

분자화약 구조를 포함하는 옥시란계 에너지화 단량체의 설계 및 합성

심엽신¹⁾ · 권영환^{*,1)} · 김진석²⁾

¹⁾ 대구대학교 화학공학과

²⁾ 국방과학연구소 제1기술연구본부

Design and Synthesis of Novel Energetic Oxirane Monomers Containing a Molecular Explosive Moiety

Yecheun Shen¹⁾ · Younghwan Kwon^{*,1)} · Jin Seuk Kim²⁾

¹⁾ Department of Chemical Engineering, Daegu University, Korea

²⁾ The 1st Research and Development Institute, Agency for Defense Development, Korea

(Received 19 September 2014 / Revised 10 February 2015 / Accepted 20 March 2015)

ABSTRACT

Energetic monomers with new design concept were synthesized for energetic prepolymers. Novel energetic monomers consisted of ring-opening polymerizable oxirane and a molecular explosive moiety instead of small explosophores as energetic functional groups. According to the design concept, glycidyl dinitroazetidine (GDNAZ) and glycidyl nitroazetidinol(GNAZO) energetic monomers were synthesized, respectively, and characterized by NMR, EA and GC MS. Heat of formation and detonation performance were calculated by theoretical method to evaluate energy performance of these novel energetic monomers. The result revealed that GDANZ and GNAZO possessed high potential as new energetic monomers for synthesizing energetic prepolymers and binders in PBXs.

Key Words : Energetic Monomer(에너지화 단량체), Glycidyl Dinitroazetidine(글리시딜 디나이트로아제티딘), Glycidyl Nitroazetidinol(글리시딜 나이트로아제티딘올)

1. 서론

고에너지 특성을 지닌 물질들의 둔감화는 현재 화약과 추진제의 개발에 있어서 중요한 이슈로 자리잡

고 있다. 이러한 노력의 일환으로 고에너지 특성을 유지하면서, 낮은 감도 및 향상된 기계적 특성을 지닌 플라스틱 복합화약(Plastic Bonded Explosives, PBXs)이 개발되었다. 이러한 PBX는 고에너지 화약 성분, 고분자 결합제(polymeric binder) 및 기타 소량의 첨가제(가소제, 안정제 등)들이 기본적인 구성성분이 되고 있다. 현재까지 널리 적용된 고분자 결합제 시스템은

* Corresponding author, E-mail: y_kwon@daegu.ac.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

hydroxyl-terminated polybutadiene(HTPB)를 기반으로 하는 polyurethane계 고분자 결합체로서, 가공성, 기계적 특성 및 화학적 안정성을 증대시키기 위해 여러 가지 첨가제와 함께 적용되고 있다. 이들 고분자 결합체는 고에너지 물질의 둔감화에는 뛰어난 특성을 나타내지만, 이들 고분자 결합체 물질이 일반적으로 inert한 재료이므로 PBX의 전체적인 energy density를 낮추는 것이 문제점으로 제기되었다. 따라서, nitro (C-NO₂), nitrate (O-NO₂), nitramine (N-NO₂), azido (-N₃) 및 difluoroamino (-NF₂)와 같은 energetic group을 가진 energetic 결합체들에 대한 연구가 진행되었으며, Fig. 1에 구조들을 나타내었다¹⁾. 그러나, 이들 energetic group을 포함하는 고분자 결합체들의 경우, 낮은 열안정성, 화약과의 비상용성 및 가공이 어려운 문제들을 포함하고 있다. 따라서, 최종적으로 화약의 고성능과 둔감화를 동시에 실현하기 위해서 분자화약 성분이 내장된 고분자 결합체의 설계 및 합성이 중요한 이슈로 부각되게 되었다.

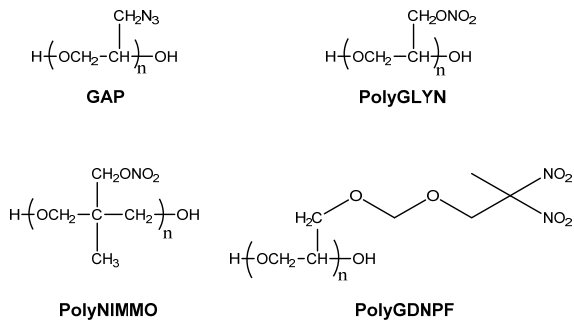


Fig. 1. Recent typical energetic prepolymers

본 연구에서는 에너지화 프리폴리머를 위한 새로운 디자인 개념을 제시하였다. 개환중합에 의한 에너지화 프리폴리머의 합성이 가능한 O-헤테로고리형 화합물과 분자화약이 결합된 에너지화 단량체들의 설계 및 합성이다. 이러한 경우에 합성된 신규 에너지화 프리폴리머는 에너지화 그룹으로서 분자화약을 가지게 되며, 따라서 에너지화 프리폴리머의 에너지 함량을 크게 증가시킬 것으로 판단된다. 이때 프리폴리머의 유형으로는 oxirane, oxetane, THF 등 cyclic ether계 단량체를 개환중합하여 얻어지는 polyethers가 주로 사용된다. 이러한 cyclic ether에 적당한 분자화약 일부를 도입하면 고에너지 결합체용 단량체를 합성할 수 있게 된다.

