

3,7,9,11-테트라옥소-2,4,6,8,10-펜타아자[3.3.3]프로펠레인의 니트로화 반응

신문용 · 하태환 · 정규현* · 김진석** · 김영규[†]

서울대학교 화학생물공학부, *인하대학교 물리화학부, **국방과학연구소
(2014년 1월 6일 접수, 2014년 1월 14일 심사, 2014년 1월 28일 채택)

Nitration of 3,7,9,11-Tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane

Moonyong Shin, Tae-hwan Ha, Kyoo-hyun Chung*, Jin Seuk Kim**, and Young Gyu Kim[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Republic of Korea

*Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Republic of Korea

**Agency for Defense Development, Daejeon 305-156, Republic of Korea

(Received January 6, 2014; Revised January 14, 2014; Accepted January 28, 2014)

강력한 폭발 특성을 가지며 안정성이 높은 고에너지 물질을 개발하기 위하여 밀도가 높고 잠재에너지가 큰 다중고리 화합물을 이용한 고에너지 물질이 요구되고 있다. 하지만 분자 내 질소가 여러 개 치환된 다중고리 화합물의 경우 합성의 어려움이 있어 많은 구조가 개발되지는 못하였다. 새로운 고에너지 물질 후보로 다중고리 화합물이며 분자 내 질소가 다섯 개 치환된 pentanitropentaaza[3.3.3]propellane을 설계하였고, 이 중에 골격구조에 치환기가 도입되지 않은 3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane (TOPAP) 2를 최근에 합성하였다. 본 연구에서는 TOPAP 2에 최초로 니트로화 반응을 진행하여 새로운 고에너지 물질을 합성하고자 하였다. 그 결과 NO₂BF₄와 무수 질산을 이용하여 지금까지 보고되지 않은 2,6-dinitro-3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane 5C를 최대 82%의 수율로 처음 합성하였다. 합성한 5C의 구조는 분광학적 분석결과를 이용하여 구조를 확인하였다.

Until now, there has been much efforts for the development of polycyclic molecules as high energy materials because of their high density and potential energy. However, there were only a few reports on the development of highly N-substituted polycyclic compounds due to difficulties of the synthesis. We have designed pentaazapropellanes as new high energy materials and we have recently reported unsubstituted 3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane (TOPAP) 2 as a new skeleton for high energy materials. Herein, the nitration of TOPAP 2 was reported for the first time. Thus, 2,6-dinitro-3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane (2,6-DNTOPAP) 5C, which is a new nitro derivative of TOPAP 2, was obtained up to 82% yield by the reaction of NO₂BF₄ and anhydrous HNO₃. The structure of 5C was determined by spectroscopic analysis.

Keywords: High energy materials, pentaazapropellane, nitroazapropellane

1. 서 론

흑색화약이 발견된 이래 지금까지 다양한 종류의 고에너지 물질의 개발과 그 합성에 관한 연구가 진행되어 왔다[1]. 그러나 현재까지 실질적으로 응용되고 있는 고에너지 물질은 강력한 폭발력을 가짐과 동시에 안정성도 가지고 있어야 하므로 그 종류가 한정되어 있다. 이에 최근에는 밀도가 높고, 구조 대칭성이 있으며, 잠재에너지가 높아 폭발 성능의 개선이 기대되며, 구조적으로 안정한 다중고리 화합물인 adamantane, cubane, isowurtzitane, glycoluril 등을 기본 골격으로 한 고에너지 물질인 trinitroadamantane (TNA), octanitrocubane (ONC), hexanitrohexaazai-

