

테트라졸을 포함한 에너지 함유 공중합체의 합성

Synthesis of Tetrazole-containing Energetic Copolymers

신정아*

Jung-Ah Shin

Abstract

Polymers containing tetrazole groups are very attractive as energetic materials. Copolymer having tetrazole groups could be obtained by 3-steps from commercially available epichlorohydrin. These methods provide a new synthetic pathway to construct polymers containing tetrazole groups from non-energetic polynitrile compounds. These polymers are expected to be good candidates for green and high energetic materials.

Keywords : Cyanation Reaction(시안화반응), Tetrazole-containing Polymer(테트라졸을 포함한 고분자), Energetic Material (에너지 물질)

1. 서 론

트리아졸과 테트라졸 화합물은 에너지 물질, 약학, 재료과학 등에서 많은 화학자들에게 흥미로운 물질이다^[1]. 이러한 화합물들은 고에너지, 고질소 함유 물질로 1,2,4-트리아졸의 생성열은 109 KJ/mol, 1H-1,2,3-트리아졸은 272 KJ/mol, 테트라졸은 237.2 KJ/mol이다^[2].

트리아졸 및 테트라졸을 포함한 고분자는 에너지 물질로 잘 알려져 있다^[3]. 우리는 에너지 물질을 연구하는 과정에서 GAP(Glycidyl Azido Polymer)을 대신하는 새로운 타입의 고분자로 GAP과 다양한 알킨 화합물간의 클릭반응을 통해 얻어진 트리아졸기를 포함한 에너지 함유 고분자에 관한 보고를 하였다^[4]. 이처럼, 테트라졸과 물리적, 화학적 성질이 유사한 트리아졸의

경우는 클릭반응^[5]을 통해 매우 쉽게 합성할 수 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 반면, 테트라졸을 함유한 고분자에 대한 보고는 매우 드물다.

테트라졸 기능기를 도입하는 가장 대표적인 방법은 azido기와 cyanide기의 [2+3] 고리첨가반응이다. 이 중 GAP과 같은 azido기 포함의 고분자를 테트라졸기로 전환하는 방법은 많이 알려진 반면에, 폴리니트릴 화합물로부터 테트라졸을 합성하는 방법은 거의 알려진 바가 없다. Azido기를 포함한 고분자가 니트릴기를 포함한 고분자보다 외부자극에 민감하기 때문에, 보다 안전하고 경제적인 출발물질인 폴리니트릴 고분자로부터 테트라졸을 합성하는 방법의 개발은 필수라 할 수 있다.

최근, 폴리아크릴로니트릴로부터 테트라졸-고리화반응을 통해 얻어진 폴리비닐테트라졸의 합성이 보고되었다^[6]. 그러나 이 화합물들은 유기용매에 대한 낮은 용해도 때문에 에너지 함유 바인더로 적용하기에는 한계가 있다.

* 2011년 4월 18일 접수~2011년 7월 8일 게재승인

* 국방과학연구소(ADD)

책임저자 : 신정아(jzang0491@gmail.com)

우리는 최근 5-브로모-1-펜텐 단량체로부터 총 4 단계를 거쳐 테트라졸기를 포함한 새로운 고분자의 합성을 보고하였다^[7]. 이러한 결과를 바탕으로 하여 본 논문에서는 클로로기를 포함한 폴리에피클로로히드린으로부터 시안화반응과 테트라졸화반응을 통하여 테트라졸을 포함한 에너지 함유 고분자를 합성하는 방법을 보고하고자 한다(Fig. 1). 각각의 결과물은 FT-IR, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR로 분석하였다.

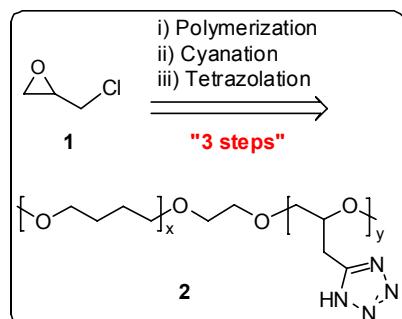


Fig. 1. 고분자 2의 합성전략

2. 실험 및 결과분석

앞에서 설명하였듯이 Fig. 2와 같이 5-브로모-1-펜텐(3)로부터 시안화반응, 에폭시 반응, 공중합반응의 세 단계의 과정을 거쳐 폴리니트릴 화합물(5)을 합성하였다. 그런 다음, 화합물 5에 NaN_3 (4당량)과 ZnCl_2 (4당량)

