

Research Paper

DOI: <http://dx.doi.org/10.6108/KSPE.2016.20.2.031>

## 트리아졸 계열의 에너지 가소제 합성 연구

이용희<sup>a,\*</sup> · 김민준<sup>a</sup> · 박영철<sup>b</sup>

# The Study on the Synthesis of Triazole Derivatives as Energetic Plasticizer

Woonghee Lee<sup>a,\*</sup> · Minjun Kim<sup>a</sup> · Youngchul Park<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Energetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea*

<sup>b</sup>*The 4<sup>th</sup> R&D Institute - 1<sup>st</sup> Directorate, Agency for Defense Development, Korea*

<sup>\*</sup>*Corresponding author. E-mail: singer4444@hanwha.com*

### ABSTRACT

Most of propellants that is used widely in the world release toxic gases such as methane gas and carbon dioxide during combustion which are noxious to the environment. This study established a synthetic process of a high nitrogen containing derivative of triazole, 4,5-bis(azidomethyl)-methyl-1,2,3-triazole (DAMTR), which can be applied as energetic plasticizer to environmental concerns. Also, the compound was characterized by NMR, IR spectroscopy, and physical properties such as glass transition temperature, melting point, decomposition temperature, density, impact sensitivity, viscosity and volatility were measured. In addition, the heats of formation ( $\Delta H_f$ ) and detonation properties (pressure and velocity) of DAMTR were calculated using Gaussian 09 and EXPLO5 programs.

### 초 록

세계적으로 사용 중인 대부분의 추진물질들은 연소 시 메탄가스, 이산화탄소 등의 환경유해 물질을 다량 발생시킨다. 본 연구에서는 이러한 문제를 개선하기 위해 에너지 가소제로 사용 가능한 고질소 화합물인 트리아졸 계열의 4,5-bis(azidomethyl)-methyl-1,2,3-triazole(DAMTR)의 합성공정을 확립하였다. 또한, 분광분석(NMR, IR)을 통해 DAMTR의 구조를 분석하였고, 유리전이온도, 녹는점, 분해온도, 밀도, 점도, 충격감도, 점도, 휘발성 등의 물리적 특성을 측정하였다. 그리고 Gaussian 09와 EXPLO5를 이용하여 생성열과 폭발 특성(폭압, 폭속) 등을 계산하였다.

Key Words: Triazole(트리아졸), Propellant(추진제), Plasticizer(가소제), Synthesis(합성)

Received 2 December 2015 / Revised 6 March 2016 / Accepted 10 March 2016

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2015년도 추계학술대회(2015. 11. 25-27, 경주 현대호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

### 1. 서 론

미사일이나 로켓에는 고체 추진제가 오랫동안 사용되어 왔다. 고체 추진제는 원료 합성 공정이

용이하고, 저렴한 가격, 취급 용이성, 좋은 성능 등의 장점을 가지고 있다. 그렇기 때문에 여러 분야에서 사용되어 왔다. 대표적인 고체 추진제의 원료로는 산화제인 ammonium perchlorate (AP), cyclotrimethylenetrinitr amine(RDX), octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocin (HMX), 고체 연료인 aluminium(Al), 바인더인 hydroxy- terminated polybutadiene(HTPB), 가소제인 dioctyl sebacate(DOS), dioctyl adipate (DOA) 등이 있다. 그러나 현재 사용 중인 고체 추진제 원료들은 높은 탄소 함량과 낮은 질소 함량을 가지며, 할로젠 원소를 함유하고 있어 분해 시 이산화탄소, 메탄 등의 온실가스와 염산가스, 염소가스와 같은 환경유해 물질을 발생시킨다는 단점이 있다[1,2].

최근 선진국들의 화약 개발 연구들에서는 환경유해 물질 저감을 위해 친환경 추진물질에 대한 개발이 활발히 진행 중이며, 특히 질소를 포함하는 헤테로 고리구조를 가지고 있는 저탄소 고질소 화합물에 대한 연구가 진행 중이다. 대표적인 저탄소 고질소 화합물은 아지이드/테트라졸/테트라진 계열(Los Alamos National Lab(LANL), 미국), 폴리아자이드/니트로이미노테트라졸 계열(Ludwig-Maximilians Universität München, 독일), 아졸/트리아졸/트리아진 계열(Idaho State University, 미국), 구아니딘염 계열(Swedish Defence Research Agency(FOI)), 스웨덴) 등 이다[3-12]. 이러한 저탄소 고질소 화합물들은 분해 시 주요 산물이 질소 가스이므로 친환경 추진물질로서 적합하다.