고에너지 단량체의 곁가지에 도입될 분자화약 그룹의 경우는 nitro-substituted four-membered ring 화합물인 azetidine 계열을 선정하였다. 높은 고리 strain energy, 안정성 및 둔감성을 지닌 azetidine 화합물은 뛰어난 화약 성능을 나타낼 것으로 기대되고 있다. Fig. 2에 몇 가지 azetidine계 화합물을 나타내었다. 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ)는 용융화약의 일종으로서, 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) 대체용으로 연구되고 있다²⁾. 3,3-Dinitroazetidine (DNAZ)도 화약으로서 가능성이 검증되고 있으며, secondary amine을 포함하고 있어서 다른 관능기와의 반응할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서 DNAZ를 고에너지 고분자 결합체 곁가지에 도입하고자, DNAZ를 포함하는 glycidyl-dinitroazetidine (GDNAZ) oxirane계 단량체를 설계 및 합성하였다. 또 다른 형태의 azetidine 화합물인 N-nitro-3-azetidinol (NAZO)의 경우에도 반응성이 있는 -OH 관능기를 포함하고 있으므로, NAZO를 포함하는 glycidyl N-nitro-3-azetidinol (GNAZO) oxirane계 단량체를 설계하여 합성하였다.

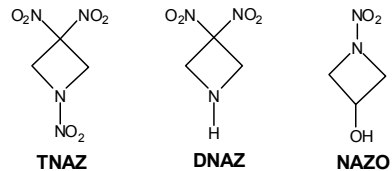


Fig. 2. Several interesting azetidine compounds

2. 실험

2.1 시약 및 기기분석

Paraformaldehyde, nitromethane, tert-butylamine, diisopropyl azodicarboxylate (DIAD), triphenyl phosphine (Ph₃P), potassium ferricyanide (K₃Fe(CN)₆), sodium persulfate (Na₂S₂O₈) 및 boron trifluoride etherate (BF₃·OEt₂)는 Sigma-Aldrich Co.에서 구입하였다. Acetic anhydride (Ac₂O)와 epichlorohydrin (ECH)은 DaiHan Scientific Co. Ltd (Korea)에서 공급되었다.

NMR 분석은 Varian-Mercury 300 spectrometer를 이용하여 ¹H 및 ¹³C NMR spectra를 측정하였다. 질량 분석은 Shimadzu-QP5050A GC mass spectrometer를 이용하였고, 원소분석은 Elementar-Vario EL elemental analyzer를 이용하였다.

2.2 에너지화 단량체 합성

2.1.1 GDNAZ 에너지화 단량체 합성

2.1.1.1 *N*-tert-Butyl-5-hydroxymethyl-5-nitrotetrahydroxy-1,3-oxazine (**1**)

Nitromethane (24.0 g, 0.390 mol)을 paraformaldehyde (48.0 g, 1.60 mol)과 NaOH가 혼합된 수용액 (24 drops 40% NaOH in 240 ml water)에 서서히 1시간동안 40 °C에서 적하하였다. 용액을 60 °C로 승온한 후, 1시간 동안 교반하였다. 그리고, tert-butylamine (28.0 g, 0.524 mol)을 72 mL의 증류수에 녹인 용액을 서서히 적하하였으며, 적하하는 동안에 침전이 발생하였다. 혼합물을 5시간동안 교반한 후 상온으로 냉각하여 16시간동안 더 교반하였다. 상온에서 침전물을 감압 여과하여 회수하였다. 회수된 침전물을 증류수로 세척하고, 진공 건조하여 흰색 가루 형태의 compound (**1**) (69.6 g, 0.319 mol, yield: 81.9 %)를 얻었다. ¹H NMR (δ; DMSO-d₆) 0.98 (s, 9H), 2.63 (d, 1H), 3.65 (m, 4H), 3.82 (d, 1H), 4.48 (d, 2H), 5.42 (d, 1H); ¹³C NMR (δ; DMSO-d₆) 26.8, 49.5, 53.2, 64.9, 68.7, 81.7, 87.7. Elemental analysis for C₉H₁₈N₂O₄: Calcd.: C-49.53, H-8.31, N-12.84. Found: C-50.24, H-8.02, N-13.39. MS (ES+ve) m/z 219 (M⁺H⁺), 218, 203, 126, 86, 57, 41.

2.1.1.2 *N*-tert-Butyl-aminomethyl-2-nitro-1,3-propandiol hydrochloride (**2**)

합성된 compound (**1**) (34.8 g, 0.160 mol)을 concentrated hydrochloric acid (13.4 ml, 0.162 mol)을 포함하는 methanol (125 mL) 용액에 첨가하였다. 혼합된 용액을 20시간동안 환류하였다. 용매를 진공증류로 제거한 후, isopropyl alcohol (25 mL)을 첨가하여 용해시켰다. 혼합용액을 0 °C 이하에서 재결정을 수행하였으며, 침전물을 진공 여과한 후 isopropyl alcohol로 세척하고 진공 건조하여 off-white한 compound (**2**) (24.5 g, 0.101 mol, yield: 63.3 %)를 얻었다. ¹H NMR (δ; D₂O) 1.26 (s,9H), 3.70 (s, 2H), 3.80 (d, 2H), 3.99 (d, 2H); ¹³C NMR (δ; D₂O) 24.5, 43.8, 59.2, 63.0, 92.3. Elemental analysis for C₈H₁₉N₂O₄Cl: Calcd.: C-39.59, H-7.89, N-11.54. Found: C-39.68, H-8.18, N-11.71. MS (ES+ve) m/z 207 (M⁺H⁺), 207, 191, 128, 58.

