할 경우 고성능화를 기대할 수 있다<sup>4</sup>. 또 AMMO(3-azidomethyl-3-methyl oxetane)도 그 구조적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 즉, 적당한 energy화 물질이면서 치환기의 비대칭 때문에 공중합시 중합체의  $T_g$ 를 낮출 수 있는 잇점이 있다.

Frankel 등<sup>5</sup>은 BAMO의 합성법을 개발하여 보고한 바 있으며 Manser<sup>6</sup>에 의하여 BAMO/THF 공중합체가 합성되었는데 이는 중합체의  $T_g$ 를 낮추기 위한 방법으로 시도된 것이었다. BNMO/AMMO계의 공중합<sup>7</sup>에 관한 연구도 수행되었는데 이들 모두는 엄격히 통제된 연구보고서 및 특허로써 정확한 합성 절차를 파악하기는 몹시 힘들다. 따라서 한국에서의 에너지화 결합체 개발을 위해서는 이들 선진국들의 연구 바탕을 이용한 자체 기술개발이 시급히 요청

된다. 본 연구에서는 에너지화 열가소성 탄성체를 개발하기 위하여 중합체의 가장 바람직한 모노머로 알려진 3,3-bis(azidomethyl) oxetane(BAMO), 3-azidomethyl-3-methyl oxetane(AMMO), 3,3-bis(nitratomethyl) oxetane(BNMO), 3-nitratomethyl-3-methyl oxetane(NMMO) 등을 높은 수율로 합성하고 대량 합성을 하기 위한 연구를 수행하였다.

## 실 험

### 시약 및 기기

Diethylcarbonate, 1.1.1-tris(hydroxymethyl) ethane, pentaerythritol, HNO<sub>3</sub>, NaN<sub>3</sub>, tosylchloride, acetic anhydride, sodium metal 등은 Aldrich 1급을 정제없이 사용하였다. 사용한 모든 용매는 충분히 건조한 후 분자체에 넣어 보관하여 사용하였으며 무기시약들은 1급시약을 그대로 사용하였다. 적외선 분광기는 Shimadzu사의 IR 440을 사용하여 400 cm<sup>-1</sup>에서 5000 cm<sup>-1</sup>까지 scan하였고, 핵자기 분광기는 Bruker FT-NMR(80 SY)를 사용하였다. 원소 분석은 Yanaco사의 CHN 분석기를 이용하였고 가스 크로마토그래피는 Shimadzu사의 GC-500을 OV-1 column과 함께 이용하였다. 모노머의 녹는점은 Mettler사의 DSC(DSC-20)을 사용하였다.

### 합 성

#### 3-Hydroxymethyl-3-methyl oxetane(HMMO)의 합성

1.1.1-tris(hydroxymethyl) ethane 120 g(1 mole)과 diethyl carbonate 118 g(1 mole, 121 ml)을 500 ml 삼구플라스크에 넣고 강하게 저어주면서 용해시켰다. EtOH 10 ml에 KOH 1 g을 용해시켜 주사기로 반응기에 넣었다(Manser는 0.3 g/1.2 ml를 사용하였는데 KOH의 양은 HMMO의 수율에 상당한 영향을 미쳤다). 반응은 질소기류에서 진행하였고, 반응기 내의 온도가 115°C에서 환류되었다. 반응기내의 온도가 110°C로 하강하면 반응기에 단순증류장치를 연결하여 반응 부산물인 EtOH을 제거한다. 약 93 ml의 EtOH이 제거되면 반응기의 온도는 160°C까지 상승한다. 온도와 압력을 조절하면서 CO<sub>2</sub>를 제거한 다음 환류냉각기를 제거하고 감압하에(3~30 mmHg) 단순증류하였다. 불순물이 섞인 산물을 *n*-hexane

150 ml에 넣고 강하게 저어주면서 세척한 다음, *n*-hexane을 제거한 후 69.4 g(0.68 mole, 68%)의 무색의 액체인 HMMO(bp.: 84°C, 3.5 mmHg)을 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 1.29 ppm(s, CH<sub>3</sub>), 3.62(d, CH<sub>2</sub>O, *J*=5), 4.1(m, OH), 4.42(dd, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, *J*=6); <sup>13</sup>C-NMR: δ 20.32 ppm(CH<sub>3</sub>), 40.40(-C-), 87.02(CH<sub>2</sub>OH), 78.41(C-O); 원소분석: C, 57.82(58.82); H, 10.52(9.80).