트리아졸 계열 물질들은 질소 원자 3개와 탄소 원자 2개로 구성된 오각형 고리 화합물로 질소 원자의 위치에 따라 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸의 형태가 존재한다. 그리고 각 트리아졸은 수소의 위치에 따라 2 가지의 호변이성질체가 존재한다(Fig. 1).

1,2,3-트리아졸의 합성법은 1961년에 독일 뮌헨 대학교의 Rolf Huisgen의 의해 발표되었다.[13] 이 합성법은 Azide alkyne Huisgen cycloaddition이라 불렸으며, Cu, Ru, Ag와 같은 금속을 촉매로 사용하여 azide와 alkyne을 반응시키는 합성

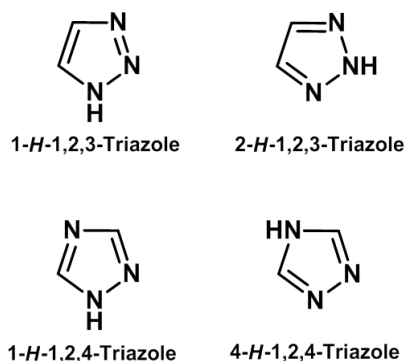


Fig. 1 Compounds type of triazole.

법이다. 이후 2000년대 들어 미국의 K. Barry Sharpless는 Huisgen cycloaddition을 더욱 발전시켜 다양한 분야에 적용할 수 있는 Click reaction을 개발하였다[14-16].

기존 추진물질들은 분자 내 C-C, C-H 결합이 많이 존재하지만, 트리아졸은 분자 내에 N-N, N-C 결합이 많이 존재하기 때문에 기존 추진물질에 비해 높은 생성열과 밀도를 가지는 특성이 있다.

본 논문에서는 추진제의 에너지 가소제로 적용 가능한 트리아졸 계열의 저탄소 고질소 화합물인 4,5-bis(azidomethyl)-methyl-1,2,3-triazole (DAMTR)에 대한 합성 공정을 확립하였고, 특성 분석 결과를 서술하였다. 합성된 모든 물질들은 분광분석(NMR, IR)을 이용한 구조분석, DSC를 이용한 열분석, 측정된 밀도와 계산된 생성열을 근거로 폭발속도, 폭발압력 등을 계산하였다. 또한, BAM drop hammer를 이용하여 충격감도를 측정하였고, micro viscometer를 이용하여 점도를 측정하였다. 그리고 100℃ 오븐에서 보관한 후 질량 감소분을 측정하여 휘발특성을 확인하였다.

## 2. DAMTR의 합성 및 상세절차

DAMTR은 2단계를 거쳐 합성되어진다. 1단계는 1,4-dichloro-2-butyne(DCB)와 sodium azide를 반응시켜 4,5-bis(azidomethyl)-1H-1,2,3-triazole

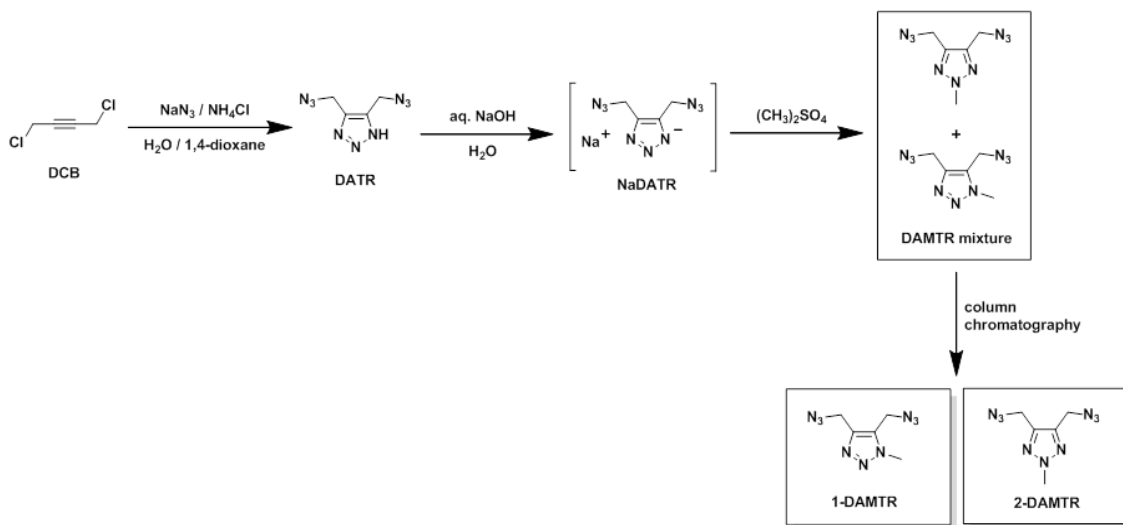


Fig. 2 Synthesis of DAMTR.

