

폴리나이트로젠 에너지물질

이준웅^{*,1)}¹⁾ 한국과학기술정보연구원, ReSEAT 사업팀

Polynitrogen Energetic Materials

Junwung Lee^{*,1)}¹⁾ ReSEAT Team, Korea Institute of Science and Technology Information, Korea

(Received 7 October 2015 / Revised 3 February 2016 / Accepted 29 April 2016)

ABSTRACT

Current research trends of prediction of possible structures, synthesis and explosive characteristics of polynitrogen molecules(PNs) are reviewed. Theoretically PNs are composed only of nitrogen atoms, in which N-N bonds are either single or double bonds, and thus when these molecules decompose, release of enormous energy is accompanied. From the middle of 20th century energetic material chemists have been seeking possible structures and the methods of synthesis of these new materials. As a results, from N_4 to N_{60} together with their ions are predicted, and experimental chemists have been trying to synthesize these materials with a few success, including the famous N_5^+ ion in 1999. Although experimental successes are very rare beyond N_5 until today, the author believes that renovative ideas together with sincere efforts will bring someday next generation of high energy materials such as nitrogen fullerene(N_{60}) in reality.

Key Words : Polynitrogen(폴리나이트로젠), Energetic Materials(에너지 함유 물질), Prediction of Structures(구조예측), Heat of Formation(생성열), Explosive Performance(폭발성능)

1. 서론

고폭화약이나 추진제와 같은 에너지물질은 기본적으로 더 높은 에너지를 생성할 수 있는 고성능과 취급 시 절대적으로 안전해야 한다는 상반된 특성이 동시에 요구되는 물질이다. 따라서 과학자들은 더 높은 에너

지와 더 둔감한 에너지물질을 찾기 위해서 나이트로 그룹이 더 많이 포함된 분자들을 설계하고 이를 합성해 보려는 노력을 해 온 결과 나이트로 그룹 여섯 개가 포함된 CL-20을 포함한 몇몇 새로운 에너지물질들이 합성되었다. 그러나 이러한 분자들도 거시적으로 볼 때 기존 에너지물질들에 비해서 성능과 안전성이 획기적으로 향상된 신물질이라고 보기 힘들다.

20세기 중반부터 과학자들은 새로운 패러다임의 폴리나이트로젠(Polynitrogen: PN) 분자들의 존재 가능성

* Corresponding author, E-mail: dalmaioikr@reseat.re.kr

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

예측 연구를 시작하여 몇 종류의 PN들의 구조를 예측하였고, 실험화학자들은 이 분자들을 합성해 보려는 노력을 진행하면서 N_5^+ 이온의 합성을 필두로 다양한 PN 분자들의 구조들과 이 중 일부가 합성되고 있다.

질소 원자의 단일 및 2중 결합과 3중 결합 $N\equiv N$ 간의 결합에너지 차이가 너무 커서 순수한 질소 원자로만 구성된 PN을 합성하기 매우 어렵지만, 1999년 미국 *Air Force Research Laboratory*의 Karl O. Christe 팀에 의해서 N_5^+ 이온이 합성된 것에 고무 받아 전 세계 에너지물질 연구소들에서 다양한 PN 이성체들을 합성해 보려는 노력을 경주해 오고 있다.

PN 분자는 분해할 때 막대한 에너지를 생성할 뿐 아니라, 분해되면서 무해한 N_2 분자로 전이되기 때문에 PN이 실용화 될 경우 에너지물질에 요구되는 고성능 특성을 충족시킬 뿐만 아니라 최초의 친환경 에너지물질의 등장이라는 점에서 에너지물질 분야에 커다란 획을 긋는 계기가 될 것이다.

Table 1. Comparison of bond energy of C-C and N-N bonds according to their bond order^[1]

결합	결합에너지(kJ/mol)
C-C	368
C=C	723
C≡C	962
N-N	159
N=N	414
N≡N	945

2. 폴리나이트로젠의 연구 배경

질소 원자로만 구성된 가장 간단한 N_2 분자는 1772년 D. Rutherford가 공기로부터 최초로 분리하여 이를 ‘dead gas’라고 불렀고^[2], 이로부터 100여 년이 흐른 1890년에 *Universität Kiel*의 T. Curtius가 아지드(azide: 또는 trinitrido) 음이온인 N_3^- 을 발견하여 이를 *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*에 발표함으로써 비로소 N_2 분자를 넘어서는 PN 분자의 시대로 접어들었다^[3].

질소-질소 단일 결합 또는 2중 결합은 준 안정적인 기 때문에 실험실에서 합성된다 하더라도 이의 특성을

규명할 정도의 수명을 갖지 못한 채 곧 분해된다는 문제가 있다. 아지드 이온이 발견된 후 다시 100여 년이 흐른 후인 1999년에 Christe 그룹이 N_5^+ 양이온을 합성함으로써^[4] ‘세기적 합성’이라는 찬사와 함께 미국 화학회로부터 ‘금년의 화합물’로 선정되었고^[5], 2000년에는 무기화학 분과 상을 수상하였다^[1].

N_5^+ 양이온이 합성되기까지는 광범위한 이론 예측 연구가 수행되었다. 그 결과 N_3 로부터 N_{60} 에 이르는 다양한 종류의 준안정적인 PN 화합물들의 존재가 예측되었고, N_3^+ , N_5^+ 및 중성의 N_3 와 N_4 분자들이 실험실에서 합성되기에 이르렀다^[6].

질소클러스터(Nitrogen Cluster)로도 불리는 PN 연구는 컴퓨터의 발전과 더불어서 1970년대 중반부터 본격화되었는데, *Los Alamos Nat. Lab.*의 R. Engelke와 J. R. Stine이 1990년에 정6면체 구조의 N_6 (일명 Cubane)이 강력한 고에너지밀도물질(HEDM) 후보라고 발표하였고^[7], 이를 계기로 $N_{2n} \rightarrow nN_2$ 로 분해되는 짝수 개의 PN 구조계산 연구가 활발하게 전개되었다.

지금까지 N_4 , N_4^+ , N_6 , N_8 , N_{10} , N_{12} , N_{28} 등의 짝수 클러스터들이 발표되었고, 2000년 *Lawrence Livermore Natl. Lab.*의 M. R. Manaa가 N_{60} 의 존재 가능성을 제안하기에 이르렀다^[8]. 반면에 홀수 클러스터의 경우 Christe의 N_5^+ 외에 N_5^- , N_7^+ , N_7^- , N_9 , N_9^+ , N_{11} 및 N_{15} 등에 대한 구조 예측 결과들이 발표되었다^[1].

3. 폴리나이트로젠 구조 예측

3.1 개요

HEDM은 1) 화학반응에 의해서 초고속으로 고온, 고압의 가스를 다량으로 방출해야 하고, 2) 취급 시에 안전성이 보장되어야 한다. 첫 번째 조건을 만족시키기 위해서는 분자의 생성열이 매우 커서 분해 시 많은 에너지를 방출해야 하고, 두 번째 조건을 만족시키기 위해서는 분해 반응의 에너지 장벽이 비교적 높아서 외부 자극에 쉽게 반응이 진행되지 말아야 한다.