sowurtzitane (HNIW), tetranitroglycoluril (TNGU) 등이 개발되고 있다(Figure 1)[2]. 하지만 고에너지 물질을 위한 다중고리 화합물 중에서 분자 내 질소가 많이 치환된 화합물의 합성 연구는 합성에 어려움이 있어 많이 보고되지는 않았다. 본 연구실에서도 분자 내 질소가 다량 치환되고, 폭발 특성과 안정도가 개선될 것으로 기대되는 다중고리 고에너지 물질 개발 연구를 진행해왔다. 새로운 고에너지 물질의 후보로, 안정한 고리 구조이지만 잠재 에너지가 높은 다중고리 화합물인 프로펠레인 구조에 다량의 질소를 치환한 2,4,6,8,10-pentanitro-3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]-propellane (PNTOPAP)을 구상하였고, 최근에 PNTOPAP의 주요 골격인 3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane (TOPAP) 2의 간편한 합성방법을 최초로 발표하였다(Figure 2)[3]. 이 결과를 바탕으로 본 연구에서는 분자 내 질소에 치환기가 도입되지 않은 TOPAP 2의 구조에 간단한 N-니트로화 반응을 하여 고에너지 물질로의 전환이 쉬울 것이라 예상하였고 TOPAP 2의 니트로화 반응에 대하여 처음으로 보고하려고 한다.

[†] Corresponding Author: Seoul National University, Department of Chemical and Biological Engineering, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea
Tel: +82-2-880-8347 e-mail: ygkim@snu.ac.kr

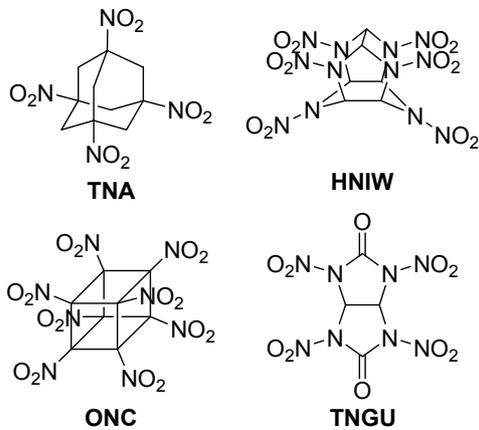


Figure 1. Polycyclic high energy materials.

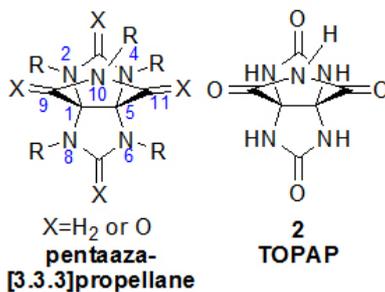


Figure 2. Structure of pentaaza[3.3.3]propellane and TOPAP 2.

2. 실험

특별한 언급이 없는 한 시약은 상업적으로 구입 가능한 것을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 무수 질산은 직접 제조하여 사용하였다[4]. 산소나 수분에 민감한 반응은 모두 질소 분위기에서 진행하였다. 용매는 회전 증발기(Rotary evaporator)에서 감압하여 증발시킨 후 잔여용매를 고진공 펌프를 이용하여 제거하였다. 칼럼 크로마토그래피에는 Merck사에서 구입한 silica gel 60 (70-230 mesh)을 사용하였다. ¹H와 ¹³C NMR 스펙트럼은 chloroform-d에서 300 MHz와 75 MHz에서 각각 측정되었다. 여기에서 chemical shift (δ)는 ppm 단위로 나타내며 TMS (tetramethylsilane)가 내부 표준(internal standard)으로 0.0 ppm이다. 원소분석은 LECO CHNS-932로 측정하였다.

2.1. 3,7,9,11-Tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane (TOPAP) 2의 합성[3]

