

# 삼각고리를 포함한 Norbornane 골격을 가진 화합물의 합성 및 물성에 관한 연구

오창호\* · 한정식\*\* · 박대인\* · 류중현\* · 조준현\*\*\*

## A Study on the Synthesis and Property of Norbornane Type Carbocyclic Compounds that Include 3-membered Fused Ring System

Chang Ho Oh\* · Jeong-Sik Han\*\* · Dai In Park\* · Joong Hyun Ryu\* · Joon-hyun Cho\*\*\*

### ABSTRACT

Some advanced nations have already developed and utilized high performance carbocyclic compounds as liquid fuel components. The common point of these compounds includes polycycles. We synthesized some promising compounds which include multiplex ring form. According to three kinds of cyclopropanation method, we could synthesize five target materials and measure their physical properties.

### 초 록

현재 우주항공 분야에서 액체연료의 다양한 물성과 비추력이 요구됨으로 이를 만족시킬 수 있는 새로운 형태 및 조성의 액체연료를 개발할 필요성이 요구된다. 일부 국가에선 액체 연료로, 다중고리를 포함한 탄소고리 화합물을 연구, 개발하여 사용하고 있다. 이에 우리는 여러 개의 고리가 포함된 화합물들을 합성하고자 연구를 진행하였고, 그 중 Norbornane 골격에 삼각고리를 증가시킨 화합물들을 합성하였고, 이들 화합물의 발열량 및 밀도를 측정하였다.

Key Words: High Performance Carbocyclic Compounds(기능성 탄소고리화합물), Cyclopropanation (삼각고리화반응), Norbornane, Dicyclopentadiene, Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octane, Tetracyclo[3.3.2.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>6,8</sup>]nonane, Polycyclic Compounds(다중고리 화합물)

### 1. 서 론

현재 우주항공 분야에서는 사용 환경의 다양화에 따른 액체연료의 다양한 물성이 요구됨으로 이를 만족시킬 수 있는 새로운 형태 및 조성의 액체연료를 개발할 필요성이 요구된다. 그러나 현재 적용되고 있는 액체연료는 앞으로 예상되는 요구를

\* 한양대학교 화학과

\*\* 국방과학연구소

\*\*\* (주)풍산

연락처, E-mail: qkreodls@hotmail.com

만족시키는데 한계가 있을 것으로 추정됨으로, 추후 예상되는 수요를 만족시키기 위해서는 다양하고 우수한 물성을 보유한 연료를 개발하여야 하며, 이를 위해서는 연료의 주성분으로 사용가능한 우수한 특성을 지닌 신물질의 개발이 선행되어야 한다. 이에 따라서 일부 국가에서는 과거 30 - 40 년간 이에 대한 연구를 지속한 결과 상업적으로 구입이 용이한 원료를 이용하여 유기합성 공정을 통하여 여러 종류의 물질을 개발하였으며, 이를 실용화하고 있다.<sup>[1-3]</sup> 이외에도 기존의 물질보다 물성을 향상시킬 수 있는 새로운 다중 고리 화합물들에 대한 연구 분야도 많은 연구가 진행되고 있으며,<sup>[4]</sup> 특히 구조적 골격을 형성하는데 필요한 합성/제조 기법 및 이들의 특성 분석 관련 기술의 연구 등이 진행되고 있다.

이제까지 알려진 여러 종류의 물성을 지닌 탄소 고리화합물들의 구조적 특성에서는, 거의 대부분 공통적으로 norbornane 구조나, dicyclopentane 구조를 포함한 골격을 가지고 있고, 따라서 이와 유사한 구조를 갖는 화합물 등이 매우 높은 에너지를 함유한 분자 물질류로 근간에 많은 연구 대상이 되고 있으므로 이를 중심으로 한 제조기술 개발에 대한 기초연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다. 이와 같은 새로운 형태의 특성을 지닌 물질의 개발을 위해, 본 연구는 기본적으로 독특한 특성을 함유하고 있는 norbornane, dicyclopentane 골격에 삼각고리를 증가시킨 유도체를 설계하고 이를 효과적으로 합성하는 방법을 개발하여, 그 유도체들의 특성을 분석하는데 그 목표를 두고 연구를 진행했으며, 현재 norbornane, dicyclopentane 구조에 삼각고리를 증착시킨 다중고리 화합물을 합성하였고, 이들 화합물에 대한 발열량 및 밀도를 측정하였다.