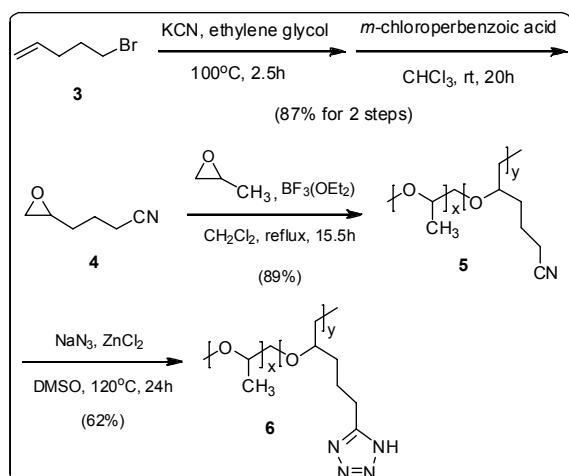


Fig. 2. 고분자 6의 합성법

량)을 첨가하고 DMSO 용매하에서 120 °C 온도로 24 시간동안 교반^[8]한 결과 테트라졸을 포함한 고분자 6 을 62 %의 수율로 얻을 수 있었다^[7].

반응의 진행은 FT-IR로 추적하였는데, 반응이 점차 진행됨에 따라 니트릴기에 의한 2244 cm^{-1} 의 피크의 크기가 감소하였다(Fig. 3).

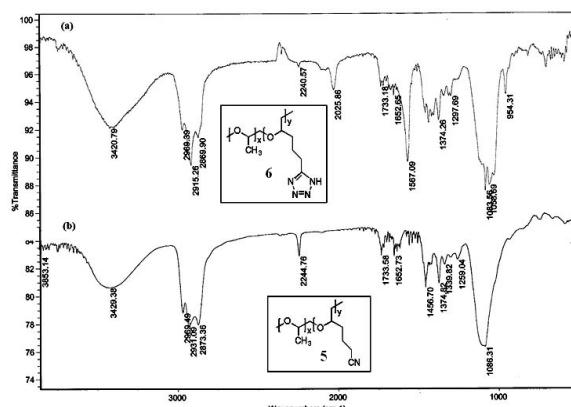


Fig. 3. 테트라졸화 반응의 FT-IR 변화;

(a) 생성물질 6. (b) 출발물질 5

또한 화합물 6의 ^{13}C -NMR이 Fig. 4에 나와 있는데, 테트라졸의 특징피크는 157 ppm에서, 미반응된 출발물질 5의 CN 피크는 117 ppm에서 관찰되었다. FT-IR과 ^{13}C -NMR에서 각 피크의 적분값을 통해 테트라졸로의 전환율을 계산한 결과 약 40 %의 전환율을 보였다.

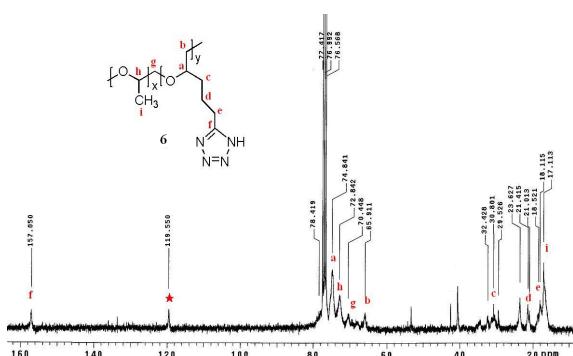


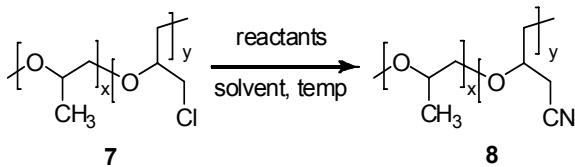
Fig. 4. 고분자 **6**의 ^{13}C -NMR spectrum

이러한 결과를 바탕으로 하여 본 논문에서는 쉽게 합성이 가능한 폴리에피클로로히드린으로부터 시

안화반응과 테트라졸화반응의 두 단계를 거쳐 테트라졸기를 포함하는 새로운 고분자를 합성하고자 하였다.

이를 위해 가장 먼저, 에피클로로히드린과 프로필렌옥시드와의 공중합체 7로 다양한 조건 하에서 시안화반응 예비실험을 진행하였으며, 그 결과가 Table 1에 나와 있다.