Glycoluril diethyl ester의 합성은 보고된 문헌의 방법[3,5]을 참고로 하여 진행하였다. Diethyl tartrate (15.0 g, 72.8 mmol)와 NBS (17.0 g, 218 mmol)의 혼합물에 무수 ethylene dichloride (100 mL)을 가하고 질소 분위기하에서 2 h 동안 환류 교반한다. 반응이 끝나면 Na₂SO₃ (10 g)을 가하고 감압 증류하여 용매를 모두 제거한다. 잔여물에 diethyl ether (40 mL)를 가한 뒤 침전물로 생성된 succinimide와 염을 거르고, diethyl ether (40 mL × 4)로 닦아낸다. 거른 용액에 요소(urea) (10.9 g, 102 mmol)를 가한 뒤 용매를 다시 감압 증류한다. 남은 오일에 toluene (50 mL)을 가한 뒤 잔여 수분이 없도록 다시 감압 증류한다. 얻어진 오일에 toluene (150 mL)과 TFA (16.5 mL, 286 mmol)를 가하고, Dean-Stark trap을 설치한 뒤, 고온에서 환류 교반시킨다. 처음

증류된 용액(약 50 mL)은 받아내 버리고, 반응물을 6-8 h 더 환류 교반시킨다. 반응이 끝나면 실온으로 온도를 내린 뒤, 용매를 감압 증류하여 모두 제거한다. 용매를 제거한 잔여물에 EtOH (100 mL)을 가하고 6 h 이상 실온에서 교반한다. 생성된 침전물은 거르고, acetone (150 mL)과 증류수(10 mL)로 거른 고체를 씻어낸 다음 모은다. 모은 고체는 공기 중에서 건조하여 흰색 고체의 glycoluril diethyl ester 1을 11.2 g 얻었다(수율 54%, 2 steps).

앞서 얻은 glycoluril diethyl ester 1 (3.50 g, 12.2 mmol)에 7 N NH₃ (MeOH solution, 35 mL)을 가하고 실온에서 12 h 동안 교반한다. 반응이 끝나면 감압 증류하여 용매를 모두 제거한 뒤 고진공 펌프를 이용하여 5 h 이상 완전히 건조시킨다. 건조시킨 고체에 ethylene dichloride (40 mL)를 붓고, p-TsOH (6.90 g, 36.3 mmol)을 가한다. 냉각기를 설치한 다음 반응물을 24 h 동안 질소 분위기에서 환류 교반한다. 반응이 끝나면 감압 증류하여 용매를 모두 제거한 다음, EtOH (30 mL)과 증류수 (3 mL)를 가하고 3 h 동안 교반한다. 교반 후 생성된 침전물은 거르고 EtOH (20 mL)과 acetone (40 mL × 3)으로 씻어낸 뒤 공기 중에서 건조시켜 흰색의 고체상의 TOPAP 2을 2.16 g 얻었다(수율 84%, 2 steps).

Mp. > 350 °C (decomp.); ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 12.09 (s, 1H), 8.64 (s, 4H); ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ 172.1, 159.1, 74.7; IR (KBr) 3361, 3317, 1755, 1728, 1693 cm⁻¹; Anal. Calcd for C₆H₅N₅O₄: C 34.13, H 2.39, N 33.17, found: C 33.85, H 2.58, N 33.17; HRMS (FAB) calcd for C₆H₅N₅O₄ [M + H]⁺ 212.0420, found 212.0423.

2.2. Dinitroglycoluril diethyl ester 3의 합성

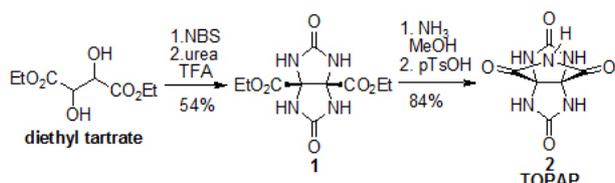
0 °C의 저온에서 glycoluril diethyl ester 1 (0.400 g, 1.54 mmol)을 TFAA (5.82 g, 27.7 mmol)에 가한 뒤 무수 질산(0.44 mL, 30.8 mmol)을 천천히 가한다. 온도를 서서히 실온으로 올려 6 h 동안 교반한다. 반응이 끝나면 반응 용액은 얼음물 (50 g)에 부은 뒤, ethyl acetate (15 mL × 3)으로 씻어낸다. 모은 유기용액은 감압 증류한 뒤 컬럼크로마토그래피(hexane:ethyl acetate = 1:1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 3을 0.445 g 얻었다(수율 85%).

