

Norbornadiene의 이량화반응에 의한 다중고리 탄화수소화합물의 제조

정병훈 · 한정식

Preparation of Polycyclic Hydrocarbon Compounds by Dimerization Reaction of Norbornadiene

Byung-Hun Jeong · Jeong-Sik Han

ABSTRACT

Present study examines the experimental results of polycyclic hydrocarbons compound prepared by norbornadiene dimerization reaction. Pentacyclic exo-t-exo, hexacyclic exo-endo, hexacyclic endo-endo isomers of NBD dimer were synthesized by selective dimerization of NBD monomer. Dimerization catalysts, reaction procedure and product analysis method were developed respectively. Through this experiment, mild reaction conditions, relatively high NBD dimer yields were obtained and this reaction technologies will be usefully applied to high energy density liquid fuel development.

초 록

노보르나디엔의 이량화반응에 의해 제조되는 다중고리 탄화수소화합물 제조에 대한 연구결과를 설명하였다. NBD 이량체 중에서 pentacyclic exo-t-exo, hexacyclic exo-endo, hexacyclic endo-endo 이성질체를 선택적으로 제조하기위하여 이량화 반응을 실시하였다. 각각의 이량화반응 촉매, 반응절차 그리고 분석방법이 개발되었다. 본 실험을 통하여 적당한 반응조건, 비교적 높은 이량체수율을 얻었으며, 이 반응기술은 고에너지밀도 연료 개발에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

Key Words: Norbornadiene (노보르나디엔), Dimerization (이량화), Polycyclic Hydrocarbon (다중고리화합물), High Density Fuel (고밀도 연료)

1. 서 론

원유의 증류로부터 얻어지는 C5, C9 유분인

cyclopentadiene, dicyclopentadiene은 국내 생산 가능량이 약 10만톤에 이르고 있으나 대부분 저부가가치의 일반 석유수지제품의 원료로 사용되고 있다. 이들 물질을 가장 효율적으로 이용하는 방법은 그림 1과 같이 acetylene과 반응시켜 norbornadiene(NBD)과 같은 norbornene 유도체

들로 전환시켜 활용범위가 넓은 cyclo olefin copolymer, Ethylene-propylene-diene copolymer (EPDM) 제조용 단량체로 사용하거나 NBD를 이량화시켜 다중고리화합물로 제조하여 고에너지 물질로 이용하는 것이다¹⁾.



Fig. 1. NBD synthesis reaction

NBD 이량화시에 얻어지는 이량체는 그림 2과 같이 14개의 이성질체가 있다. 이중에서 pentacyclic exo-t-exo NBD dimer (Ptxt), hexacyclic exo-endo NBD dimer (Hxn), hexacyclic endo-endo NBD dimer (Hnn) 이성질체가 고에너지밀도 연료에 효율적으로 사용되고 있다. NBD의 이량화관련 기술은 주로 1960~70년대에 특허로 발표되어있어 실제공정에서 사용하는 촉매 및 반응조건에 대한 내용은 잘 알려지지 않았다^{2,3)}. 따라서 본 연구에서는 3가지 이량체를 선택적으로 제조할 수 있는 촉매와 반응조건을 실험에 의해 개발하고자 하였다.

