

이온성 액체 촉매를 이용한 Tetrahydrotricyclopentadiene의 이성화 반응 경로에 관한 연구

김대현 · 한정식* · 전종기** · 임진형†

공주대학교 신소재공학부, *국방과학 연구소, **공주대학교 화학공학부
(2015년 4월 21일 접수, 2015년 4월 28일 심사, 2015년 4월 29일 채택)

A Study on the Reaction Pathway for Isomerization of Tetrahydrotricyclopentadiene Using Ionic Liquid Catalyst

Dae Hyun Kim, Jeong-Sik Han*, Jong-Ki Jeon**, and Jin-Heong Yim†

Division of Advanced material Engineering, Kongju National University, 275 budae-dong, Cheonan 330-171, Korea

*Agency for Defense Development, Daejeon 305-152, Korea

**Department of Chemical engineering, Kongju National University, 275 budae-dong, Cheonan 330-171, Korea

(Received April 21, 2015; Revised April 28, 2015; Accepted April 29, 2015)

초 록

루이스 산도가 다른 두 종류의 클로로알루미늄에이트계 이온성 액체(IL) 촉매를 사용하여 tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD) 이성화 반응 거동에 관하여 연구하였다. 루이스 산도가 낮은 1-butyl-3-methylimidazolun chloride (BMIC)/AlCl₃와 높은 pyridine hydrochloride (PHC)/AlCl₃계 IL 촉매를 이용하고 온도와 시간을 반응 인자로 하여 THTCPD의 이성화 반응 경로를 고찰하였다. IL 촉매의 루이스 산도 증가에 따라 THTCPD 이성화 전환율을 증가시킬 수 있었다. 반응온도 및 IL 촉매의 산도에 따라 THTCPD 이성화 반응경로가 바뀌었다. 산도가 낮은 BMIC/AlCl₃ IL 촉매의 경우에는 기존에 사용되어오던 AlCl₃ 촉매와 유사한 반응 경로를 보이지만, 반응온도가 높아짐에 따라 *endo*, *exo*, *endo*-(norbornene; NB) → *exo*, *exo*, *endo*-NB → diamondoid로의 골격 재배열화 반응이 일어났다. 하지만, 산도가 높은 PHC/AlCl₃ IL 촉매의 경우에는 TEAC/AlCl₃ IL 촉매와는 다른 새로운 두 가지 경로(*endo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *exo*-NB 및 *endo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *exo*-(cyclopentadiene; CP))가 추가로 관찰되었다.

Abstract

The kinetic behavior of tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD) isomerization was studied by using two kinds of chloroaluminate ionic liquid (IL) catalyst with different Lewis acidity. THTCPD isomerization pathway was discussed under the different temperature and time as reaction parameters using IL catalysts consisting of 1-butyl-3-methylimidazolun chloride (BMIC)/AlCl₃ with low acidity and pyridine hydrochloride (PHC)/AlCl₃ with high acidity. The conversion of THTCPD isomerization increased with increasing Lewis acidity of IL catalyst. The THTCPD isomerization pathway changed as a function of reaction temperature and catalyst acidity. In the case of BMIC/AlCl₃ IL catalyst, THTCPD isomerization pathway was similar to that of using conventional AlCl₃ catalyst. However, two different types of additional pathways (*endo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *exo*-NB and *endo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *endo*-NB → *exo*, *exo*, *exo*-CP) were appeared when using PHC/AlCl₃ IL catalyst.

Keywords: High energy density fuels, Isomerization, Kinetic study, Tetrahydrotricyclopentadiene, Ionic liquid catalyst

1. 서 론

항공기술의 급속한 발전과 함께, 부피가 제한된 항공기의 비행 거리 및 탑재량의 향상을 위하여 고에너지밀도연료(High-energy-density-fuels;

HEDFs)가 관심의 대상이 되고 있다[1,2]. 주성분이 *exo*-tetrahydrotricyclopentadiene (DCPD)로 이루어진 JP-10의 밀도와 체적 에너지 함량은 각각 0.94 g · mL⁻¹ and 39.6 MJ · L⁻¹이고, 어는점이 -79 °C로 매우 낮아 현재 상용화되어 사용되고 있다(Figure 1(a)). 차세대 HEDFs로 개발된 *endo*, *endo*-dihydrodinornadiene로 구성된 RJ-5는 높은 밀도(1.08 g · mL⁻¹)와 체적에너지 함량(44.9 MJ · L⁻¹)을 가지고 있으나 녹는점이 0 °C 이상으로 저온특성이 좋지 않아 상용화되지 못하고 있다(Figure 1(b)). 일반적으로 비행체는 높은 고도에서 운영되어 극저온 환경(< -30 °C)에 노출되기 때문에 HEDF의 저온특성은 매우 중요하다[2]. 또한, HEDF는 낮은 점도, 장기간 보관의 안정성, 낮은

† Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Advanced material Engineering, 275 budae-dong, Cheonan 330-171, Korea
Tel: +82-41-521-9397 e-mail: jhyim@kongju.ac.kr