Mp 174 °C; ¹H NMR (acetone-d₆) δ 9.86 (s, 2H) 4.38 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 1.27 (t, 6H, J = 7.14 Hz); ¹³C NMR (acetone-d₆) δ 162.6, 147.4, 76.0, 66.1, 14.1; Anal. calcd for C₁₀H₁₂N₆O₁₀ C 31.92, H 3.21, N 22.34, found 32.26, 3.59, 21.98; HRMS (FAB) calcd for C₁₀H₁₃N₆O₁₀ [M+H]⁺ 377.0693, found 377.0689.

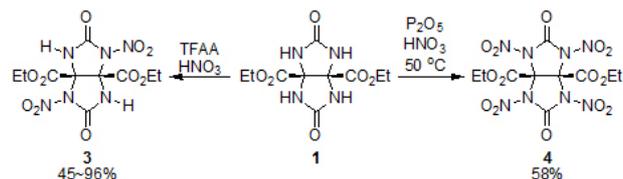
2.3. Tetranitroglycoluril diethyl ester 4의 합성

0 °C의 저온에서 P₂O₅ (0.495 g, 3.49 mmol)에 무수 질산(0.58 mL, 14.0 mmol)을 천천히 가한 다음, glycoluril diethyl ester 1 (0.080 g, 0.279 mmol)을 가한 뒤, 실온으로 온도를 올려 교반한다. 1.5 h 뒤, 반응 온도를 50 °C로 올려 2 h 동안 가열한다. 반응이 끝나면 -10 °C로 도를 내 뒤 고체 Na₂CO₃ (5 g)을 천천히 가하고, 얼음물(50 mL)로 씻어서 거른 뒤, 얻어진 고체는 acetone (10 mL)에 녹여서 모은다. 감압 증류한 뒤 컬럼 크로마토그래피(hexane:ethyl acetate = 1:1)로 정제하여 흰색 고체의 화합물 4를 0.075 g 얻었다(수율 58%).

Mp 192 °C; ¹H NMR (acetone-d₆) δ 4.49 (q, 4H, J = 7.1 Hz), 1.35 (t, 6H, J = 7.1 Hz); ¹³C NMR (acetone-d₆) δ 160.9, 140.1, 79.7, 67.7, 14.8; Anal. calcd for C₁₀H₁₀N₈O₁₄ C 25.76, H 2.16, N 24.03, found C 26.01, H 2.47, N 23.98.



Scheme 1. Synthesis of TOPAP 2.



Scheme 2. Nitration of glycoluril diethyl ester 1.

2.4. 2,6-Dinitro-3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane 5C의 합성

TOPAP 2 (0.500 g, 2.37 mmol)에 무수 질산(5.3 mL, 118 mmol)을 0 °C에서 천천히 가하고, NO₂BF₄ (0.673 g, 5.92 mmol)을 가한다. 20 min 후 실온으로 온도를 천천히 올리고 10 h 더 교반한다. 반응이 끝나면 얼음물(50 g)에 반응용액을 붓고 침전된 고체를 거른다. TFA (10 mL), 얼음물(40 mL), DCM (40 mL)를 차례로 부어 거른 고체를 씻어낸다. 거른 고체는 고진공 펌프에서 건조시켜 흰색의 고체 화합물 5C를 0.584 g 얻었다(수율 82%).

Mp > 225 °C (decomp.); ¹H NMR (DMSO-d₆) δ 12.62 (s, 1H), 10.79 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ 164.9, 146.7, 71.0; HRMS (ESI) calcd for C₆H₂N₇O₈ [M - H]⁺ 299.9959, found 299.9958.