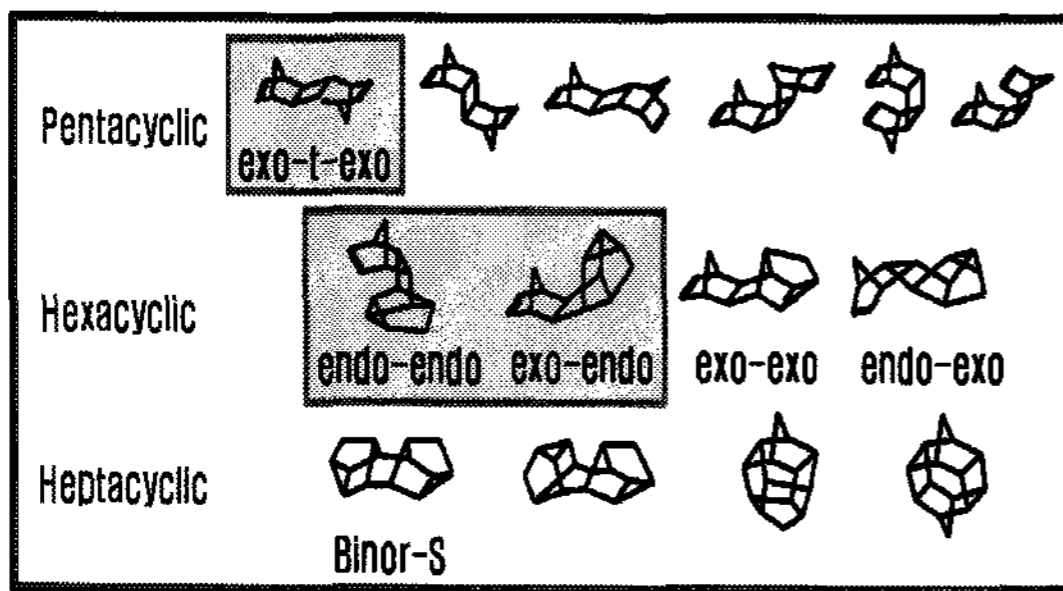


Fig. 2. Possible isomers of NBD dimer

2. 실험 및 분석

2.1 원료 및 촉매

3가지 이량체 각각을 선택적으로 제조하기 위한 이량화반응 촉매의 종류, 몰비, 용매와 반응조건을 표 1에 나타내었다. 각각의 이량화반응은 냉수 환류식 응축기가 장착된 둥근 플라스크에

원료인 NBD와 각각의 촉매를 넣고 온도가 조절되는 oil bath에 담근 후 magnetic stirrer로 교반하면서 질소기류하에서 반응을 실시하였다. 반응이 종료되면 methylene chloride로 생성물을 추출한 다음 sodium sulfate로 수분을 제거하고 여과를 실시한 후 진공증류를 통해 생성물을 얻었다.

Table 1. Catalysts, solvents, and reaction conditions of NBD dimerization reaction

Type	Ptxt dimer	Hxn dimer	Hnn dimer
Reactant	NBD(200)	NBD(500)	NBD(500)
Catalyst	NiBr ₂ (1)	Rh(AA) ₃ (1)	Fe(AA) ₃ (1)
	Zn(7.5)	DEAC(40)	DEAC(20)
		AlCl ₃ (1)	TPP(8)
			AlCl ₃ (5)
Solvent	THF	Toluene	Toluene
Rx Temp.	50°C	85°C	85°C
Rx Time	72 hr	1 hr	1 hr

()의 값은 몰비를 나타냄

2.2 분석방법

생성물인 NBD이량체에 존재하는 proton의 위치를 구별하기 위해 Bruker(500MHz)사의 AM-300모델의 ¹H-NMR, 이량체의 분자구조를 확인하기 위해 HOMO-COSY 2D NMR을 사용하였다. 정량분석을 위해 생성물에 internal standard로 m-xylene을 첨가하여 FID detector와 HP-5 column이 장착된 Agilent사의 6890N 모델의 GC에 주입하여 얻은 chromatogram peak의 면적 백분율로 부터 계산하여 각각 이량체의 전환율과 수율을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Penta cyclic exo-t-exo NBD dimer 제조

상기의 이량화촉매 및 반응조건하에서 얻은 반응생성물의 ¹H-NMR 분석결과를 나타낸 Fig. 3과 2D NMR로 부터 Ptxt 이량체인 것을 확인할 수 있었으며, GC 분석결과인 아래 Fig. 4의

chromatogram 으로부터 증류 후에 Ptxt 그리고 다른 isomer의 수율은 각각 56.5%, 4.3% 로 분석되었다. 이는 NiAA₂, NiCl₂ 와 같은 여러가지 Ni 촉매를 사용한 결과 비교하여 가장 좋은 결과를 얻은 것으로 이 반응은 비교적 반응속도가 느리고 수율도 낮은 것을 알 수 있었다.

