

디니트라미드 염의 합성

정 규 현 · 심 현 호

인하대학교 이과대학 화학과
(1997년 11월 27일 접수, 1998년 1월 7일 채택)

A Study on the Synthesis of Dinitramide Salts

Kyoo-hyun Chung and Hyun-ho Sim

Dept. of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received November 27, 1997, Accepted January 7, 1998)

요 약 : 디니트라미드 염은 질산 염보다 산소 함량이 증가되어 효과적인 고체 산화제로 쓰일 수 있다. HNO_3 -TFAA(trifluoroacetic anhydride)- Br_2 를 이용하여 4-아자헵탄디산 에스테르에 니트로화 반응을 시킨 후 염기 처리하여 retro-Michael 반응으로 3-니트라미노프로판산 에스테르를 얻었다. 이 니트라미노 화합물에 NO_2BF_4 를 반응시켜 디니트라미노 화합물을 얻고, 여기에 염기를 첨가하면 디니트라미드 염을 제조할 수 있다.

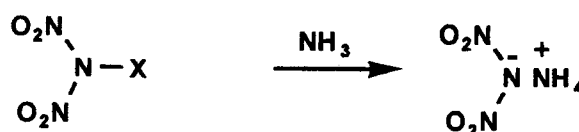
Abstract : Dinitramide salts may be useful as effective solid oxidizers because of higher oxygen content than nitrate salts. 3-Nitramino-propanoate was given by base treatment in the retro-Michael reaction of N-nitro-4-azaheptanedioate, which was prepared by nitration of 4-azaheptanedioate using HNO_3 -TFAA(trifluoroacetic anhydride)- Br_2 . The nitramino compound was treated with NO_2BF_4 to give dinitramino compound which was subsequently reacted with bases to give dinitramide salts.

1. 서 론

고체 추진제나 화약으로 사용 가능한 새로운 산화제에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 기존의 과염소산 제제는 액체 산화제에 비해 훨씬 안정도가 우수 하지만 할로젠에 의한 연기끼리 때문에 레이더나 육안으로도 검출이 가능하며, 오존층 파괴의 위험도 내포하고 있다. 질산 암모늄이 대체물이 될 수 있는데 온도 변화에 따른 상변화를 나타내는 등 문제점이 있어 유기니트로화합물에 대한 연구가 진행되었다. 그동안 폴리니트로 유도체가 집중적으로 연구되었는데 대부분 고에너지 물질로서 화약으로 쓰일 수 있다.

한 원소에 니트로기가 여러개 있는 화합물도 고에너지 물질이나 니트로기중 하나가 치환을 일으키거나 니트로늄 이온이 발생할 수 있는 등 열적 및 화학적 안정성에 문제가 있다. 따라서 이런 기들이 음이온을 띠면 위와같은 반응이 진행할 수 없을 것이므로 $\text{C}(\text{NO}_3)_3$ 나 $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ 가 흥미를 끌었다. 그러나 트리니트로메탄 염은 실온에서도 불안정하여 이 염들에 관해 많은 연구가 진행되지 못했다. 한편, 디니트라미드 염의 합성이 최근에 공개되었으며[1], 디니트라민 자체는 불안정하지만 강산이기 때문에 염기와 반응하여 디니트라미드 염을 형성하

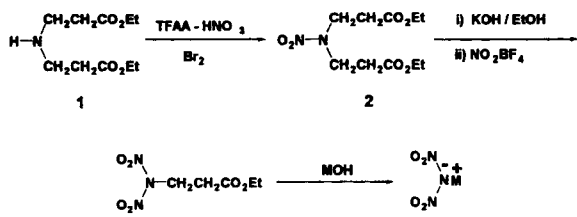
며 디니트라미드화 암모늄(ammonium dinitramide, ADN)이나 디니트라미드화 칼륨(KDN)은 실온에서 안정하다[2]. 이외 디니트라미드의 은, 세슘, 알킬 암모늄염등이 문헌에 소개되거나 일부 물리화학적 특성이 보고되고 있다[3, 4]. ADN의 합성은 여러 방법이 있는데 대부분 Scheme 1에 따라 제조하며 본 논문에서도 비슷한 방법으로 제조하였다.



Scheme 1. Synthesis of ADN.