2.5. 2,6,10-Trinitro-3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]-propellane 6C의 합성

무수 질산(0.9 g, 14.2 mmol)을 -5 °C ice bath를 이용하여 냉각시킨 후, trifluoroacetic anhydride (TFAA, 0.6 mL, 2.84 mmol)을 천천히 가한다. 10 min 동안 동일한 온도에서 교반 후, TOPAP 2 (0.100 g, 0.474 mmol)를 가한 뒤 실온으로 천천히 승온시키며 교반한다. 12 h 뒤 생성된 침전물은 거르고 TFA (10 mL)로 씻어낸다. 씻어낸 고체는 모아 고진공 펌프를 사용하여 24 h 동안 건조시켜 흰색의 고체 6C를 0.112 g 얻었다(수율 61%).

¹H NMR (DMSO-d₆) δ 10.80 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-d₆) δ 162.8, 147.6, 75.9.

3. 결과 및 고찰

출발 물질인 TOPAP 2는 논문에 보고된 대로, 상업적으로 가용한 diethyl tartrate로부터 4단계 반응에 의해 합성하였으며 Scheme 1에 나타내었다[3]. 이의 중간체인 glycoluril diethyl ester 1은 니트로화 반응의 모델화합물로도 사용하였다. 니트로화 반응 조건은 매우 다양하고 적용되는 작용기나 화합물에 따라 결과가 달라지지만[6], TOPAP 2와 유사한 구조를 지니는 TNGU 합성에 이용한 *N*-니트로화 반응[7] 혹은 요소(urea)기가 있는 다중고리 화합물의 *N*-니트로화 반응 조건을

Table 1. Nitration of TOPAP 2

Conditions	Product (yield)
P ₂ O ₅ /HNO ₃	6 (32%)
TFAA/HNO ₃	6 (61%)
Ac ₂ O/HNO ₃	6 (38-4%)
NO ₂ BF ₄ /HNO ₃	5C (53-2%)
NH ₄ NO ₃ , TFAA	5C (11%)

[8] 참고로 하여 본 연구에서의 *N*-니트로화 반응을 진행하고자 하였다. 니트로화 반응은 같은 조건이라도 적용하는 화합물에 따라 결과가 다르게 나올 수 있기 때문에 TNGU의 합성 방법인 니트로화 반응 조건을 1에 먼저 적용하여 보았다. 유사한 구조이며 보고되지 않은 구조인 *N*-nitroglycoluril diethyl ester를 합성해보고 그 결과를 이용하면 원하는 TOPAP 2의 *N*-니트로화 반응에도 도움이 될 것으로 예상하였다.

먼저 요소(urea) 기의 *N*-니트로화 반응 조건 중에 실온에서 무수 질산과 TFAA (trifluoroacetic anhydride) 혹은 Ac₂O의 혼합물이나 무수 P₂O₅와 무수 질산 혼합물을 이용하여 glycoluril diethyl ester 1에 *N*-니트로화 반응을 수행해 보고자 하였다(Scheme 2). 이 중에서 무수 질산과 TFAA 혹은 Ac₂O의 혼합물을 사용한 조건에서는 일부만 니트로기가 도입된 *N,N*-dinitroglycoluril diethyl ester 3 화합물이 주로 얻어졌다. 그러나 무수 질산과 P₂O₅를 이용하여 in situ로 N₂O₅를 생성시켜 약간의 고온에서 *N*-니트로화 반응을 진행하였을 때에는 네 개의 질소기에 모두 니트로기가 도입된 tetranitro 화합물인 *N,N,N,N*-tetranitroglycoluril diethyl ester 4를 얻을 수 있었다. 이 밖에도 질소에 니트로기를 도입할 수 있다고 보고된 다른 조건으로[6] 니트로화 반응을 수행해 보았으나, 예를 들면 NO₂BF₄, H₂SO₄과 무수 질산의 혼합물, 원하는 tetranitro 화합물인 4는 얻기가 어려웠다. 얻어진 *N*-nitroglycoluril diethyl ester 3과 4도 본 연구에서 최초로 합성한 것으로 분광학적 분석결과를 이용하여 구조를 확인하였다.