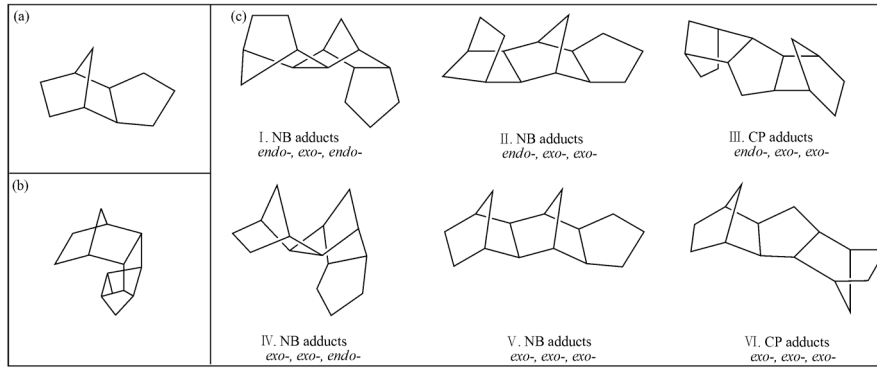


Figure 1. Chemical structures of various High-energy-density-fuels (a) *exo*-tetrahydrotricyclopentadiene, (b) *endo*, *endo*-dihydrodinomomadiene (c) various tetrahydrotricyclopentadiene stereoisomers.

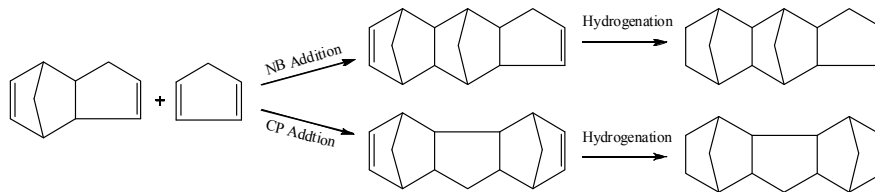


Figure 2. Typical 2-step synthetic process for making THTCPD.

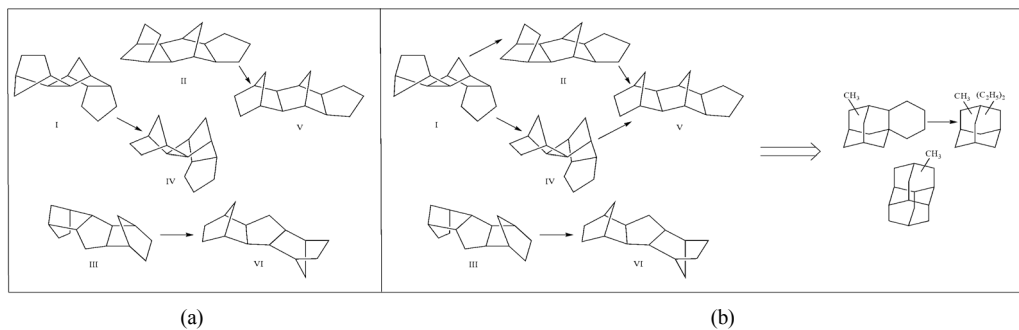


Figure 3. Isomerization/rearrangement pathways of THTCPD proposed by L. Wang et al.[3,5] (a) by AlCl_3 catalyst, (b) by $\text{TEAC}/\text{AlCl}_3$ catalyst.

독성과 폭발성 그리고 허용 가능한 인화점의 특성을 필요로 한다[2]. 차세대 HEDF를 개발하기 위하여 높은 체적에너지 함량과 낮은 어는 점을 가지는 물질에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[3-7].

Tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD)는 3개의 링을 가진 포화탄화수소인데 DCPD와 cyclopentadiene (CPD)의 소중합(Diels-Alder reaction) 반응[8]과 tricyclopentadiene (TCPD)의 수소화 반응[9]을 포함하는 2단계 공정으로 얻을 수 있다(Figure 2). 소중합 반응 시에 노보넨 첨가반응(NB addition)과 사이클로펜타디엔 첨가반응(CP addition)이 가능하고 입체적으로 다른 첨가반응에 따라 *exo*형과 *endo*형으로 형성이 가능하여 Figure 1(c)에 나타난 것처럼 다양한 이성질체가 존재하게 된다[4,8]. 그런데, 상기 2단계 공정을 통한 THTCPD는 주로 I, II, III 화합물의 혼합물로 얻어지며 이 화합물은 상온에서 고체 상태로 존재하여 연료로의 이용가능성이 떨어지게 된다[3,4]. 저온에서도 THTCPD를 유동성이 우수한 액체상태의 특성을 가질 수 있게 할 수 있는 방법의 개발이 필수적이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 주로 *exo*형 THTCPD로의 이성화 반응에 대한 연구가 필요하다[3-7]. *Exo*-THTCPD는 JP-10에 비하여 높은 밀도, 체적에너지 함량과 적당한 어는점(density : $1.04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, volumetric energy content : $44.1 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, freezing point : $< -40 \text{ }^\circ\text{C}$)을 가지고 있기 때문에 새로운 HEDF로의 가능성이 매우 높다[1,2].