3.2 폴리나이트로젠 구조 예측

3.2.1 개요

2006년과 2007년에 PN 분야 이론 연구 수준을 자세하게 소개한 두 편의 리뷰가 발표되었다^[6,68]. 이 리뷰들과 기타 논문들에 의하면 표적 물질과 이들에 대한 신뢰할 만한 데이터를 얻기 위해서는 정밀한 컴퓨터

방법을 사용해야 한다.

US Army Research Lab.의 B. M. Rice의 2007년 리뷰에 의하면 이론 연구는 다음 같은 목표를 갖고 수행되어야 한다. 즉, 1) 특정한 분자식을 갖는 다양한 이성체 구조가 갖는 최소 퍼텐셜에너지를 찾아야 하고, 2) 연구 대상이 되는 구조의 안정성을 결정해야 하며, 3) 연구 대상이 되는 화합물이 안정화 될 수 있는 구조적 특성을 결정해야 한다^[6].

실제로 밀도이론함수와 같은 컴퓨터 방법으로 다양한 이성체들의 최적화된 기하학적 구조와 0 K에서 상대적 엔탈피가 계산되었다. 이론 연구의 최종 목표는 이성체들의 안정도를 예측해서 이들에 대한 합성 경로를 추천하는 것이다. 화합물의 안정도는 분해 반응의 활성화 장벽을 구해서 평가하는데, 예를 들면, 1차 반응 장벽이 20 kcal/mole 정도로 충분히 높은 화합물을 실험적으로 합성할 수 있어야 한다.

전술한 대로 Curtius는 1890년에 HN₃ 수용액 내에서 N₃⁻ 음이온을 발견하였는데, 양자역학이 등장하기 이전인 당시에는 이 이온이 고리 구조라고 가정되었었다^[3]. 선형 라디칼로 밝혀진 안정적인 N₃ 분자는 Univ. of Cambridge의 B. A. Thrush가 1956년에 HN₃의 광합성 연구에서 발견되었고^[9], 이로부터 20여 년이 지난 1980년대에 진행된 이론 연구에서 선형 N₃ 라디칼의 기하학적 구조와 진동수가 정확하게 계산되었다^[10,11].

N₃ 분자는 고에너지를 함유하는데, 1981 Stanford Univ.의 M. J. Pellerite는 N₃ 생성열을 112 kcal/mole로 계산하였고^[13], 이는 Limburgs Universitair Centrum(벨기에)의 J. M. L. Martin 등이 1990년에 발표한 109.3 kcal/mole과 유사한 값이다^[12].

몇몇 연구 그룹들은 N₃ 분자를 고리 구조로 보기 시작하였는데, 비교적 최근인 2005년 Emory University의 P. Zhang 등은 N₃ 이성체들의 전자의 바닥상태 에너지를 세밀하게 계산해 본 결과 안정적인 선형 구조와 함께 준 안정적인 고리 구조의 N₃ 이성체도 존재한다는 사실을 확인하였다^[13].

Zhang 등은 3각형 구조 N₃의 결합길이는 1.4659 Å 이고, 결합각도는 49.8°로 계산하였고, 고리로부터 선형 이성체로의 전이 에너지장벽은 32.1 kcalmole⁻¹, 원자 및 분자 질소[N(2D)+N₂]로의 분해 에너지는 33.1 kcalmole⁻¹로 계산하였다. 선형 이성체의 결합 길이가 1.1854 Å로 계산되면서 화학자들은 이 이성체를 합성을 할 수 있다는 희망을 갖게 되었다^[13]. 1990년대 초 반부터 2010년대 초에 이르는 10여 년 동안 중성의

이성체와 함께 N₃⁺ 양이온들의 이론 연구도 시작되었다^[14-16].

3.2.2 N₄

N₄ 구조 이론연구는 1990년대 초에 시작되었는데, 초기에는 주로 (N₂)₂ 클러스터에 집중되었고, 1990년대 후반에 N₄⁺에 관한 심도 있는 연구가 시작되었다.^[17,18] 이보다 앞선 1967년에 Bell Telephone Laboratories의 L. G. McKnight 등은 전기방전을 이용해서 N₄⁺ 양이온을 관찰하였는데^[19], N₄⁺는 실질적 관심의 대상인 전기적 중성의 N₄ 화합물의 전구물질로 여겨진다.

Bryn Mawr College의 M. M. Francl 등은 1990년에 정밀한 양자화학(MP4SDQ/DPZ) 방법으로 4면체 N₄ 분자에 대한 최적구조를 계산해 본 결과 N₄의 결합길이와 생성엔탈피(Δ_fH_{gas}⁰)가 각각 1.419 Å과 195 kcal/mole 이라고 발표하였다^[20].

스웨덴 Royal Inst. of Tech.의 M. Bittererová와 Nat. Defence Res. Establishment의 T. Brinck은 2000년에 더 정밀한 방법[DFT (B3LYP), CCS D(T)와 CASS (12, 12)]을 이용해서 계산해 본 결과 N₄ 이성체들 중에서 열린 사슬 구조가 가장 안정적이라고 예측하였다^[21].

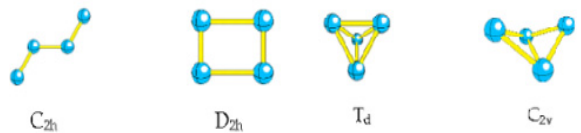


Fig. 1. N₄ isomers^[1]

N₄ 이성체들의 구조는 모두 준 안정적으로 계산되고, 이 중 열린 사슬의 triplet 상태의 C_{2h} 대칭이 가장 안정적으로 예측되었으나, 1990년 이후 이 구조의 합성은 이루어지지 않고 있다. 사슬형이 고리형보다 안정적이지만 이들은 HEDM이 될 수 없기 때문에 안정적인 복합적 고리형태를 어떻게 합성하느냐가 앞으로의 과제로 보인다.

3.2.3 N₅⁻와 N₅⁺

5-질소(pentanitrogen: N₅)의 이론 연구 결과는 Univ. of Helsinki의 P. Pyykkö와 N. Runeberg가 1991년에 최초로 발표하였고^[22], 1999년에 Christe 팀이 N₅⁺ 이온을 합성한 유명한 논문을 *Angewandte Chemie International Edition*(vol. 38, 2004~2009, 1999)에 발표하였다^[4].

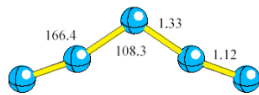


Fig. 2. Crystal structure of N_5^+ ^[4]

Univ. of Louvain의 M. T. Nguyen은 2000년에 N_5^+ 생성열을 351 kcalmol^{-1} 로 계산하였고^[23], Christie는 2004년에 N_5^+ 와 N_5^- 의 생성열을 각각 353과 $62.3 \text{ kcalmol}^{-1}$ 로 계산하였다^[24]. Chinese Univ. of Hong Kong의 X. Wang은 2000년에 중성인 N_5 안정적 구조의 0 K 생성열을 179 kcalmol^{-1} 로 예측하였다^[25].