2.1.1.3 *N*-tert-Butyl-3-hydroxymethyl-3-nitroazetidine hydrochloride (**3**)

DIAD (23.3 g, 0.118 mol)과 합성된 compound (**2**)

(25.3 g, 0.104 mol)이 용해된 butanone (40 ml) 용액에 Ph₃P (29.9 g, 0.132 mol)을 녹인 최소량의 butanone 용액을 50 °C에서 서서히 1시간동안 적하하였으며, 적하하는 동안 용액의 온도를 50-55 °C가 되도록 유지하였다. 반응물을 50 °C에서 3시간동안 교반하고, 여과 및 냉각된 butanone (30 ml)로 세척하고, 진공 건조하여 off-white 고체인 compound (**3**) (15.6 g, 69.7 mmol, Yield: 67.0 %)을 얻었다. ¹H NMR (δ, D₂O) 1.35 (s, 9H), 4.25 (s, 2H), 4.50 (s, 1H), 4.84 (s, 6H); ¹³C NMR (δ, D₂O) 21.7, 53.1, 60.2, 62.0, 80.8. Elemental analysis for C₈H₁₇H₂O₃Cl: Calcd.: C-42.8, H-7.63, N-12.47. Found: C-42.87, H-7.97, N-12.49. MS (ES+ve) m/z 224.5 (M⁺H⁺) 188, 173, 110, 126, 86, 57, 41.

2.1.1.4 *N*-tert-Butyl-3,3-dinitrozetidine (**4**)

30 ml NaOH 수용액 (7.17 g, 0.179 mol)을 compound (**3**) (13.5 g, 60.1 mmol)을 녹인 60 ml 수용액에 첨가하였으며, 노란색을 띤 혼합 용액을 상온에서 3시간동안 교반하였다. 반응물을 8 °C로 냉각시킨 후, NaNO₂ (16.5 g, 0.239 mol)와 K₃Fe(CN)₆ (1.97 g, 59.6 mmol)가 용해된 45 ml의 냉각된 수용액을 서서히 적하하였다. 그리고, 고체 상태의 Na₂S₂O₈ (17.8 g, 75.2 mmol)을 한번에 첨가하였다. 노란색 용액을 서서히 상온으로 승온하였으며, 이때 연한 오렌지색으로 서서히 변화하였다. 상온에서 용액을 1시간 동안 교반한 후, CH₂Cl₂ (150 ml)으로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조한 후 용매를 진공 증류하여 제거하여 노란색 오일 형태의 compound (**4**) (12.6 g, 62.0 mmol, Yield: 86.7 %)를 얻었다. ¹H NMR (δ; CDCl₃) 1.0 (s, 9H), 4.06 (s, 4H). ¹³C NMR (δ; CDCl₃) 23.7, 52.7, 55.2, 107.8. Elemental analysis for C₇H₁₃N₃O₄: Calcd.: C-41.38, H-6.45, N-20.68; Found: C-41.68, H-6.30, N-20.91. MS (ES+ve) m/z 203 (M⁺H⁺) 203, 188, 173, 142, 57, 41.

2.1.1.5 *N*-Acetyl-3,3-dinitroazetidine (**5**)

합성된 compound (**4**) (13.0 g, 63.8 mmol)에 acetic anhydride (25.1 ml)를 첨가한 후, boron trifluoride etherate (0.085 ml)를 주사기를 이용하여 주입하였다. 혼합물을 질소 환류하에서 12시간동안 124 °C에서 반응시켰다. 반응 후에 과량의 acetic anhydride를 진공 증류하여 제거하였으며, 잔유물을 chloroform으로 용해하여 재결정으로 결정상태의 compound (**5**) (11.3 g, 59.6 mmol, Yield: 93.4 %)를 얻었다. ¹H NMR (δ;

CDCl₃) 2.06 (s, 3H), 4.78 (s, 2H), 4.96 (s, 2H); ¹³C NMR (δ; CDCl₃) 18.7, 57.0, 58.5, 105.4, 170.6. Elemental analysis for C₅H₇N₃O₅: Calcd.: C-31.75, H-3.73, N-22.22. Found: C-32.03, H-3.86, N-22.36. MS (ES+ve) m/z 189 (M⁺H⁺): 189, 142, 101, 54, 43.