THTCPD의 이성화를 위한 촉매로는 Lewis acid계 촉매인 AlCl_3 (aluminum chloride)가 알려져 있다[3,4]. AlCl_3 를 촉매로 사용한 THTCPD의 이성화 전환율이 87%로 우수하고 온화한 반응조건에서 반응이 진행되는 장점[3]을 가지고 있으나, 반응 후 촉매를 재사용 할 수 없고, 촉매를 제거하기 위한 후처리 공정에서 부식성 폐기물이 생성된다는 단점을 가지고 있다[5,10-11]. 최근에 친환경 용제 및 촉매로 많은 관심을 받고 있는 이온성 액체(Ionic Liquid; IL)는 상온에서 액체상을 가지는 이온성 염 화합물이다[12]. 특히 IL은 유기 양이온과 무기 음이온의 구조를 변화시킴으로써 물리화학적 특성을 조절할 수 있고, 유기 화합물의 반응에 촉매로 적용할 때, 분리가 용이하여 재활용할 수 있다는 장점을 가진다[12]. 이러한 배경에서 IL은 alkylation[13,14], dimerization[15,16], Diels-Alder reaction[17], Friedel-Crafts reaction[12] 등에서 적용 연구가 보고되고 있다. 특히 L. Wang 등은 AlCl_3 촉매와 클로로알루미늄에이트계 IL 촉매를 이용한 THTCPD의 *endo*형에서 *exo*형으로의 이성화 반응 및 반응경로 연구를 보고한 바 있다[3,4]. AlCl_3 촉매를 사용한 경우 THTCPD의 이성화 반응 경로는 $\text{I} \rightarrow \text{IV}$, $\text{II} \rightarrow \text{V}$, $\text{III} \rightarrow \text{VI}$ 와 같이 진행된다고 보고하였다(Figure 3(a))[3]. 반면에 triethylamine hydrochloride (TEAC)를 양이온 전구체로 사용하는 클로로알루미늄에이트계 IL 촉매를 이용하여 THTCPD의 이성화 반응을 진행하였을 때는 Figure 3(b)와 같다고 보고하였다[5]. 세 경로의

THTCPD 이성화 반응(I → II → V, I → IV → V, III → VI)과 함께 alkyl adamantane계의 diamondoid 화합물의 골격재배열 반응도 일어났다. 이는 클로로알루미늄에이트계 IL 촉매가 AlCl₃ 촉매에 비해서 더욱 높은 Lewis 산도를 가지기 때문이라고 해석하였다.

최근 S. K. Kim 등은 양이온 전구체의 종류에 따라 클로로알루미늄에이트계 IL 촉매의 Lewis 산도조절이 가능하고, 산도가 높을수록 THTCPD의 이성화 반응속도와 전환율을 증가시킬 수 있다고 보고하였다[18]. 루이스 산도의 순서는 같은 몰비의 음이온 전구체(AlCl₃)를 사용하였을 때, 양이온 전구체의 종류에 따라 다음과 같았다, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC) < TEAC < pyridine hydrochloride (PHC). THTCPD 이성화 반응 전환율은 IL 촉매의 산도와 밀접한 관계에 있었고, 루이스 산도가 가장 높은 PHC를 양이온 전구체로 사용한 클로로알루미늄에이트계 IL 촉매의 THTCPD 이성화 반응성능이 가장 우수하다고 보고 하였다[18]. 따라서 본 연구에서는 양이온 전구체의 종류를 바꾸어 산도가 가장 낮았던 [BMIC]/AlCl₃와 높았던 [PHC]/AlCl₃ IL 촉매를 이용하여 THTCPD 이성화 반응거동을 살펴보고, 반응조건과 산도가 THTCPD 이성화 반응경로에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

IL 촉매의 양이온 전구체로는 triethylamine hydrochloride (TEAC, Sigma Aldrich, USA), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIC, Sigma Aldrich, USA), pyridine hydrochloride (PHC, Sigma Aldrich, USA)를 사용하였으며, 음이온 전구체로는 anhydrous aluminium chloride (AlCl₃, Junsei Chemical, Japan)를 사용하였다. 원료물질인 THTCPD는 문헌[3-5]에서 알려진 것과 같이 Diels-Alder reaction을 통해 생성된 TCPD를 수소화 반응을 하여 2단계 공정으로 얻어진 THTCPD를 사용하였다. THTCPD 조성은 *endo*-, *exo*-, *endo*- 형태의 I isomer가 79.5%, *endo*-, *exo*-, *exo*- NB adduct (II)가 9.0%, *endo*-, *exo*-, *exo*- CP adduct (III)가 11.5%로 구성된 THTCPD를 사용하였다. 이성화 반응에 용매로써 1,2-dichloroethane (DCE, SamChun Chemical, Korea)을 사용하였다. 생성물 분석을 위한 GC 측정에 앞서 생성물에 포함된 미량의 IL 촉매의 제거를 위해 Clay (BASF, German)와 silica gel (Sigma Aldrich, USA)을 사용하여 제거하였다. GC 측정의 internal standard로 anhydrous toluene (Sigma Aldrich, USA)를 사용하였다.