## 2 본 론

삼각고리화 반응 중 가장 널리 알려진 반응은 카벤(carbene)과 이중결합을 이용하는 것이다. norbornylene에 관해서도 카벤을 이용하여 삼각고리를 형성시키는 방법에 따라 여러 방법들이

보고되어져 있는데, 이런 논문들은 norbornylene을 카벤의 3배 이상 당량을 사용한 결과로, 카벤에 대해 70~90%대의 수율로 보고되어져 있다.<sup>[5]</sup>

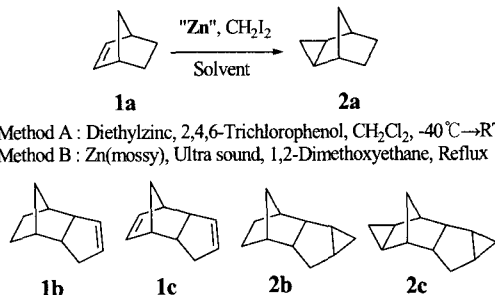


Fig. 1 Synthesis of 2 using method A, B

우리는 Fig. 1과 같은 두 가지 방법으로 norbornylene(1a)의 이중결합에 method A<sup>[6]</sup>를 이용하여 20%, method B<sup>[7]</sup>를 이용하여 40%의 수율로 화합물 2a를 합성할 수 있었다. 또한, dicyclopentadiene의 두 개의 이중결합 중 반응성이 좋은 norbornane 골격에 포함된 이중결합을 선택적인 수소화 반응을 통해서 72%의 수율로 환원시킨 1b에, 오각고리에 포함된 이중결합에 Method A를 통해 화합물 2b를 90%의 좋은 수율로 합성할 수 있었다. 또한, 두 개의 이중결합을 포함한 dicyclopentadiene(1c)에 대해서도 Method A로 이용하여 88%의 수율로 화합물 2c를 합성할 수 있었다.

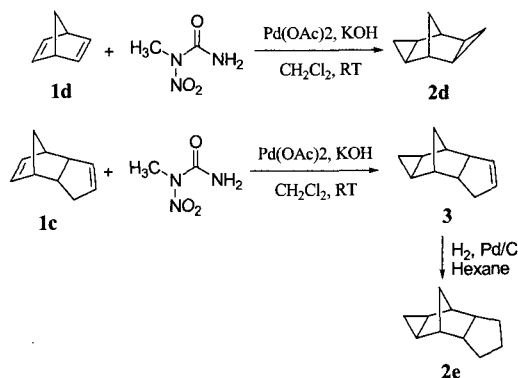


Fig. 2 Synthesis of 2 using method C

그러나, Method B를 이용하여 **1d**에 관해 반응을 시켜본 결과 10%의 낮은 수율로 합성 되었다. 또한, Method A와 B를 사용하여 카벤의 당량을 조절하여 **1c**를 반응시켰으나, 선택적인 삼각고리화 반응이 일어나지 않고, 각각 한 개의 이중결합에 삼각고리가 생성된 물질들과 두 개가 형성된 생성물, 그리고 출발물질이 남는 결과를 나타내었다.

그런데 Fig. 2의 Method C<sup>[8]</sup>를 이용하여 **1d**에 반응을 시킨 결과, 70%의 좋은 수율로 **2d**를 합성할 수 있었다. 또한 같은 방법으로 **1c**에 반응을 시켜본 결과 94%의 수율로 한 개의 삼각고리만 형성된 **3**을 얻을 수 있었고, 이 **3**을 수소화 반응을 통해서 100%의 수율로 **2e**를 합성할 수 있었다.

위에서 언급한 삼각고리화 반응의 각각 방법에 따른 수율을 Table 1에 정리하였다. 그런데, 출발물질 **1a**와 **1d**의 경우 수율이 다른 반응에 비해 수율이 떨어지는데 이는 정제 과정에서 **2a**와 **2c**의 낮은 끓는점으로 인한 손실 때문이다.

Table 1 Yields of cyclopropanation

번호	생성물	수 율 (%)		
		A	B	C
1	<b>2a</b>	20	40	-
2	<b>2b</b>	-	90	-
3	<b>2c</b>	58	88	-
4	<b>2d</b>	10	-	70
5	<b>2e</b>	-	-	94

위에서 합성한 화합물들의 물질의 특성을 확인하고자 밀도와 발열량을 **2a**, **2b**, **2c**에 관해서 측정하였다. 이 측정값들과 기존의 액체 연료의 비중 및 발열량 값과 비교하여 Table 2에 정리하였다.