Table 1. 시안화반응 조건 및 결과



Entry	반응물	용매	온도/시간	수율 ^a
1	KCN(1.2eq.)	DMSO	100°C/7h	40%
2	NaCN(1.2eq.)	DMSO	95°C/1.5h	43%
3	KCN(1.2eq.), 18-crown-6 (0.3eq.)	DMSO	100°C/7h	45%
4	KCN(2.5eq.), 18-crown-6 (0.3eq.)	CH ₃ CN	78°C/10h	35%
5	KCN(2.0eq.), NaI(4.0eq.)	DMSO/H ₂ O (9/1)	80°C/12h	42%

^a수율; Conversion yield based on FT-IR.

반응의 진행은 FT-IR로 추적하였는데, 반응이 점차 진행됨에 따라 C-Cl stretching에 의한 745 cm⁻¹의 피크가 사라지고, 2244 cm⁻¹ 부근에서 C-N 피크가 생성되었다. 또한 반응 후처리를 거쳐 정제전 화합물의 NMR 분석을 통해서도 시안화 결과를 확인할 수가 있었는데 특히 ¹³C-NMR에서는 출발물질에서는 발견되지 않았던 117 ppm에서 피크가 발견되었다. 이는 출발물질의 chloride기가 cyanide로 바뀌면서 CN에서 나타나는 특징피크가 ¹³C-NMR에서 관찰된 것이었다.

Entry 1에서는 cyanide 공급원으로 1.2 당량의 KCN을 사용하였으며, DMSO 용매 하에서 100 °C로 7시간 동안 교반하였는데, 일정시간 (5시간) 후 부터는 FT-IR에서 C-Cl 피크가 더 이상 사라지지 않고, C-N

피크 또한 더 증가하지 않았다(40 % 전환율). 따라서 cyanide 공급원을 KCN 대신 NaCN으로 바꾸고, 참조 논문^[9]과 동일한 조건 하에서 반응을 진행해 보았다 (entry 2). 참조 논문과 동일하게 1.5 시간만에 반응을 종결하였으나, 이 반응의 수율 역시 43 %에 그쳤다. Entry 3에서는 KCN과 함께 촉매로 18-crown-6을 첨가하여 반응을 진행해 보았는데 전환율이 45 %였다. 또한 KCN의 당량을 더 늘리고, 반응용매를 DMSO에서 CH₃CN으로 바꾸어서 반응을 진행했음에도 불구하고, 반응의 전환율은 35 %밖에 되지 않았다(entry 4). 따라서 entry 5에서는 또 다른 참고문헌^[10]에 따라 KCN과 첨가제로 NaI를 사용하고, 반응용매를 DMSO와 H₂O의 공용매로 반응물들의 용해도를 높여 실험을 진행해 보았다. 그러나 이 반응에서도 수율이 42 %에 그쳤다. 이와 같이 공중합체 7을 이용한 시안화반응 예비 실험의 결과에서는 전환율이 35~45 % 범위를 보였다.

이러한 시안화반응의 예비실험 결과를 바탕으로 하여 본 실험에서는, 공중합체 7의 구조에서 폴리프로필렌의 메틸기에 의한 입체 장애 가능성은 고려하여 공중합체에 사용할 단량체를 교체하였는데 프로필렌옥시드를 대신하여 입체장애가 적은 테트라히드로퓨란을 도입하였다.

가. 공중합 반응

최종화합물의 테트라졸기의 개수 및 물성 조절을 위해 에피클로로히드린 1과 테트라히드로퓨란 9의 공중합체를 Fig. 5와 같이 합성하였다. 반응의 개시제로는 ethylene glycol, 반응 촉매로는 BF₃ · OEt₂를 사용하였고, 단량체 9와 단량체 1의 비율은 1 : 1로 고정하였다. 결과물로 에피클로로히드린과 테트라히드로퓨란으로 이루어진 공중합체 10a와 10b의 혼합물을 94 %의 수율로 얻을 수 있었다. 이 공중합체는 한 분자내에 두 가지 방향의 구조가 무작위로 혼합되어 있을 수 있으나 반응을 설명하기 위하여 편의상 10a와 10b로 구분하였다.

결과물 10a와 10b가 함께 생성된 이유는 반응성의 차이로 인해 에피클로로히드린의 고리가 열리는 방향에 따라 생성된 결과인데, 이를 ¹³C-NMR을 통해 확인할 수 있었으며 Fig. 6에 나타나있듯이 10a의 경우에는 CH₂-Cl 피크가 43 ppm에서, 10b의 경우에는 46 ppm에서 관찰되었다. Fig. 6의 ¹³C-NMR 피크의 적분값을 통해 10a와 10b의 생성 비율이 4 : 1임을 확인하였다.