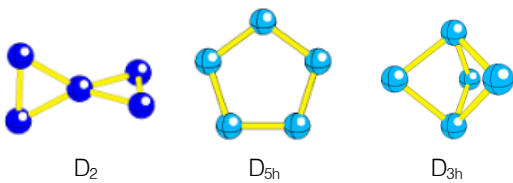


Fig. 3. Crystal structures of N_5^- ^[1]

Universität Erlangen-Nürnberg의 Glukhovtsev 등은 1996년에 5각형 $N_5(D_{5h})$ 가 π -전자 구조를 갖기 때문에 안정적이라고 예측하였고^[26], Università di Bologna의 Gagliardi도 2001년에 N_5 가 합성만 되면 N_5^+ 보다 안정적이라는 계산결과를 발표하였다^[27]. Nguyen은 $N_5^-(D_{5h})$ pentazole이 $N_3 + N_2$ 로의 분해경로를 계산해 본 결과 높은 활성화 에너지 장벽($110 \sim 114 \text{ KJmol}^{-1}$)을 갖는 비교적 안정적인 고리구조라고 주장하였다^[28].

위 연구결과들을 종합해 보면 N_5 가 합성만 된다면 상당히 안정적인 구조로 보이고, N_5^+ 와 결합하여 N_{60} 로 가는 시작물질인 N_{10} 의 합성도 앞 당겨질 수도 있을 것으로 예상된다.

3.2.4 N_6

6원자 고리의 N_6 는 다양한 이성체가 존재한다는 사실이 밝혀졌다. Nguyen은 1985년에 N_6 의 다양한 이성체들 중에서 프리즘 구조(D_{3h})의 해리 에너지가 34 kcalmol^{-1} 을 능가하는 계산 결과를 얻음으로써 이 이성체 구조의 합성을 권유한 바 있다^[29].

1992년에 Engelke는 N_6 의 여섯 가지 이성체들에 대한 이론 연구결과를 발표하였는데, 이 구조들이 중요한 이유는 $N_6 \rightarrow 3N_2$ 로 분해될 때 다량의 에너지가 방출될 뿐만 아니라, 이들과 전자구조가 대응되는 탄화수소들의 구조가 알려져 있기 때문이다^[30].

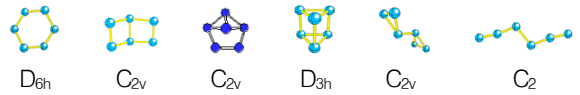


Fig. 4. Crystal structures of N_6 isomers^[30,31]

3.2.5 N_7^+ 와 N_7^-

Rockwell Int. Corp.의 H. H. Michels 등은 1995년에 N_7 는 사슬 구조의 diazidoamide(N_3-N-N_3)가 Local Minimum이라는 계산결과를 발표하였다^[32]. Beijing Inst. Tech.의 Y. D. Liu 등은 2002년에 N_7 는 C_{2v} 와 C_2 대칭의 선형구조가, N_7^+ 는 선형의 C_{2v} 가 안정적이라고 예측하였으나^[33], 같은 기관의 Q. S. Li는 $N_7^- \rightarrow N_3^- + 2N_2$ 분해반응의 활성화 에너지 장벽이 21 KJmol^{-1} 밖에 되지 않는다는 이유로 안정성에 의문을 제기하고 있어 좀 더 확실한 검증이 필요하다^[34].

3.2.6 N_8

N_8 Cubane을 HEDM으로 처음 제안한 사람은 Engelke이다. Engelke는 1990년 ‘Is N_8 Cubane Stable?’이라는 제목의 논문에서 6면체 N_8 이 C_8H_8 Cubane과 동일 전자구조를 갖는다는 점에 착안하여 N_8 의 HEDM 가능성을 집중적으로 논의하였다^[7].

N_8 구조의 계산 결과는 N_6 에 비해 비관적이다. 1990년 이후 실시된 이론계산에 의하면 모든 N_8 이성체들은 낮은 분해 장벽을 갖는데^[17], 이는 N_8 이성체들이 안정적인 화합물이 될 수 없다는 것을 의미한다.

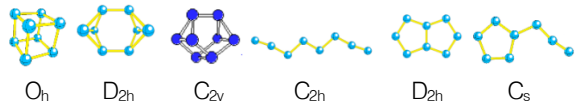


Fig. 5. Crystal structures of N_8 isomers^[1]

3.3 기타 폴리나이트로젠 구조 예측

M. R. Manaa가 N_{10} 의 존재 가능성을 조사해 본 결과 두개의 5각형 고리가 결합된 구조가 안정적이고, 이 N_{10} 을 N_{60} 합성의 기초물질로 이용할 수 있을 것이라고 예측하였다^[8].

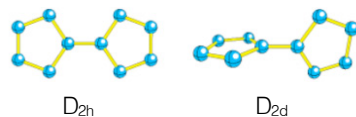


Fig. 6. Structures of N_{10} isomers connected by two N_5 rings^[27]

Gagliardi는 2001년에 진동 주파수를 조사하여 $N_5^+N_5^-$ 이온쌍은 거의 에너지 장벽 없이 Manaa가 예측한 두 개의 오각형 고리로 연결된 안정된 구조로 변환될 수 있다는 결론을 내렸다. Gagliardi는 N_5^- 가 N_5^+ 보다 안정적일 것으로 예측하여 이의 합성도 가능하리라고 판단하였는데, 예측대로 N_5^- 가 실제로 합성된다면 $N_5^+N_5^-$ 를 거쳐 N_{60} 합성도 실현될 수 있을 것으로 보인다^[27].

R. J. Bartlett는 2002년에 선형 구조의 N_5^+ 와 고리 구조의 N_5^- 를 결합시키면 $N_5^+N_5^-$ 형태의 N_{10} 이 될 수 있다고 발표하였다. Bartlett는 $N_5^+N_5^-$ 이온쌍이 N_{10} 퍼텐셜에너지 면의 Local Minimum이고, 이것의 활성화 에너지 장벽이 약 $104.54 \text{ kJmol}^{-1}$ 정도이기 때문에 N_{10} 의 존재는 이론적으로 가능하다고 주장하였다^[35].

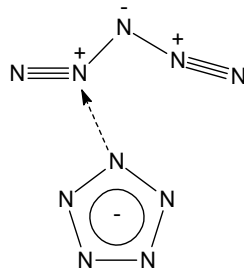


Fig. 7. Structure of bartlett's $N_5^+N_5^-$ ^[35]

질소 원자가 8개를 넘으면 PN 화합물들에 대한 계산은 매우 복잡하기 때문에 신뢰할 만한 데이터를 얻는 것이 어렵지만, 컴퓨터 기술이 발전하면서 가까운 시일 내에 이 분자들에 대한 예측도 가능해 보인다.

북경이공대학의 H. Q. Li 등은 1997년에 N_{60} 분자의 계산 결과를 최초로 발표하면서 12개의 질소 원자 블록 다섯 개로 구성된 S_6 대칭구조가 가장 안정적이라고 주장하였다^[36]. Manaa는 2000년에 “*Toward new energy-rich molecular systems: from N_{10} to N_{60}* ” 제하의 논문에서 10개의 질소 원자들로 구성된 여섯 개의 링 크들로 구성된 N_{60} 의 생성 가능성을 예측하였다^[8].

