

ADN(Ammonium Dinitramide)의 합성

丁奎鉉* · 沈鉉興

인하대학교 이과대학 화학과
(1997. 9. 29 접수)

A Study on the Synthesis of Ammonium Dinitramide

Kyoo-hyun Chung* and Hyun-ho Sim

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received September 29, 1997)

요약. Ammonium dinitramide(ADN)은 최근에 개발된 고체 산화제로 ammonium perchlorate(AP)나 ammonium nitrate(AN) 등을 대체할 수 있다. Bis(2-cyanoethyl)amine에 니트로화 반응을 시킨 후 염기 처리하여 cyanoethyl기를 제거하고 NO_2BF_4 를 사용하여 두번째 니트로기를 도입하면 ADN 합성에 중요한 중간체인 3-N,N-dinitraminopropanitrile을 얻을 수 있으며 알려진 방법에 따라 ADN을 합성할 수 있다. 그리고 3-N-nitro-bis(2-cyanoethyl)amine은 N-nitroso 화합물의 산화반응으로 얻을 수도 있다.

ABSTRACT. Recently ADN was disclosed to replace AP or AN as a solid oxidizer. 3-N,N-Dinitraminopropanitrile, a key intermediate in the preparation of ADN, was synthesized from bis (2-cyanoethyl)amine by the sequence: nitration of bis (2-cyanoethyl)amine followed by decyanoethylation by base and the second nitration with NO_2BF_4 . 3-N-Nitro-bis (2-cyanoethyl)amine could also be obtained by the oxidation of the corresponding N-nitroso compound.

서론

안정성에 있어서 액체 산화제에 비하여 우수한 것으로 판명된 고체 산화제는 그 동안 로켓 추진제 등의 주성분으로 많이 활용되어 왔다. 이러한 목적으로 사용된 ammonium perchlorate, potassium perchlorate 등이 있었으나 염소를 포함한 고체 산화제는 육안으로도 식별 가능한 smoke trail을 발생하며 또한 염소 원자의 존재가 오존층에 치명적인 피해를 입힐 개연성이 증가함에 따라 이를 대체할 수 있는 고체 산화제의 개발에 눈을 돌리게 되었다. 이러한 대체물들은 perchlorate compound가 가지고 있는 에너지 밀도와 안정성을 유지하여야 한다는 점에서 ammonium nitrate(AN) 등을 포함하는 nitrate compound들이 우선적으로 많은 연구의 대상이 되어왔다. AN은 비교적 높은 폭발성과 안정성, 손쉬운 합성 등이 장점이나 흡습성이 크고 온도 변화에 따른 상변화가 나타나는 등 저장상에 문제점이 있다. 한편, 이와 병행하여 보다 안정하고 산소 함량이 증가된 새로운 물

질의 개발이 추진되었으며 이 결과 dinitramide ion을 포함하는 ammonium dinitramide 합성이 공개되었으며 이들의 물성, 분해 메커니즘 등이 연구되고 있다. 이들의 실용화에 있어서는 아직 요원할 것으로 추정되지만(10-20년 후로 예상) 식별 가능한 smoke trail이 없으며 오존층 파괴의 가능성이 없다.¹

ADN의 분자 모델을 살펴보면 디니트로 음이온의 N-NO₂기가 비틀어진 프로펠러 같은 모양으로 반평면을 이루고 있으며² 분자단위 배열은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

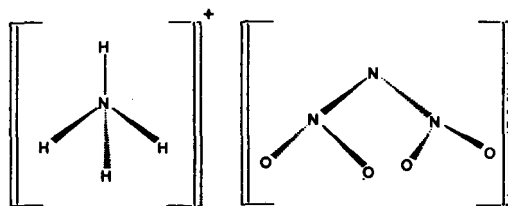


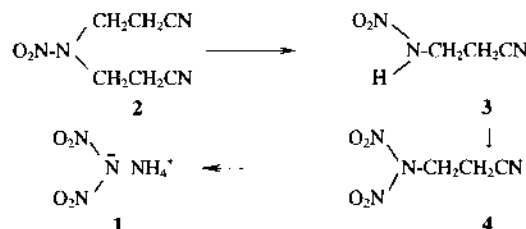
Fig. 1. Model Diagram of ADN.

