

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2013.17.6.097>

친환경 산화제 GUDN의 효율적 합성

설민정^a · 주영혁^{a,*} · 정원복^a · 박영철^b

An Efficient Synthesis of GUDN as Green Oxidizer

Min-Jung Sul^a · Young-Hyuk Joo^{a,*} · Won-Bok Jeong^a · Young-Chul Park^b

^aEnergetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea

^bAdvanced Propulsion Technology Center, Agency for Defense Development, Korea

*Corresponding author. E-mail: joo2011@hanwha.com

ABSTRACT

N-Guanylurea dinitramide (GUDN) is an energetic material with low sensitivities and good performance for use as propellants or insensitive munitions explosives. The efficient synthesis and characterization of high energy density material of GUDN is reported. GUDN was characterized spectroscopically as well as elemental analysis. In addition, the heats of formation were calculated with the Gaussian 09 suite of programs. For initial safety testing, the impact sensitivity and the friction sensitivity were tested following BAM procedure.

초 록

Guanylurea-dinitramide(GUDN)는 낮은 감도와 좋은 성능을 가진 에너지 물질로서 추진제 및 둔감 탄약에 사용할 수 있다. 고에너지 고밀도 화약인 GUDN의 효과적인 합성과 특성분석을 이화학적 분석 및 원소분석을 통하여 수행하였다. Gaussian 09 프로그램을 사용하여 생성열을 계산하였다. 화약의 안전 한 취급을 위해서 충격 및 마찰 감도를 BAM 방법으로 측정하였다.

Key Words: Explosives(폭발물), Synthesis(합성), Nitration(니트로화), Propellant(추진제), Oxidizer(산화제)

1. 서 론

현재 사용하고 있는 대표적인 산화제인 ammonium perchlorate (AP) 또는 potassium

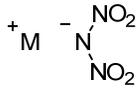
perchlorate (KP)는 염소를 포함한 고체 산화제로서 육안으로 식별 가능한 smoke trail을 발생하며 제조 및 추진제 연소과정에서 발생하는 염소 가스나 perchlorate salt 등에 의해 환경에 치명적인 피해를 입힐 개연성이 증가함에 따라 친환경 산화제 개발의 필요성이 대두되었다[1]. 이러한 대체물질들은 perchlorate compound가 가지고 있는 에너지의 밀도, 성능, 안정성을 유지하여야 한다는 점에서 ammonium nitrate (AN)

Received 3 June 2013 / Revised 4 October 2013 / Accepted 14 October 2013

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548 / <http://journal.kspe.org>

[이 논문은 한국추진공학회 2013년도 춘계학술대회(2013. 5. 30-31, 부산 해운대 한화리조트) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]



$M^+ = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, ^+\text{NH}_4, 1,5\text{-diaminotetrazolium}$

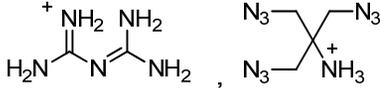


Fig. 1 Dinitramide containing energetic salts.

등을 포함하는 nitrate compound들이 유리하다. 그러나 AN은 비교적 높은 폭발성과 높은 안정성, 간단한 합성 등이 장점이나, 흡습성이 크고 온도 변화에 따른 상변화가 나타나기도 하며, formulation 이후 크랙 또는 거품 등이 형성되는 등 많은 문제가 있다[2].

최근 높은 oxygen balance의 신규 dinitramide 음이온 계열 합성에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. (Fig. 1) 대표적인 에너지물질로서 주목받고 있는 ammonium dinitramide (ADN)의 연구 결과는 이미 다수 논문들에 발표되었고, 더불어 다른 염 (Li, K, Cs, Cu, Ag, Pd, biguanidinium, triazido)를 포함하는 (ammonium, 1,5-diaminotetrazolium)에 대한 연구 또한 활발하게 진행되고 있다[3-10]. 그 중에서도 본 연구가 고려하는 GUDN은 차가운 물에 쉽게 용해되지 않아 고순도화 하기에 용이하고, 흡습성을 지니지도 않으며, 높은 열적 안정도와 낮은 충격 및 마찰감도를 가지고 있어 취급하는데 용이한 장점을 보이고 있다. 본 논문에서는 GUDN의 효율적 합성과 특성 평가연구를 보고하고자 한다.