#### 3,3-Bis(hydroxymethyl) oxetane(BHMO)의 합성

500 ml 삼구플라스크에 pentaerythritol 60 g(0.5 mole)과 DMSO 75 ml를 넣고 강하게 저어주면서 용해시킨 다음 diethyl carbonate 70.8 g(0.6 mole, 73 ml)을 넣고 다시 용해시켰다. 반응기내 온도를 110°C로 유지하고 단순증류장치를 반응기에 연결한 후 sodium metal 0.063 g을 넣었다. 반응기내의 온도가 110°C로부터 서서히 에탄올이 방출되기 시작하여 140°C에서 중단되었다. 압력과 온도를 조절하여 여분의 EtOH와 DMSO를 제거하였다. CO<sub>2</sub>를 날려보내고 감압하에서 불순물이 섞인 반응생성물을 얻어 microdistillation 장치로 재증류하여 35.4 g(0.30 mole, 60%)의 순수한 BHMO(bp.: 162°C(0.5 mmHg))를 얻었다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 3.57 ppm(d, CH<sub>2</sub>O, *J*=5), 4.30(s, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 4.73(m, OH); <sup>13</sup>C-NMR: δ 40.32 ppm(-C-), 64.73(CH<sub>2</sub>OH), 76.09(-O-C-); 원소분석: C, 49.98(50.84), H, 9.49(8.47).

#### 3-Azidomethyl-3-methyl oxetane(AMMO)의 합성

3-Methyl-3-methoxytosyl oxetane의 합성. 250 ml 용량의 둥근바닥 플라스크에 pyridine 25 ml와 HMMO 30.6 g(0.3 mole)을 넣고, ice-NaCl bath에서 mechanical stirrer을 이용하여 강하게 저어주면서 반응기내 온도를 -5°C 이하로 낮추었다. tosyl chloride 57.2 g(0.3 mole)을 pyridine 50 ml에 용해시킨 후 반응기에 천천히 떨어뜨렸다. 이때 반응기의 온도를 5°C 이하로 유지시켰다. 4시간 동안 반응을 더시킨 후 물과 진한염산을 10/3(무게비)으로 만든 차가운 용액 400 ml를 mechanical stirrer을 이용하여 강하게 저어주면서 반응물에 조금씩 넣었다. 진공여과하여 흰색의 고체물질을 얻었으며, 증류수로 3회 씻어준 다음 잘 건조시키고, MeOH로 재결정

하여 백색의 고체결정 3-methyl-3-methoxytosyl oxetane을 73 g(0.29 mole, 95%) 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  1.36 ppm(s,  $\text{CH}_3$ ), 2.52(s,  $\phi\text{-CH}_3$ ), 4.17(s,  $\text{CH}_2\text{OTs}$ ), 4.42(s,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 7.39(d,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J=7$ ), 7.84(d,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J=7$ ); 원소분석: C, 55.96(56.25); H, 7.27(6.25).

**3-Azidomethyl-3-methyl oxetane(AMMO)의 합성.** 250 ml 용량의 반응기에 3-methyl-3-methoxytosyl oxetane 45 g(0.176 mole)과 DMSO 100 ml를 넣고 자석젓개로 교반시켰다.  $\text{NaN}_3$  14 g(0.215 mole)을 반응기에 넣은 후, 반응기의 온도를 100~105 °C로 유지하면서 16시간 동안 반응시켰다. 증류수 500 ml에 반응물을 떨어뜨려 1시간 동안 교반시킨 후 ether 500 ml를 부어 다시 1시간 동안 교반시켰다. ether 층을 분리한 후 증류수를 1:1의 비율로 가하여 교반시킨 후 물층으로 DMSO를 제거하였다. 위의 추출과정을 2회 더 실시하여, 분리한 ether 층에  $\text{MgSO}_4$ 를 넣어 수분을 없앤 다음 ether를 완전히 제거하여 13.6 g(0.107 mole, 61%)의 순수한 노란색 액체의 AMMO를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  1.33 ppm(s,  $\text{CH}_3$ ), 3.54(s,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 4.35(dd,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ,  $J=5$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  21.44 ppm( $\text{CH}_3$ ), 40.03(-C-), 67.02( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 78.40(-C-O-); 원소분석: C, 46.42(47.24); H, 7.45(7.09); N, 31.48(33.07).