2.1.1.6 3,3-Dinitroazetidide hydrochloride (6)

10wt% HCl 수용액을 합성된 compound (5) (2.99 g, 15.8 mmol)가 용해된 20 ml 수용액에 서서히 적하하였다. 혼합물을 4시간동안 환류하였다. 용매를 감압하에서 제거하여 off-white 고체인 compound 6 (2.33 g, Yield: 80.3 %)을 얻었다. ¹H NMR (δ; DMSO-d₆) 4.92 (s, 4H); ¹³C NMR (δ; DMSO-d₆) 52.8, 107.3. Elemental analysis for C₃H₆N₃O₄Cl: Calcd.: C-19.63, H-3.29, N-22.89. Found: C-20.45, H-3.35; N-22.34. MS (ES+ve) m/z 183.5 (M⁺H⁺): 147, 100, 72, 54, 42.

2.1.1.7 3,3-Dinitroazetidide (7)

합성된 compound (6) (1.51 g, 8.22 mmol)을 증류수 (50 mL)에 용해한 후, 용액을 50 °C로 가열하였다. 그리고, NaHCO₃ (10wt %) 수용액을 pH가 9가 될 때 까지 서서히 적하하였다. 용액을 chloroform (20 mL)으로 3번 추출하였으며, 유기층을 MgSO₄하에서 건조하였다. 용매를 감압하에서 제거하여 연한 노란색 오일 형태의 compound (7) (DNAZ, 0.670 g, 4.56 mmol, Yield: 55.5 %)을 얻었다. ¹H NMR (δ; D₂O) 4.55 (m, 4H); ¹³C NMR (δ; D₂O) 54.1, 111.1. Elemental analysis for C₃H₅N₃O₄: Calcd.: C-24.50, H-3.43, N-28.57. Found: C-26.27, H-3.65, N-21.16. MS (ES+ve) m/z 147 (M⁺H⁺): 147, 100, 72, 54, 42.

2.1.1.8 Glycidyl dinitroazetidide (8)

합성된 compound (7) (DNAZ, 0.723 g, 4.92 mmol)이 용해된 diethyl ether (10 ml) 용액에 상온에서 ECH (0.326 ml)를 적하하였다. 혼합 용액을 40 °C로 승온한 후 24시간동안 교반시켰다. 반응물을 8 °C로 냉각한 후, NaOH (30 wt%) (0.295 g, 7.38 mmol) 수용액을 서서히 적하하였다. 갈색의 용액을 서서히 상온으로 승온한 후 2시간동안 교반하였다. 용액을 증류수 (30 ml)로 세척하고, diethyl ether (20 ml)로 3번 추출하였다. 추출된 유기층을 K₂CO₃하에서 건조시킨 후, 용매를 감압하에서 제거하여 최종 생성물인 연한 노란색 오일 형태의 GDNAZ (0.485 g, 2.39 mmol, Yield: 48.6

%)을 합성하였다. ¹H NMR (δ; D₂O) 2.64 (m, 1H), 2.85 (m, 1H), 3.22 (s, 1H), 3.58 (m, 2H), 4.20 (m, 2H), 4.48 (m, 2H); ¹³C NMR (δ; D₂O) 46.9, 51.3, 55.2, 62.3. MS (ES+ve) m/z 203 (M⁺H⁺): 203, 190, 160, 114, 41.

2.1.2 GNAZO 에너지화 단량체 합성

2.1.2.1 *N*-tert-Butyl-3-hydroxyazetidide hydrochloride (9)

TFA (0.24 ml, 3.1 mmol)와 tert-butylamine (24.4 g, 0.334 mol)을 16 ml toluene에 용해시켰다. Toluene (8 ml)에 용해된 ECH (27.4 g, 0.300 mol)를 30분에 걸쳐 서서히 적하한 후, 반응을 45 °C에서 4시간 수행하였다. Toluene 24 ml를 새로이 첨가한 후, 반응온도를 85 °C로 승온하여 4시간 반응을 더 진행하였다. 반응 후, 반응물을 냉각시켰다. 용매를 진공하에서 제거하였으며, 고체 잔류물을 diethyl ether로 세척하였다. 고체 잔류물을 methanol/ether (1:1 v:v) 혼합용액에서 재결정하여, 반응물인 compound (9) (29.31 g, 0.177 mol)을 얻었다. (Yield: 59.0 %). ¹H NMR (δ, CDCl₃) 1.38 (m, 9H), 3.92 (s, 2H), 4.18 (m, 2H), 4.78 (m, 1H), 5.96 (s, 1H); ¹³C NMR (δ, CDCl₃) 23.5, 56.8, 57.8, 58.2. Elemental analysis for C₇H₁₆NOCl: Calcd.: C-50.75, H-9.73, N-8.46; Found: C-50.63, H-8.68, N-8.38. GC/MS (EI) m/e = 129 (m⁺).