2. 실험부분

주의사항: KDN (2), ADN (3), GUDN (4)을 합성하거나 다룰 시에는 반드시 보호안경, 보안면, 보호장갑, 정전기 방지 접지밴드를 착용하여야 한다.

분석장비: 녹는점과 열분해온도는 Differential Scanning Calorimeter (METTLER TOLEDO DSC)로 측정하였으며, 승온 간격은 분당 10°C의

속도로 하였다. IR 분광분석은 고체화약 측정을 위한 ATR을 사용하였으며 Nicolet사 분광장비를 이용하였다(model iS10). ^1H , ^{13}C NMR 분광 분석은 300 MHz (Bruker AVANCE 300) 핵자기 공명 분광기를 사용하였고, 용매로 DMSO- d_6 를 이용하였다.

- Potassium sulfamate (1) 합성: 비커에 70.4 g (0.725 mol) sulfamic acid를 넣고 50 mL 증류수를 붓는다. 44.0 g (0.784 mol) KOH를 50 mL 물에 녹이고, 부분적으로 용해된 sulfamic acid 액에 서서히 부가하였다. 혼합을 완료하고, 투명한 반응액을 100 mL 에탄올에 부가하여 결정을 석출한다. 형성된 고체를 필터하고, 에탄올로 세척하여 흰 고체를 얻었다. 형성된 물질 1은 96.4 g (0.713 mol, 98%) 이다.

- Potassium dinitramide (KDN) (2) 합성: 50 mL 등근 바닥 플라스크에 14.7 g (0.150 mol) 98% 황산과 33.8 g (0.536 mol) 98% 질산을 넣는다. 반응 용기의 온도는 -25 ~ -40°C로 낮춘다. 반응 용기에 8.50 g (0.0630 mol) potassium sulfamate (1)를 소량씩 부가하고 교반한다. 반응이 완료된 액은 얼음물(75 g 얼음 + 75 g 물)에 붓고, 차가운 KOH 용액을 사용하여 중화를 실시한다. 중화가 완료된 후 증류과정을 통해 염과 KDN (2)을 석출시키고 아세톤/2-propanol로 다시 KDN (2)을 석출시킴으로 고순도화 한다. 얻은 흰 고체 2의 양은 4.57 g (0.0315 mol, 50%)이다. 2: 녹는점: 131°C. 열분해온도: 232°C. IR: 1523, 1422, 1341, 1168, 1016, 980, 950, 928, 827, 760, 749, 728 cm^{-1} .

- Ammonium dinitramide (ADN) (3) 합성: 5.00 g (35.0 mmol) KDN (2)과 5.00 g (38.0 mmol) ammonium sulfate를 각각 10 mL 증류수에 녹인다. 두 용액을 혼합하고 100 mL 2-propanol을 부가하여 침전된 무기염을 여과로 제거한다. 여과액을 rotary evaporator로 증류하고, 남은 고체를 2-propanol/petroleum ether로 재결정을 한다. 얻어진 고체는 여과/세척/건조

공정을 거친다. 3.30 g (27.0 mmol, 70%)의 물질 3을 얻었다.

3: 녹는점: 94℃. 열분해온도: 158℃. IR: 3204, 1518, 1399, 1339, 1150, 1015, 827, 759, 719 cm⁻¹.

- Guanylurea dinitramide (GUDN) (4) 합성:

방법 A: 2.90 g (25.0 mmol) KDN (2)과 3.20 g (10.0 mmol) guanylurea sulfate를 각각 증류수에 용해시킨다. 두 용액을 혼합하고, 침전된 고체를 여과한다. 증류수로 세척 후 건조한다. 얻은 흰 고체 4의 양은 3.14 g (15.0 mmol, 60%)이다.

방법 B: 1.25 g (10.0 mmol) ADN (3)과 1.60 g (5.00 mmol) guanylurea sulfate를 각각 증류수에 용해시킨다. 두 용액을 혼합하고, 생성된 고체를 여과한다. 증류수로 세척 후 건조한다. 얻은 흰 고체 4의 양은 1.36 g (6.50 mmol, 65%)이다.