### 3,3-Bis(azidomethyl) oxetane(BAMO)의 합성

500 ml 용량의 둥근바닥 플라스크에 BHMO 29.3 (0.248 mole)을 pyridine 30 ml와 함께 넣고 ice-NaCl bath를 이용하여 mechanical stirrer로 강하게 저어 주면서 반응기내의 온도를 -5°C 이하로 낮추었다. Pyridine 120 ml에 tosyl chloride 94.5 g(0.496 mole)을 용해시킨 후 반응기에 천천히 떨어뜨렸다. 이때 반응기의 온도를 5°C 이하로 유지시켰다. 반응이 끝난 후 물/진한염산을 10/3(무게비)으로 한 차가운 용액 400 ml에 mechanical stirrer를 이용하여 강하게 저어주면서 반응물을 조금씩 넣었다. 위 혼합물을 진공 여과하여 흰색의 고체물질을 얻었고, 증류수로 씻은 다음 건조 후 MeOH 250 ml에서 재결정하여 순수한 백색의 결정인 3,3-bis(methoxytosyl) oxetane을 86 g(0.20 mole, 82%)을 얻었다. 3,3-bis(methoxytosyl) oxetane 34 g(0.079 mole)과 DMSO 60

ml를 둥근바닥 플라스크에 넣고 교반시킨 후  $\text{NaN}_3$  12 g(0.185 mole)를 넣고 반응기의 온도를 100~105 °C를 유지하면서 24시간 반응시켰다. 증류수 500 ml에 반응물을 떨어뜨려 1시간 동안 강하게 교반시킨 뒤 ether 500 ml를 부어 다시 1시간 동안 교반시킨 ether 층을 분리하여, 증류수를 1:1 비율로 가하여 교반시킨 다음 물층으로 DMSO를 제거시켰다. 위의 추출과정을 2회 더 실시하여 분리한 ether층에  $\text{MgSO}_4$ 를 넣어 수분을 제거한 다음 ether를 완전히 없앤 다음 10 g(0.06 mole, 75%)의 노란색 액체를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  3.71 ppm(s,  $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 4.44(dd,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  43.14 ppm(-C-), 53.88( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 78.04(-O-C-); 원소분석: C, 34.95(35.71); H, 4.91(4.76); N, 50.92(50.00).

### 3-Nitratomethyl-3-methyl oxetane(NMMO)의 합성

99% acetic anhydride 52 g(0.51 mole, 48.5 ml)를 반응기에 넣고 온도를 -10°C 이하로 낮춘 뒤, 100% nitric acid 32 g(0.51 mole, 20.4 ml)을 반응기 온도가 -5°C 이하로 유지되도록 천천히 떨어뜨린 후 1시간 동안 교반시켜 acetyl nitrate 용액을 만들었다. 500 ml 둥근바닥 플라스크에 HMMO 35 g(0.34 mole)과  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  200 ml를 넣고 반응기 온도를 -5°C 이하로 유지하며 잘 교반하면서 acetyl nitrate 용액을 천천히 반응기에 넣었다. 1시간 더 반응을 시킨뒤에 500 ml의 sodium bicarbonate 포화용액으로 4회 세척한 다음, 유기층을 분리하여 증류수 500 ml로 3회 세척하여 유기층을 분리하고  $\text{MgSO}_4$ 로 수분을 없애고  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 를 완전하게 제거한 뒤 32.3 g(0.22 mole, 65%)의 옅은 노란색의 액체를 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  1.37 ppm(s,  $\text{CH}_3$ ), 4.44(dd,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 4.61(s,  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  20.51 ppm(- $\text{CH}_3$ ), 38.24(-C-), 78.81( $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 78.04(-O-C-); 원소분석: C, 38.84(40.82); H, 7.09(6.12); N, 11.02(9.52).