2.2. THTCPD 이성화 반응 및 분석

IL 촉매의 제조는 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 이루어지며 이후 모든 실험은 질소 분위기 내에서 진행이 되었다. 적당량의 양이온 전구체와 음이온 전구체를 정량하여 100 mL 비이커에 담고 60 °C, 300 RPM에서 양이온 전구체와 음이온 전구체를 완전히 섞어 액체가 될 때까지 마그네틱 바를 이용하여 교반을 시켰다. IL 촉매를 정량하여 바이알에 담고 고무 캡과 알루미늄 썰로 완전히 밀봉한 후 글러브 박스에서 꺼낸다. 이온성 액체 촉매의 음이온 전구체의 몰 비는 다음 식 (1)로 계산하였다.

$$x = \frac{n \text{ (anion precursors)}}{n \text{ (anion precursors)} + m \text{ (cation precursors)}} \quad (1)$$

질소분위기의 메스실린더를 이용하여 60 °C에서 보관 중인 THTCPD를 정량한 후 정량된 디클로로에탄과 혼합하여 용매/반응물 비가 1.5가 되도록 준비한다. 콘덴서가 장착된 초자 반응기를 질소분위기로 유지

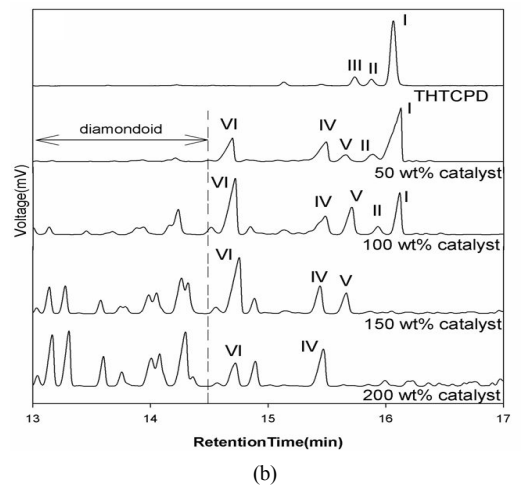
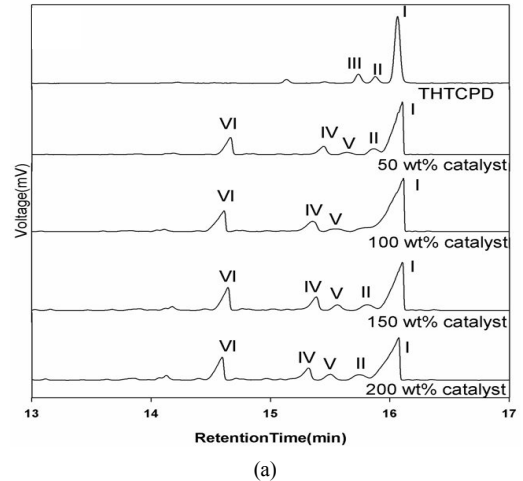


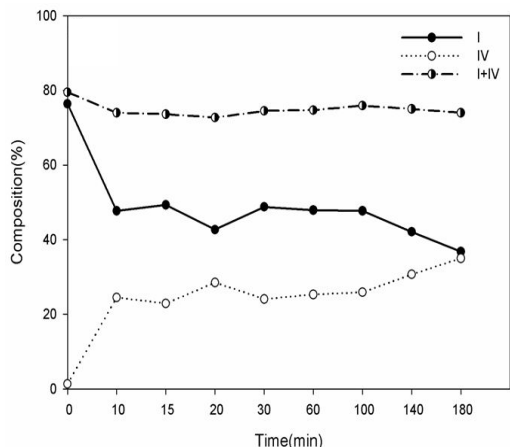
Figure 4. Typical GC chromatogram of isomerization product of THTCPD as a function of content of IL catalyst under reaction time : 3 h and reaction temp. : 80 °C, (a) using BMIC/AlCl₃ catalyst, (b) using PHC/AlCl₃ catalyst.

시킨 다음 서클레이터를 이용하여 반응온도(-5~50 °C)로 설정해준다. 반응기의 온도가 반응온도에 도달하면 질소분위기 케블러를 이용하여 혼합물질을 투입하고 10 min 동안 혼합물질의 온도가 반응온도와 일치 되도록 500 RPM에서 교반하며 기다린다. 케블러를 이용하여 정량된 이온성 액체를 반응기에 투입한다. 이후 500 RPM에서 교반을 진행하며 일정 시간마다 샘플을 채취하여 분액깔대기에서 층분리하고 상층부의 생성물을 Gas Chromatography (GC) 분석하였다. CP-Sil5 (Capillary 30 m × 0.32 μm × 0.25 μm) 컬럼과 Flame Ionization Detector (FID)가 장착된 GC (영인과학, YL 6100 GC)를 사용하였다. GC chromatogram 신호는 면적 백분율로부터 계산하여 각각의 조건하에서 생성된 생성물의 함량을 분석하여 다음 식 (2)로 전환율을 계산하였다.