2. 결과 및 고찰

본 연구실에서 $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 을 이용하여 ADN의 합성에 성공하였는데[1] CN대신 CO_2Et 를 사용하여 Scheme 2의 방법에 따라 디니트라미드 염 중에서 ADN과 KDN을 합성하고자 한다.



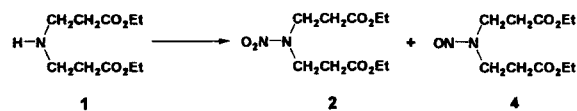
Scheme 2. Synthesis of dinitramide salts.

4-아자헵탄디산 이에틸(diethyl 4-azaheptanedioate, 1)은 직접 구할 수 없어 알려진 방법에 따라 합성하였다[5].

2.1. N-니트로-4-아자헵탄디산 이에틸(2)의 합성

화합물 1로부터 니트로 2를 얻기 위하여 여러 가지 니트로 화 시약을 사용했다. 진한 질산을 사용하면 니트로소 4만 12% 수율로 얻어지며 HNO₃-Ac₂O을 사용하면 니트로소 화합물 뿐만 아니라 acetamide도 상당량 부산물로 얻어졌다. CN 치환체와 달리 CO₂Et 치환체에서는 AcCl이나 Br₂를 첨가해도 훨씬 많은 acetamide가 생성되었다[1]. 훨씬 강력한 니트로화 시약인 HNO₃-TFAA에 Br₂를 첨가하면 니트로소나 아미드를 거의 관찰할 수 없었다(Scheme 3, Table 1).

또 다른 방법으로 화합물 1에 N₂O₄를 0°C에서 반응시키면 정량적으로 니트로소 화합물 4를 얻을 수 있고 HNO₃-TFAA-Br₂를 이용하여 화합물 4를 산화시키면 니트로 화합물 2가 얻어진다. 이 방법을 이용하면 순수하게 화합물 2를 얻을 수 있다.



Scheme 3. Nitration of diethyl 4-azaheptanedioate (1).

Table 1. Nitration of Diethyl 4-azaheptanedioate (1)

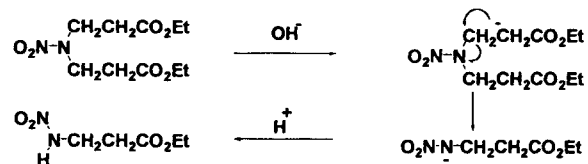
Nitrating agent	Temp(°C)	Yield(%) ^a
HNO ₃	r.t	-
HNO ₃ - Ac ₂ O	r.t	12
HNO ₃ - Ac ₂ O - AcCl	r.t	26
HNO ₃ - Ac ₂ O - Br ₂	- 20	62
HNO ₃ - TFAA - Br ₂	r.t	90

a : Yields were determined by nmr.

2.2. 3-디니트라미노프로판산 에틸(3)의 합성

실온에서 에탄올에 녹인 KOH 용액과 니트로 화합물 2를 반응시킨 후 감압하에서 에탄올을 날리면 흰색고체가 얻어지며 이 고체를 CH₃CN에 현탁시킨 후 NO₂BF₄를 첨가하면 화합물 3을 얻을 수 있다. 화합물 2와 KOH의 반응은 retro-Michael 반응으로 사료되며 얻어진 흰색고체는 potassium N-nitro-2-

ethoxycabonylathanamide로 산 처리하면 3-니트라미노프로판산 에틸을 얻을 수 있었다(Scheme 4). 또한 3-니트라미노프로판산 에틸에 NO₂BF₄를 반응시켜도 화합물 3을 얻을 수 있다. 대체로 NO₂BF₄와 반응은 낮은 온도에서 짧은 시간동안 진행시키는 것이 수율은 떨어지지만 순도가 높았다. 한편 두 번째 니트로기를 도입하기 위하여 NO₂BF₄ 대신 HNO₃-TFAA등 다른 니트로화 시약도 사용해 보았으나 원하는 화합물을 얻을 수 없었다.



Scheme 4. Synthesis of ethyl 3-nitraminopropanoate via retro-Michael reaction.

2.3. KDN의 합성

화합물 3은 화합물 2보다 훨씬 반응성이 좋아 KOH를 첨가했을 때 낮은 온도, 짧은 반응시간에 retro-Michael반응을 일으켜 아크릴산 에틸이 떨어져 나가면서 KDN을 형성한다. 니트라미드 염보다 디니트라미드 염이 훨씬 안정하기 때문에 반응이 더 빨리 진행하였다.