ADN의 합성연구는 구소련에서 1970년대부터 비밀리에 진행되었을 것으로 추정되는데,¹ 1991년 미국이 공개한 후³ 몇 가지 방법이 발표되었다. Ammonium carbamate에 NO_2BF_4 를 첨가한 후 암모니아를 반응시켜 ADN을 얻거나 nitramide에 NO_2BF_4 를 첨가한 후 암모니아를 반응시켜 ADN을 얻을 수 있다. 또한 2-trimethylsilylethyl isocyanate에 $\text{NO}_2\text{BF}_4\text{-HNO}_3$ 를 반응시켜 2-trimethylsilylethyl dinitramine을 제조한 후 플루오르화 금속 염이나 암모늄염을 첨가하여 dinitramide 염을 만든다.³ 이와 비슷하게 urea에 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ 를 반응시켜 mononitrourea를 만든 후 NO_2BF_4 와 반응시키고 암모니아를 첨가하여 ADN을 제조한 방법도 있다.⁴ 한편 구소련에서는 미국이 특허 출원한 이후 문헌에 발표하였는데, 3-*N,N*-dinitraminopropanitrile(4)에 암모니아를 첨가하여 제조하였으며⁵ ADN과 관련된 유기반응에 대한 연구도 상당한 양에 달한다.⁶ 이후 각 나라에서 ADN과 dinitramide의 염들에 대한 연구를 계속하고 있다.^{3,4,7,8} 본 논문에서는 구소련의 ADN 제조방법에 관한 자세한 정보가 미약하므로 추정된 방법에 따라 합성법을 고안하고 각 단계별로 연구한 내용을 서술할 것이다.

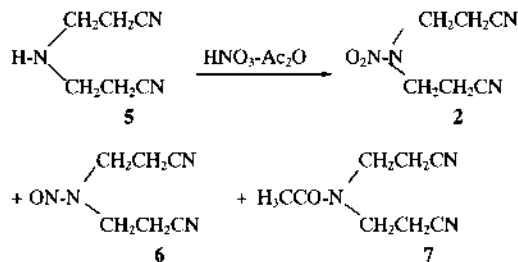
결과 및 고찰

ADN(1)의 전구물질로 3-*N,N*-dinitraminopropanitrile(4)을 사용하였으므로 3-*N*-nitraminopropanitrile(3)이 화합물 4의 전구물질이 될 수 있을 것이다. 화합물 3은 ADN 만드는 방법과 동일하게 생각하면 *N*-nitro-bis(2-cyanoethyl)amine(2)부터 출발하면 합성이 가능하리라 추정된다(Scheme 1).

***N*-Nitro-bis(2-cyanoethyl)amine(2)의 합성.** 강염기성이 아닌 경우 HNO_3 를 이용하여 아민으로부터 nitramine을 얻을 수 있지만, 비교적 강염기성인 경



Scheme 1. Synthesis of ADN.



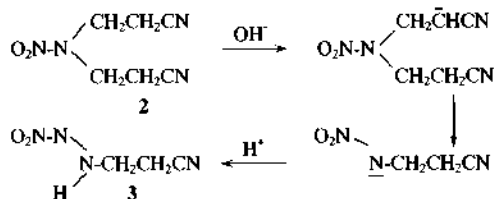
Scheme 2. Nitration of Bis(2-cyanoethyl)amine.

우에는 암모늄염을 형성하므로 쉽지 않다. Bis(2-cyanoethyl)amine (5)의 니트로화반응에 NO_2BF_4 를 사용하면 수율이 62~87%라는 보고가 있다.⁹ 또한 소량의 염소음이온을 첨가하여 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 와 반응시켜 77%까지 화합물 2를 얻을 수 있다.¹⁰ 일반적인 니트로화 시약에 대한 반응성을 알아보기 위해 HNO_3 , $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ 를 사용하니 니트로소 6¹¹과 acetamide 형태 7의 불순물이 동반되었다(Scheme 2).

니트로 2와 니트로소 6의 비율은 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 의 당량에 따라 변하는데 Ac_2O 를 적게 사용하면 니트로소 6이 증가한다. 니트로소 6은 아민 5에 액체 N_2O_4 를 0°C에서 반응시켜도 높은 수율로 얻을 수 있다.¹¹ 일반적으로 *N*-nitroso화합물은 peroxytrifluoroacetic acid나 TFAA- HNO_3 를 이용하여 *N*-nitro 화합물로 산화시킬 수 있다.¹² 화합물 6경우 TFAA- HNO_3 , H_2O_2 , PDC 등을 사용하여 산화반응을 시도하였으나 잘 진행되지 않았다.