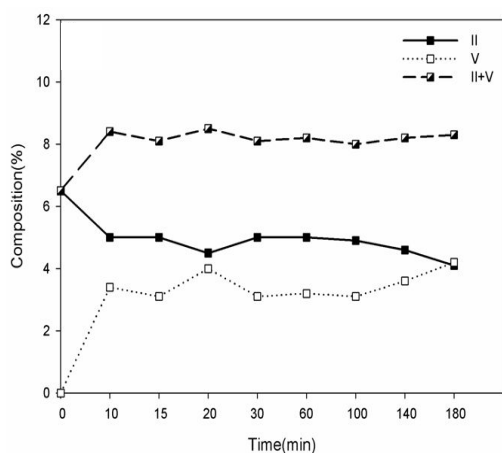
$$\text{Conversion of THTCPD} = \left[\frac{1 - (\text{residual fraction of compound I} / \text{initial fraction of compound I})}{1} \right] \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

AlCl₃ 촉매를 이용한 THTCPD 이성화반응은 출발물질인 I, II, III 화합물이 반응하면서 *exo*-, *exo*-, *endo*형 NB adduct (화합물 IV), *exo*-,



(a)

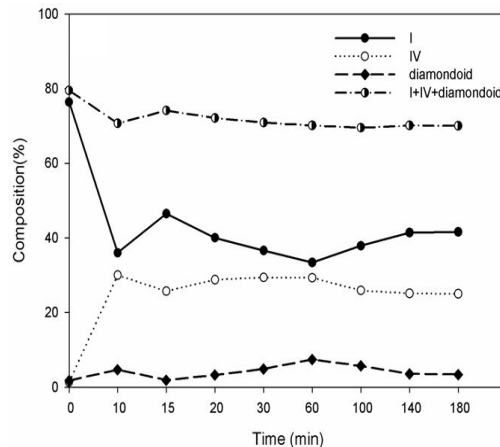


(b)

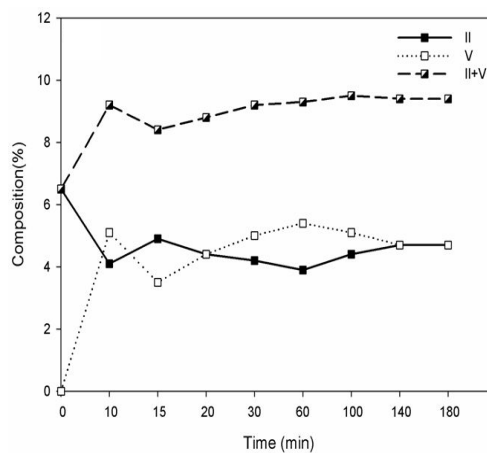
Figure 5. Variation of product composition *via* isomerization on THTCPD as a function of reaction time using BMIC/AlCl₃, ionic liquid catalyst ($x = 0.67$, reaction temp. = -5 °C).

*exo, exo*형 NB adduct (화합물 V), and *exo, exo, exo*형 CP adduct (화합물 VI)가 생성된다고 알려져 있다[3,4]. Figure 4는 BMIC 및 PHC를 양이온 전구체로 하는 클로로알루미늄에이트 IL 촉매의 량에 따른 THTCPD 이성화 반응 생성물 분포를 보여주고 있다. 촉매량이 증가할 수록 반응물인 I, II, III 화합물은 줄어들고 생성물인 IV, V, VI 화합물이 생성되는 것을 알 수 있다. 특히 BMIC를 양이온 전구체로 하는 IL 촉매는 기존에 잘 알려져 있는 AlCl₃ 촉매와 유사한 거동을 보인다. 반면에 PHC를 양이온 전구체로 하는 IL 촉매는 전환율이 상대적으로 빠르고, THTCPD의 이성화 반응과 함께 골격 재배열반응이 일어나 상당량의 diamondoid도 생성되는 것을 볼 수 있다. Diamondoid는 GC 곡선에서 체류시간 13~15 min에서 나타나는 화합물로 10여 종의 다양한 알킬치환 adamantane과 diadamantane의 혼합물로 알려져 있다[5]. PHC계 IL 촉매는 150 wt% 이상을 쓰면 3 h에서 전환율이 100% 진행됨을 알 수 있다. 이는 PHC를 양이온 전구체로 하는 IL 촉매의 산도가 BMIC를 양이온 전구체로 하는 IL 촉매보다 강하기 때문이다[18].