Glycoluril diethyl ester 1의 모델 니트로화 반응 결과를 바탕으로 TOPAP 2에 *N*-니트로화 반응을 수행한 것을 Table 1에 나타내었다. 대부분의 반응 결과 부분적으로 니트로기가 도입된 것으로 판단되는 두 가지 종류의 니트로 화합물 5 또는 6을 얻을 수 있었다. 모든 질소에 니트로기가 모두 도입된 화합물 펜타니트로화합물인 PNTOPAP는 얻어지지 않았다. 즉, TFAA, P₂O₅ 혹은 Ac₂O를 무수 질산과 같이 반응하면 화합물 6이 주로 얻어지고, 니트로염을 사용한 반응에서는 화합물 5이 주로 얻어졌다. 특히 화합물 5는 NO₂BF₄를 무수 질산과 같이 사용하면 수율을 가장 높게 얻을 수 있었다. 그 밖에 시도한 니트로화 반응 조건에서는 부반응이 많이 생겨 결과물도 잘 얻어지지 않았다.

얻어진 화합물의 구조를 규명하기 위해 ¹H와 ¹³C NMR 스펙트럼, HRMS 결과를 이용하여 분석한 결과, 화합물 5는 분자 내 10위치의 질소를 제외한 나머지 네 개의 질소 중에 두 개의 질소에 니트로기가

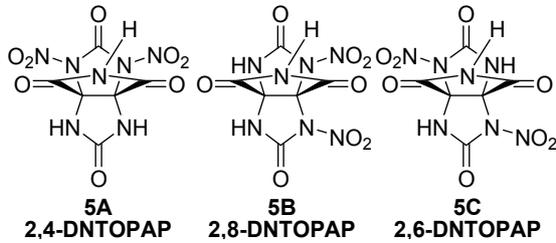


Figure 3. Three possible structures of DNTOPOP 5.

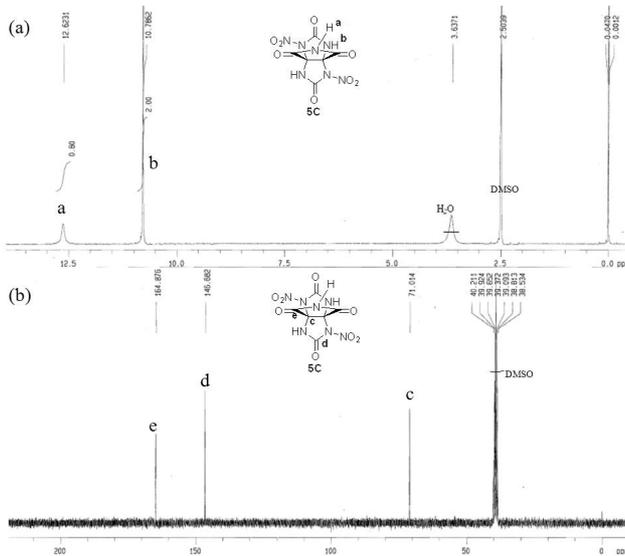


Figure 4. (a) ^1H NMR spectrum of 5C and (b) ^{13}C NMR spectrum of 5C (in $\text{DMSO}-d_6$).

도입된 dinitro 화합물 중의 하나인 것으로 판단되었다(Figure 3). 즉, 가능한 dinitro 화합물 5의 구조를 5A, 5B와 5C의 세 개로 예상할 수 있다. 세 구조 모두 같은 유형의 ^1H NMR 결과를 보여줄 수 있으나 ^{13}C NMR 스펙트럼에서 분자 내 대칭 형태가 달라 구분이 가능하다. 즉, 5A와 5B구조의 경우 분자 내 C_s symmetry가 존재하므로 5A의 경우 세 종류의 카르보닐기, 1 종류의 4차 탄소가 존재하고, 5B의 경우에는 세 종류의 카르보닐기, 2 종류의 4차 탄소의 NMR 스펙트럼 결과가 보여질 것으로 예상된다. 5C의 경우 C_2 symmetry가 존재하므로 2종류의 카르보닐기, 1 종류의 4차 탄소의 NMR 스펙트럼이 보여질 것으로 예상하였다. Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 실제로 얻어진 ^{13}C NMR 스펙트럼에서 카르보닐기로 보이는 피크 2개와 4차 탄소로 보이는 피크 1개, 총 3개의 피크가 나타나 얻어진 dinitro 화합물은 5C의 구조를 지닌 것으로 판단되었다. 따라서 TOPAP 구조에 니트로기가 2개 도입된 현재까지 보고되지 않은 2,6-dinitro-3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza [3.3.3]propellane (2,6-DNTOPOP) 5C를 최초로 합성한 것을 확인하였다.