한편 *N*-acetyl 화합물의 니트로 분해반응도 잘 알려져 있다.¹³ 본 연구에서 화합물 7을 $\text{HNO}_3\text{-TFAA}$ 와 반응시키니 화합물 2와 화합물 6이 1:1 비율로 얻어졌다. 니트로화반응에서 촉매효과를 보기 위하여, 화합물 5에 AcCl 이나 Br_2 를 첨가하고 $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ 나 $\text{HNO}_3\text{-TFAA}$ 를 니트로화반응시약으로 사용하니 니트로소 6은 거의 관찰되지 않았으며 약 80% 수율로 니트로 화합물을 얻을 수 있었다. 이 결과는 촉매로서 HCl 을 첨가한 경우와 거의 대등소이다. 또한 화합물 6에 할로젠을 소량 첨가한 $\text{HNO}_3\text{-TFAA}$ 를 산화제로 사용하니 니트로 2의 수율이 90% 이상으로 증가하였다.

3-*N*-Nitraminopropanitrile(3)의 합성.¹⁴ 실온에서 KOH 를 물에 녹인 용액을 *N*-nitro 화합물 2에 첨



Scheme 3. Retro-Michael Reaction of *N*-Nitro-bis(2-cyanoethyl)amine.

가하고 교반하면 TLC 상에서 출발물질보다 아래쪽에 spot가 나타난다. 이 반응의 메카니즘은 retro-Michael 반응으로 생각할 수 있다. 강염기에 의해 CN의 α 위치 수소가 떨어져지고 acrylonitrile이 이탈되는 β -분해를 일으킨 다음 가해준 물이나 산에 의해 양성자화가 진행된다(Scheme 3). 한편 가해준 염기와 시간에 따르는 수율은 다음과 같다. 1.2 당량의 KOH를 사용하고 반응시간을 1시간, 2시간, 3시간 증가시키면 수율은 91%에서 74%로 감소하며, 부산물도 증가한다. 또한 1.2 당량의 NaOH를 사용하면 1시간만에 89% 수율로 얻어진다.

3-*N,N*-Dinitraminopropanitrile(4)의 합성. 1차 니트로아민이나 니트로아민의 알칼리 및 암모늄 염들은 NO_2BF_4 에 의해 dinitramine으로 전환될 수 있다.¹⁵ 이 반응의 용매는 대부분 CH_3CN 를 사용하는데 이 실험에서는 아세트산 에틸이 더 적합하였다. 너무 낮은 온도에서는 반응속도가 느리며 -5°C 가 적합하고 반응 시간도 짧아 10분만에 70% 수율로 화합물 4를 얻을 수 있었다. 대체적으로 반응 온도가 높으면 미지의 불순물이 생성되며 반응 온도가 낮으면 수율은 떨어진다. 이외의 니트로화 시약으로 HNO_3 , HNO_3 -TFAA 등을 시도했으나 원하는 화합물을 얻을 수 없었으며 대부분 구조를 알 수 없는 불순물이 생성되었다.

ADN(1)의 합성.⁵ 염기를 가하면 화합물 2에서 화합물 3을 얻는 과정과 마찬가지로 retro-Michael 반응이 진행할 것이다. 알코올에 암모니아를 녹인 용액을 가하면 ADN이 생성된다. 이 반응의 수율은 암모니아의 농도, 알코올의 종류, 반응 시간과 온도에 따라 차이가 있다. 2~4 M 정도의 암모니아 용액을 가하면 60% 정도의 수율로 얻어지는데 순도는 MeOH를 사용할 때가 높고 수율은 EtOH를 사용할 때가 가장 높다. 불순물은 NH_4NO_3 가 대부분인데 암모니아

를 기체 상태로 계속 주입하면 NH_4NO_3 가 주 생성물로 얻어진다. 재결정 용매로는 *i*BuOH, *i*PrOH-EtOAc 등이 적합하며, 디옥산을 사용한 소련방법과 수율이 거의 비슷하였다. 지금까지 전자 받게 원자 단으로 CN을 사용한 경우를 서술하였는데 CO_2Et 를 사용할 때도 세부적으로 약간씩 차이가 있으나 전반적으로 거의 비슷한 반응성을 보였다. 구소련이 ADN제조 방법으로 공개한 것은 Scheme 1의 마지막 단계인 화합물 4에 암모니아를 첨가하여 반응시킨 것이기 때문에 전체적인 Scheme이 Scheme 1과 동일한 것인지 현재로서는 알 수 없으나 본 연구에서는 Scheme 1에 따라 ADN을 제조할 수 있었다.