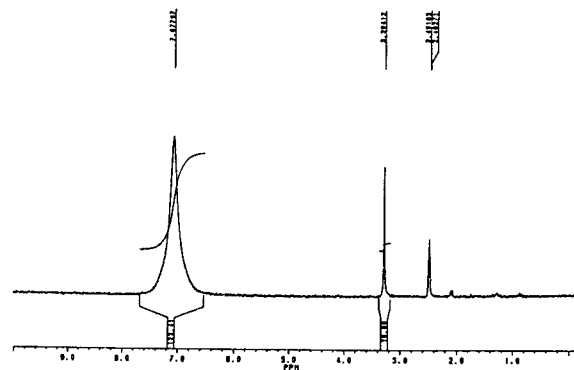


Fig. 1. ¹H MMR spectrum of ADN.

2.4. ADN의 합성

KOH에 비해 암모니아의 염기도가 훨씬 떨어져 화합물 2에서 암모니아에 의한 retro-Michael 반응을 일으키기 쉽지 않다. 그러나 화합물 3에서는 디니트라미드 염이 안정하므로 암모니아와 반응시켜도 디니트라미드 염을 형성하였다(Fig. 1). 아주 반응이 빠른 것은 아니며 반응시간이 길면 질산 암모늄이 부산물로 생성되었다.

ADN의 합성 과정에서 전자받개 원자단으로 CN과 CO₂Et를 사용한 경우를 비교하면 첫 번째 니트로화 반응에서 CN 경우는 생성물이 고체, CO₂Et 경우는 생성물이 액체이므로 CN쪽이 니트로 화합물의 순도를 조절하기가 수월하나 수율은 거의 비슷하다. 추후반응인 retro-Michael 반응, 두 번째 니트로화 반응과 디니트라미드 염 제조 과정에서 양쪽의 수율이 거의

비슷하므로 전체적으로 별 차이가 없다. 이 합성방법에서 수율이 좋지 않은 단계는 NO₂BF₄를 이용한 두 번째 니트로화 반응과 마지막 암모니아를 사용한 단계인데 CN이나 CO₂Et가 별 차이가 없는 것으로 미루어 보아 다른 전자받개 원자단을 사용해도 전체적인 수율은 대동소이할 것으로 사료된다. 또한 KOH를 이용하여 KDN을 합성할 때 별 문제점이 없는 것으로 미루어보아 다른 금속의 수산화물을 이용하여 디니트라미드 염을 제조할 수 있을 것이다.

3. 실험

수소핵자기공명 스펙트럼(¹H NMR)은 Varian Gemini 2000 Spectrometer(200 MHz)를 사용하여 얻었고 녹는점의 측정에는 Electrothermal IA-3100을 사용하였다. 디클로로메탄, 알코올 등의 용매는 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였다. 4-아자헵탄디산 이에틸(diethyl 4-azaheptanedioate)은 알려진 방법에 따라 합성하였고[5] NO₂BF₄, TFAA 등은 Aldrich chemical Co.에서 구입하였다. 관크로마토그래피는 silica gel 60(70~230 mesh)를 사용하였으며 액체 NO₂는 구입한 기체를 액화시켜 사용하였다.

3.1. N-니트로-4-아자헵탄디산 이에틸(2)의 합성

트리플루오로아세트산 무수물(2 mL, 14.2 mmol)과 질산(0.64 mL, 14.2 mmol)을 0°C에서 디클로로메탄(5 mL)에 넣고 Br₂(0.1 mL, 1.84 mmol)을 첨가한 후 30분 동안 교반한다. 이 혼합용액에 화합물 1(0.44 g, 2.03 mmol)을 넣고 2시간 더 교반한 후 얼음물을 붓고 탄산나트륨 포화용액으로 pH = 7~8로 맞춘다. 디클로로메탄으로 추출하고 건조 후 용매를 날려 0.49 g(90%)의 액체를 얻었다. ¹H NMR(CDCl₃) δ 4.09(m, 8H), 2.75(t, 4H), 1.26(t, 6H).