### 3,3-Bis(nitratomethyl) oxetane(BNMO)의 합성

99% acetic anhydride 77 g(0.75 mole, 72 ml)를 100% nitric acid 95 g(1.5 mole, 60.3 ml)과 반응을 시켜 acetyl nitrate 용액을 만들고, 500 ml 둥근바닥 플라스크에 BHMO 30 g(0.25 mole)과  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  250

m/를 넣고, 제조하여 놓은 acetyl nitrate 용액을 이용하여 NMMO의 제조과정과 같이 반응시킨 후  $\text{CCl}_4$ 에서 재결정하여 34 g(0.167 mole, 67%)의 순수한 흰색의 결정을 얻었다. 녹는점은 약  $90^\circ\text{C}$ 였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  4.54 ppm(s,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 4.76 (s,  $\text{CH}_2\text{O}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  40.84 ppm(-C-), 72.10( $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ), 74.87(O-C); 원소분석: C, 27.97(28.85); H, 4.42(3.85); N, 14.09(13.46).

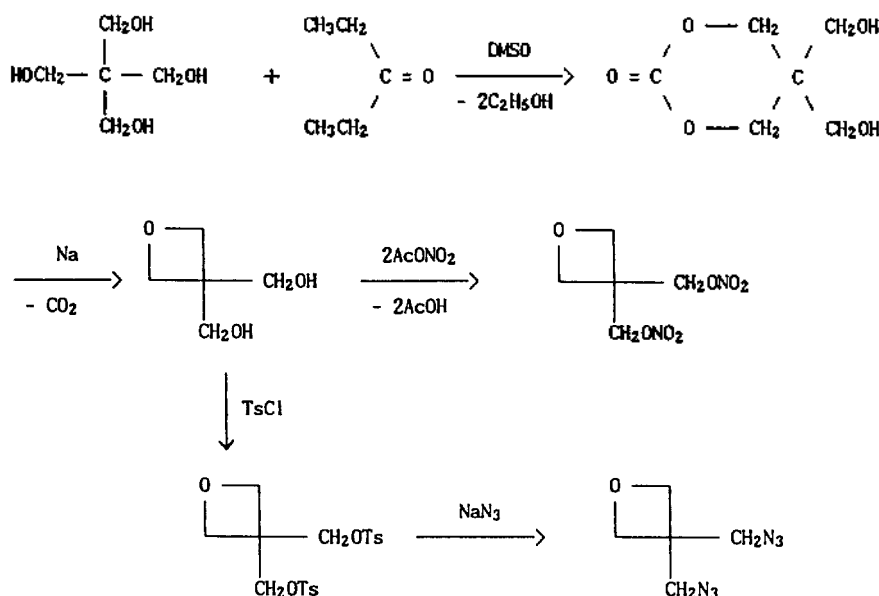
### 결과 및 고찰

Oxetane류 합성에 잘 알려져 있는 방법 중의 하나는 분자내의 Williamson 반응을 이용하는 것으로 이는 염기 존재하에서 1,3-halohydrin을 환상 에테르로 만드는 것이다<sup>8</sup>. 이러한 반응은 수율이 높고 반응조건이 까다롭지 않다는 장점이 있으나 4원환을 만드는 ring strain의 영향으로 환을 만드는 속도가 대단히 느리고 분자 상호간의 치환반응이 환을 생성하는 반응과 경쟁적으로 일어나는 문제점이 지적되고 있다<sup>9-11</sup>. 따라서 본 연구에서는 Scheme 1과 같은 방법을 이용하여, 합성하고자 하는 에너지화 기능기 치환 oxetane 유도체들을 합성하였다. 그러나 이와같은 반응에서는 여러가지 반응조건이 설정

될 수 있으며 따라서 많은 시행착오를 거쳐 알맞은 방법을 정하였다.

HMMO의 IR 스펙트럼에서  $1650\sim 1750\text{ cm}^{-1}$  사이의 카르보닐 피이크가 완전히 사라지고  $975\text{ cm}^{-1}$  부근에서 cyclic ether의 C-O-C 결합의 피이크가 나타남으로 해서 HMMO의 합성을 확인할 수 있었으며, BHMO의 합성에서 Manser가 사용한 용매인 DMF를 썼을 때 수율은 29%로 매우 저조하였으며, 순수한 BHMO를 얻기 어려웠다. BHMO의 합성에서 용매가 수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 무용매, DMF, DMSO 등을 사용하여 수율을 조사했다. Fig. 1에서 보여준 바와 같이, 같은 반응 조건에서 DMF, 무용매, DMSO의 순으로 수율이 증가했다. 합성한 HMMO와 BHMO의 용해성을 몇 가지 용매에 대해서 조사하여 Fig. 2에 나타내었는데 일반적으로 용해도 지수( $\delta$ ) 9.2~12.8 범위의 용매에는 비교적 잘 용해됨을 알 수 있었다. AMMO의 수득률과 반응온도와의 관계를 각각 반응시간 16시간으로 고정하여 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데,  $80^\circ\text{C}$ 에서의 수율은 10% 미만인데 비하여  $100^\circ\text{C}$  부근에서는 대략 60%의 수율을 보였다.