산도가 다른 IL 촉매의 THTCPD의 이성화 반응 경로를 알아보기 위해 저온(-5 °C)과 고온(50 °C)에서 반응거동을 조사하였다. Figure 5는 산도가 낮은 BMIC/AlCl₃계 IL 촉매를 사용한 경우, -5 °C에서 반응 시간에 따른 THTCPD의 이성화 생성물 조성 변화 거동을 보여주



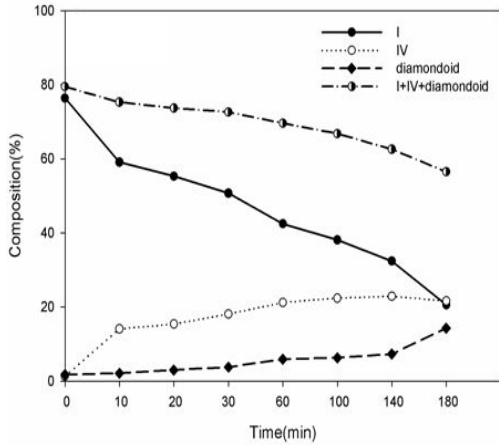
(a)



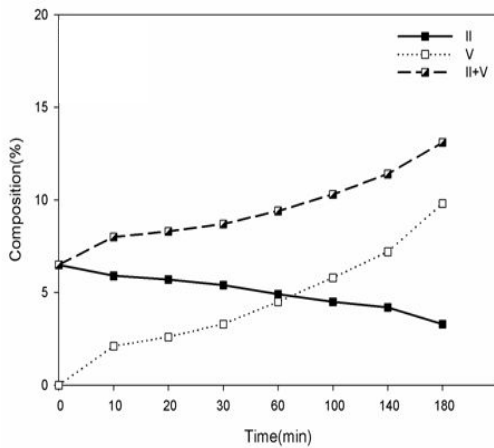
(b)

Figure 6. Variation of product composition *via* isomerization on THTCPD as a function of reaction time using BMIC/AlCl₃, ionic liquid catalyst ($x = 0.67$, reaction temp. = 50 °C).

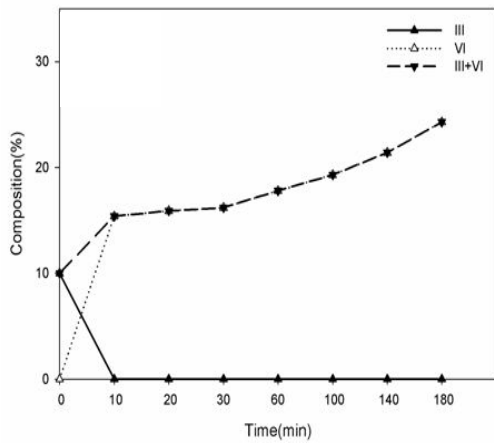
고 있다. 반응물 I의 감소에 따라 생성물 IV가 증가하며(Figure 5(a)), 반응물 II가 감소함에 따라 생성물 VI가 증가하는 경향(Figure 5(b))이 나타남을 알 수 있었다. 반응물 III은 반응이 시작하자마자 사라지고 생성물 VI으로 빠르게 전환되었다. 또한 I+IV 화합물의 합과 II+VI 화합물의 합이 반응시간에 따라 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이는 이전에 보고되었던 AlCl₃ 촉매를 사용한 THTCPD의 이성화 반응[3] 경로와 유사한 것으로 화합물 I → IV, II → V, III → VI으로 이성화 반응이 진행되었다고 판단된다. Figure 6는 산도가 낮은 BMIC/AlCl₃계 IL 촉매를 사용한 경우, 50 °C에서의 THTCPD의 이성화 반응 생성물 조성의 시간에 따른 변화 거동을 보여주고 있다. 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라져 저온(-5 °C) 반응에 비하여 반응물 I과 II 성분의 빠른 감소가 현저히 나타났다. 특히 IL 촉매를 이용한 THTCPD 이성화반응의 특징[5]으로 알려진 골격재배열을 통한 이성화 반응의 진행으로 diamondoid 성분이 생성되었다(Figure 6(a)). 저온(-5 °C) 반응과 마찬가지로 반응물 III은 반응이 시작하자마자 사라지고 생성물 VI으로 빠르게 전환되었다. 한편 I+IV+diamondoid 화합물의 합과 II+VI 화합물의 합이 반응시간에 따라 거의 일정한 것으로 보아, 반응경로는 화합물 I → IV → diamondoid, II → V, III → VI으로 이성화 및 골격 재배열화 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. -5 °C에서는 관찰되지 않



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Variation of product composition via isomerization on THTCPD as a function of reaction time using PHC/AlCl₃, ionic liquid catalyst (x = 0.67, reaction temp. = 50 °C).

있던 VI 화합물에서 diamondoid로의 새로운 경로가 나타났으며 이는 반응온도의 증가에 따른 골격재배열반응의 활성화 에너지가 낮아졌기 때문이라고 추측된다. 기존의 문헌에 따르면, MO052X를 이용한 density functional theory로 전산 모사한 결과, 열역학적으로 가장 불안정

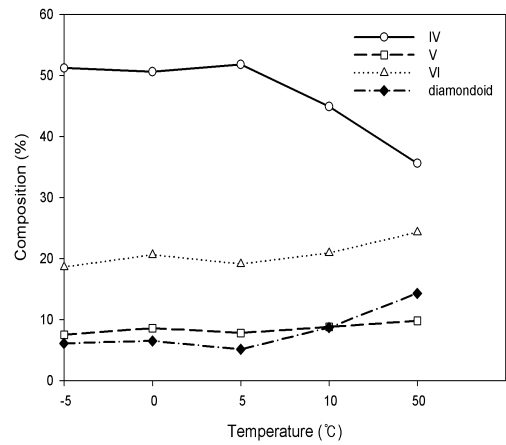


Figure 8. The variation of product composition of isomerization on THTCPD as a function of reaction temperature using PHC/AlCl₃, ionic liquid catalyst.