Steacie Institute for Molecular Sciences(캐나다)의 L. J. Wang은 2003년에 N_{60} 구조와 안정성에 대한 좀 더 구체적인 연구를 수행하는 과정에서 전자의 동적 보정이 가미된 더 높은 레벨의 이론(B3LYP)을 사용해 본 결과 $N_{60} \rightarrow 30N_2$ 로 분해되는 생성 엔탈피가 Manaa가 계산한 $2430 \text{ kcalmol}^{-1}$ 보다 낮은 $1623 \text{ kcalmol}^{-1}$ 이라는 결과를 얻었음으로써 이 분자의 존재 가능성에 대한 좀 더 명확한 검증이 요구된다^[37].

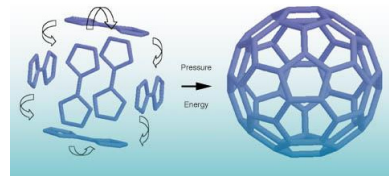


Fig. 8. Synthetic concept of N_{60} from 6 $D_{2h} N_{10}$ unit^[8]

N_{60} 외의 PN 연구 사례를 보면, Sichuan University의 A. Tian 그룹이 2006년에 N_{78} 질소나노튜브가 안정적 구조를 갖는다고 제안하였고^[38], City Univ. of Hong Kong의 N. B. Wong은 2007년에 원통형의 N_{84} 분자가 안정적인 구조를 가질 수 있다고 제안하였다^[39].

4. 폴리나이트로젠 합성 연구 현황

4.1 N_3 합성

N_3^- 는 Universität Kiel의 T. Curtius가 1890년에 *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*에 “*The azide ion*”이라는 제하의 논문에서 실험적으로 합성한 연구결과를 최초로 발표하였으나^[3], 실제로 N_3^- 에 관한 본격적 연구는 반세기가 지난 다음에야 시작되었다. 이론에 의하면 N_3 라디칼은 선형 구조가 가장 낮은 퍼텐셜에너지를 갖고, 이의 존재는 1956년에 HN_3 의 섬광 광분해 방법으로 실험실에서 확인된 바 있다^[9].

1965년 N_3 라디칼 내 질소 원자들 간 결합길이가 1.1815 \AA 으로 측정되었고,^[40] 이로부터 40년이 지난 2005년에 Emory Univ.의 P. Zang 등이 이론적으로 계산하였다^[14]. 같은 해에 Univ. of California의 N. Hansen은 CIN_3 에 235 nm 파장의 UV에 의한 광분해 데이터를 분석하여 고리형 N_3 이성체의 존재를 확인하였다. Hansen의 분석 결과 CIN_3 의 분해 생성물들의 에너지 스펙트럼에는 HEF- N_3 (High-Energy Form of N_3)로 불리는 N_3 부분이 포함되어 있다^[41,42].

Univ. of California의 A. M. Wodtke는 2006년에 중수 소로 표지된 HN_3 를 광분해 시켜 중성의 HEF- N_3 의 존재를 실험적으로 확인하였고^[43], 2008년에는 메틸 아지드(CH_3N_3)에 196 nm 파장을 조사하여 광화학적으로 분해된 고리형 N_3 가 마이크로초라는 비교적 긴 시간동안 존재한다는 사실을 입증하였다^[44]. N_3^+ 의 합성도 수행되었는데, 1982년에 N_3^+ 의 이온화 에너지가 11.06 eV 로 측정되었고^[45], Univ. of California의 P. C. Samartzis가 2005년에 이를 확인하였다^[46].

4.2 N₄의 합성

4개의 질소로 구성된 화합물을 최초로 관찰한 그룹은 Univ. of Pittsburgh의 M. Whitaker 등으로, 이들은 1981년에 질소 내 전기를 방전시켜 N₄⁺ 라디칼 양이온이 생성되는 현상을 관찰하였다^[47]. 중성 N₄ 분자를 탐지하기는 매우 어려운데, Colorado School of Mines의 J. P. Zheng 등은 2000년에 질소 내 전기방전으로 생성된 N₄를 액체 헬륨으로 냉각시킨 유리 기판에 증착시켜보려 했으나 성공을 거두지 못하였다^[48].

Università di Roma의 F. Cacace는 2002년에 중화재이온화질량분석(Neutralization Reionization Mass Spectrometry)으로 N₄⁺로부터 N₄를 합성하여 이로부터 나오는 신호를 최초로 탐지하였다. Cacace는 양자화학 계산과 함께 N₃⁺, N₄⁺ 및 N₄ 분자들의 질량을 실험적으로 측정하였고^[49], Univ. of Ottawa의 E. E. Rennie는 2004년에 Cacace의 관찰결과를 재확인하였다^[50].

N₄에 대한 연구결과들을 종합해 보면, N₄ 이성체들은 준-안정적이며, 열린 사슬의 C_{2h} 대칭의 N₄가 가장 안정적으로 예측되었으나, 아직 합성되지 못하고 있다. 결론적으로 사슬 형이 고리형보다 안정적이지만 이들은 HEDM이 되기는 어려워 보인다^[1].

4.3 N₅⁺의 합성

Chemical & Engineering News는 1999년 11월 29일판에서 N₅⁺의 합성을 1999년 화학 분야에서 달성한 5대 업적 중 하나로 선정하였다^[51]. N₅⁺가 N₂와 N₃⁺에 이어 세 번째로 접근 가능한 물질이 되면서, 고에너지밀도의 물질을 합성할 수 있다는 희망을 갖게 되었다.

전술한 대로 Christe가 1999년 7월 12일 판 *Angew. Chem. Int. Ed.*에 “N₅⁺: A Novel Homoleptic Polynitrogen Ion as a High Energy Density Material”이라는 제하의 논문을 발표함으로써 N₅⁺ 합성 이래 100여 년 만에 새로운 PN이 등장하였다^[4]. 질소 고리화합물들은 합성경로가 잘 알려지지 않았고, 사슬형 다중질소화합물의 퍼텐셜에너지가 고리형보다 낮기 때문에, Christe는 접근이 더 용이한 사슬 형에 초점을 맞추었다^[4].

Christe는 N-N 단일결합이 주변 결합과의 전자적 공명에 의해 이중 결합으로 바뀔 수 있는 결합이라는 점에서 시작물질로 선정하였다. 아지드 음이온의 N-N 결합은 모두 전자적 공명에 의해 이중결합 특성을 갖는 안정적인 구조를 갖기 때문에, 여기에는 원자가 전자가 오직 네 개뿐인 N⁺ 이온이 첨가될 수 있을 것으로 보았다.

Christe는 N₃⁻ 내 두개의 결합이 전자 공명으로 이중 결합이 될 수 있기 때문에 여기에 N⁺를 연속적으로 첨가하면 N₄를 거쳐서 N₅⁺가 될 수 있다는 계획으로 실험을 수행하였다.