2.1.2.2 *N*-tert-Butyl-3-hydroxyazetidide (10)

합성된 compound (9) (5.54 g, 33.6 mmol)을 증류수 (30 ml)에 용해한 후, 40 wt% NaOH 용액 (1.61 g, 40.0 mmol)을 첨가하였다. 반응물을 50 °C로 승온 후, 2시간동안 반응시켰다. 반응 후에 반응물을 상온으로 냉각한 후 chloroform으로 추출하였다. 추출물을 증류수로 3회 세척한 후, 유기층을 magnesium sulfate하에서 수분을 제거하고, 용매를 증발시켜 액체상태의 반응물 compound (10) (4.17 g, 32.3 mmol)를 얻었다. (Yield : 96.4 %). ¹H NMR (δ, CDCl₃) 0.80 (m, 9H), 2.88 (s, 2H), 3.24 (m, 2H), 4.23 (m, 1H); ¹³C NMR(δ,CDCl₃) 24.16, 51.74, 56.05, 59.59. Elemental analysis for C₇H₁₅NO: Calcd.: C-65.07, H-11.70, N-10.84; Found: C-64.72, H-12.33, N-11.29. GC/MS (EI) m/e = 129 (m⁺).

2.1.2.3 *N*-Acetyl-3-acetoxyazetidide (11)

건조관이 장착된 둥근 바닥 플라스크에 acetic anhydride (9.55 ml, 101 mmol)를 넣고 ice bath를 이용

하여 온도를 냉각시킨 후에 합성된 compound (**10**) (2.51 g, 19.5 mmol)를 첨가하였다. 그리고, boron trifluoride etherate (0.25 ml)를 서서히 적하하였다. Refluxing condenser를 설치한 후에 반응 온도 115 °C에서 overnight동안 반응시켰다. 반응 후에 혼합물을 진공하에서 분별 증류하여 반응물인 compound (**11**) (2.06 g, 13.1 mmol)를 얻었다. (Yield: 67.4 %). ¹H NMR (δ, CDCl₃) 1.77 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 3.82 (m, 1H), 4.00 (m, 1H), 4.16 (m, 1H), 4.33 (m, 1H), 5.05 (m, 1H); ¹³C NMR(δ,CDCl₃) 18.88, 20.77, 54.68, 57.48, 62.83, 170.45, 170.92. Elemental analysis for C₇H₁₁NO₃: Calcd.: C-53.49, H-7.05, N-8.09; Found: C-56.52, H-8.26, N-9.96. GC/MS (EI) m/e = 158 (m⁺).

2.1.2.4 N-Nitro-3-acetoxazetidone (**12**)

Compound (**11**) (10.4 g, 65.8 mmol)와 acetic anhydride (25.9 ml, 0.226 mol) 혼합물에 ammonium nitrate (6.89 g, 86.1 mmol)를 첨가하여, suspension상태의 혼합물을 얻었다. 반응온도를 75 °C로 고정하고 overnight동안 반응시켰다. 반응 후에 혼합물을 냉각한 후 진공 하에 증류하여 고체 상태의 물질을 얻었다. 이 물질을 acetone/hexane 용액을 이용하여 재결정하여 needle 형태의 반응물 compound (**12**) (7.51 g, 46.9 mmol)를 얻었다. (Yield: 71.3 %). ¹H NMR (δ, CDCl₃) 2.24 (s, 3H), 4.32 (m, 2H), 4.68 (m, 2H), 5.08 (m, 1H); ¹³C NMR (δ,CDCl₃) 22.77, 60.22, 63.63, 174.85. Elemental analysis for C₅H₈N₂O₄: Calcd.: C-37.50, H-5.04, N-17.49; Found: C-40.29, H-5.45, N-16.81. GC/MS (EI) m/e = 160 (m⁺).

2.1.2.5 N-Nitro-3-azetidone (NAZO) (**13**)

HCl (10 wt%, 27.5 ml) 수용액을 compound (**12**) (1.29 g, 0.008 mol)에 첨가한 후, 2시간동안 환류하였다. 반응물을 냉각한 후, 감압 하에서 용매를 제거한 후 반응물인 compound (**13**) (0.844 g, 7.15 mmol)를 얻었다. (Yield: 89.38 %). ¹H NMR (δ, CDCl₃) 4.15 (m, 2H), 4.35 (m, 1H), 4.56 (m, 2H); ¹³C NMR(δ,CDCl₃) 57.50, 67.50. Elemental analysis for C₃H₆N₂O₃: Calcd.: C-30.51, H-5.12, N-23.72; Found: C-30.98, H-5.66, N-21.87. GC/MS (EI) m/e = 118 (m⁺).

2.1.2.6 Glycidyl-N-nitro-3-azetidone (GNAZO) (**14**)

Compound (**13**) (0.590 g, 5.00 mmol)을 2구 플라스크

크에 넣고, TBAB (12.9 mg, 0.040 mmol)과 건조된 NaOH (0.30 g, 7.5 mmol)를 첨가하였다. 이 혼합물을 50 °C로 가열하고 교반하였다. ECH (0.925 g, 10.0 mmol)를 첨가한 후 반응을 50 °C에서 반응시켰다. 반응 후에 반응물을 chloroform에 침전시킨 후에 filter하였다. Filter된 용액을 증류수로 세척한 후 MgSO₄로 건조하고 감압 하에서 용매를 제거하여 농축하여 brown oil 형태를 얻었다. Silica gel (200-400 mesh, 60 Å, Aldrich)이 충전된 컬럼에서 용매(acetone/hexane 1:1)를 사용하여 최종 화합물인 GNAZO를 분리 정제하였다. (Yield: 76.4%). ¹H NMR (δ, CDCl₃) 2.60 (m, 1H), 2.80 (m, 1H), 3.16 (m, 1H), 3.85 (m, 1H), 4.2-4.6 (m, 7H); ¹³C NMR(δ,CDCl₃) 58.51, 66.54. Elemental analysis for C₆H₁₀N₂O₄: Calcd.: C-41.38, H-5.79, N-16.09; Found: C-40.74, H-5.65, N-14.06. GC/MS (EI) m/e = 174 (m⁺).