한 화합물은 I, IV 화합물이었다[3]. 에너지적으로 불안정한 상태의 IV 화합물이 우선적으로 IL 액체 촉매에 의하여 diamondoid로 골격 재배열화가 일어나는 것으로 생각된다.

Figure 7은 산도가 높은 PHC/AlCl₃계 IL 촉매를 사용한 경우, 50 °C에서의 THTCPD의 이성화 반응 생성물 조성의 시간에 따른 변화 거동을 보여주고 있다. BMIC/AlCl₃계 IL 촉매를 사용한 경우와 마찬가지로 I → IV → diamondoid 및 II → V로의 반응 경로는 존재하나, 반응시간에 따라 I+IV+diamondoid 화합물의 함은 감소하고 II+VI 화합물 및 III+VI 화합물의 함이 증가하는 것을 알 수 있다. L. Wang 등은 전산모사를 통하여 THTCPD의 이성질체 중에서 V, VI 화합물이 에너지적으로 가장 낮다고 보고하였다[3]. 즉 열역학적으로 V, VI 화합물이 가장 안정하여 이성화 반응이 진행됨에 따라 수율이 높아지리라 예상할 수 있다. 따라서 산도가 높은 PHC/AlCl₃계 IL 촉매를 사용한 경우는 이성화반응이 I → IV → diamondoid 뿐만 아니라 I → II → V, I → IV → V 및 I → IV → VI의 경로도 추가적으로 존재하고 있다고 추정할 수 있다. PHC/AlCl₃계 IL 촉매에 대한 THTCPD 이성화 반응에 대한 반응온도 효과를 살펴보았다. 반응온도가 증가하면서 이성화 반응 활성화 에너지가 낮아져 열역학적으로 불안정한 생성물인 IV의 조성이 급격히 감소하면서, V와 VI, diamondoid 성분이 증가하는 것을 보여준다. 이는 기 전술하였다시피 열역학적으로 안정한 생성물로의 이성화 반응이 반응온도가 증가할수록 현저히 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. 이상의 IL 촉매를 이용한 THTCPD 이성화 반응의 동적 거동 연구로부터 PHC/AlCl₃계와 같은 산도가 높은 IL 촉매를 사용하는 경우에는 Figure 9와 같은 새로운 THTCPD 반응 경로를 제안할 수 있었다. L. Wang 등이 제안한 TEAC/AlCl₃계 촉매를 이용한 THTCPD의 이성화 반응경로와는 달리 열역학적으로 불안정한 IV 화합물이 이성화가 더 진행되어 V, VI로의 이성화 반응 및 diamondoid로의 골격 재배열화 반응이 일어나며, 이것은 IL 촉매의 산도에 기인한 것이라 판단된다.

4. 결 론

루이스 산도가 다른 BMIC/AlCl₃, PHC/AlCl₃계 IL 촉매를 이용하여 반응온도와 시간에 따른 THTCPD의 이성화 반응 경로를 고찰하였다. THTCPD 이성화 전환율은 IL 촉매의 루이스 산도에 밀접한 상관 관계가 있었으며, 산도의 증가에 따라 상승하였다. 반응온도 및 IL 촉매

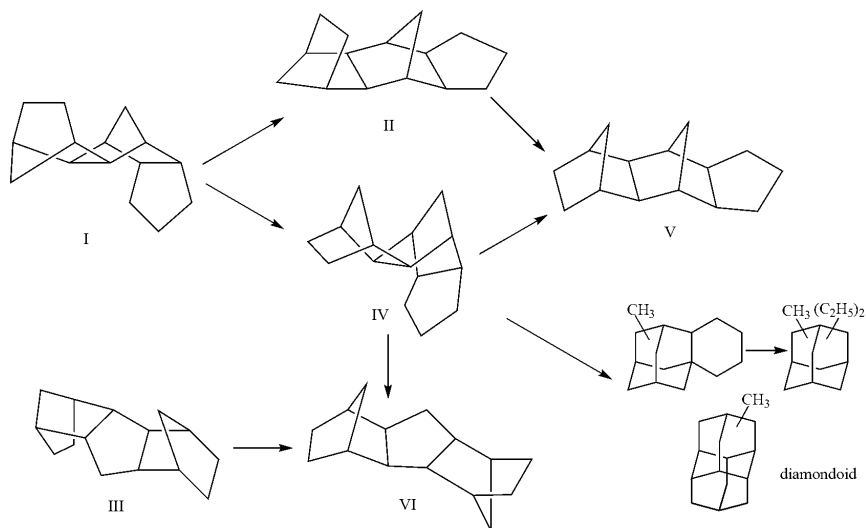


Figure 9. Plausible isomerization/rearrangement pathways of THTCPD by using PhC/AlCl_3 ionic liquid catalyst from the result of this study.

