

## 비스플루오레닐지르코노센의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

리상룡, 김명희, 맹래원

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

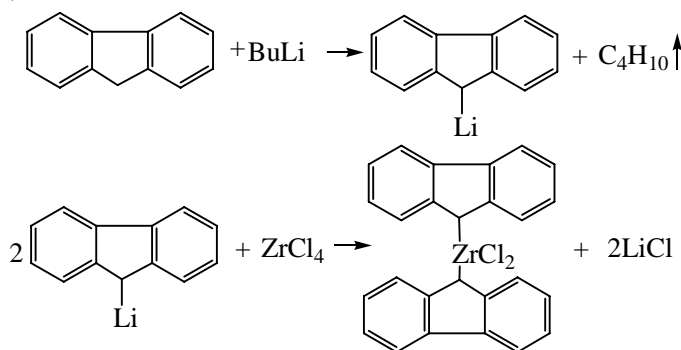
《과학자, 기술자들은 우리 나라 인민경제발전에 절실히 필요한 문제를 자체로 풀기 위한 과학연구사업과 함께 발전된 나라들의 과학기술성공을 우리 나라의 구체적현실에 맞게 받아들이기 위한 과학연구사업도 잘하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제13권 417페이지)

우리는 폴리올레핀공업에서 첨단축매로 알려져있는 메탈로센축매의 한 종류인 비스플루오레닐지르코노센의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 평가하였다.

### 실험 방법

시약으로는 플루오렌(98%), *n*-부틸리튬헥산용액(염화부틸과 금속리튬으로부터 합성), 테트라히드로푸란(THF, 공업용제품에 금속나트륨을 넣고 8h동안 환류한것을 정밀증류한 66°C의 류분)을 리용하였다.

플루오렌과 사염화지르코니움으로부터 비스플루오레닐지르코노센을 합성하는 반응방정식은 다음과 같다.



실험은 선행연구[1, 3]에서와 같은 방법으로 하였다. 3구플라스크(500mL)를 건조한 질소로 충분히 치환한 다음 질소분위기속에서 플루오렌 10g(0.06mol), THF 100mL를 넣고 세게 교반하면서 *n*-부틸리튬헥산용액(0.09mol/L) 60mL를 적하하였다. 적하속도를 조절하면서 반응온도는 방온도로 유지하였다. 적하(20min)가 끝나면 방온도에서 20min동안 더 교반시켰다. 이때 용액의 색깔은 연누런색으로 변하였다.

이 혼합물에 THF 150mL에 푼 사염화지르코니움 6.99g(0.03mol)을 적하하였다. 적하가 끝나면 방온도에서 10h동안 더 교반시켰다.

이때 용액의 색은 짙은 누런색으로 변하였다.

반응이 끝나면 고체생성물이 침전될 때까지 디에틸에테르를 첨가하고 려과하여 누런색의 고체생성물을 얻었다. 이것을 에타놀과 에테르로 각각 3회 세척하여 오렌지색의 결정가루를 최종생성물로 얻었다.

## 실험결과 및 해석

물질량비의 영향 반응온도 20℃, 반응시간 10h의 조건에서 플루오레닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률 변화는 그림 1과 같다.

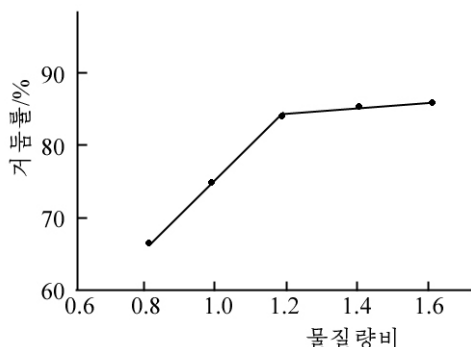


그림 1. 물질량비에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 1에서 보는바와 같이 물질량비가 1.2이상에서는 거둠률에서 변화가 거의 없다. 이것은 반응 혼합물에서 플루오레닐리튬은 균일상태로, 사염화지르코니움은 불균일상태로 존재하기때문에 물질량비가 1.2보다 작으면 반응계에서 사염화지르코니움의 양이 상대적으로 적어져 반응의 거둠률이 낮아지게 되기때문이다.