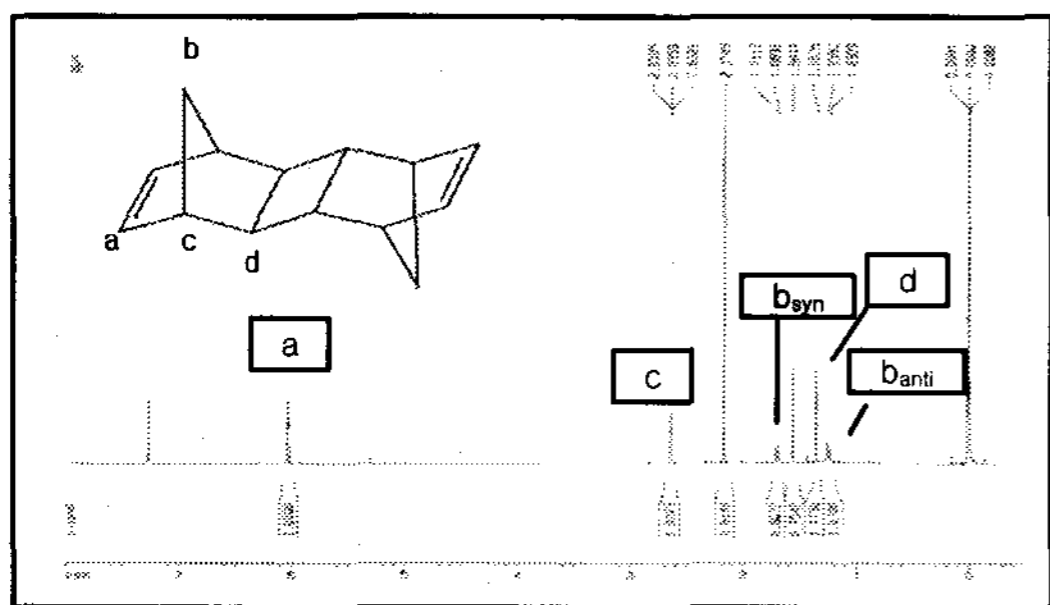
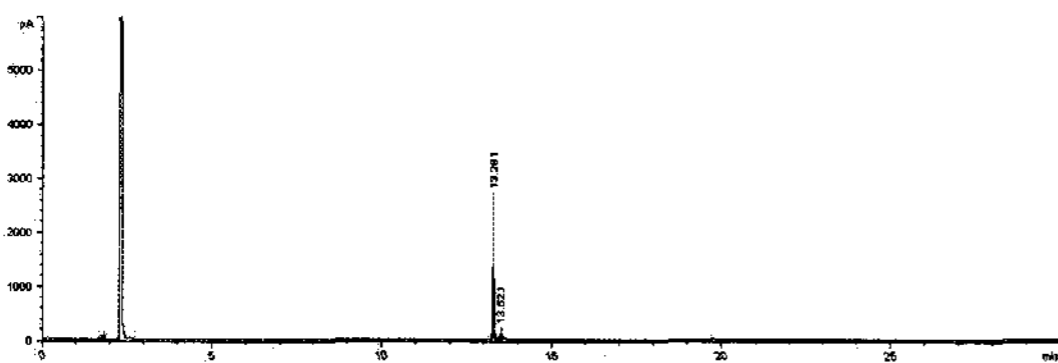


Fig. 3. ¹H-NMR result of Ptxt dimer



Peak #	RT (Min)	Area (%)	Conversion (%)	Yield (%)	Remark
1	2.361	70.872	69.1		THF
3	13.28	26.459		56.5	Ptxt
4	13.52	2.669		4.3	isomer

Fig. 4. GC result of Ptxt dimerization

3.2 Hexacyclic exo-endo NBD dimer 제조

상기의 이량화촉매 및 반응조건은 Rh(AA)₃를 주촉매로 하여 각 조촉매의 기능을 이해하고 최적의 반응조건 실험을 통해 선정된 것이다.

이러한 반응에서 얻은 생성물의 ¹H-NMR 분석결과를 나타낸 Fig. 5와 2D NMR로부터 Hxn 이량체인 것을 확인할 수 있었으며, GC 분석결과인 아래 Fig. 6의 chromatogram 으로부터 증류 후에 Hxn의 수율은 74.3%이며 Hnn도 동시에 13.7%의 수율로 얻어지는 것을 알 수 있었다.