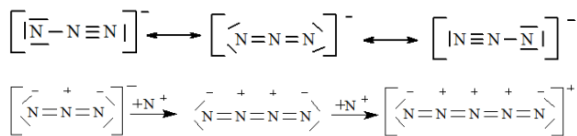


Fig. 9. Upper: Electronic resonance of azide anion, Lower: Synthesis of N₅⁺ by successive addition of N⁺ to N₃⁻^[4].

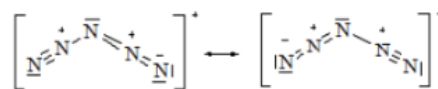
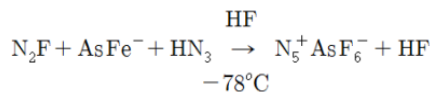


Fig. 10. Electronic resonance of N₆⁴⁺

Christe는 위의 이론을 바탕으로 쉽게 분해되어 에너지를 방출할 수 있는 약한 결합, 여기에 요구되는 전하 및 발열반응을 쉽게 일으킬 수 있는 적당한 리간드 등을 반응개시물질로 선정하여 다음과 같은 화학 반응식으로 N₅⁺를 합성하는데 성공하였다^[4].



Christe는 2001년에 N₅⁺SbF₆⁻ 염도 합성하는데 이어 2007년에 50~60 °C 온도 범위에서 안정성이 유지되는 또 다른 염들인 N₅SnF₅와 N₅B(CF₃)₄도 합성하였다^[50].

4.4 N₅⁻의 합성

Christe 팀을 위시한 여러 연구 그룹들은 5-질소 음이온(pentazole anion)이 비교적 높은 분해 에너지 장벽을 갖고 있어서 안정적인 N₅⁺N₅⁻를 형성할 수 있을 것으로 예측하면서 N₅⁻ 합성을 활발하게 진행하였다^[52].

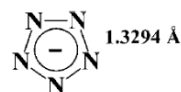


Fig. 11. D_{5h} planer structure of pentazole anion with minimum energy^[52]

Christe는 N₅⁻를 얻기 위해서 (a) 시작물질로 phenyl-pentazoles을 사용한 Ugi-Huisgen 반응을 이용하고, (b) 전자 주개 특성이 매우 강한 물질을 pentazole 고리에 치환시켜 전자 이동을 최대화시켜 고리의 방향성과 안정성을 제고하는 동시에 C-N 결합을 약화시킨 다음, (c) 고리 내 N-N 결합의 손상 없이 C-N 결합만 선택적으로 절단시켰으며, (d) 시작물질을 ¹⁵N으로 표지해서 N₅⁻ 음이온의 생성과정을 탐지하였다^[52].

Vanderbilt Univ.의 V. Benin 등을 위시한 다른 연구 그룹들도 유사한 실험을 실시하였으나, C-N 결합을 절단하는 데 실패하였고, 이 외에도 N₅⁻ 음이온과 양이온이 포함된 염들을 사용해서 N₅⁺N₅⁻나 또는 N₅⁺N₃⁻를 합성해 보려는 노력도 성공하지는 못하였다^[1].

5. 고-질소 함유 에너지물질

5.1 개요

지난 20년 간 PN 구조 예측과 합성 연구가 에너지 분야 화학자들에 의해서 매우 활발하게 진행되었다. 그 결과 N₄로부터 N₆₀에 이르는 존재 가능한 PN 이성체들의 구조 및 생성 에너지와 고리화합물의 응력에너지가 모두 계산되어 공개되었는데, 예를 들면, R. J. Bartlett는 미국 국방성 산하 DARPA(Defense Advanced Research Projects Agency)의 지원을 받아 N₂와 N₁₀ 사이의 안정적인 중성 분자 및 이온들 100여 종의 구조들에 대한 밀도함수이론 계산을 실시하여 질소 원자들 간의 결합 길이, 대칭 구조에 따른 진동수, IR 및 라만 스펙트럼 강도를 인터넷에 공개해 놓았다^[53].

안정한 것으로 예상되는 다양한 구조의 PN들이 예측되고는 있지만, 이들에 대한 합성은 N₂, N₃⁻, N₄⁺ 및 N₅⁺ 이상을 넘어서지 못하는 것이 지금의 현실인데, 군사적으로 응용 가능한 PN이 출현하기 위해서는 에너지 화학자들의 혁신적인 아이디어와, 이를 바탕으로 한 각고의 노력이 필요해 보인다. PN을 직접 합성하는데 어려움을 극복하기 위한 하나의 대안으로 에너지 화학자들은 순수한 질소 화합물 대신 질소가 풍부하게 포함된 소위 ‘nitrogen rich’ 물질을 찾는 방향으로 전환하고 있는 추세이다.

5.2 고 질소 함량의 에너지물질

5.2.1 개요

질소가 풍부하게 함유된 탄소질화물의 경우 주변 환

경에서 준-안정성을 유지할 수 있을 것으로 예측되기 때문에 순수한 질소화합물을 대체할 수 있는 유망한 물질이 될 수 있다. 탄소-질소 물질은 다양한 흥미로운 특성들을 나타내는데, 한 예로, 탄소와 질소 원자들의 단일결합은 다이아몬드를 능가하는 매우 강한 물질을 형성할 수 있을 것으로 예측된다^[54].

5.2.2 5,5-bis(1H-tetrazolyl)amine

Univ. of Ottawa의 D. Laniel 등은 2014년 5월 14일 관The Journal of Chemical Physics에 질소가 풍부하게 함유된 사방정계 결정격자(Pbca) 구조의 탄소질화물인 5,5-bis(1H-tetrazolyl)amine(BTA)가 높은 에너지밀도를 갖는다고 발표하였다^[55].

Ludwig-Maximilian Univ. Munich의 T. M. Klapötke와 Jörg Stierstorfer의 계산에 의하면 질소가 풍부하게 포함된 테트라졸 기반 물질인 BTA는 분해열과 온도가 매우 높아서추진제 특성을 갖는다^[56].

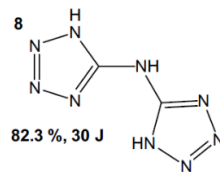


Fig. 12. Structure 5,5'-bis(1H-tetrazolyl)amine and its nitrogen content^[55]

Laniel은 Klapötke가 2008년에 소개한 방법으로^[57] BTA·H₂O(BTA monohydrate)를 합성한 후, 이의 메탄올 과포화 용액으로부터 1수화 BTA 결정을 얻은 다음 수분을 제거해서 고순도의 BTA 분말을 얻었다. IR, 라만분석, NMR 및 X-선 회절 데이터들을 Klapötke의 데이터와 비교해서 시료의 순도를 확인하였는데, BTA에 대한 분말 X-선 회절 분석 결과는 Klapötke의 결과와 잘 일치하였으나, X-선 회절 패턴으로부터 유닛 셀의 격자상수를 구해 본 결과 Klapötke 등이 같은 해에 미국 육군연구소에 보고한 값들보다 높았다. 이는 두 실험에서 X-선 회절분석 실험 온도가 93 K 정도의 차이가 있기 때문이다^[56].