화합물 6의 경우 5의 ^1H NMR 스펙트럼과 비교해 분자 내 10위치의 이미드기의 수소가 사라진 것을 확인하여 이미드기의 질소에도 니트로기가 도입된 구조로 추측하였다(Figure 5). Figure 5에 나타난 바와 같이 이미드기에 니트로기가 도입된 구조 중 요소(urea) 기의 질소에 도입된 니트로기의 수에 따라 6A, 6B, 6C 또는 6D와 같은 니트로 화합물을 예상할 수 있는데, 현재까지 HRMS나 원소분석과 같은 data

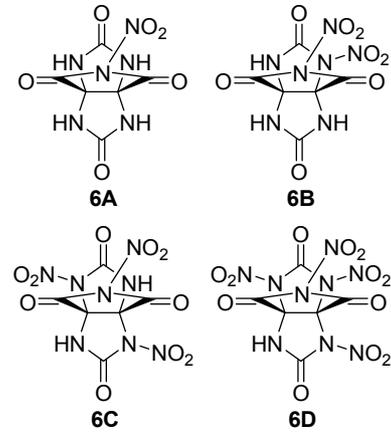


Figure 5. Possible structures of nitro compound 6.

를 얻기 어려워 도입된 니트로기의 수를 정확히 확인하기 어려웠다. 그러나 얻어진 NMR 스펙트럼으로 구조를 추측해 보면, ^1H NMR의 chemical shift가 dinitro 화합물과 유사한 1종류의 수소가 나타난 것으로 보아 요소(urea) 기의 질소에 니트로기가 두 개 이상 도입된 6C나 6D와 같은 trinitro 혹은 tetranitro 화합물이라 예상하였다. 또, ^{13}C NMR 스펙트럼에서 세 종류의 탄소 피크가 나타난 것을 바탕으로, 대칭요소가 없어 6종류의 ^{13}C NMR 피크를 얻을 것이라 예상하는 tetranitro 화합물 6D의 구조는 제외하였다. 따라서 대칭 요소로 C_2 symmetry를 가져 총 3개의 ^{13}C NMR 피크가 보여질 것으로 예상하는 6C 화합물로 추정하였고, 그림에는 표시되지 않았으나 예상 가능한 trinitro 화합물의 세 가지 구조 중 C_s symmetry를 가져 3개 이상의 ^{13}C NMR 피크가 나타날 것으로 예상되는 다른 두 개의 구조들은 후보에서 제외하였다.

추후에 화합물 5와 6의 구조 확인을 위한 실험과 안정적으로 얻은 dinitro 화합물 5C를 이용하여 추가로 니트로기를 도입하는 실험을 진행할 예정이다.

4. 결 론

치환기가 도입되지 않은 3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]-propellane(TOPAP) 2로부터 무수 질산과 NO_2BF_4 를 사용하여 니트로화 반응을 시켜 지금까지 보고되지 않은 구조인 2,6-dinitro-3,7,9,11-tetraoxo-2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane 5C를 최대 82%의 수율로 합성하였다. 얻어진 화합물의 구조는 ^1H , ^{13}C NMR 스펙트럼 및 HRMS 결과를 이용하여 확인하였다. 그리고 trinitro 화합물로 추정되는 6C를 TFAA, P_2O_5 혹은 Ac_2O 과 무수 질산을 사용하여 니트로화 하는 반응 조건에서 합성하였고, NMR 등의 분광학적인 분석결과를 통하여 trinitro 화합물의 구조를 갖는 것으로 추정하였으나 정확한 구조 확인을 위한 추가 연구를 진행할 예정이다.