3. 결과 및 고찰

DNAZ 분자화약을 고에너지 고분자 결합체 결합제 결합제에 도입하고자, DNAZ를 포함하는 GDNAZ oxirane계 단량체의 설계 및 합성을 수행하였으며^[3], 반응식을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 합성 반응식에 의하면, TNAZ 합성에 있어서도 중요한 precursor인 N-tert-butyl-3,3-dinitroazetidone이 중요한 초기 precursor가 됨을 알 수 있었다. 기 보고된 TNAZ 합성에 관한 참고문헌을 분석한 결과에 의하면^[2,4-11], paraformaldehyde와 nitromethane을 초기 반응물로 사용한 반응 경로가 높은 수율의 N-tert-butyl-3,3-dinitroazetidone을 얻을 수 있는 방법으로 확인되었다.

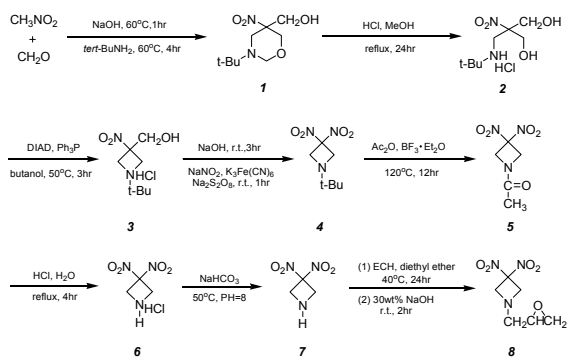


Fig. 3. Synthetic route to GDNAZ

첫 번째 반응단계에서 nitromethane은 소량 첨가된 NaOH의 존재 하에서 과량의 paraformaldehyde와의 반응에 의하여 triol-tris(hydroxymethyl) nitromethane을 형성한 후, 첨가된 tert-butylamine에 의한 ring closure 반응에 의해 3-tert-butyl-5-nitro-1,3-oxazinan-5-yl)methanol (1)이 합성되었다. 두 번째 단계에서 N-tert-butylaminomethyl-2-nitro-1,3-propanediol hydrochloride (2)는 hydrochloric acid의 첨가에 의해 formaldehyde의 제거반응과 수반되는 ring cleavage 반응에 의해 합성되어졌다. 세 번째 단계에서는 2-butanone 유기 용매 하에서 화합물 (2), DIAD 및 Ph₃P와의 Mitsunobu 반응에 의해 N-tert-butyl-3-hydroxymethyl-3-nitroazetidine hydrochloride (3)를 합성하였다. 반응온도의 정교한 조절 (50-52 °C) 및 최소량의 용매 사용이 수율향상에 도움이 됨을 확인할 수 있었다. 네 번째 단계에서 화합물 (3)을 NaOH로 중화 후에 potassium ferricyanide의 존재 하에서 sodium nitrite와의 oxidative nitration에 의해 N-tert-butyl-3,3-dinitroazetidine (4)를 합성하였다. 다섯 번째 단계에서는 화합물 (4)와 acetic anhydride와의 반응에 의해 N-acetyl-3,3-dinitroazetidine (5)를 합성하였으며, 이때 boron trifluoride etherate가 촉매로 사용되었다. hydrochloric acid의 존재 하에서 수행된 여섯 번째 단계에서 화합물 (5)의 deacylation 반응에 의해서 3,3-dinitroazetidine hydrochloride (6)이 합성되었다. 그리고, 일곱 번째 단계에서 sodium hydrogencarbonate 수용액의 첨가에 의한 중화반응에 의해 DNAZ (7)가 합성되었다. 마지막 단계 반응인 amine과 epichlorohydrin과의 반응은^[12,13] DNAZ보다 epichlorohydrin을 과량으로 사용하여 epoxy ring의 개환반응을 실시하였다. 그리고, NaOH의 첨가에 의해 새로운 epoxy ring을 형성하여 GDNAZ (8)를 합성하였다.

다른 형태의 azetidine 화합물인 N-nitro-3-azetidinol (NAZO)을 함유하는 단량체를 설계하였으며, 합성 경로를 Fig. 4에 나타내었다. NAZO의 경우에도 반응성이 있는 -OH 관능기를 포함하고 있으므로, NAZO를 포함하는 GNAZO oxirane계 단량체를 합성하였다.