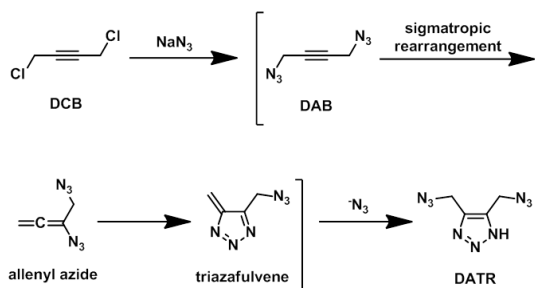


Fig. 3 Synthetic mechanism of DATR.

(DATR)을 합성하는 것이다. 2단계는 DATR을 염기성 수용액에서 황산디메틸과 반응시켜 DAMTR을 합성하는 것이다. 반응 후 DAMTR은 혼합 용액으로 얻어지고, 컬럼 크로마토그래피를 이용한 분리방법으로 정제된 1-DAMTR과 2-DAMTR을 얻을 수 있다(Fig. 2).

## 2.1 DATR의 합성

1,4-dichloro-2-butyne(DCB)의 클로로 기는 좋은 이탈기이므로 친핵체인 아지도 기에 의해 쉽게 치환 될 수 있다. 아지도 기로 치환된 1,4-diazo-2-butyne(DAB)은 분자 내에서 [3,3]-sigmatropic rearrangement에 의해 allenyl azide를 형성하고, 고리화 반응을 통해 triazafulvene를 형성한다. Triazafulvene의 이중

결합에 azide 한 분자가 더 첨가되어 DATR이 된다(Fig. 3).

위 반응을 이용하여 증류수/1,4-디옥산 혼합용액 (1:3) 하에서 염화암모늄 2당량을 촉매로 사용하고, DCB와 소듐 아지이드 4당량을 90℃에서 8시간 반응시켜 DATR을 얻는다(Fig. 4).

DATR 합성 : 1,4-dichloro-2-butyne(12.0 g, 0.097 mol)과 1,4-디옥산(450 mL)을 1 L 반응기에 투입하고 교반한다. 이 반응액에 소듐 아지이드(25.4 g, 0.387 mol)과 염화암모늄(10.4 g, 0.193 mol), 증류수(150 mL)을 투입한다. 내부 온도를 90℃로 가열하여 8시간 동안 교반한다. 이 후, 반응기의 온도를 상온으로 낮추고, 반응액을 분액깔대기로 옮긴다. 증류수 1 L를 투입하고, 아세트산 에틸 500 mL로 두 번 추출한다. 그리고 유기층을 300 mL 증류수로 5회 세척한다. 황산마그네슘을 사용하여 건조한 후 여과하고, 풍건하여 DATR을 얻는다. 얻어진 DATR을 소량의 아세트산 에틸에 녹이고, 실리카겔에 통과시킨 후 다시 풍건하여 10.6 g(0.059 mol, 61%)의 정제된 DATR을 얻는다.

Yellow liquid;  $T_{dec}$ : 162℃;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): 4.58(s, 4H, CH<sub>2</sub>), 15.29(br.s, 1H, NH);  $^{13}\text{C}$  NMR(DMSO- $d_6$ ): 43.2, 139.3; Impact sensitivity: 5 J

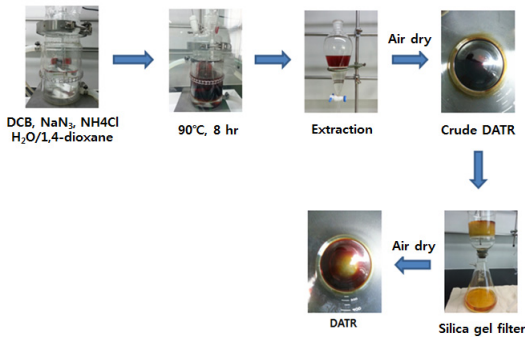


Fig. 4 Synthesis process of DATR.

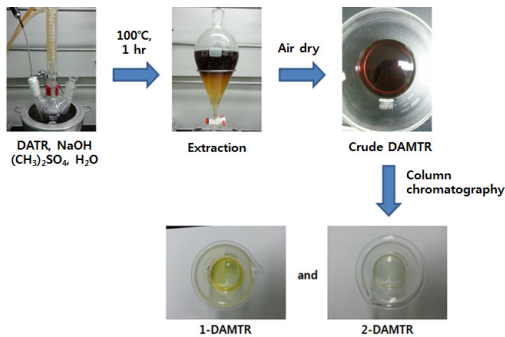


Fig. 5 Synthesis process of DATR.