감 사

본 연구는 국방과학연구소의 ‘차세대 융복합 에너지물질 연구특화센터’ 및 ‘고에너지 물질 특화연구센터’의 재정 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. P. Agrawal, High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics, 69-162, WILEY-VCH, Weinheim (2010).
2. (a) D. M. Badgujar, M. B. Talawar, S. N. Asthana, and P. P. Mahulikar, Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview, *J. Hazard. Mater.*, **151**, 289-305 (2008); (b) A. T. Nielsen, A. P. Chafin, S. L. Christian, D. W. Moore, M. P. Nadler, R. A. Nissan, and D. J. Vanderah, Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines, *Tetrahedron*, **54**, 11793-11812 (1998); (c) W. W. Zajac Jr., T. R. Walters, and J. M. Wood, 1-Amino-3,5,7-trinitroadamantane: an unexpected oxidation product of 1,3,5,7-tetraaminoadamantane. An improvement synthesis of 1,3,5,7-tetranitroadamantane, *J. Org. Chem.*, **54**, 2468-2471 (1989).
3. M. Shin, M. H. Kim, T. H. Ha, J. Jeon, K.-H. Chung, J. S. Kim, and Y. G. Kim, Synthesis of novel 2,4,6,8,10-pentaaza[3.3.3]propellane derivatives, *Tetrahedron*, **70**, 1617-1620 (2014).
4. 진공펌프를 연결한 증류장치를 설치하고 플라스크에 곱게 같은 NaNO_3 (1.18 mol, 100 g)를 담고 dropping funnel을 연결하여 fuming H_2SO_4 (>25% SO_3 , 0.735 mol, 72.0 g)을 담는다. 장치의 내부를 저압 상태로 유지한 뒤, dropping funnel로 황산을 천천히 가한다. 저압, 실온 조건에서 생성된 질산은 증류장치를 통해 질소 분위
기하에서 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 의 저온에서 수집하여 투명하거나 약간 노란색의 액체상태로 얻었다(39.7 g, 62%).
5. C. A. Burnett, J. Lagona, A. Wu, J. A. Shaw, D. Coady, J. C. Fettinger, A. I. Day, and L. Isaacs, Preparation of glycoluril monomers for expanded cucurbit[n]uril synthesis, *Tetrahedron*, **59**, 1961-1970 (2003).
6. J. P. Agrawal and R. D. Hodgson, Organic Chemistry of Explosives, 191-262, John Wiley & Sons, England (2007).
7. (a) J. Boileu, M. Carail, and R. Gallo, Derives nitres acetyles du glycoluril, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **10**, 118-120 (1985); (b) P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, and E. S. Jessop, Nitroureas 11. Synthesis of bicyclic mono and dinitrourea compounds, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **21**, 14-18 (1996).
8. (a) M. Vedachalam, V. R. Ramakrishnan, and J. H. Boyerm, Facile synthesis and nitration of *cis-syn-cis*-2,6-dioxodecahydro-1*H*,5*H*-diazimidaz[4,5-*b*:4',5'-*e*]pyrazine, *J. Org. Chem.*, **56**, 3413-3419 (1991); (b) J. W. Fischer, R. A. Hollins, C. K. Lowe-Ma, R. A. Nissan, and R. D. Chapman, Synthesis and characterization of 1,2,3,4-cyclobutanetetranitramine derivatives, *J. Org. Chem.*, **61**, 9340-9343 (1996); (c) P. F. Pagoria, G. S. Lee, A. R. Mitchell, and R. D. Schmidt, A review of energetic materials synthesis, *Thermochim. Acta.*, **384**, 187-204 (2002).