방법 C: 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 98% 황산 16 mL (0.300 mol)와 98% 질산 45 mL (1.07 mol)를 넣는다. 온도를 -30 ~ -40℃로 유지한다. 17.0 g (0.126 mol) potassium sulfamate (1)를 조금씩 부가한다. 12.0 g (0.143 mol) dicyandiamide를 120 mL 증류수에 녹여 또 다른 반응기에 준비하고 온도를 15℃로 유지한다. Nitration이 완료된 반응액을 부분적으로 용해된 dicyandiamide액에 넣은 후 온도를 70℃로 올려 짧은 시간 동안 반응한다. 반응이 완료되면 생성된 고체를 여과 및 세척/건조한다. 생성된 흰 고체 4의 양은 13.4 g (0.0630 mol, 50%)이다.

4: 열분해온도: 214℃. IR: 3435, 3381, 3331, 3294, 3232, 1742, 1686, 1631, 1573, 1515, 1440, 1329, 1314, 1166, 1098, 1064, 1010, 961, 912, 815, 742, 699 cm⁻¹. ¹H NMR (DMSO-d₆): 7.11 (s, 2H, NH₂), 8.01 (s, 4H, NH₂), 9.56 (s, 1H, NH) ppm. ¹³C NMR (DMSO-d₆): 154.3, 155.4 ppm. 원소분석: C₂H₇N₇O₅ (209.12): 계산값: C, 11.49; H, 3.37; N, 46.89. 분석값: C, 11.46; H, 3.40; N, 46.40.

3. 결과 및 토의

3.1. Guanylurea dinitramide (GUDN) 합성

KDN (2)은 GUDN (4)를 합성하기 위한 중간체로서 potassium sulfamate (1)를 농황산/농질산 하에서 니트로화 반응을 진행하면 얻을 수 있다. (Fig. 2) 이때 미세한 반응조건의 차이에 따라 중간체로 형성되는 dinitramine의 안정성이 변화하므로 주의해야 한다.

농황산/농질산 혼합물을 -25~-40℃로 유지하고, 여기에 potassium sulfamate (1)를 서서히 첨가 하면서 니트로화 반응을 진행시켰다. 반응이 완료되면 얼음물에 반응액을 투입하고, KOH 용액으로 약알칼리성이 될 때까지 중화를 진행하였다. 물을 증발시키고, 아세톤으로 추출하여 KDN (2)을 50% 수율로 얻을 수 있었다.

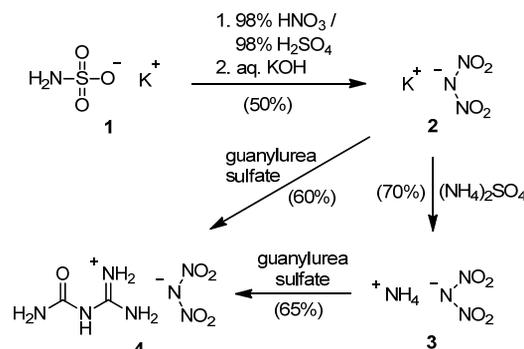


Fig. 2 Multistep synthesis of guanylurea dinitramide (4).

KDN (2)과 ammonium sulfate를 각각 물에 용해 시킨 후 metathesis 반응으로 crude ADN (3)을 얻었다. 물질 3은 2-propanol로 세척하고, petroleum ether로 재결정하여 고순도화 하였다. ADN (3)은 문헌[11]과 비교했을 때, 약간 낮은 수율로 얻을 수 있었다. (70%)

KDN (2) 또는 ADN (3)은 guanylurea sulfate와 metathesis 반응으로 GUDN (4)을 얻을 수 있었다. 수율은 각각 60%와 65%이다.