질소가 풍부하게 포함된 고체 BTA를 상온에서 12.9 GPA까지 올리면서 분말 X-선 회절분석을 실시해 본 결과 사방정계 격자 셀(Pbca)을 갖는 결정구조가 유지된다는 사실이 확인됨으로써^[55] BTA가 에너지물질 후보가 될 수 있는지를 확인하는 연구가 요구된다.

5.2.3 이종고리 Ylide 화합물^[58]

고리화합물의 응력 에너지(ring strain energy)가 고에너지물질의 중요한 인자라는 점에서 질소 원자가 풍부한 아졸(azole)들을 이용해서 밀도와 생성열이 높고, 산소 균형이 우수한 PN 화합물들을 합성하면 우수한 에너지물질이 될 가능성이 매우 높다.

최근 1,2,4-triazole로부터 고 질소 함량의 에너지물질들이 합성되었는데, 예로, Klapötke 등은 2011년에 질소함량 68.3 %인 bis(triaminoguanidinium)-5,5'-dinitro-imino-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazolate와 3,3-bis-(dinitromethyl)-5,5'-azo-1H-1,2,4-triazole를 합성하였고^[59], 같은 해 Beijing Inst. of Tech.의 S, P. Pang은 313 °C에서 분해되는 4,4'-azobis(1,2,4-triazole)를 합성하였으나, 이 화합물들은 마찰 및 충격감도가 높다는 단점이 있다^[60].

일리드(ylide 또는 ylid)란 음전하를 띠는 원자(보통 카르보 음이온)가 질소, 인 및 유황 등과 같이 양전하를 띠는 원자에 결합되어 있는 1,2-쌍극자 화합물이다. 그동안 1,2,4-triazole의 에너지 열들이 활발하게 연구된 반면, 질소 함유 일리드들과 azolium imide들에 관한 연구는 상대적으로 빈약한 편이다.

Univ. of Florida의 A. R. Katritzky 등이 2011~2012년 사이에 발표한 azolium N-imide와 관련된 세 편의 논문에서 pyridinium 및 1,2,4-triazolium N-imide 등 이종고리 ylide 화합물들을 합성하여 이들의 에너지 물질 특성을 조사한 연구 결과를 발표하였다^[61-63].

Katritzky는 2014년에 (3-nitrobenzoyl)(pyridin-1-ium-1-yl)-amide(I), (3-nitrophenyl-sulfonyl)-(pyridin-1-ium-1-yl)amide(II), (3,5-di-nitrobenzoyl)(pyridin-1-ium-1-yl)amide(III), (2,4-dinitro-phenyl)(pyridin-1-ium-1-yl)amide(IV), (4-nitro-phenyl)-(pyridin-1-ium-1-yl)amide(V) 및 (2-nitro-phenyl)(pyridin-1-ium-1-yl)amide(VI) 등 여섯 종의 pyridinium ylide를 합성하여 이의 연소열을 측정해서 에너지 함유 정도를 평가하였다^[58]. I-IV 화합물들의 용융점들은 각각 175.5, 196, 215, 251, 196 및 151 °C 이었고, 연소열(ΔH_{comb})은 각각 20.97×10^3 , 13.95×10^3 , 10.05×10^3 , 35.77×10^3 , 13.94×10^3 및 21.84×10^3 kJ/kg로 측정됨으로서 질소를 풍부하게 함유된 이 물질들이 유망한 에너지물질이 될 수 있을 것으로 보인다^[58].

5.2.4 1-(2H-Tetrazolyl)-1,2,4-triazole-5-amine

Nanyang Tech. Univ.의 S. Nimesh 등은 2015년에 3-amino-1,2,4-triazole, 브롬화시아니($\text{N}\equiv\text{C}-\text{Br}$) 및 아지드화나트륨(NaN_3)을 시작물질로 사용한 2단계 반응으로 고

질소 함량 에너지물질인 1-(2H-tetrazol-5-yl)-1,2,4-triazol-5-amine(TzTA)를 합성하였다^[64].

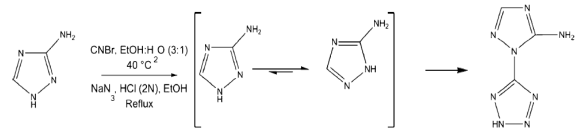


Fig. 13. Synthetic route of TzTA^[64]

Nimesh는 높은 수율로 얻어진 TzTA의 원소분석과 함께, IR, 라만 및 NMR 분광분석으로 이의 특성을 규명하였고, X-선 결정분석 방법으로 결정 구조를 분석해 본 결과 두 개의 고리가 같은 평면상에 배열된 구조였다. TzTA의 황산염 결정은 단사정계로 밀도는 1.856 gcm^{-3} 이고, 열적 안정성을 분석해 본 결과 용융되지 않고 199 °C에서 발열 분해되었는데, 이는 폭연(deflagration) 온도에 해당된다. TzTA의 분해 피크온도(299.7 °C)는 다른 고 질소 에너지물질들보다 높고, TNT나 HMX와 맞먹는다.

TzTA의 열분석과 비-등온 반응속도 등을 분석해 본 결과 열적 안정성이 우수하며, 분해 활성화에너지가 매우 높은 것으로 나타났다. 또한 bombe 열량계로 측정된 생성 엔탈피는 $+356 \text{ kJmol}^{-1}$ 로 매우 높은 플러스 값을 가져서 분해 시 많은 에너지를 생성할 수 있다^[64].

5.2.5 5,5'-dinitro-2H,2H-3,3'-bi-1,2,4-triazole을 이용한 공결정^[65]

공결정은 두 개 또는 그 이상의 중성 분자들이 일정한 비율을 이루는 물질로서, 비공유 상호작용에 의해 형성된다. 공결정은 물질들의 물리적 특성을 변화시키기 때문에 제약, 광학 분야 등에 응용되어 왔고, 최근 고풍화약, 추진제 및 파이로테크닉(pyrotechnics)과 같은 에너지물질들의 특성을 조절하는데 이용되고 있다.

아졸기는 1차 및 2차 아민과 같은 아주 우수한 수소 결합 주개들을 갖고 있기 때문에 결정학에서 특히 중요하다. 1970년대에 개발된 5,5'-dinitro-2H,2H-3,3'-bi-1,2,4-triazole(DNBT)는 밀도가 1.890 g/cm^3 정도로 매우 높고 질소함량이 높은 에너지물질이다.

에너지 함유 아졸에는 트리아졸 외 두 개의 질소가 포함된 이종고리 피라졸과 이미다졸 등이 있는데, 이 중 1H,4H-3,6-dinitro-pyrazolo[4,3-c]pyrazole(DNPP)와 3,4-dinitro-pyrazole(3,4-DNP)가 관심의 대상이다. DNPP는 1.865 gcm^{-3} 의 비교적 높은 밀도를 가지면서 둔감한 반

면 3,4-DNP의 밀도는 1.791 gcm^{-3} 로서 다른 세 종류의 아줄기보다 낮고, 충격감도는 CL-20과 유사하게 예민해서 군사용으로 사용이 제한되고 있다.