Fig. 4에 AMMO와 BAMO의 수율-반응시간 관계



Scheme 1.

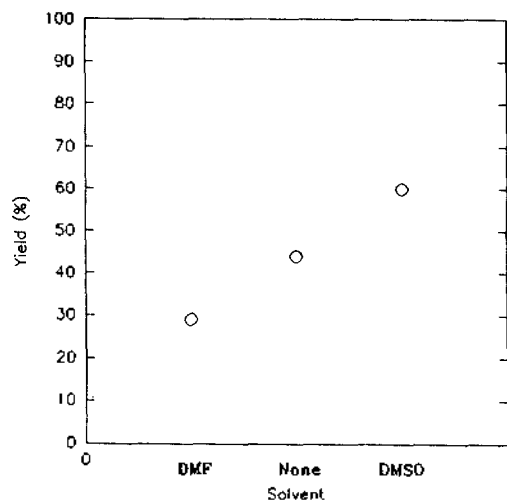


Fig. 1. The production yield of BHMO with respect to the solvents used.

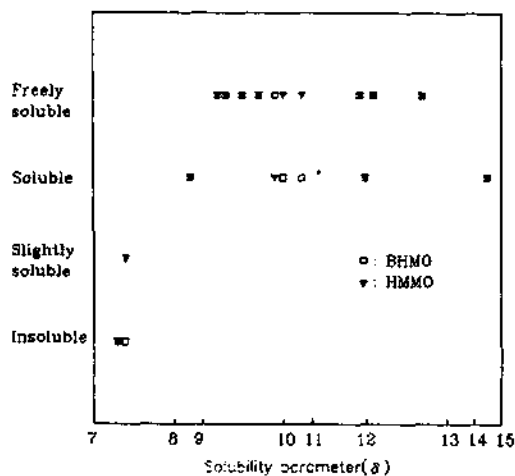


Fig. 2. Solubility test of HMMO(BHMO) in solvents.

를 반응온도 100°C로 고정하되 조사하여 보았다. AMMO의 경우 16시간, BAMO의 경우 24시간 이상에서 수율이 가장 높았다. NMMO, BNMO의 합성시 가장 문제가 되었던 acetic anhydride/nitric acid(mol비)-수율의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

NMMO의 경우는 1:1일 때 BNMO의 경우는 1:2일 때 각각 65%, 67%의 최고 수율을 얻을 수 있었다. 이는 Manser의 방법인 2:1비(acetic anhydride:nitric acid)와 완전히 대조적인 것으로 흥미로운 결과이다. 실제로 acetic anhydride와 nitric

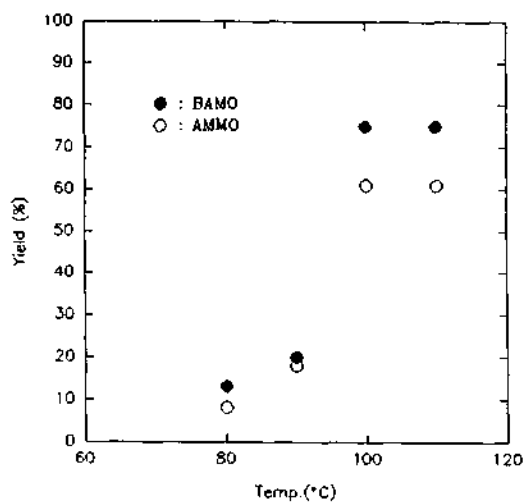


Fig. 3. Relationship between production yield and reaction temperature of AMMO or BAMO. Reaction time; AMMO (16 hrs), BAMO (24 hrs).