KDN (2) 또는 ADN (3)을 거치는 공정은 2단계 또는 3단계 반응을 통해 GUDN (4)을 얻을 수 있었다. 다단계 공정을 통해 얻은 GUDN (4)

의 전체수율은 ~30%로 낮지만, metathesis 공정을 통해 매 단계마다 쉽게 고순도화 할 수 있는 장점이 있다. 하지만 단계가 많아지므로 공정 단가가 높아지는 단점이 있기도 하다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 potassium sulfamate (1)를 출발 물질로 니트로화 공정을 거쳐 dicyandi-amide를 가수분해하여 GUDN (4)을 합성하였다. (Fig. 3)

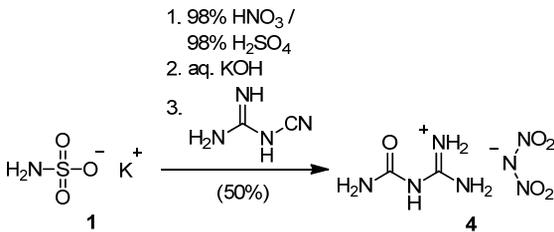


Fig. 3 One step synthesis of GUDN (4).

-25 ~ -40°C에서 98% 질산과 98% 황산으로 물질 1을 니트로화하여 중간체인 dinitramine을 합성한 후 물과 서스펜션 상태의 dicyandiamide를 넣어 GUDN (4)을 얻었다. GUDN (4)은 물로 재결정을 하여 순도를 높였으며 최종 수율은 50%이다. 결과물질은 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR 분광기로 분석하였고, 최종적으로 원소분석을 하여 물질의 순도를 확인하였다.

3.2. DSC data 분석

합성된 물질들의 DSC 측정으로 녹는점과 분해 온도를 알 수 있다. 측정 시 아르곤 가스를 사용하였고, 분당 10 °C씩 승온하였다. 시료량은 1.0~1.5 mg으로 하였고, 온도범위는 30~400°C로 측정하였다. KDN (2)은 131°C에서 녹는점을 보였고, 232°C에서 서서히 분해되었다. (Fig. 4) ADN (3)의 녹는점은 94°C에서 나타났고, 158 °C에서 분해되었다. (Fig. 5) 이 값은 EURENCO 사의 ADN과 비교하여 일치하였다. GUDN은 녹는점이 없었고, 214°C에서 빠르게 분해됨을 알 수 있었다. DSC data 분석을 통하여 GUDN은 200°C이상의 온도에서 열분해되는 비교적 안정한 산화제임을 알 수 있었다.

3.3. IR 및 NMR spectrum 분석

물질 2, 3, 4에 대한 IR 분광분석은 ATR을 이용하여 고체 시료를 직접 측정하였다. [Fig. 7~9] 문헌상의 시그널과 거의 유사하게 나타났다 [12,13].

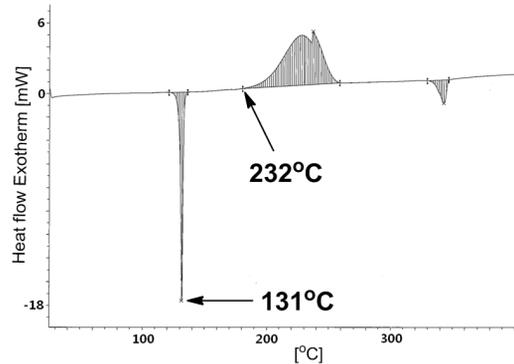


Fig. 4 DSC data of potassium dinitramide (2).

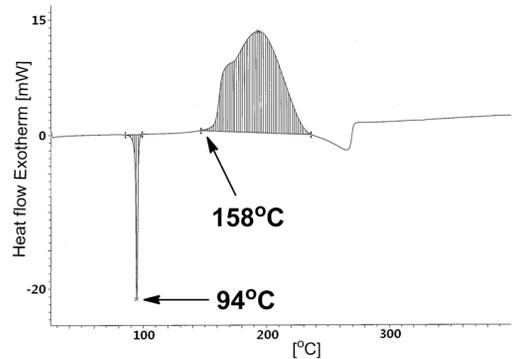


Fig. 5 DSC data of ADN (3).