Univ. of Michigan의 J. C. Bennion은 2015년에 DNBT, ANTA 및 DNPP로 구성된 새로운 공결정들을 합성하여 이들의 폭발 특성을 규명한 연구결과를 2015년 4월 15일판 *Crystal Growth & Design*에 발표하였다. DNBT와 ANTA으로 구성된 공결정(1)은 2:1의 몰 비로 구성되어 있고, DNBT와 DNPP 공결정(2)은 1:1 몰 비로 구성되어 있는 반면, DNBT와 3,4-DNP 공결정(3)은 2:1의 몰 비로 구성되어 있다^[65].

DNBT와 공결정을 이루는 세 성분들의 수소결합 모티프(motif: 성분)는 공결정 내에 모두 보존되어 있는데, 이는 유사한 골격 구조를 갖는 다른 에너지 함유 공결정들을 개발하는 데 중요하게 응용될 수 있다.

Bennion은 공결정 1~3과 이를 구성하는 순수한 고체 성분들에 대한 폭발속도를 계산해 본 결과 세 종류 모두 $>8000 \text{ m/s}$ 이상이었었는데, 특히 공결정 3의 폭발속도는 8201 m/s 로서 이는 순수한 3,4-DNP의 폭발속도 (8203 m/s)와 유사하였다. 이 새로운 공결정은 순수한 성분과 유사한 성능을 나타내면서도 충격감도는 현저하게 낮아졌는데, 이러한 현상은 공결정 내 더 강력한 수소결합이 존재하기 때문이다^[81].

5.2.6 Oxadiazole-Tetrazole 기반 에너지물질^[66]

Klapötke는 2015년에 나이트릴($\text{-C}\equiv\text{N}$)과 하이드록실아민을 반응시켜 tetrazole-1-oxides들이 furazan과 furoxan과 연결된 3,4-Bis(1-hydroxytetrazolyl)furazan(H_2BOTFAZ)과 3,4-bis(1-hydroxytetrazolyl)furoxan(H_2BOTFOX) 등의 고에너지물질을 합성한 다음 염기 또는 탄산염이나 중탄산염과 반응시켜 에너지 함유 염들을 합성하였다^[67].

Furoxan은 이와 대응하는 furazan에 비해 열적 안정성이 낮다. 열 안정성이 가장 높은 물질은 3,4-bis(1-hydroxytetrazolyl)furazan과 3,4-bis(1-hydroxytetrazolyl)furoxan의 칼륨염들로서 각각 $277 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $265 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분해되고, 감도는 RDX($\text{IS} = 7.5\text{J}$, $\text{FS} = 120\text{N}$)보다 낮지만, 이 중에서 dihydrazinium 3,4-bis(1-oxidetetrazolyl)furazan이 가장 높은 생성열($\Delta H_{f(s)}^\circ = 947.5 \text{ kJmol}^{-1}$)과 가장 빠른 폭발속도(8843 msec^{-1})를 갖는데, 이는 RDX (8763 msec^{-1})보다 높은 값이다^[67].

1,2,5-oxadiazole-tetrazole이 연결된 에너지물질들은 기존의 에너지물질들을 대체할 수 있는 새롭고 유망한 물질이다. Klapötke가 소개한 대부분의 화합물들의 밀

도는 $1.59\sim 1.82 \text{ gcm}^{-3}$ 의 범위로 높고, 생성열은 $471.6\sim 1762 \text{ Jmol}^{-1}$ 범위이다. 이렇게 높은 밀도와 생성열은 이 화합물들의 높은 폭발특성을 반영한다. 결론적으로 이 화합물들은 산소균형이 우수하고, 밀도가 높으며 열적 안정성도 높아서 1,2,5-oxadiazole-tetrazoles을 골격으로 이용하면 새로운 에너지물질들을 합성할 수 있을 것이다.

6. 결론

분자 내 원자들 간 화학반응에 의존하는 기존의 에너지물질과는 근본적으로 다른 개념의 에너지물질인 PN들은 불안정해서 강한 결합에너지를 갖는 $\text{N}_2(\text{N}\equiv\text{N})$ 로 분해되면서 강력한 에너지를 방출할 뿐 아니라, 발생하는 가스가 친환경적이라는 점 때문에 20세기 중반부터 이론화학자들의 관심을 끌기 시작하였다.

이론화학자들은 안정적 구조의 PN들을 예측하여 이를 실험화학자들에게 합성할 것을 제안해 왔으나, 실제로 N_2 , 및 N_3^- 외에 실험실에서 의미 있는 PN이 합성된 것은 아직은 N_5^+ 뿐이다.

지금까지 N_4 , N_4^+ , N_4^- 를 시작으로 $\text{N}_5\sim\text{N}_{10}$ 이성체들과 이온들의 생성에너지, 분해 장벽, 진동수 등이 예측되었다. 에너지물질 화학자들은 이들 PN들을 합성하기 위한 노력을 활발하게 진행하고 있으나, 유감스럽게도 아직은 별다른 성과를 보이지 못하고 있다.

다른 모든 과학 분야와 마찬가지로 현재의 기술적 잣대로는 순수한 PN 분자의 합성과 응용이 어려워 보이지만, 과학자들의 창의력과 노력뿐만 아니라 문득 떠오른 기발한 영감을 더하면 머지않은 장래에 강력하면서도 환경 친화적인 에너지물질이 등장할 것이라는 것이 저자의 견해이다. 독일 화학자 Friedrich August Kekulé가 1865년 벤젠 구조를 발견하기 위한 피나는 노력과 고심을 해 오던 중 한 낮의 꿈에서 얻은 영감으로 당시에는 난해한 것으로 보였던 벤젠의 아름다운 고리구조를 발견하게 된 것을 예로 들 수 있다.

Manaa는 2000년에 $\text{N}_{10}(\text{N}_5^+\text{N}_5^-)$ 분자 여섯 개를 결합시켜 질소플러렌(N_{60})의 합성을 제안하였는데, 여기에는 이론적 근거가 있다. 즉, N_{60} 는 탄소플러렌(C_{60})과 전자적으로 대응한다는 점에서 적절한 합성 경로만 찾아 N_{60} 를 합성한다면 1867년 다이너마이트의 출현 이래 에너지물질 분야에서 최대의 발견이 될 것이다. 1865년 미국 Rice Univ.의 Richard Smalley 등이 C_{60} 플

러렌을 발견한 과정도 순탄하지 않았다는 점을 감안한다면, N_{60} 과 같은 엄청난 에너지물질의 등장이 가능하다고 기대하면서 이 리뷰의 결론을 마치겠다.