## 2.2 DAMTR의 합성

아민 기는 수산화나트륨과 같은 염기성 물질과 쉽게 염을 형성한다. DATR 역시 수산화나트륨과 반응하여 나트륨 염인 NaDATR을 형성되는데, 이 물질은 친핵체로서 황산디메틸과 반응하여 DAMTR을 형성한다. 얻어진 DAMTR은 구조 이성질체인 1-DAMTR과 2-DAMTR이 함께 존재하기 때문에 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리/정제된 1-DAMTR, 2-DAMTR을 얻는다 (Fig. 5).

DAMTR 합성 : DATR(3.00 g, 0.017 mol), 수산화나트륨 0.740 g(0.018 mol), 증류수(10 mL)을 100 mL 반응기에 투입하고 교반한다. 이 반응액에 황산디메틸(1.17 g, 0.009 mol)을 천천히 투입하고, 반응기를 1시간 동안 가열환류 한다. 이후, 반응기의 온도를 상온으로 낮추고, 반응액을 분액깔대기로 옮긴다. 증류수 100 mL를 투입하고, 아세트산 에틸 100 mL로 2 회 추출한다. 그

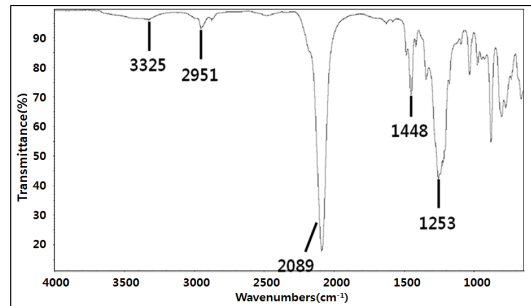


Fig. 6 IR spectrum of 1-DAMTR.

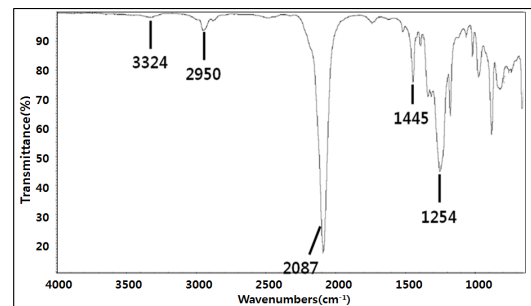


Fig. 7 IR spectrum of 2-DAMTR.

리고 유기층을 100 mL 증류수로 3 회 세척한다. 황산마그네슘을 사용하여 건조한 후 여과하고, 풍건하여 미정제 DAMTR을 얻는다. 미정제 DAMTR을 컬럼 크로마토그래피(EA:hexane = 3:7)를 이용하여 1-DAMTR 0.691 g(0.004 mol, 21%)과 2-DAMTR 0.632 g(0.003 mol, 19%)을 얻는다.

DCB부터 1-DAMTR까지의 총 수득률은 13%이며, 2-DAMTR의 총 수득률은 12%이다.

(1-DAMTR) Yellow liquid;  $T_g$ :  $-79^\circ\text{C}$ ;  $T_m$ :  $10^\circ\text{C}$ ;  $T_{dec}$ :  $170^\circ\text{C}$ ; Density:  $1.30\text{ g cm}^{-3}$ ; IR: 3325, 2951, 2089, 1448, 1253;  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 4.05(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.49(s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.50(s, 2H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 35.5, 41.9, 45.2, 129.8, 141.6; Impact sensitivity: 2.27 J

(2-DAMTR) Yellow liquid;  $T_g$ :  $-96^\circ\text{C}$ ;  $T_m$ :  $-11^\circ\text{C}$ ;  $T_{dec}$ :  $140^\circ\text{C}$ ; IR: 3324, 2950, 2087, 1445, 1254;  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 4.13(s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.41(s, 4H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 42.0, 44.6, 141.2; Impact sensitivity: 0.77 J

### 3. DAMTR의 특성 분석

#### 3.1 DAMTR의 분광 분석

IR 분광분석은 ATR(Attenuated Total Reflectance)을 사용하였으며, Nicolet사 분광장비(model iS10)를 이용하였다.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR 분광 분석은 300 MHz(Bruker AVANCE 300) 핵자기공명 분광기를 사용하였고, 용매로  $\text{CDCl}_3$ 을 이용하였다.