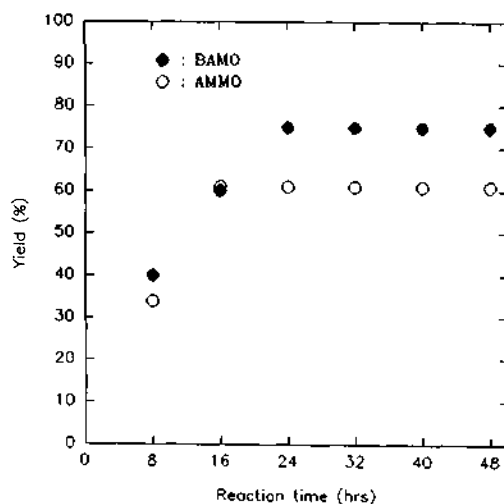


Fig. 4. Relationship between production yield and reaction time of AMMO or BAMO. Reaction temperature; 100°C.

acid로부터 생성되는 acetyl nitrate 용액은 1:2의 화학양론비를 갖게되며, 양론비가 틀림으로써 여분의 산이 반응의 promotor로 작용할 것이라는 가정을 생각하더라도 대략 1:2의 비율이 2:1이 비율보다 논리적으로 타당성을 갖는다. 또 사용된 nitric acid를 기준으로 HMMO, BHMO와의 몰비에 따르면 수율의 관계를 Fig. 6에 나타내었는데 NMMO의

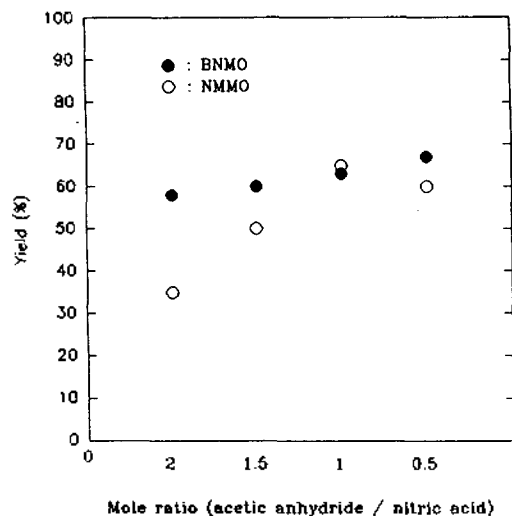


Fig. 5. Relationship between production yield of NMMO or BNMO and mole ratio of acetic anhydride per nitric acid used for the preparation of acetyl nitrate. Mole ratio; nitric acid/HMMO (1.5/1), nitric acid/BHMO(6/1).

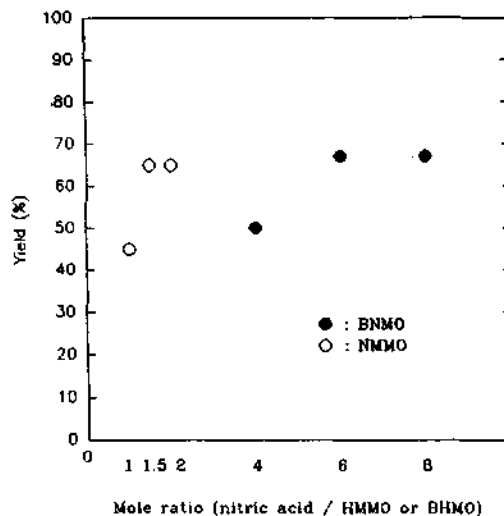


Fig. 6. Relationship between production yield of NMMO or BNMO and mole ratio of nitric acid per HMMO or BHMO.

Table 1. Yields and reaction conditions of oxetane derivatives prepared

| Method              | Yield | Catalyst         | Time  | Solvent                         | Extraction      | Purification                              | Reaction Temperature |
|---------------------|-------|------------------|-------|---------------------------------|-----------------|---|----------------------|
| HMMO by reference 6 | 76%   | 0.3 g KOH/1 mole | -     | -                               | D <sup>a</sup>  | D   | -                    |
| by reference 8      | 40%   | 1 g KOH/1 mole   | -     | -                               | D               | D   | -                    |
| Ours                | 68%   | 1 g KOH/1 mole   | -     | -                               | D               | <i>n</i> -hexane wash                     | 160°C                |
| AMMO by reference 6 | 67%   | -                | ?     | DMSO                            | ?               | ?   | ?                    |
| Ours                | 61%   | -                | 16 hr | DMSO                            | solvent (ether) | Washing (distilled water)                 | 100~105°C            |
| NMMO by reference 6 | 33%   | -                | -     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -               | Column(CHCl <sub>3</sub> /hexane = 50/50) | -                    |
| Ours                | 65%   | -                | -     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -               | Washing (distilled water)                 | -                    |
| BHMO by reference 6 | 44%   | 0.25 g Na/1 mole | -     | No                              | D               | D   | -                    |
| Ours                | 60%   | 0.13 g Na/1 mole | -     | DMSO                            | D               | D   | 140°C                |
| BAMO by reference 6 | 80%   | -                | 18 hr | DMF                             | D               | D   | 80°C                 |
| Ours                | 75%   | -                | 24 hr | DMSO                            | solvent (ether) | Washing (distilled water)                 | 100~105°C            |
| BNMO by reference 6 | 52%   | -                | -     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -               | Recrystallization CCl <sub>4</sub>        | -                    |
| Ours                | 67%   | -                | -     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -               | Recrystallization CCl <sub>4</sub>        | -                    |