이론적 고찰을 통하여 합성된 분자화약 구조를 포함하는 에너지화 단량체들의 이론적 생성열 (heat of formation, HOF, ΔH_f)을 계산하였다. 이러한 방법은 현재 실험실적 방법으로 수행하기 어려운 물질들에 대해 적용하여 간접적으로 합성된 물질들의 상대적인 성능을 추정하는 데 유용한 방법론을 제공한다^[14]. 즉 생성열은 에너지화 물질의 에너지화 함유정도에 대한

척도를 주로 제공하기 때문에, 이것은 에너지 성능을 예측하는데 중요한 인자로 작용한다^[15,16]. 본 연구에서 화합물의 생성열 예측에는 Politzer's mechanism based on BP86/6-31G** optimization을 기반으로 하는 ADD-method-1을 사용하였다.^[17] 계산된 생성열을 Table 1에 요약하였다. Table 1에 나타낸 바에 의하면, 합성된 GDNAZ는 45.6 kJ/mol의 positive gas-phase 생성열을, GNAZO는 -121.8 kJ/mol의 negative gas-phase 생성열을 각각 나타내었다. 현재 보고된 glycidyl-2,2-dinitropropyl formal (GDNPF) 및 3-nitratomethyl-3-methyloxetane (NIMMO) 고에너지 단량체들과 비교하였을 때, GDNAZ와 GNAZO는 상대적으로 높은 생성열을 보였다. 이러한 결과는 아래와 같은 관점으로 설명되어질 수 있다. 즉, 다수의 nitro group의 존재 유무^[18] 및 azetidine 고리 화합물의 높은 ring strain^[19]에 기인한다고 할 수 있다.

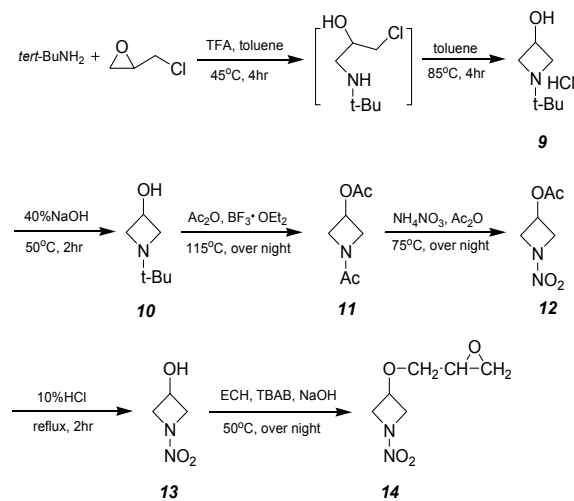
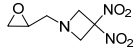
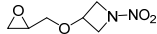
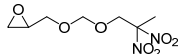
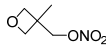


Fig. 4. Synthetic route to GNAZO

분자화약 구조가 도입된 고에너지 단량체들의 폭발 성능 예측을 위해 계산된 생성열과 밀도를 이용하여, 폭발속도 (detonation velocity, *D*_v), 폭발압력 (detonation pressure, *D*_p) 및 폭발에너지 (detonation energy, *D*_h)를 체코의 OZM 회사에서 개발한 EXPLO 5 V6.01을 사용하여 BKW 식을 적용 계산하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 높은 생성열을 지닌 GDNAZ가 가장 우수한 폭발 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서, 이론적 생성열 및 폭발 성능 고찰에 의해 합성된 GDNAZ와 GNAZO 고에너지 단량체는 비교 대

Table 1. Theoretical calculation of HOFs and energy performance of energetic monomers

Compounds	ΔH_f (kJ/mol)	D_V (m/s)	D_p (GPa)	D_h (kJ/kg)
GDNAZ 	45.6	7,455	20.2	5,782
GNAZO 	-121.8	6,854	15.6	4,966
GDNPF 	-402.9	6,925	16.6	4,997
NIMMO 	-239.7	6,515	13.8	4,926

상에 있는 다른 화합물에 비해 높은 에너지를 함유하고 있다고 판단되며, 본 연구에서 합성된 분자화약 구조를 도입한 에너지화 단량체는 향후 고에너지 바인더 연구에 있어서 성능 향상 측면에서 적합할 것으로 예측되었다.

4. 결론

본 연구에서는 에너지화 프리폴리머를 위해 개환중합이 가능한 O-헤테로고리형 화합물과 고에너지 분자화약이 결합된 새로운 개념의 에너지화 단량체의 합성을 수행하였다.

이러한 디자인 개념에 따라 고리형 분자화약인 TNAZ와 RDX를 이용하여 에너지화 단량체의 디자인에 각각 적용하였다. 우선, TNAZ 합성의 중간체인 DNAZ를 이용하여 GDNAZ 에너지화 단량체를 합성하였다. RDX의 경우에는 합성의 복잡함으로 인하여, 초기 단계의 연구로서 NAZO를 이용하여 GNAZO 에너지화 단량체를 합성하였다. 이들 합성된 GDNAZ와 GNAZO는 NMR, 원소분석 및 GC MS를 이용하여 구조를 확인하였다. 그리고, 이론적인 방법으로 이들 에너지화 단량체들의 생성열 및 폭발 성능을 계산함으로써 이들 화합물들이 고에너지화 프리폴리머로서의 적용성을 간접적으로 예측하였다. 합성된 신규 에너지화 단량체는 에너지화 그룹으로서 분자화약을 지니고 있어서 높은 폭발 성능이 예측되었으며, 따라서 에너

지화 프리폴리머의 에너지 함량을 크게 증가시킬 것으로 판단된다.