1-DAMTR의 IR 스펙트럼을 보면, N-H stretching 피크가  $3325\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었고, C-H stretching 피크는  $2951\text{ cm}^{-1}$ 에서, C-N stretching 피크는  $1448\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었다. 특히적으로 azide의 비대칭 stretching 피크가  $2089$

$\text{cm}^{-1}$ 에서, 대칭 stretching 피크는  $1253\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었다(Fig. 6). 2-DAMTR은 1-DAMTR과 methyl 기의 위치만 다르고, 기본적인 형태가 같기 때문에 거의 같은 IR 스펙트럼이 관측되었다. N-H stretching 피크가  $3324\text{ cm}^{-1}$ 에서, C-H stretching 피크는  $2950\text{ cm}^{-1}$ 에서, C-N stretching 피크는  $1445\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었다. 또한 azide의 비대칭 stretching 피크가  $2087\text{ cm}^{-1}$ 에서, 대칭 stretching 피크는  $1254\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되었다(Fig. 7).

1-DAMTR은 비대칭 구조로 인하여  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서 3 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 8).  $\text{N}_3$ 옆  $-\text{CH}_2-$ 의 시그널은 4.49, 4.50 ppm에서,

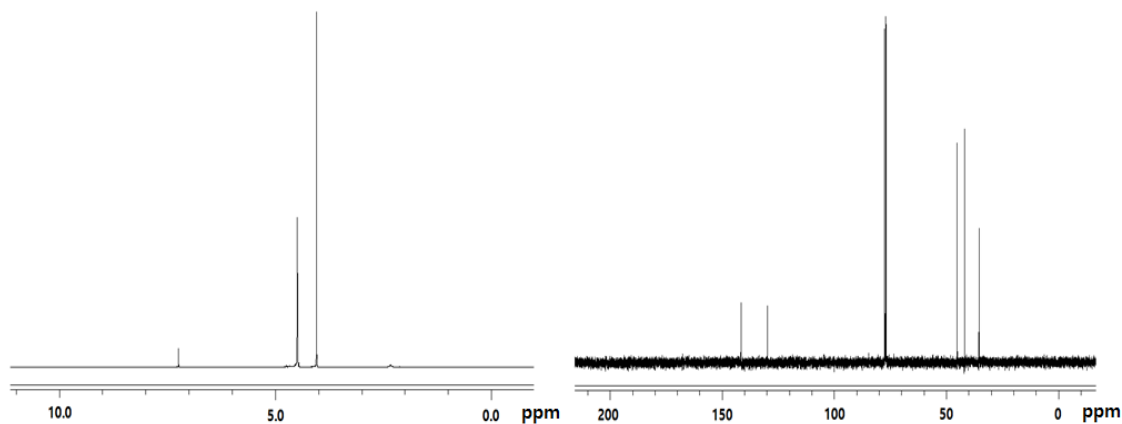


Fig. 8  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum( $\text{CDCl}_3$ ) of 1-DAMTR.

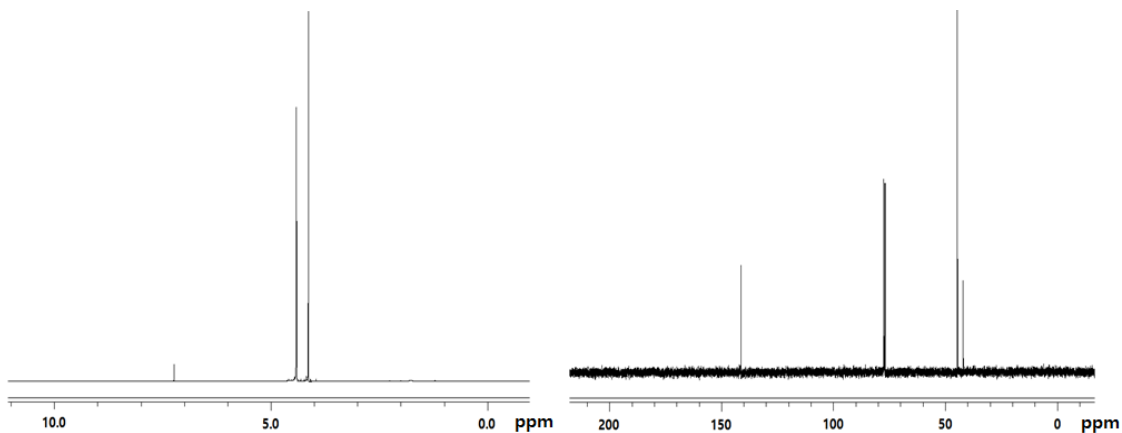


Fig. 9  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum( $\text{CDCl}_3$ ) of 2-DAMTR.

triazole의 질소에 연결된  $-CH_3$ 의 시그널은 4.05 ppm에서 관측되었다.  $^{13}C$  NMR 스펙트럼에서는 5 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 8). Triazole에 포함되어 있는 탄소의 시그널은 129.8과 141.6 ppm에서,  $CH_2$ 의 탄소 시그널은 41.9과 45.2 ppm에서,  $CH_3$ 의 탄소 시그널은 35.5 ppm에서 관측되었다.