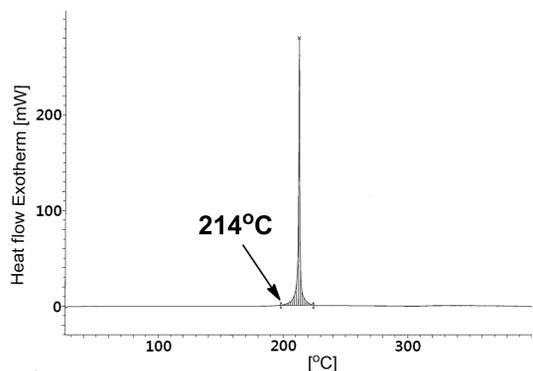


Fig. 6 DSC data of GUDN (4).

KDN (2)의 경우 분자내에 수소가 없기 때문에 3000 cm^{-1} 부근에서 그 어떤 시그널을 관찰할 수 없었다. (Fig. 7) NO_2 작용기는 평면내에서 대칭과 비대칭으로 굽힘 진동을 하여 1523 cm^{-1} 과 1341 cm^{-1} 에서 시그널이 나타났고, 1421 cm^{-1} 과 1168 cm^{-1} 에서는 평면 위 아래로 굽힘 진동을 하는 시그널을 볼 수 있었다.

Dinitramide 음이온[N-N-N]의 굽힘진동 시그널을 1016 cm^{-1} 에서 관찰할 수 있었다. (Table 1)

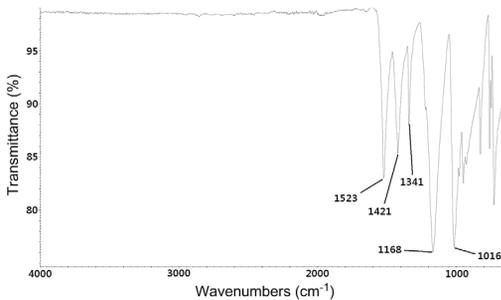


Fig. 7 IR spectrum of KDN (2).

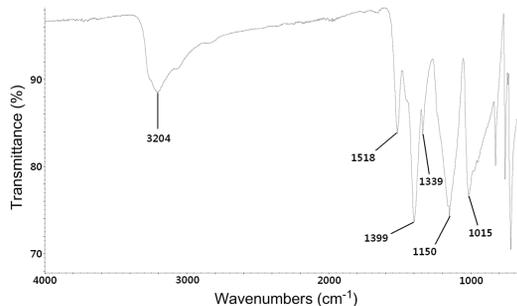


Fig. 8 IR spectrum of ADN (3).

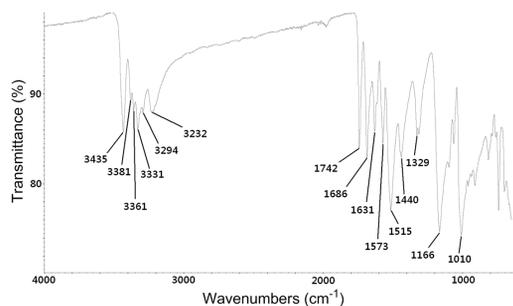


Fig. 9 IR spectrum of guanylurea dinitramide (4).

ADN (3)의 IR 스펙트럼을 보면 3204 cm^{-1} 의 위치에서 $^+ \text{NH}_4$ 이 신축 진동을 하는 시그널을 볼 수 있었고, 나머지 피크들은 KDN (2)과 유사한 위치에서 시그널을 관찰할 수 있었다.