후 기

This work was supported by Next-Generation Converged Energy Materials Research Center (CEMRC).

References

- [1] A. Provatas, "Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations - A Review of Recent Advances," DSTO-TR-0966, Aeronautical and Maritime Research Laboratory (AMRL), 2000.
- [2] S. W. Ducan and D. C. Mathew, "Evaluation of 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ) -A High Performance Melt-Castable Explosive," DSTO-TR-0702, Aeronautical and Maritime Research Laboratory (AMRL), 1998.
- [3] Y.-H. Kwon, J.-S. Kim, H.-S. Kim, "1-Glycidyl-3,3-dinitroazetidine Containing Explosive Moiety and Preparation Method Thereof", US Patent 7,829,729 B2, 2010.
- [4] T. G. Archibald, R. Gilardi, K. Baum, C. George, "Synthesis and X-ray Structure of 1,3,3-

- Trinitroazetidene,” *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 22, No. 9, pp. 2920-2924, 1990.
- [5] A. R. Kartritzky, D. J. Cundy, J. Chen, “Novel Synthesis of 1,3,3-Trinitroazetidene,” *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol. 31, No. 2, pp. 271-275, 1994.
- [6] A. P. Marchand, D. Rajgopal, S. G. Bott, T. G. Archibald, “A Novel Approach to the Synthesis of 1,3,3-Trinitroazetidene,” *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 60, No. 15, pp. 4943-4946, 1995.
- [7] M. D. Coburn, G. Buntain, B. W. Harris, K. Y. Lee and M. M. Stinecipher, “Synthesis Improvement and Characterization of 1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ),” Joint DOD/DOE Munitions Technology Development Preliminary Report, 1989.
- [8] R. L. McKenney Jr., T. G. Floyd, W. E. Stevens, T. G. Archibald, A. P. Marchand, G. V. M. Sharma and S. G. Bott, “Synthesis and Thermal Properties of 1,3-Dinitro-3-(1,3-dinitroazetidene-3-yl)azetidene (TNDAZ) and Its Admixtures with 1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ),” *Journal of Energetic Materials*, Vol. 16, No. 2-3, pp. 199-235, 1998.
- [9] Z. Jalový, S. Zeman, M. Sućeska, P. Vávra, K. Dudek and M. Rajić, “1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ) - Part-I, Synthesis and Properties,” *Journal of Energetic Materials*, Vol. 19, No. 2-3, pp. 219-239, 2001.
- [10] A. P. Marchand, D. Rajagopal, S. G. Bott and T. G. Archibald, “Additions of X-Y Across the C(3)-N.sigma.-Bond in 1-Aza-3-ethylbicyclo[1.1.0]butane. Novel Routes to 3-Substituted Azetidines,” *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 59, No. 18, pp. 5499-5501, 1994.
- [11] M. D. Coburn, M. D. Kiskey, J. C. Oxley, J. L. Smith, W. Zheng and E. Rgers, “Synthesis and Spectra of Some ¹H-, ¹³C-, and ¹⁵N-labeled Isomers of 1,3,3-Trinitroazetidene and 3,3-Dinitroazetidinium nitrate,” *Journal of Energetic Materials*, Vol. 16, No. 2-3, pp. 73-99, 1998.
- [12] D. L. Heywood, B. Phillips, “The Reaction of Epichlorohydrin with Secondary Amines,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, No. 5, pp. 1257-1259, 1958.
- [13] E. Witek, A. Kochanowski and E. Bortel, “On the Reaction of Glycidol with a Secondary Amine,” *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 21, No. 16, pp. 1108-1112, 2000.
- [14] P. Politzer, J. S. Murray, J. M. Seminario, P. Lane, M. E. Grice and M. C. Concha, “Computational Characterization of Energetic Materials,” *Journal of Molecular Structure: Theochem*, Vol. 573, No. 1-3, pp. 1-10, 2001.
- [15] D. Habibollahzadeh, M. E. Grice, M. C. Concha, J. S. Murray and P. Politzer, “Nonlocal Density Functional Calculation of Gas Phase Heats of Formation,” *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 16, No. 5, pp. 654-658, 1995.
- [16] M. H. Keshavarz and M. K. Tehrani, “A New Method for Determining Gas Phase Heat of Formation of Aromatic Energetic Compounds,” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 32, No. 2, pp. 155-159, 2007.
- [17] S. G. Cho, E. M. Goh, J. R. Cho and J. K. Kim, “Theoretical Studies on Molecular and Explosive Properties of 4,4,5,5-Tetranitro-2,2-bi-1H-imidazole (TNBI),” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 31, No. 1, pp. 33-37, 2006.
- [18] J. Zhang, H. M. Xiao and X. D. Gong, “Theoretical studies on Heats of Formation for Polynitrocubanes Using the Density Functional Theory B3LYP Method and Semiempirical MO Methods,” *Journal of Physical Organic Chemistry*, Vol. 14, No. 8, pp. 583-588, 2001.
- [19] D. S. Watt and M. D. Cliff, “TNAZ based Melt-cast Explosives: Technology Review and AMRL Research Directions,” DSTO-TR-0702, 1998.