용매의 영향 플루오레닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비 1.2, 반응온도 20℃, 반응시간 10h

의 조건에서 각이한 용매들에서 비스플루오레닐지르코노센의 거둠률은 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 THF용매를 리용할 때 지르코노센의 거둠률이 87.5%로서 가장 높았다. 이것은 극성용매를 리용하면 반응중간체의 안정성이 커지기때문이다.

반응온도의 영향 플루오레닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비 1.2, 반응시간 10h, THF용매조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

표. 각이한 용매들에서 비스플루오레닐지르코노센의 거둠률

용매	거둠률/%
헥산	71.1
디에틸에테르	74.8
톨루올+THF(1:1)	78.2
THF	87.5

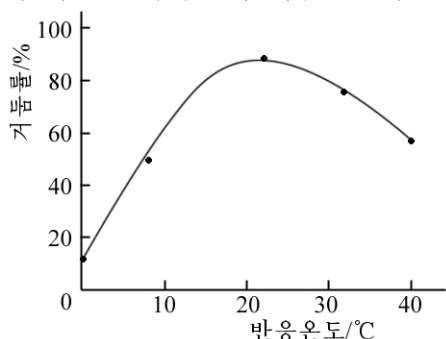


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

그림 2에서 보는바와 같이 비스플루오레닐지르코노센의 거둠률은 반응온도가 높아짐에 따라 증가하다가 20℃에서 최대가 되며 그이상에서는 감소하였다.

20℃이하에서는 지르코노센합성의 반응속도가 느리기때문에 단위시간동안의 반응거둠률이 떨어지게 되며 20℃이상에서는 부반응생성물이 급격히 생기면서 반응계의 색깔이 검은색으로 변하며 거둠률이 떨어지게 된다.

반응시간의 영향 플루오레닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비 1.2, 반응온도 20℃, THF용매조건에서 반응시간에 따르는 비스플루오레닐지르코노센의 거둠률변화는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 비스플루오레닐지르코노센의 거둠률은 반응시간이 길어짐

에 따라 증가하다가 10h에서 최대로 되며 그 이상에서는 약간 감소하였다.

10h이상에서 반응생성물의 거둬들이는 것은 부반응생성물이 생기기때문이다.

비스플루오레닐지르코노센을 고정상으로 실리카겔을, 전개용매로  $\text{CHCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_{14}$  (10 : 1)을 이용하여 얇은층크로마토그래프분석법으로 동정하고 구조를 적외선흡수스펙트럼분석법으로 분석한 결과 선행연구[2]에서와 같았다.

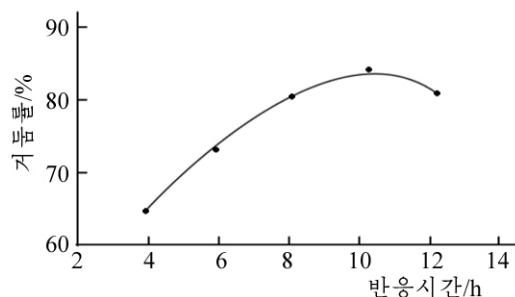


그림 3. 반응시간에 따르는 비스플루오레닐지르코노센의 거둬들이는 변화

### 맺는 말

플루오렌과 사염화지르코니움으로부터 비스플루오레닐지르코노센을 합성할 때 반응조건은 플루오레닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비 1.2, 반응시간 10h, 반응온도 20℃이며 용매로는 THF를 리용하는것이 좋다. 이때 반응거둬들이는 86.10%이다.

### 참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 58, 6, 98, 주체101(2012).
- [2] A. Antinolo et al.; J. Organomet. Chem., 691, 2924, 2006.
- [3] P. Ceron et al.; J. Mol. Cat. Chemical, 268, 264, 2007.

주체103(2014)년 11월 5일 원고접수

## Effect of Some Factors on the Synthesis of Bis-Fluorenyl Zirconocene

*Ri Sang Ryong, Kim Myong Hui and Maeng Thae Won*

The optimum conditions for synthesis of bis-fluorenyl zirconocene from fluorene and  $\text{ZrCl}_4$  are as follows: molar ratio of fluorenyl lithium and  $\text{ZrCl}_4$  is 1.2, reaction time 10h, reaction temperature 20℃ and the yield of the reaction was 86.1%.

Key word: bis-fluorenyl zirconocene