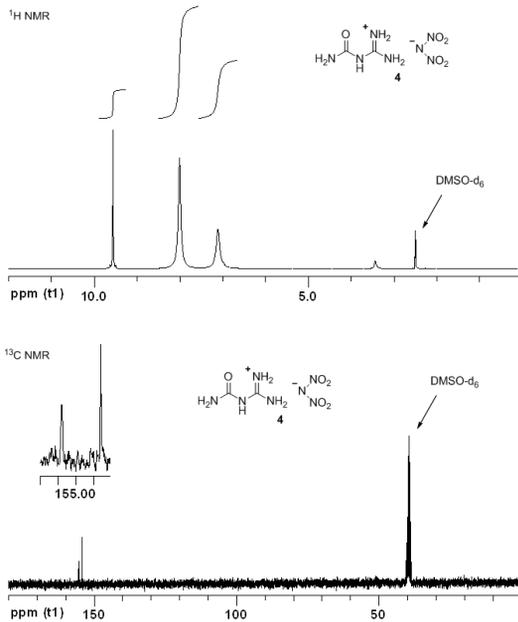
GUDN (4)의 IR 스펙트럼은 guanylurea 양이온으로 인해 많은 시그널을 볼 수 있다. (Fig. 9) 우선 1742 cm^{-1} 에서는 카르보닐기의 시그널, $3232 \sim 3435\text{ cm}^{-1}$ 사이에는 많은 NH , NH_2 시그널들을 관찰할 수 있었다.

물질 2, 3, 4에는 동일한 dinitramide 음이온을 포함하기 때문에 비슷한 위치에서 시그널들을 볼 수 있고, Table 1에서 비교할 수 있다.

Table 1. Characteristic peaks of nitramide anion in IR spectra.

description	wave number [cm^{-1}]		
	2	3	4
ν as NO_2 in phase	1523	1518	1515
ν as NO_2 out of phase	1421	1399	1440
ν s NO_2 in phase	1341	1339	1329
ν s NO_2 out of phase	1168	1150	1166
ν as N_3	1016	1015	1010

GUDN (4)의 NMR 분석은 deuterated dimethylsulfoxide로 측정하였다. ^1H NMR분석을 통해서 3개의 피크가 나옴을 알 수 있었다. (Fig. 10) 시그널들의 면적비를 통해 가장 낮은 자장의 피크는 카르보닐기와 이민기 사이에 있는 NH 임을 알 수 있다. 8 ppm 부근의 시그널은 수소가 4개에 해당하는 면적을 가지므로 guanylurea 양이온 오른쪽 2개의 NH_2 를 나타낸다. 세 피크 중 가장 높은 자장의 시그널은 2개의 수소에 해당하므로 카르보닐기 옆에 있는 NH_2 가 될 것이다. GUDN (4)에는 두 개의 서로 다른 탄소를 가지고 있기 때문에 ^{13}C NMR spectrum에는 2개의 피크를 볼 수 있다. (Fig. 10) 155 ppm 부근의 피크는 전형적인 guanylurea 양이온의 피크이다[14].

Fig. 10 ^1H and ^{13}C NMR spectra of GUDN (4).

3.4. GUDN의 물리적인 특성

화약의 특성 중에서 함유하고 있는 에너지는 중요한 인자 중 하나이다. 새롭게 합성된 모든 염들의 에너지 계산은 Gaussian 09 프로그램[15]을 사용하였고, structure와 frequency의 geometric optimization은 6-31+G** 레벨로 B3LYP를 사용하였다. Single-point energy는 MP2/6-311++G** 레벨로 계산하였다. Isodesmic reaction의 엔탈피는 MP2/6-311++G**의 에너지 차이와 zero-point energy (MP2/6-31+G**),

다른 여러 가지 factor (MP2/6-31+G**)의 조합으로 얻게 된다.

Born-Haber 에너지 사이클을 근거로, (Fig. 11) 이온성 염의 생성열은 다음과 같은 Eq. 1에 의해 계산될 수 있다.

$$\Delta H_f^\circ (\text{ionic salt, 298 K}) = \Delta H_f^\circ (\text{cation, 298 K}) + \Delta H_f^\circ (\text{anion, 298 K}) - \Delta H_L (1)$$

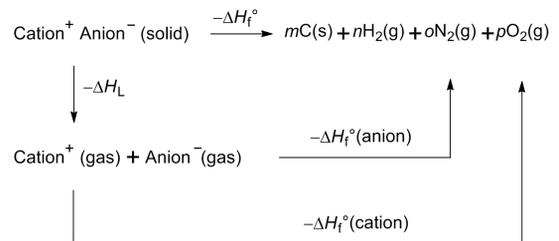


Fig. 11 Born-Haber cycle for the formation of Dinitramide salts.