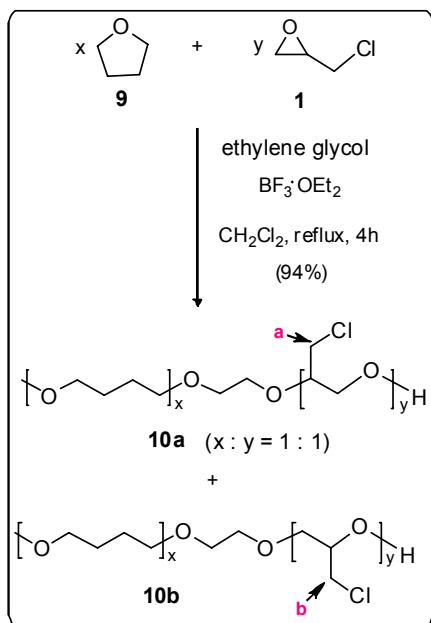


Fig. 5. 공중합체 **10a**와 **10b**의 합성법

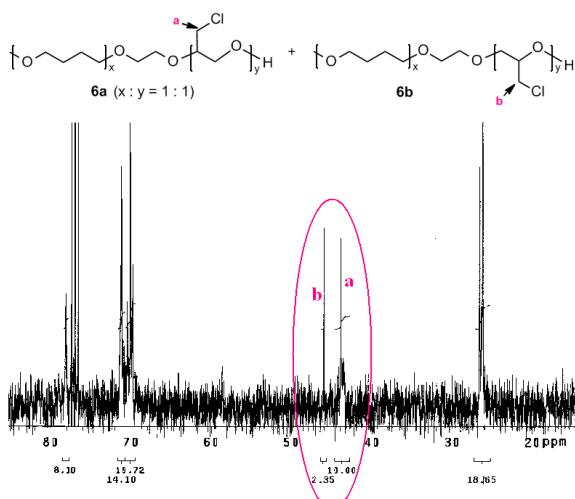


Fig. 6. 공중합체 **10a**와 **10b**의 ^{13}C -NMR spectrum

나. 시안화반응

앞에서 합성된 **10a**와 **10b**의 공중합체로 시안화반응을 Fig. 7과 같이 진행하였으며 결과물로 **11a**와 **11b** 시안화 고분자를 78 % 전환율로 얻을 수 있었다.

전환율이 78 %인 까닭은 다음과 같은데, 입체장애가 상대적으로 적은 출발물질 10b는 Fig. 6과 같은 시안화 반응 조건에 따라 11b로 100 % 전환되었으나, 1차 히

드록시기를 갖으며 입체장애가 상대적으로 큰 출발물질 **10a**는 위와 같은 조건에서 **11a**로 50 %만 전환되고, 나머지 50 %는 미반응 **10a**로 남아있었음을 $^{13}\text{C-NMR}$ 적분값을 통해 확인할 수 있었다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석을 통해 **10a**와 **10b**로부터 합성된 **11a**와 **11b**의 각 피크를 확인할 수 있었는데, 에피클로로히드린의 고리가 열리는 방향에 따라 시안화 공중합체의 특정 피크(Fig. 8의 1~4 및 1'~4')가 서로 다르게 나타난다는 사실을 알 수 있었다.