2-DAMTR은 대칭 구조이므로  $^1H$  NMR 스펙트럼에서 2 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 9).  $N_3$  옆  $-CH_2-$ 의 시그널은 4.41 ppm에서 관측되었고, triazole의 질소에 연결된  $-CH_3$ 의 시그널은 4.13 ppm에서 관측되었다.  $^{13}C$  NMR 스펙트럼에서는 3 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 9). Triazole에 포함되어 있는 탄소의 시그널은 141.2 ppm에서,  $CH_2$ 탄소의 시그널은 44.6 ppm에서,  $CH_3$ 탄소의 시그널은 42.0 ppm에서 관측되었다.

### 3.2 DAMTR의 물리적 특성 분석

DAMTR의 유리전이온도, 녹는점, 열분해온도는 Differential Scanning Calorimeter (METTLER TOLEDO DSC)를 이용하여 분당  $10^\circ C$ 의 승온 속도로 측정하였고, 밀도는 density meter(METTLER TOLEDO LiquiPhysics)를 이용하여 측정하였다. 또한, DAMTR의 생성열 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하였고, structure와 frequency의 geometric optimization은 6-31+G\*\* 레벨로 B3LYP를 사용하였다. Single-point energy는 MP2/6-311++G\*\* 레벨로 계산하였다[17]. Isodesmic reaction의 엔탈피는 MP2/6-311++G\*\*의 에너지

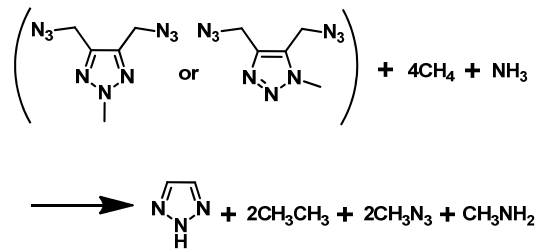


Fig. 10 Isodesmic reaction of DAMTR.

차이와 zero-point energy(MP2/6-31+G\*\*), 그리고 다른 여러 가지 factor(MP2/6-31+G\*\*)의 조합으로 얻었다(Fig. 10). 폭발 압력과 폭발 속도는 Gaussian을 통해 얻은 생성열과 측정을 통해 얻은 밀도를 이용하여 EXPLO5로 계산하였다. 충격 감도는 BAM drop hammer를 사용하여 측정하였고, 점도는 micro viscometer를 이용하여  $25^\circ C$ 에서 측정하였다. 휘발성 테스트는 기존 가소제와 같은 방법인  $100^\circ C$  오븐에서 30분 동안 보관 후 질량 감소를 측정하였다.

DAMTR의 물리적 특성은 추진제 원료로 널리 사용되고 있는 에너지 가소제인 1,2,4-butanetriol trinitrate(BTTN), trimethylolethane trinitrate (TMETN)과 비교하였다(Table 1).

유리전이온도는 1-DAMTR  $-76^\circ C$ , 2-DAMTR  $-96^\circ C$ 로 BTTN( $-70^\circ C$ ), TMETN( $-66^\circ C$ ) 보다 낮았으며, 녹는점은 1-DAMTR  $10^\circ C$ , 2-DAMTR  $-11^\circ C$ 로 BTTN( $-27^\circ C$ ) 보다 높았고, TMETN( $-3^\circ C$ )로 높거나 낮았다. 분해온도는 1-DAMTR  $170^\circ C$ , 2-DAMTR  $140^\circ C$ 로 BTTN( $170^\circ C$ )과 같거나 낮았

Table 1. Physical properties of DAMTR.