3.2. N-니트로소-4-아자헵탄디산 이에틸(4)의 합성

액체 이산화질소(1.5 mL, 46.0 mmol)를 0°C에서 디클로로메탄(15 mL)에 넣고 10분간 교반한다. 이 용액에 화합물 1(2.0 g, 9.2 mmol)을 첨가하고 2시간 더 교반한다. 반응혼합물에 물(50 mL)과 1 N HCl(5 mL)을 넣고 디클로로메탄으로 추출한다. 유기층을 건조 후 용매를 제거하여 2.24 g(99%)의 액체를 얻었다. ¹H NMR(CDCl₃) δ 4.40(t, 2H), 4.09(m, 4H), 3.74(t, 2H), 2.80(m, 4H), 2.48(t, 2H), 1.19(t, 6H).

3.3. N-니트로소-4-아자헵탄디산 이에틸의 산화

상기한 N-니트로소-4-아자헵탄디산 이에틸의 합성방법과 동일한 조건에서 화합물 4을 산화시키면 정량적인 수율로 화합물 2을 얻을 수 있으며 NMR은 동일하였다.

3.4. 3-니트라미노프로판산 에틸(3)의 합성

에탄올(1 mL)에 KOH(0.1 g, 1.83 mmol)을 녹이고 이 용액에

에탄올(0.5 mL)에 녹인 화합물 2(0.46 g, 1.76 mmol)를 적가한다. 2시간 교반하고 용매를 감압하에서 제거하여 흰색고체를 얻었다. 이 고체에 HCl를 넣고 디클로로메탄으로 추출하면 3-니트라미노프로판산 에틸을 얻을 수 있다. ¹H NMR(CDCl₃) δ 9.25(s, 1H), 4.19(q, 2H), 3.82(t, 2H), 2.67(t, 2H), 1.27(t, 3H). 또한 흰색고체를 CH₃CN(5 mL)에 현탁시키고 CH₃CN(3 mL)에 녹인 NO₂BF₄(0.47 g, 3.52 mmol) 용액을 첨가한다. 10분 동안 0°C에서 교반 후 silica gel을 이용하여 빨리 여과하여 노란색 액체 0.23 g(62%)을 얻었다. ¹H NMR(CDCl₃) δ 4.47(t, 2H), 4.21(q, 2H), 2.79(t, 2H), 1.27(t, 3H).

3.5. KDN의 합성

에탄올(1 mL)에 KOH(0.08 g, 1.43 mmol)을 녹이고 이 용액에 실온에서 화합물 3(0.27 g, 1.3 mmol)를 적가한다. 이 반응혼합물을 30분간 교반 후 0°C로 낮추고 생성된 고체를 여과하여 0.13 g(70%)의 고체를 얻었다. mp. 123-125°C(lit.² 127-131°C).

3.6. ADN의 합성

메탄올에 녹인 5.0 M 암모니아용액(1.45 mL, 7.25 mmol)에 화합물 3(0.50 g, 2.41 mmol)을 적가한다. 실온에서 2시간 교반 후 감압하에서 용매를 제거한 다음 1:1 아세톤/아세트산 에틸로 다시 녹이고 디클로로메탄을 첨가하여 고체화 시킨 후 여과하여 흰색고체 0.1 g(31%)을 얻었다. mp. 80~84°C(lit.² 86-92°C); ¹H NMR(DMSO-d₆) δ 7.08(bs).

감 사

이 논문은 국방과학연구소의 기초연구사업의 지원으로 연구되었으므로 이에 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K.-H. Chung and H.-H. Sim, *J. Korean Chem. Soc.*, **41**, 661(1997), and references therein.
2. O. A. Lukyanov, U. P. Gorelik, and V. S. Tartakovakii, *Russ. Chem. Bull.*, **43**, 89(1994).
3. J. Oxley, J. Smith, W. O. Zheng, E. Rogen, and M. Coburn, *J. Phys Chem. A*, **101**, 4375(1997).
4. J. C. Bottaro, R. J. Schnitt, P. E. Penwall, and D. S. Ross, *U.S. Patent*, 5,254,324(1993); H. Hatano, T. Onda, K. Shinno, S. Miyazaki, and S. Matsuura, *Kayaku Gakkashi*, **57**, 160(1996).
5. S. M. Mcelvain and G. Stork, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1049(1946).