<sup>a</sup>Distillation.

경우 1.5:1, BNMO의 경우 6:1일 때 가장 높은 수율을 보임을 알 수 있었다.

본 연구에서 합성한 oxetane 유도체들을 합성된 화합물의 주요 반응조건, 수율 및 정제 방법을 조사 가능한 문헌의 방법들과 Table 1에 비교하였는데 본 연구의 방법이 기존의 방법보다 간편하고 높은 수율로 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

### 결 론

높은 수율과 대량합성을 하기 위한 에너지화 옥세탄유도체의 합성을 한 결과는 다음과 같다. AMMO와 BAMO의 최적 반응조건은 용매는 DMSO였고 반응온도는 100°C이었으며, 반응시간은 각각 16시간과 24시간에서 가장 좋은 수율을 나타냈다. NMMO와 BNMO는 합성시 acetic anhydride와 nitric acid의 혼합비율은 각각 1:1, 1:2일 때 최적의 반응조건이었다. HMMO와 BHMO의 합성에서는 중간체의 cyclic carbonate를 이산화탄소로 분해시켜 제거한 다음 증류하여야 순수하게 합성할 수 있었으며, BHMO는 반응용매로 DMSO를 사용하였을 때 가장 좋은 수

율을 보였다.

본 연구를 위해 재정지원을 하여준 국방과학연구소에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

1. M. B. Frankel *et al.*, AIAA-89-2307 (1989).
2. A. Brobert *et al.*, USP-4, 486351 (1984).
3. N. Kubota *et al.*, *Propellents, Explosives, Pyrotech.*, **14**, 6 (1989).
4. R. S. Miller *et al.*, NR-Reviews (1981).
5. M. B. Frankel *et al.*, NTIS RI/RD 82~119 (1982).
6. G. E. Manser and D. L. Ross, "Synthesis of Energetic Polymers", AIAA Final Report (1982).
7. G. E. Manser *et al.*, USP-4, 483978 (1984).
8. D. B. Pattison, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3455 (1957).
9. E. J. Corey and J. Kang, *Tetrahedron Letters*, **21**, 4047 (1980).
10. Y. Kitagawa, A. Itoh, S. Hashimoto, H. Yamamoto, and H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3864 (1977).
11. A. Balsamo, P. Crotti, M. Ferretti, and F. Macchia, *J. Org. Chem.*, **40**, 2870 (1975).

이 학회지는 한국과학기술단체총연합회의 일부 재정지원(한국과학재단 출연금)에 의하여 발간되었습니다.

## 대한화학회지

JKCSEZ 37(7) 633~692(1993)

ISSN 1017-2548

제 37 권, 제 7 호

1993년 7월 20일

### 이론 및 물리화학

금속과 그 산화물 전극으로 된 전지 계들의 열역학적 성질

盧權善 · 李殷石 · Alla F. Mayorova · Svetlana N. Mudrezova · 呂鐵鉉 635

### 무기 및 분석화학

스쿠알렌 집합체의 광전기화학적 효과에 관한 연구 金榮順 · Kock-Yee Law · David G. Whitten 642

Sodium Borohydride 하에서 산소에 의한 포화 및 불포화-질소주계 거대고리 착물(M=Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 및 Mn<sup>3+</sup>)을 촉매로 한 Hindered Phenols의 산화반응 朴裕哲 · 金聖洙 · 羅勳吉 648