Atomization energy는 G2 방법으로 계산하였고, isodesmic reaction을 사용하여 양이온 및 음이온의 heat of formation을 얻었다. 양이온과 음이온 간의 Lattice energy 계산은 Jenkins 방법을 이용하였고, 여기서 나온 값을 종합하여 생성열을 계산하였다[16].

Table 2를 보면 계산된 ADN (3)과 GUDN (4)의 생성열은 모두 $\Delta H_f < 0$ (exothermic) 이며, 각각 -124과 -316 kJ mol^{-1} 이다.

Table 2. Physical properties of dinitramide salts KDN (2), ADN (3) and GUDN (4).

compd	T_m^a [°C]	T_{dec}^a [°C]	Density ^b [g cm ⁻³]	ΔH_{cation}^{oc} [kJ mol ⁻¹]	ΔH_{anion}^{oc} [kJ mol ⁻¹]	ΔH_L^{oc} [kJ mol ⁻¹]	ΔH_f^{oc} [kJ mol ⁻¹]	P^d [GPa]	D^e [m s ⁻¹]	IS [J]	FS [N]
KDN	131	232	-	-	-	-	-	-	-	13	360
ADN	94	258	1.823 ^f	626	-156	594	-124	25.6	7869	5	360
GUDN	-	214	1.753	351	-156	511	-316	27.0	8113	48	360
TNT ^g	80	295	1.650	-	-	-	-295	19.5	6881	15	353
RDX ^g	206	230	1.816	-	-	-	92.6	35.2	8977	7.4	120

^aMelting and thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 10°C min⁻¹). ^bGas pycnometer (25 °C). ^cHeat of formation (calculated via Gaussian 09). ^dCalculated detonation pressure (EXPLO5 V5.05). ^eCalculated detonation velocity (EXPLO5 V5.05). ^fCalculated density. ^gRef. [17]

생성열과 밀도를 이용하여 계산된 폭압 (ADN: 25.6 GPa, GUDN: 27.0 GPa) 및 폭속 (ADN: 7869 m s⁻¹, GUDN: 8113 m s⁻¹)은 TNT ($P = 19.5$ GPa, $D = 6881$ m s⁻¹) 보다는 높고, RDX ($P = 35.2$ GPa, $D = 8977$ m s⁻¹) 보다는 낮은 값을 얻었다. BAM drophammer로 화약의 충격감도를 측정하였다. ADN (3)의 충격감도는 RDX (7.4 J) 보다 약간 민감한 5 J을 나타냈다.

GUDN (4)은 매우 둔감한 48 J에서 폭발이 일어났다. 마찰감도는 BAM friction tester로 측정하였다. 물질 2, 3, 4는 360 N 이상에서 아무런 반응이 일어나지 않았고, 마찰에 매우 안정하다.

4. 결 론

GUDN (4)은 세 가지 방법으로 합성될 수 있었다. 첫 번째로 KDN (2)을 합성 후 guanylurea sulfate의 metathesis 방법으로 얻었다. (전체수율: 30%) 두 번째는 KDN (2)과 ammonium sulfate를 metathesis 방법으로 ADN (3)을 합성한 후 다시 guanylurea sulfate의 metathesis 방법으로 GUDN (4)을 얻을 수 있었다. (전체수율: 23%) 마지막은 짧은 공정단계와 좋은 수율로 GUDN을 얻는 공정으로 합성된 중간 물질 dinitramine으로 dicyandiamide을 가수분해 하는 단계 공정이다. (전체수율: 50%) 결과적으로 다단계 방법을 통한 GUDN의 수율은 23~30%를 보였으나, 한 단계로 이루어진 합성 수율은 50%임을 알 수 있었고 GUDN을 대량으로 합성하기에 아주 매력적인 방법이라 할 수 있다.

KDN (2), ADN (3), GUDN (4)에 대한 IR, NMR 분석을 통해 구조를 해석하였다. EXPLO 5 프로그램으로 얻은 ADN (3)과 GUDN (4)의 폭발특성은 비슷하게 나왔으며, TNT 보다는 성능이 높고, RDX보다는 낮은 성능을 나타냈다.