Compd	$T_g^a$ [ $^\circ C$ ]	$T_m^a$ [ $^\circ C$ ]	$T_{dec}^a$ [ $^\circ C$ ]	Density <sup>b</sup> [g cm <sup>-3</sup> ]	$\Delta H_f^{oc}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_d^{oc}$ [kJ g <sup>-1</sup> ]	$P^d$ [GPa]	$vD^e$ [m s <sup>-1</sup> ]	IS <sup>f</sup> [J]	Viscosity <sup>g</sup> [cP]	Volatility <sup>h</sup> [wt%]
1-DAMTR	-76	10	170	1.30	875	4.53	15.1	6767	2.27	22.7	0.01
2-DAMTR	-96	-11	140	1.26	854	4.42	14.0	6590	0.77	5.6	0.12
BTTN	-70	-27	170	1.52	-398	-1.65	21.6	7270	1	59	0.45
TMETN	-66	-3	182	1.47	-431	-1.69	20.5	7050	9.2	156	0.01

<sup>a</sup>Glass transition, melting and thermal decomposition temperature under nitrogen gas(DSC,  $10^\circ C$  min<sup>-1</sup>). <sup>b</sup>Measured via density meter( $25^\circ C$ ).

<sup>c</sup>Heat of formation(calculated via Gaussian 09). <sup>d</sup>Calculated detonation pressure(EXPLO5 V5.05). <sup>e</sup>Calculated detonation velocity(EXPLO5 V5.05).

<sup>f</sup>Impact sensitivity(measured via BAM drop hammer). <sup>g</sup>Measured via micro viscometer( $25^\circ C$ ). <sup>h</sup>Measured after storing in  $100^\circ C$  oven for 30 minutes.

고, TMETN(182°C) 보다 낮았다. 밀도는 1-DAMTR 1.30 g cm<sup>-3</sup>, 2-DAMTR 1.26 g cm<sup>-3</sup>로 BTTN(1.52 g cm<sup>-3</sup>), TMETN(1.47 g cm<sup>-3</sup>) 보다 낮았다. 생성열은  $\Delta H_f > 0$ (endothermic) 이며, 1-DAMTR은 4.53 kJ g<sup>-1</sup>(875 kJ mol<sup>-1</sup>), 2-DAMTR은 4.42 kJ g<sup>-1</sup>(854 kJ mol<sup>-1</sup>)로 BTTN(-1.65 kJ g<sup>-1</sup>, -398 kJ mol<sup>-1</sup>), TMETN(-1.69 kJ g<sup>-1</sup>, -431 kJ mol<sup>-1</sup>) 보다 매우 높은 에너지를 함유하고 있었다. 폭발압력과 폭발속도는 1-DAMTR 15.1 GPa, 6767 m s<sup>-1</sup>, 2-DAMTR 14.0 GPa, 6590 m s<sup>-1</sup>로 BTTN(21.6 GPa, 7270 m s<sup>-1</sup>), TMETN(20.5 GPa, 7050 m s<sup>-1</sup>) 보다 낮았다. 충격 감도는 1-DAMTR 2.27 J, 2-DAMTR 0.77 J로 BTTN(1 J) 보다 둔감하거나 민감하였고, TMETN(9.2 J) 보다 민감하였다. 점도는 1-DAMTR 22.7 cP, 2-DAMTR 5.6 cP로 BTTN(59 cP) TMETN(156 cP) 보다 낮았다. 휘발성은 1-DAMTR 0.01 wt%, 2-DAMTR 0.12 wt%로 BTTN(0.45 wt%) 보다 낮고, TMETN(0.01 wt%) 보다 높거나 같았다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 추진제의 에너지 가소제로 사용 가능한 고질소 저탄소 화합물인 DAMTR의 합성 공정을 확립하였다. 또한, 기존 문헌에 알려져 있지 않은 IR, NMR을 이용한 분광/구조 분석을 수행했을 뿐만 아니라 DSC를 이용한 유리전이온도(1-DAMTR -76°C, 2-DAMTR -96°C), 녹는점(1-DAMTR 10°C, 2-DAMTR -11°C), 분해 온도(1-DAMTR 170°C, 2-DAMTR 140°C) 등의 열적 안전도 측정, density meter를 이용한 밀도 측정(1-DAMTR 1.30 g cm<sup>-3</sup>, 2-DAMTR 1.26 g cm<sup>-3</sup>), Gaussian 09을 이용한 생성열 계산(1-DAMTR 4.53 kJ g<sup>-1</sup>(875 kJ mol<sup>-1</sup>), 2-DAMTR 4.42 kJ g<sup>-1</sup>(854 kJ mol<sup>-1</sup>)), EXPLO5 프로그램을 이용한 폭발성능 계산(1-DAMTR 15.1 GPa/6767 m s<sup>-1</sup>, 2-DAMTR 14.0 GPa/6590 m s<sup>-1</sup>), BAM drop hammer를 이용한 충격 감도 측정(1-DAMTR 2.27 J, 2-DAMTR 0.77 J), micro

viscometer를 이용한 점도 측정(1-DAMTR 22.7 cP, 2-DAMTR 5.6 cP), 휘발성 테스트(1-DAMTR 0.01 wt%, 2-DAMTR 0.12 wt%) 등을 수행하였다.