금속-디니트로실 착물(제 3 보): 물리브덴과 텅스텐의 호모 및 헤테로 이핵 착물,

[Cl(phen)(NO)<sub>2</sub>M(μ-pyz)M'(NO)<sub>2</sub>(phen)Cl][ClO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (phen=1,10-phenanthroline, pyz=pyrazine)의 합성 및 구조에 대한 연구 吳相午 · 牟成鍾 655

Ambidentate 리간드의 금속착물(제 8 보), Isonitrosomethylacetoacetate Imine 리간드의 니켈(II)

및 팔리듐(II) 착물 具本稔 · 崔苴烈 · 李萬浩 · 金仁煥 662

N,N-Dimethylformamide 용액 중에서 Zn(II)-Bilirubin 착물의 전기화학적 거동

裴俊雄 · 李興洛 · 朴泰明 · 徐戊龍 672

### 유기 및 생화학

Polyacryloylcephalexine과 Polymethacryloylcephalexine의 합성 및 그 항균작용

俞義卿 · 權圭赫 · 車月石 · 羅在雲 677

### 담 신

A[Ti<sub>1-x</sub>(Cu<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> (A=Ba, Sr 및 Pb)계에 대한 X-선 회절 및 분광학적 연구

朴然範 · 安泰好 · 金廷 · 金健 · 金始中 683

환원형 Flavin의 산소배제 반응장치

李庸泰 687

Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>를 촉매로 하는 LiAlH<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>OH에 의한 알킨의 수소화 알루미늄 첨가반응

李炯秀 · 金一禮 689

발행

# 大韓化學會

서울특별시 성북구 안암동 5가 35번지



# Journal of the Korean Chemical Society

JKCSEZ 37(7) 633~692(1993)

ISSN 1017-2548

Vol. 37, No. 7

July 20, 1993

## THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY

Thermodynamic Properties of the Cell Systems made of the Metal and Its Oxide Electrodes

Kwon Sun Roh, Eun Seok Lee, Alla F. Mayorova, Svetlana N. Mudrezova, and Chul Hyun Yo 635

## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

A Study of the Photoelectrochemical Effects of Squaraine Aggregate in Monolayer

Young Soon Kim, Kock-Yee Law, and David G. Whitten 642

Saturated- and Unsaturated-Azamacrocyclic Complexes ( $M = \text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$ ) Catalyzed  
Oxidation of Hindered Phenols by Molecular Oxygen under Sodium Borohydride

Yu-Chul Park, Seong-Su Kim, and Hun-Gil Na 648

Metal-Dinitrosyl Complexes (III): Synthesis and Structural Study of Homo-, Hetero-dinuclear

Molybdenum and Tungsten Complexes,  $[\text{Cl}(\text{phen})(\text{NO})_2\text{M}(\mu\text{-pyz})\text{M}'(\text{NO})_2(\text{phen})\text{Cl}][\text{ClO}_4]_2$

(phen = 1,10-phenanthroline, pyz = pyrazine)

Sang-Oh Oh and Seong-Jong Mo 655

Metal Complexes of Ambidentate Ligand (VIII). Ni(II) and Pd(II) Complexes of

Isonitrosomethylacetoacetate Imines

Bon-Chang Goo, Gang-Yeol Choi, Man-Ho Lee, and In-Whan Kim 662

Electrochemical Behavior of Zn(II)-Bilirubin Complex in N,N-Dimethylformamide

Zun-Ung Bae, Heung-Lark Lee, Tae-Myung Park, and Moo-Lyong Seo 672

## ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

Synthesis and Antimicrobial Activity of Polyacryloylcephalexine and Polymethacryloylcephalexine

Euy Kyung Yu, Kyu Hyuk Kwun, Wol Suk Cha, and Jae-Woon Na 677

## NOTE

X-Ray Diffraction and Spectroscopic Studies for  $A[\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$  ( $A = \text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$  and  $\text{Pb}$ )

Hyu-Bum Park, Tae-Ho Ahn, Jeong Kim, Keon Kim, and Si-Joong Kim 683

An Apparatus for Monitoring Anaerobic Reactions of Reduced Flavins

Yong Tae Lee 687

Hydroalumination of Alkynes with  $\text{LiAlH}_4\text{-CH}_3\text{OH}$  Catalyzed by  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$

Hyung Soo Lee and Il Hee Kim 689

Published by

THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY

35, 5-Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-075, Korea