실험

수소 핵자기공명 스펙트럼(^1H NMR)은 Varian Gemini 2000 Spectrometer(200 MHz)를 사용하여 얻었고 적외선 스펙트럼(IR)은 Nicolet impact 410을 사용하여 얻었다. 그리고 녹는점은 Electrothermal IA-3100을 사용하였다. 디클로로메탄, 알코올 등의 반응 용매는 일반적인 방법으로 정제 사용하였다. 또한 bis(2-cyanoethyl)amine, nitronium tetrafluoroborate 등은 Aldrich Chem. Co.에서 구입하였다. 관크로마토그래피는 Silica gel 60 (70~230 mesh)를 사용하였고 액체 NO_2 는 구입한 기체를 액화시켜 사용하였다.

***N*-Nitro-bis(2-cyanoethyl)amine(2)의 합성.** Acetic anhydride(69.9 mL, 0.741 mol)에 100% 질산(50.0 mL, 1.11 mol)과 acetyl chloride(5.3 mL, 74.1 mmol)을 넣고 30분간 교반시킨 후 syringe pump를 이용하여 bis(2-cyanoethyl)amine(45.6 g, 0.37 mol)을 10분간 적가하였다. 그후 1시간 30분 동안 교반하고 과량의 찬물을 넣은 후 생성된 흰색 고체를 여과하고 찬물로 씻어준다. 테시케이터에서 습기를 제거하여 42.6 g(수율 68%)의 흰색 고체를 얻었으며 이때 고체는 거의 순수하고 더 이상 정제 없이 다음 반응에 사용할 수 있다. mp $54\text{--}55^\circ\text{C}$; ^1H NMR(CDCl_3) δ 4.14 (t, 4H), 2.98 (t, 4H).

***N*-Nitroso-bis(2-cyanoethyl)amine(6)의 합성.** Bis(2-cyanoethyl)amine(0.48 g, 3.93 mmol)을 0°C 에서 디클로로메탄(4 mL)에 넣고 10분간 교반 후 액체 N_2O_4 (0.5 mL, 7.85 mmol)을 넣고 포화 Na_2CO_3 를 가해 pH=7~8로 맞춘 후 디클로로메탄으로 추출하고

무수 Na_2SO_4 로 건조 후 감압하에 용매를 날려 0.6 g (수율 97%)의 노란 고체를 얻었다. mp 47~48°C; ^1H NMR(CDCl_3) δ 4.57(t, 2H), 3.86(t, 2H), 2.98(t, 2H), 2.65(t, 2H).

***N*-Nitroso-bis(2-cyanoethyl)amine의 산화반응.**

Trifluoroacetic anhydride(3.3 mL, 23.4 mmol)을 0°C에서 100% 질산(1 mL, 23.4 mol)과 혼합하고 교반한다. 다음 Br_2 (0.01 mL, 0.2 mmol)을 가하고 10분 더 교반한다. 이 혼합 용액에 *N*-nitroso-bis(2-cyanoethyl)amine(0.5 g, 3.3 mmol) 고체를 디클로로 메탄에 녹여 천천히 가하고 실온에서 2시간 교반 후 과량의 찬물을 넣고 포화 Na_2CO_3 를 가해 pH=7~8로 맞춘 후 디클로로메탄으로 추출한다. 유기용액을 무수 Na_2SO_4 로 건조하고 용매를 날려 0.53 g(수율 99%)의 화합물 2를 얻었다. 이 고체는 원하는 물질과 동일한 화합물이었다.

3-*N*-Nitraminopropanitrile(3)의 합성. Potassium hydroxide(4 g, 71.3 mmol)를 40 ml 물에 녹여 15분간 교반하고 *N*-nitro-bis(2-cyanoethyl)amine(10 g, 59.5 mmol)을 첨가하여 1시간 교반한 다음 1 N HCl을 넣어 pH=1로 맞춘다. 아세트산 에틸로 추출하고 무수 Na_2SO_4 로 건조하고 용매를 감압하에 제거한 후 톨루엔(20 mL)을 넣고 감압하여 물을 완전히 제거하여 고체를 얻고 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ 로 재결정하여 흰색 고체를 6.23 g(수율 91%) 얻었다. mp 53.7°C; ^1H NMR(CDCl_3) δ 11.5(s, 1H), 3.86(t, 2H), 2.81(t, 2H), 2.67(t, 2H).