Table 2에 의하면 본 연구에서 합성한 화합물 **2a**, **2b**, **2c**의 물성을 기존의 액체 연료와 비교했을 때 RJ-5보다는 낮은 수치를 나타내지만, 다른 액체 연료보다는 좋은 수치를 나타내고 있음을

Table 2 Comparison of some physical properties

번호	화합물	비 중	발열량		
			Btu/gal	MJ/kg	kcal/mL
1	<b>2a</b>	0.94	139,967	41.493	9.318
2	<b>2b</b>	0.99	153,373	42.331	10.210
3	<b>2c</b>	1.02	154,378	42.182	10.277
4	JP-5	0.81	123,828	42.600	8.243
5	JP-8	0.81	124,409	42.800	8.282
6	JP-9	0.94	142,000	42.106	9.453
7	JP-10	0.94	142,000	42.106	9.453
8	RJ-4	0.94	141,000	41.810	9.387
9	RJ-5	1.08	161,000	41.552	10.718

알 수 있었다. 따라서, 합성된 물질 **2a**, **2b**, **2c**는 제한된 범위 내에서 기존에 알려진 액체 연료의 물성과 근접하거나 보다 우수한 수치를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

### 3. 결 론

비활성의 이중결합을 가진 norbornane 골격의 출발물질로 3가지 각기 다른 방법을 통해서 좋은 수율로 삼각고리화 반응을 수행할 수 있었다. Method A는 어떤 이중결합에 대해서도 뛰어난 반응성을 보여주고, 수율 또한 높음을 알 수 있었고, Method B는 낮은 가격으로 반응을 보낼 수 있음을 보여준다. 한편 위치선택적인 삼각고리화 반응을 보여주는 Method C로 인해 2개의 이중결합을 가진 dicyclopentadiene에 대해서 선택적인 삼각고리화 반응을 좋은 수율로 합성할 수 있었다.

한편, 이렇게 합성되어진 물질들 중 3개의 화합물에 대한 비중과 발열량을 측정하여 기존의 액체 연료의 물성과 비교한 결과 근접하거나 우수한 수치를 나타냄을 보여주었다. 이는 삼각고리를 부가시켜 합성한 화합물이 우수한 특성을 지닌 물질임을 알 수 있으므로 이러한 물질들이 액체연료의 주요성분으로 사용될 가능성이 높은 후보 물질이 될 수 있을 것으로 추측된다.

## Acknowledgement

본 연구는 국방과학연구소의 연구비 지원에 의한 연구결과입니다.

## 참 고 문 헌

- (a) Schmidt, Michael W.; Gordon, Mark S.; Boatz, Jerry A. *International Journal of Quantum Chemistry* **2000**, 76(3), 434. (b) Cheng, Sheng-San.; Lung-Tan. *Huaxue* **1997**, 55(2), 71. (c) Bruner, Richard H.; Pitts, Lucius L. [Tech. Rep.] AFAMRL-TR (U. S.) **1983**, (AFAMRL-TR-82-101), Proc. Conf. Environ. Toxicol., 13th, 337. (d) Burdette, George W.; Hall, Lewis. *U. S. Pat. Appl.* **1982**, 7 pp. (e) Hughes, Leonard; Robinson, Kenneth R.; Deviney, Marvin L., Jr. *U.S. patent*, **1979**, 4 pp. (f) Lander, Herbert R., Jr.; Strouse, Alfred E. *U. S. NTIS, AD Rep.* **1976**, (AD-A032902), 134 p
- (a) Spain, J. C.; Somerville, C. C. *Chemosphere* **1985** 14(2), 239. (b) Blakeslee, J. R., Jr. **1984**, AFOSR-TR-84-0720; Order No. AD-A145484, 147 pp. From: Gov. Rep. Announce. Index (U.S.) **1984**, 84(26), 7 (c) Haun, C. C. **1975**, AMRL-TR-125, 287.
- (a) Spain, J. C.; Somerville, C. C. *Chemosphere* **1985**, 14(2), 239. (b) Klein, Stephen A.; Jenkins, David; Cooper, Robert C. [Tech. Rep.] AMRL-TR (U. S.), **1975**, (AMRL-TR-125), 429.
- (a) Liebenberg, D. H.; Armstrong, R. W. Gilman, J. J. "Structure and Properties of Energetic Materials", MRS, **1993**. (b) Olah, G. A.; Squire, D. R. "Chemistry of Energetic Materials", Academic Press, **1991**. (c) 노만균, "고체 추진제", 민음사, **1998**.
- (a) E. Fillion; N. J. Taylor, JACS, **2003**, 123, 12700. (b) Y. Gai; M. Julia; J.-N. Verpeaux, *Synlett.* **1991**, 56. (c) Y. Stenstrom, *Syn. Comm.* **1992**, 22, 2801
- A. B. Charette; S. Francoeur; J. Martel; N. Wilb *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4549.
- B. S. Furniss; A. J. Hannaford; P. W. G. Smith; A. R. Tatchell "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry" 5th. Longman Scientific & Technical 1108
- O. M. Nefedov; Y. V. Tomilov; A. B. Kostitsyn; U. M. Dzhemilev; V. A. Dokitchev, *Mendeleev Commun.* **1992**, 13