그러나 본 연구의 결과는 실제적으로 적용하기에는 주촉매인 Rh(AA)₃의 가격이 높아서 개선이 필요한 것으로 판단되었다.

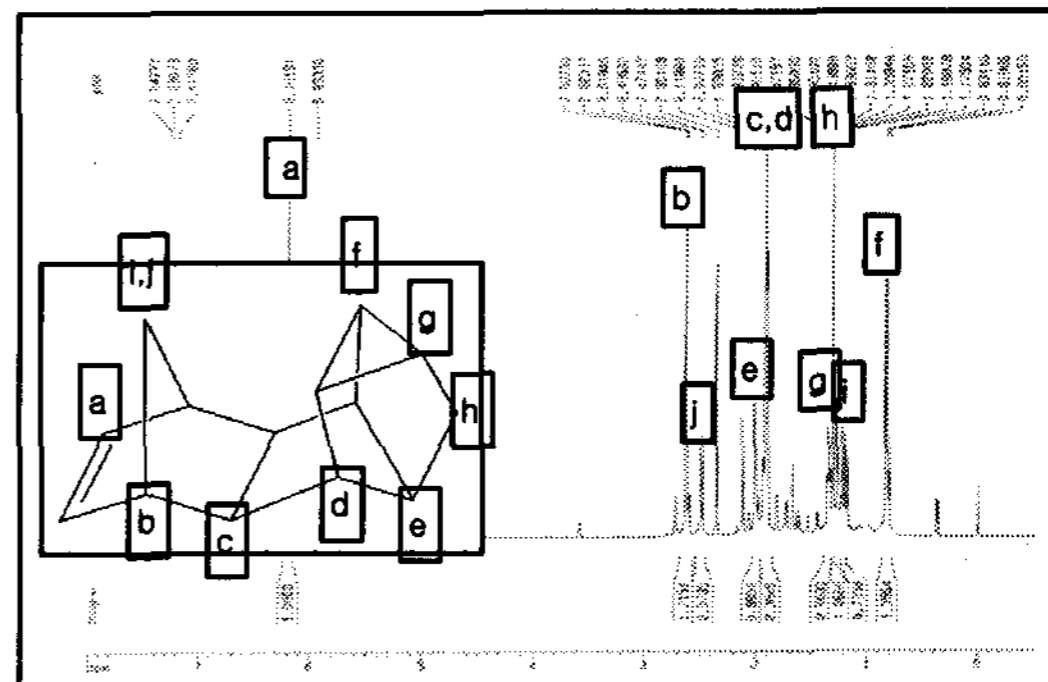
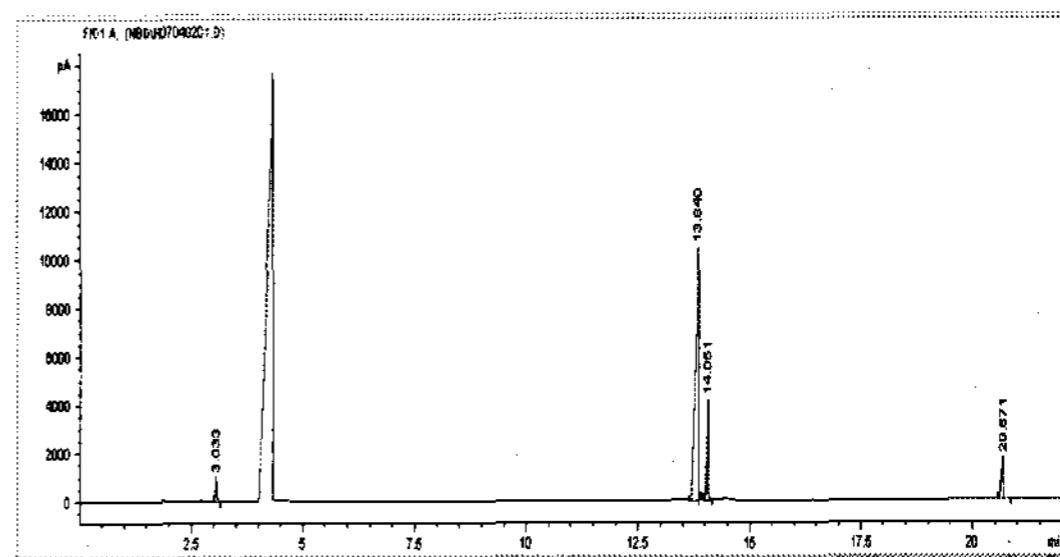