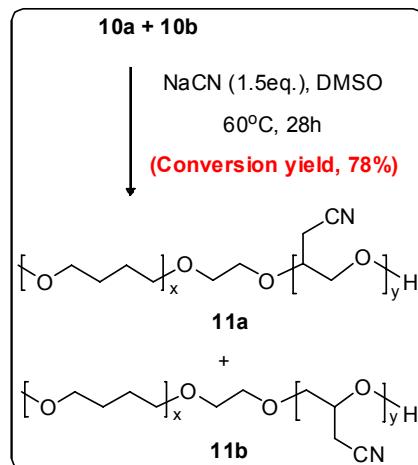


Fig. 7. 공중합체 **10a**와 **10b**의 시안화반응

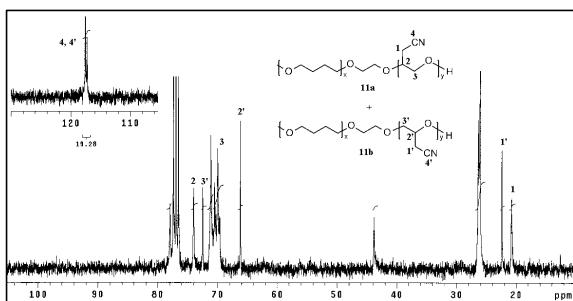


Fig. 8. 공중합체 **11a**와 **11b**의 ^{13}C -NMR spectrum

다. 테트라졸화반응

앞에서 합성된 **11a**와 **11b**의 폴리니트릴 화합물에 NaN_3 과 ZnCl_2 을 첨가하고 DMSO 용매하에서 120 °C 온도로 26시간동안 교반시키는 테트리졸화 반응을 Fig. 9와 같이 수행하였다. 반응이 진행됨에 따라 FT-IR에서 니트릴기에 의한 2244 cm^{-1} 의 피크의 크기가 감소하였다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 157 ppm에서 테트리졸의

CN 특징 피크를 확인할 수 있었다(Fig. 10). 후처리 후 얻어진 생성물의 수율은 65 %였고 $^{13}\text{C-NMR}$ 의 적분을 통해 얻어진 테트라졸로의 전환율은 48 %였다.

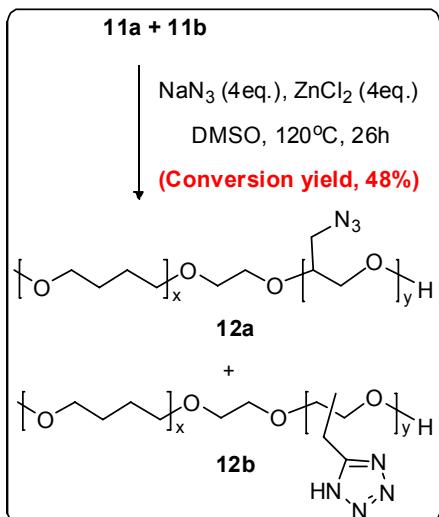


Fig. 9. 공중합체 **11a**와 **11b**의 테트라졸화반응

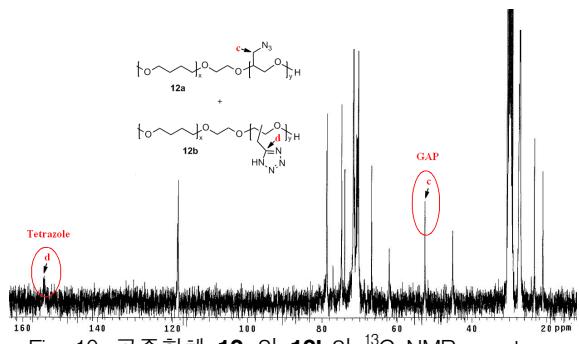


Fig. 10. 공중합체 **12a**와 **12b**의 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum

한편, Fig. 9와 같은 테트라졸화 반응조건에서 테트라졸 화합물 외에 아지도기를 포함한 GAP 고분자가 함께 얻어졌는데(**12a**), 이는 시안화반응이 진행되지 않았던 미반응 **10a** 화합물이 반응성이 큰 과량의 NaN_3 와 반응하면서 얻어진 결과물이었다.

3. 결론

본 연구를 통해 비에너지 함유 고분자인 에피클로로히드린 공중합체로부터 테트라졸 함유의 고분자를 합

성할 수 있었다. 그러나 테트라졸화 반응조건에서 전환율이 48 %에 그쳤으며, 부산물로 GAP이 함께 얻어지는 등의 문제점이 남아있어 향후 반응조건을 최적화하는 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것이다. 이렇게 테트라졸기가 원하는 위치에 포함되어 있는 고분자는 친환경, 고에너지 물질의 좋은 후보물질로 기대된다.