3-*N,N*-Dinitraminopropanitrile(4)의 합성. Nitronium tetrafluoroborate(2.4 g, 18.1 mmol)를 Glove box에서 취하고 아세트산 에틸 30 mL를 가해 녹인 용액에 3-*N*-nitraminopropanitrile(1.04 g, 9.01 mmol)을 첨가한다. 10분 동안 5°C에서 교반 후 실리카겔을 이용하여 클로로포름으로 short filter 하고 감압하에 용매를 날리고 column하여 노란색 액체 1.10 g(수율 69%)을 얻었다. ^1H NMR(CDCl_3) δ 4.48(t, 2H), 2.91(t, 2H).

ADN(1)의 합성. 암모니아를 에탄올에 녹여 4.2 M 용액을 만들고 이 용액 0.3 mL(12.5 mmol)을 0°C에서 3-*N,N*-dinitraminopropanitrile(100 mg, 6.2 mmol)에 첨가하고 2시간 동안 교반한다. 감압하에서 용매를 날려 노란 고체를 얻었다. 이 고체를 butanol-chloroform으로 재결정하여 44.5 mg(수율 57.8%)를 얻었다. mp 89.8~91.9°C (lit.⁵ 89~94°C); ^1H NMR

(DMSO- d_6) δ 7.08(bs); IR(KBr) 3130, 1342, 1206, 1022.

결 론

Bis(2-cyanoethyl)amine으로부터 ADN을 만들 수 있다. 첫번째 니트로화 반응이 잘 진행되지 않지만 촉매를 첨가시키면 반응이 잘 진행된다. 두 번째 니트로화 반응에서 NO_2BF_4 같은 흡습성이 강한 시약을 사용하므로 대량 생산에 단점이 될 수 있다. 대체적으로 중간 물질들을 확인할 수 있는 것이 합성법의 장점이 될 수 있다.

본 연구는 국방과학연구소의 기초연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Borman, S.; *Chem & Eng. News*, **1994**, Jan. 17, pp 18-22.
2. Russell, T. P.; Miller, P. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3248.
3. Bottaro, J. C.; Schmitt, R. J.; Penwell, P. E.; Ross, D. S. *PCT Int. Appl.* **1991**, WO 91/19669,19670; *U. S. Patent* **1993**, 5,254,324.
4. Hatano, H.; Onda, T.; Shinno, K.; Miyazaki, S.; Matsuura, S. *Kayaku Gakkashi* **1996**, *57*, 160.
5. Lukyanov, O. A.; Gorelik, V. P.; Tartakovskii, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 89.
6. Lukyanov, O. A.; Shlykova, N. I.; Tartakovskii, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 1680. Lukyanov, O. A.; Agevnnin, A. R.; Leichenko, A. A.; Seregina, N. M.; Tartakovskii, V. A.; *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 108.
7. Shlyapochnikov, V. A.; Oleneva, G. I.; Cherskaya, N. O.; Lukyanov, O. A.; Gorelik, V. P.; Anikin, O. V.; Tartakovskii, V. A.; *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 1449. Takishita, Y.; Teramoto, Y.; *Kayaku Gakkashi* **1997**, *58*, 23.
8. Oxley, J.; Smith, J.; Zheng, W. O.; Rogers, E.; Coburn, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4375.
9. Olah, A.; Malhotra, R.; Narang, S. C.; *Nitration; Methods and Mechanism*; VCH: NewYork, U. S. A., 1989; p 279.
10. Chute, W. J.; Herring, K. G.; Toonbs, L. E.; Wright, G. F. *Can. J. Research* **1948**, *26B*, 80. Frankel, M. B.; Vanneman, C. R. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1810.

11. Reilly, E. L.; Ger. **1960**, 1,085,116. CA. **1962**, 56, 4594.
12. Emmono, W. D. *J. Am. Chem Soc.* **1954**, 76, 3468.
Marchald, A. P.; Rajagopal, S. G.; Bott, S. G.;
Arckibald, T. G. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4943.
13. Robson, J. H.; Reinhart, J. *J. Am. Chem Soc.* **1955**, 77, 2453.
14. Kaderabek, V.; Denkstein, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1977**, 42, 711.
15. Aerojet-General Corp. *Brit. Pat.* **1968**, 1,126,591. CA. **1969**, 70, 67584 g.