Fig. 5. ¹H-NMR result of Hxn dimer



Peak #	RT(min)	Yield(%)	Remark
1	3.033	1.1	NBD
2	13.840	74.3	Hxn
3	14.051	13.7	Hnn
4	20.671	10.9	trimer

Fig. 6. GC result of Hxn dimerization

3.3 Hexacyclic endo-endo NBD dimer 제조

상기의 이량화촉매 및 반응조건하에서 얻은 반응생성물의 ¹H-NMR 분석결과를 나타낸 Fig. 7와 2D NMR로부터 Hnn인 것을 확인할 수 있었으며, GC 분석결과인 아래 Fig. 8의 chromatogram 으로부터 증류 후에 주생성물인 Hnn의 수율은 82.4%, 부생성물인 Ptxt, Hxn의 수율은 각각 7.7%, 2.3% 이었다. 또한 구조가 확인되지 않은 이량체가 7.6%의 수율로 얻어지는데 이는 이량체의 다른 이성질체로 추측된다.

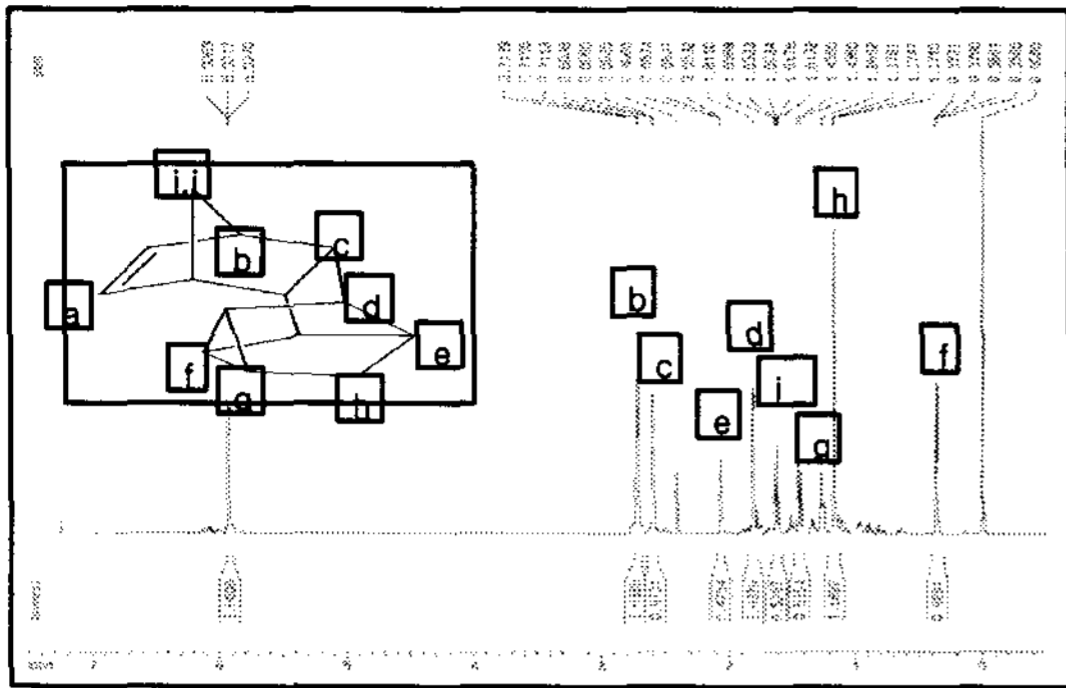
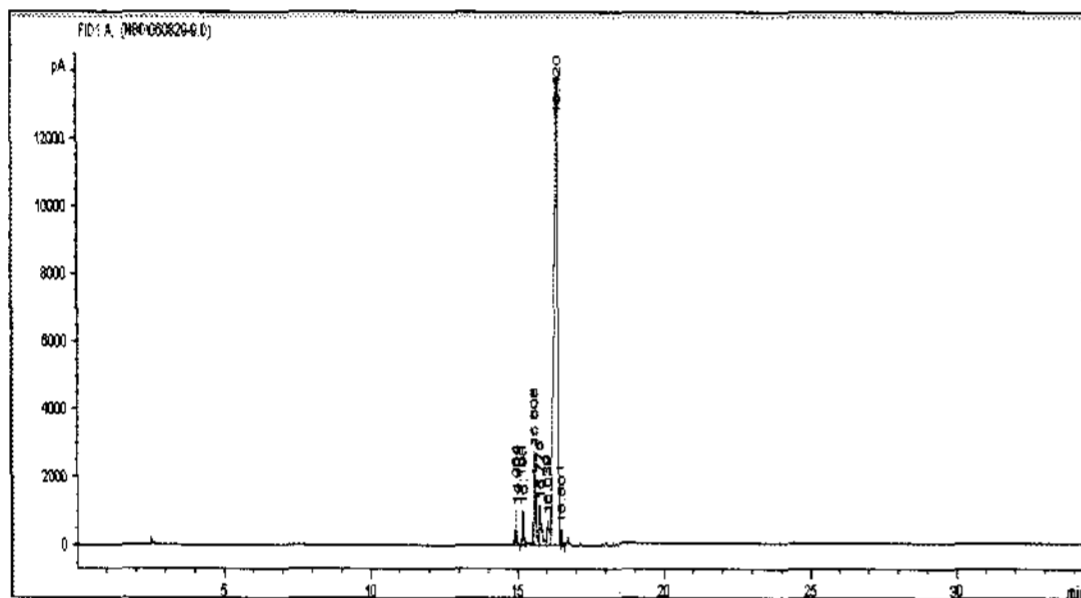