후 기

이 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복권기금으로 수행하는 ReSEAT 프로그램에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] Lee, J. W., J. of the Korea Institute of Military Sci. and Tech., **6**(3), 86-102, 2003.
- [2] Rutherford, D., "De Aero Fixo Ant Mephitic(On Air Said to be Fixed or Mephitic)," MD thesis, University of Edinburgh, 1772.
- [3] Curtius, T., Berichte Dtsch. Chem. Ges., **23**, 3023-3033, 1890.
- [4] Christe, K. O. et al., Angew. Chemie, Int. Ed., **38**(13/14), 2004-2009, 1999.
- [5] "Discovery of New Polynitrogen May Open Door to a New Class of Chemical Propellants," Dec 01-AFRL Horizons, <http://www.hobbyspace.com/Links/>
- [6] Samartzis P. C. and Wodtke, A. M., Int. Rev. in Phys. Chem., **25**(4), 527-52, 2006.
- [7] Engelke R. and Stine, J. R., J. Phys. Chem., **94**, 5689-5694, 1990.
- [8] Manaa, M. R., Chem. Phys. Lett., **331**(2-4), 262-268, 2000.
- [9] Thrush, B. A., Proc. Roy. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci., **235**, 143-147, 1956.
- [10] Martin, J. M. L., et al., J. Chem. Phys., **90**(11), 469-485, 1989.
- [11] Wasilewski, J., J. Chem. Phys., **105**(24), 10969-10982, 1996.
- [12] Martin, J. M. L. et al., J. Chem. Phys., **93**(6), 4485-4486 1990.
- [13] Zhang, P. et al., J. Chem. Phys., **122**, 014106, 2005.
- [14] Byun, Y. G. et al., J. Am. Chem. Soc., **113**, 3689-3696, 1991.
- [15] Tarroni, R. and Tosi, P., Chem. Phys. Lett., **389**, 274-278, 2004.
- [16] Cai, Z. L. et al., Chem. Phys., **164**, 377-381, 1992.
- [17] Zarko, V. E., Combustion, Explosion, and Shock Waves, **46**(2), 121-131, 2010.
- [18] Carnovale, F. J. et al., J. Chem. Phys., **88**(2), 642-650, 1988.
- [19] McKnight, L. G. et al., Phys. Rev., **164**, 62-70, 1967.
- [20] Francl, M. M. and Chesick, J. P., J. Phys. Chem., **94**, 526-528, 1990.
- [21] Bittererova, M. et al., J. Phys. Chem. A, **104**(51), 11999-12005, 2005, 2000.
- [22] Pyykko P. and Runeberg, N., J. Mol. Struct. Theochem., **234**, 279-290, 1991.
- [23] Nguyen M. T. and Ha, T. K., Chem. Phys. Lett., **317**, 135-141, 2000.
- [24] Dixon, D. A. and Christe, K. O. et al. J. Am. Chem. Soc., **126**(3), 834-843, 2004.
- [25] Wang, X. et al., Chem. Phys. Lett., **329**, 483-489, 2000.
- [26] Glukhovtsev, M. N., et al., Inorg. Chem., **35**, 7124-7133, 19960
- [27] Gagliardi, L., et al., J. Chem. Phys., **114**(24), p10733, 2001.
- [28] Nguyen, M. T. et al., Chem. Phys. Lett., **335**, 311-320, 2001.
- [29] Li, Q. S. and Liu, Y. D., J. Phys. Chem. A, **106**, 9538-9542, 2002.
- [30] Engelke, R., J. Org. Chem., **96**, 10789-10792, 1992.
- [31] Engelke, R., J. Org. Chem., **93**, 5722-5727, 1989.
- [32] Michels, H. H., et al., J. Phys. Chem., **99**, 187-194, 1995.
- [33] Liu, Y. D. et al., Theor. Chem. Acc., **107**, 140-146, 2002.
- [34] Li, Q. S. and Zhao, J. F., J. Phys. Chem. A, **106**, 5928-5931, 2002.
- [35] Fau, S. et al., J. Phys. Chem. A, **106**(18), 4639-4644, 2002.
- [36] Li, S. et al., Chem. J. Chinese Univ., **18**, 297-299, 1997.
- [37] Wang L. J. et al., Chem. Phys. Lett., **376**(5-6), 698-703, 2003.

- [38] Zhou, H. et al., *J. Mol. Graphics Modell.*, **25**(4), 578-583, 2006.
- [39] Zhou, H. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **449**(4-6), 272-275, 2007.
- [40] Douglas, A. E., et al., *Canadian Journal of Physics*, **43**(12), 2216-2221, 1965.
- [41] Hansen N. et al., *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10608, 2003.
- [42] Hansen, N. et al., *J. Chem. Phys.*, **123**, 104305, 2005.
- [43] Zhang, J. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1690-1696, 2006.
- [44] Larson, C. et al., *J. Phys. Chem.*, **112**(6), 1105-1111, 2008.
- [45] Dyke, J. M. et al., *Mol. Phys.*, **47**, 1231-1240, 1982.
- [46] Samartzis, P. C. et al., *J. Chem. Phys.*, **123**(5), 051101, 2005.
- [47] Whitaker, M. et al., *Phys. Rev. A*, **24**, 743-745, 1981.
- [48] Zheng, J. P. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 227-233, 2000.
- [49] Cacase, F. et al., *Science*, **295**, 480-481, 2002.
- [50] Renie E. E. and Mayer, P. M., *J. Chem. Phys.*, **120**(22), 10561-10578, 2004.
- [51] Zurer, P., *Chem. Eng. News*, **77**(4), 7, 1999.
- [52] Vij, A. and Christe, K. O. et al., *Angew. Chemie, Int. Ed.*, **41**, S. 3051-3054, 2002.
- [53] Bartlett, R. J., "Structure and Stability of Polynitrogen Molecules and Their Spectroscopic Characteristics," University of Florida, To be Published at 2015, http://users.clas.ufl.edu/rodbartl/pdf_files/polynitrogen%20Tobita.pdf
- [54] Teter, M. et al., *Science*, **5271**(5245), 53-55, 1996.
- [55] Laniel, D et al., *J. Chem. Phys.*, **140**, 184701(1-8), 2014.
- [56] Klapötke, T. M, et al., "High Nitrogen Compounds for use in Low-Erosivity Gun Propellants," <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA504339>.
- [57] Klapötke, T. M. et al., *J. Mater. Chem.*, **18**, 5248-5258, 2008.
- [58] Wang, Z. et al., *Journal of Energetic Materials*, **32**, 227-237, 2014.
- [59] Dippold, A., and T. M. Klapotke et al., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **637**(9), 1181-1193, 2011.
- [60] Qi, C. et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 3221-3225, 2011.
- [61] Katritzky, A. R. et al., *J. of Org. Chem.*, **76**(10), 4082-4087, 2011.
- [62] Jishkariani, D., C. et al., *J. of Org. Chem.*, **78**, 3349-3354, 2013.
- [63] Jishkariani, D. et al., *J. Org. Chem.*, **77**(13), 5813-5818, 2012.
- [64] Nimesh, S et al., *Propellants Explos. Pyrotech.*, **40**, 426-432, 2015.
- [65] Bennion, J. C. et al., *Cryst. Growth Des.*, **15**, 2545-2549, 2015
- [66] M. Klapctke, et al., *Propellants Explos. Pyrotech.*, **40**, 366-373, 2015.
- [67] Fischer D. and Klapötke, T. M. et al., *New J. Chem.*, **39**, 1619-1627, 2015.
- [68] Rice. B. M. et al., "Computational Aspects Of Nitrogen-Rich HEDMs," *High Energy Density Materials*, Springer, Berlin-eidelberg, pp. 153-94 (Structure and Bonding Ser., Vol. 125), 2007.