References

- [1] (a) Singh, H.; Chawla, A. S.; Kapoor, V. K.; Paul, D.; Malhotra, R. K. *Prog. Med. Chem.* Vol. 17, p. 151, 1980. (b) Alvarez, R.; Velazquez, S.; San-Felix, A.; Aquaro, S.; DeClercq, E.; Perno, C. F.; Karlsson, A.; Balzarini, J.; Camarasa, M. J. *J. Med. Chem.* Vol. 37, p. 4194, 1994. (c) Ostrovskii, V. A.; Pevzner, M. S.; Kofmna, T. P.; Shcherbinin, M. B.; Tselinskii, I. V. *Targets Heterocycl. Syst.* Vol. 3, p. 467, 1999. (d) Hiskey, M; Chavez, D. E.; Naud, D. L.; Son, S. F.; Berghout, H. L.; Bome, C. A. *Proc. Int. Pyrotech. Semin.* Vol. 27, p. 3, 2000. (e) Kofman, T. P. *Russ. J. Org. Chem.* Vol. 38, pp. 1231~1243, 2002. (f) Singh, R. P.; Verma, R. D.; Meshri, D. T.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 45, pp. 3584~3601, 2006. (g) Klapötke, T. M. *Structure and bonding : High Energy Density Compounds* : Springer : Berlin/Heidelberg, Vol. 125, 2007.
- [2] (a) Ostrovskii, V. A. Pevzner, M. S. Kofman, T. P. Tselsinskii, I. V. *Targets Heterocyclic syst.* Vol. 3, p. 467, 1999. (b) Drake, G.; Hawkins, T. Brand, A. Hall, L. Mckay, M. Propell. *Explos. Pyrotech.* Vol. 28, p. 174, 2003.
- [3] (a) Tsarevsky, N. V. Bernaerts, K. V. Dufour, B. Du Prez, F. E. Matyjaszewski, K. *Macromolecules* Vol. 37, pp. 9308~9313, 2004. (b) Petrova, T. L. Kizhnyaev, V. N. Tsypina, N. A. Vereshchagin, L. I. Smirnov, A. I., Russian Pat. 2261873, 2005. (c) Miller, C. G. Williams, G. K.U. S. Pat. US 2007/0040167 A1, 2007. (d) Kizhnyaev, V. N. Pokatilov, F. A. Vereshchagin, L. I. *Polym. Sci. Ser. A*, Vol. 49, pp. 28~34, 2007. (e) Reddy, T. S. Satpute, R.

- S. Nair, J. K. Gore, G. M. Sikder, A. K. J. Polym. Mater. Vol. 25. pp. 557~562, 2008. (f) Tian, J. Wan, L. Huang, J. Hu, Y. Huang, F. Du, L. Polym. Bull. Vol. 60, pp. 457~465, 2008. (g) Gromadzki, D. Lokaj, J. Cernoch, P. Diat, O. Nallet, F. Štepánek, P. Eur. Polym. J. Vol. 44, pp. 189~199, 2008. (h) Kizhnyaev, V. N. Pokatilov, F. A. Vereshchagin, L. I. Verkhozina, O. N. Petrova, T. L. Prodaikov, A. G. Ratovskii, G. V. Tyukalova, O. V. Rus. J. Appl. Chem. Vol. 82, pp. 1769~1775, 2008. (i) Klapötke, T. M. Sroll, S. M. J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem. Vol. 48, pp. 122~127, 2010. (j) Klapötke, T. M. Sroll, S. M. Eur. J. Org. Chem. pp. 1169~1175, 2010.
- [4] Jung, J.-H. Lim, Y.-G. Lee, K.-H. Koo, B. T. Tetrahedron Lett. Vol. 48, pp. 6442~6448, 2007.
- [5] (a) Fournier, D. Hoogenboom, R. Schubert, U. S. Chem. Soc. Rev., pp. 1369~1380, 2007. (b) Moses, J. E. Moorhouse, A. D. Chem. Soc. Rev., Vol. 36, pp. 1249~1262, 2007. (c) Gil, M. V. Arévalo, M. J. López, Ó. Synthesis. pp. 1589~1620, 2007. (d) Lutz, J.-F. Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 46, pp. 1018~1025, 2007. (e) Meldal, M. Tornoe, C. W. Chem. Rev. Vol. 108, pp. 2952~3015, 2008. (f) Binder, W. H. Sachsenhofer, R. Macromol. Rapid Commun. Vol. 29, pp. 952~981, 2008.
- [6] Jon L. Wright et. al. J. Med. Chem. Vol. 37, pp. 3524-3533, 1994.
- [7] 신정아, 정지혜, 임영권, 이경희, 국방과학연구소 창설 40주년 기념 종합학술대회, 관리번호 ADDA -2011-0106, [지상무기], pp. 517~520, 2010.
- [8] Nicolay V. Tsarevsky, Katrien. Bernaerts, Bruno Dufour, Filip E. Du Prez and Krzysztof Matyjaszewski. Macromolecules, Vol. 37, pp. 930 8~9313, 2004.
- [9] Govokov, A. T., Fomina, M. P., Bannova, E. A. High Energy Chem. Vol. 24, p. 439, 1990.
- [10] Munakata. Ryosuke, Katakai. Hironori, Ueki. Tatsuo, Kurosaka. Jun, Ken-ichi, Iadano, Kin-ichi J. Am. Chem. Soc. pp. 11254~11267, 2004.