DAMTR은 현재 에너지 가소제로 사용되고 있는 BTTN, TMETN에 비해 폭발 성능은 떨어지나, 낮은 점도로 인해 추진제 혼합 시 믹싱 효과를 상승시킬 수 있고, 높은 질소 함량(DAMTR 65%, BTTN 17%, TMETN 16%)을 가지고 있어 분해 시 다량의 질소 가스를 발생시킬 뿐만 아니라 높은 생성열을 가지고 있어 친환경 추진제나 가스발생 장치 등에 적용이 가능할 것으로 예상된다.

#### 후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.(계약번호 UD140024GD)

#### References

1. Chavez, D.E., Gilardi, R.D. and Hiskey, M.A., "3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): a novel high-nitrogen energetic material," *Angewante Chemie International Edition*, Vol. 39, No. 10, pp. 1791-1793, 2000.
2. Chavez, D.E. and Hiskey, M.A., "1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 17, No. 4, pp. 357-377, 1999.
3. Philip, F.P., Gregory, S.L., Alexander, R.M. and Robert, D.S., "A review of energetic materials synthesis," *Thermochimica Acta*, Vol. 384, No. 1, pp. 187-204, 2002.
4. Panek, J.S. and Zhu, B., "Synthesis of aromatic 1,2-diazines by inverse electron demand Diels-lder reaction of polymer-supported 1,2,4,5-tetrazines," *Tetrahedron*

- Letters*, Vol. 37, No. 45, pp. 8151-8154, 1996.
- Audebert, P., Sadki, S., Miomandre, F., Clavier, G., Vernieres, M.C., Saoud, M. and Hapiot, P., "New functionalized tetrazines: synthesis, electrochemical and spectroscopic properties," *New Journal of Chemistry*, Vol. 28, No. 3, pp. 387-392, 2004.
  - Novak, Z., Bostai, B., Csekei, M., Lorincz, K. and Kotschy, A., "Selective nucleophilic substitution on tetrazines," *Heterocycles*, Vol. 60, No. 12, pp. 2653-2668, 2003.
  - Farago, J., Novak, Z., Schlosser, G., Csampai, A. and Kotschy, A., "The azaphilic addition of organometallic reagents on tetrazines: scope and limitations," *Tetrahedron*, Vol. 60, No. 9, pp. 1991-1996, 2004.
  - Novak, Z. and Kotschy, A., "The first cross-coupling reactions on tetrazines," *Organic Letters*, Vol. 5, No. 19, pp. 3495-3497, 2003.
  - Boger, D.L., Schaum, R.P. and Garbaccio, R.M., "Regioselective inverse electron demand Diels-Alder reactions of N-acyl 6-amino-3-methylthio-1,2,4,5-tetrazines," *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 63, No. 18, pp. 6329-6337, 1998.
  - Jochen, K. and Stefan, L., "Synthesis and Characterization of 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT - A New Promising Nitrogen-Rich Compound," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 27, No. 3, pp. 111-118, 2002.
  - Talawar, M.B., Sivabalan, R., Senthilkumar, N. and Prabhu, G., "Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials," *Journal of Hazardous Materials A*, Vol. 113, No. 1, pp. 11-25, 2004.
  - Coburn, M.D., Buntain, G.A., Harris, B.W., Hiskey, M.A., Lee, K.Y. and Ott, D.G., "An Improved Synthesis of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine. II. From Triaminoguanidine and 2,4-Pentanedione," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol. 28, No. 8, pp. 2049-2050, 1991.
  - Huisgen R., "Centenary Lecture - 1,3-Dipolar Cycloadditions," *Proceedings of the Chemical Society of London*, pp. 357-396, 1961.
  - Kolb, H.C., Finn, M.G. and Sharpless, K.B., "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Angewante Chemie International Edition*, Vol. 40, No. 11, pp. 2004-2021, 2001.
  - Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V. and Sharpless, K.B., "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regio selective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes," *Angewante Chemie International Edition*, Vol. 41, No. 14, pp. 2596-2599, 2002.
  - Loren, J.C. and Sharpless, K.B., "The Banert Cascade: A Synthetic Sequence to Polyfunctional NH-1,2,3-Triazoles," *Synthesis*, No. 9, pp. 1514-1520, 2005.
  - Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1th ed., Oxford University Press, New York, U.S.A., 1989.