Fig. 7. ¹H-NMR result of Hnn dimer



Peak #	RT(min)	Yield (%)	Remark	Hnn/Hxn/Pxtx Yield(%)
1	14.964	1.4	Dimer	92.4
2	15.198	1.7	Dimer	
3	15.606	7.7	Pxtx	
4	15.776	3.8	Dimer	
5	16.039	2.3	Hxn	
6	16.420	82.4	Hnn	
7	16.501	0.7	Dimer	

Fig. 8. GC result of Hnn dimerization

3.4 NBD 이량체의 특성

상기에서 제조한 3가지 이량체는 이중결합이 존재하는 화합물이다. 수소화에 의해 이중결합이 제거되어 포화된 이량체의 물성을 문헌조사 결과 표 2에 나타내었다^{4,5)}.

상온에서 Pxtx는 고체로서, 순발열량이 185,135 Btu/gal 가장 높았으며, Hxn, Hnn모두 비중이 1.0이상이나 저온에서 점도가 특히 높은 특성을 나타내었다.

Table 2. Physical properties of NBD dimers

Type	Pxtx	Hxn	Hnn
Sp. gr. (@20°C)	1.022	1.076	1.081
mp(°C)	61	19.7	2.7
Net Hc (Btu/gal)	185,135	158,880	160,781
Viscosity (100°F)		9.98cSt	13.5cSt

4. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 NBD의 선택적이량화 반응연구를 통해 각각의 이량체 제조를 위한 촉매와 반응조건을 개발할 수 있었다. 생성물의 정성분석을 통해 생성물의 구조가 이량체와 일치하는 것을 확인하였으며 정량적인 분석방법도 제시하였다. 본 연구에서 얻어진 연구결과는 고에너지밀도 연료 개발에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. 한정식, 정병훈, "램제트용 연료의 특성연구", TEDC-121-041238, 국방과학연구소, (2004)
2. E. W. Muller et al., "Bicycloheptadiene oligomers", USP 3,282,663, 1966
3. A. Schneider et al. "Dimerization of Norbornadiene to exo-exo hexacyclic dimer", USP 4,207,080, 1980
4. U.M. Dzhemilev, et. al, " NBD in the synthesis of polycyclic strained hydrocarbons with participation of metal complex catalysts", Russian Chemical Reviews, 56(1), 36-51 (1987)
5. C.T. Moynihan et. al., "Physical properties of hydrogenated dimers of NBD and exo THDCPD and their mixtures", AD 404951, 1978