의 산도에 따라 THTCPD 이성화 반응경로가 바뀌었다. 산도가 낮은 $\text{BMIC}/\text{AlCl}_3$ IL 촉매의 경우에는 기존에 사용되어오던 AlCl_3 촉매와 유사한 반응 경로를 보이지만 반응온도가 높아짐에 따라 $\text{I} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{diamondoid}$ 로의 골격 재배열화 반응이 일어났다. 한편, 산도가 높은 PhC/AlCl_3 IL 촉매의 경우에는 $\text{TEAC}/\text{AlCl}_3$ IL 촉매와는 다른 새로운 두 가지 경로($\text{I} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{V}$ 및 $\text{I} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{VI}$)가 관찰되었다. IL 촉매의 산도가 이성화 반응 경로에 영향을 미쳐 생성되는 THTCPD의 이성질체 및 diamondoid의 조성이 달라짐을 알 수 있다.

감 사

This research was supported by Agency for Defense Development and BK21plus program through the National Research Foundation (NRF) of South Korea funded by the Ministry of Education (2013).

References

- H. S. Chung, C. S. H. Chen, R. A. Kremer, and J. R. Boulton, Recent Developments in High-Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels, *Energy Fuels*, **13**, 641-649 (1999).
- T. Edward, Liquid Fuels and Propellants for Aerospace Propulsion: 1903-200, *J. of PROP. & POW.*, **19**, 1089-1107 (2003).
- L. Wang, X. Zhang, J.-J. Zou, H. Han, Y. Li, and L. Wang, Acid-Catalyzed Isomerization of Tetrahydrotricyclopentadiene: Synthesis of High-Energy-Density Liquid Fuel, *Energy Fuels*, **23**, 2383-2388 (2009).
- Y. Li, J.-J. Zou, X. Zhang, L. Wang, and Z. Mi, Product distribution of tricyclopentadiene from cycloaddition of dicyclopentadiene and cyclopentadiene: A theoretical and experimental study, *Fuel*, **89**, 2522-2527 (2010).
- L. Wang, J.-J. Zou, X. Zhang, and L. Wang, Rearrangement of Tetrahydrotricyclopentadiene Using Acidic Ionic Liquid: Synthesis of Diamondoid Fuel, *Energy Fuels*, **25**, 1342-1347 (2011).
- G. W. Burdette and A. I. Schneider, Exo-tetrahydrotricyclopentadiene, a high density liquid fuel, US Patent 4,401,837 (1983).
- J. R. Boulton and R. A. Kremer, Oligomers of cyclopentadiene and process for making them, US Patent 5,446,222 (1995).
- Z. Xiong, Z. Mi, and X. Zhang, Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through Diels-Alder reaction, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **85**, 89-97 (2005).
- J.-J. Zou, Z. Xiong, L. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, Preparation of Pd-B/ γ - Al_2O_3 amorphous catalyst for the hydrogenation of tricyclopentadiene, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **271**, 209-215 (2007).
- M.-Y. Huang, J.-C. Chang, J.-C. Lin, K.-H. Lin, and J.-C. Wu, Method for producing exo-tetrahydrodicyclopentadiene using ionic liquid catalyst, US Patent 7,488,862 (2009).
- M.-Y. Huang, J.-C. Wu, F.-S. Shieu, and J.-J. Lin, Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **315**, 69-75 (2010).
- V. I. Pavulescu and C. Hardacre, Catalysis in Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, **107**, 2615-2665 (2007).
- K. Yoo, V. V. Namboodiri, R. S. Varma, and P. G. Smirniotis, Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutene with 2-butene, *J. Catal.*, **222**, 511-519 (2004).
- C.-Z. Qial, Y.-F. Zhang, J.-C. Zhang, and C.-Y. Li, Activity and stability investigation of $[\text{BMIM}][\text{AlCl}_4]$ ionic liquid as catalyst for alkylation of benzene with 1-dodecene, *Appl. Catal. A: General.*, **276**, 61-66 (2004).
- P. Wasserscheid and M. Eichmann, Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents-design and application of a continuous loop reactor, *Catal. Today*, **66**, 309-316 (2001).
- D. Thiele and R. F. de Souza, The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes, *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, **264**, 293-298 (2007).
- H. W. Bae, J.-S. Han, S. Jung, M. Cheong, H. S. Kim, and J. S. Lee, Polymer-supported chloroaluminate catalysts for the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene with methyl methacrylate, *Appl. Catal. A: General*, **331**, 34-38 (2007).
- S.-G. Kim, J. Han, J.-K. Jeon, and J.-H. Yim, Ionic liquid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene using various chloroaluminate complexes, *Fuel*, **137**, 109-114 (2014).