BAM 방법으로 충격감도 및 마찰감도를 측정하였으며, GUDN의 충격감도는 48 J, 마찰감도는 > 360 N로 매우 둔감한 화약임을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. (계약번호 UD110095CD)

References

1. Dahlberg, J. and Sjöberg, P., "Dinitramides applications and availability," *NDIA meeting*, San Francisco, November 14-17, 2004.
2. Rahm, M., "Green Propellants," *Thesis*, Royal Institute of Technology, Sweden, 2010.
3. Bottaro, J.C., Penwell, P.E. and Schmitt, R.J., "1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropene Anion, a New Oxy Anion of Nitrogen: The Dinitramide Anion and Its Salts," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 119, pp. 9405-9410, 1997.
4. Gilardi, R., Flippen-Anderson, J., George, C. and Butcher, R.J., "A New Class of Flexible Energetic Salts: The Crystal Structures of the Ammonium, Lithium, Potassium, and Cesium Salts of Dinitramide," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 119, pp. 9411-9416, 1997.
5. Martin, A., Pinkerton, A.A., Gilardi, R.D. and Bottaro, J.C., "Energetic Materials: The Preparation and Structural Characterization of Three Biguanidinium Dinitramides," *Acta Crystallography*, Vol. B53, pp. 504-512, 1997.
6. Gilardi, R.D. and Butcher, R.J., "A new class of flexible energetic salts, part3: The crystal structures of the 3,3-dinitroazetidinium dinitramide and 1-*i*-propyl-3,3-dinitroazetidinium dinitramide salts," *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 28, pp. 163-169, 1998.

7. Butcher, R.J. and Gilardi, R.D., "A new class of flexible energetic salts, part2: The crystal structures of the cubane-1,4-diammonium dinitramide and cubane-1,2,4,7-tetraammonium dinitramide salts," *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 28, pp. 95-104, 1998.
8. Ang, H.-G., Fraenk, W., Karaghiosoff, K., Klapotke, T.M., Mayer, P., Noth, H., Sprott, J. and Warchhold, M., "Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of Cu, Ag, and Pd Dinitramide salts," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 628, pp. 2894-2900, 2002.
9. Joo, Y.-H. and Shreeve, J.M., "1,3-Diazido-2-(azidomethyl)-2-propylammonium salts," *Inorganic Chemistry*, Vol. 48, pp. 8431-8438, 2009.
10. Klapotke, T.M., and Stierstorfer, J., "The New Energetic Compounds 1,5-Diaminotetrazolium and 5-Amino-1-methyltetrazolium Dinitramide - Synthesis, Characterization and Testing," *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 26, pp. 4055-4062, 2008.
11. Nazeri, G.H., mastour, R., Fayaznia, M., and Keyghobadi, P., "Synthesis of Ammonium Dinitramide by Nitration of Potassium and Ammonium Sulfamate. The Effect of Sulfamate Conterion on ADN Purity," *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, Vol. 27, pp. 85-89, 2008.
12. Ostmark, H., Bemm, U., Bergman, H. and Langlet, A., "N-guanylurea-dinitramide: a new energetic material with low sensitivity for propellants and explosives applications," *Thermochimica Acta*, Vol. 384, pp. 253-259, 2002.
13. Christe, K.O., Wilson, W.W., Petrie, M.A., Michels, H.H., Bottaro, J.C., Gilardi, R., "The Dinitramide Anion," *Inorganic Chemistry*, Vol. 35, pp. 5068-5071, 1996.
14. Klapotke, T.M. and Miro Sabate, C., "Low Energy Monopropellants based on the Guanylurea Cation," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 635, pp. 1-13, 2009.
15. Gaussian 09 (Revision C.01), Frisch, M.J. et al., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2010.
16. Jenkins, H.D.B., Tudeal, D., Glasser, L., "Lattice Potential Energy Estimation for Complex Ionic Salts from Density Measurements," *Inorganic Chemistry*, Vol. 41, pp. 2364-2367, 2002.
17. Teipel, U., *Energetic Materials*, VCH, Weinheim, 2005.