

## 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

리상룡, 맹대원, 김명희

4, 5-벤조인덴과 그 유도체들을 배위자로 하는 지르코노센화합물들은 새 세기 첨단 올레핀중합촉매로 등장한 메탈로센촉매에서 주촉매로 널리 이용되고있다.[1, 2]

우리는 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE)중합촉매로 쓰이는 4, 5-벤조인덴을 배위자로 하는 지르코노센을 합성하는 반응의 합리적조건을 연구하였다.

### 실험 방법

3구플라스크를 건조한 질소로 충분히 치환한 후 건조디에틸에테르 100mL와 4, 5-벤조인덴 1.5g(9mmol)을 넣고 세계 교반하면서 방온도에서  $n$ -부틸리튬헥산용액 7.1mL(9mmol)를 천천히 적하하였다. 적하후 3h동안 더 교반하였다. 진공조건에서 50mL의 용매를 제거한 후 100mL의 디클로로메탄에 푼 2.09g(9mmol)의 사염화지르코니움을  $-70^{\circ}\text{C}$ 에서 첨가하고 교반하면서 서서히 방온도까지 올리였다. 방온도에서 12h동안 더 교반하였다. 생긴 오렌지색현탁액을 려과하고 찌끼를 디클로로메탄으로 추출하였다. 려액을 합하여 농축하고 디클로로메탄+헥산(1:1)용액으로 재결정화하여 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센을 누런색의 고체로 얻었다.

### 실험결과 및 해석

물질량비의 영향 반응온도  $20^{\circ}\text{C}$ , 반응시간 12h의 조건에서 4, 5-벤조인데닐리튬 : 사염화지르코니움의 물질량비를 변화시키면서 생성물의 거둬됨률에 미치는 물질량비의 영향을 평가한 결과는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 물질량비가 커짐에 따라 생성물의 거둬됨률이 높아지다가 2:1.1이상에서는 변화가 거의 없었다. 이로부터 4, 5-벤조인데닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비는 2:1.1이 적합하다고 볼수 있다.

반응온도의 영향 4, 5-벤조인데닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비 2:1.1, 반응시간 12h의 조건에서 반응온도에 따르는 생성물의 거둬됨률변화는 그림 1과 같다.

표. 생성물의 거둬됨률에 미치는  
물질량비의 영향

물질량비(4, 5-벤조인데닐리튬 : 사염화지르코니움)	거둬됨률/%
2 : 0.9	40.2
2 : 1.0	45.7
2 : 1.1	58.2
2 : 1.2	58.3

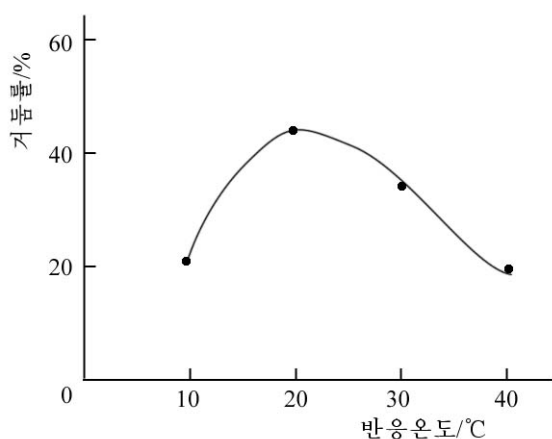


그림 1. 반응온도에 따르는 생성물의 거둠률변화

따라서 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센 합성반응온도는 20°C로 하는것이 합리적이다.

반응시간의 영향 4, 5-벤조인데닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비 2 : 1.1, 반응온도 20°C의 조건에서 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센 합성반응에서 반응시간은 12h이 가장 적합하다.

반응시간이 12h이하일 때에는 반응계에서 두 물질이 충분히 반응하지 못하여 사염화지르코니움의 4개 염소원자 가운데서 1개가 치환된 4, 5-벤조인데닐트리클로로지르코니움이 많이 생기며 그 결과 기본생성물인 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센의 거둠률이 낮아지게 된다.

반응시간이 12h보다 길어질 때에는 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센의 거둠률은 약간 떨어진다.

비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센은 디클로로메탄으로 추출하여 얻은 조제품을 디클로로메탄+헥산(1 : 1)용액으로 재결정화하는 방법으로 분리정제하였다. 재결정화방법으로 얻은 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센은 누런색의 결정형고체이다.

합성한 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센은 녹음점이 236.8°C이며 얇은층크로마토그래프분석, 적외선구조분석을 통하여 확인하였다.

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센의 거둠률은 증가하다가 20°C이상에서는 감소하였다. 이것은 반응온도가 20°C이하일 때 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센 합성반응이 활성화에너지값에 충분히 도달하지 못하므로 반응이 원만히 진행되지 못하기때문이다.

또한 반응온도가 20°C이상일 때는 4, 5-벤조인데닐리튬의 분해와 4, 5-벤조인데닐의 중합으로 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센의 거둠률이 떨어지게 되기때문이다.

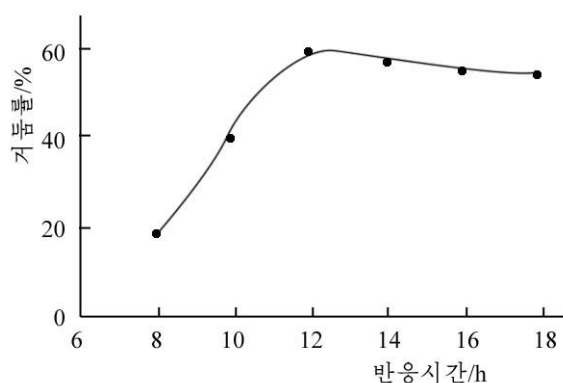


그림 2. 반응시간에 따르는 생성물의 거둠률변화

## 맺 는 말

4, 5-벤조인데닐리튬과 사염화지르코니움을 반응시켜 비스(4, 5-벤조인데닐)지르코노센을 합성할 때 가장 적합한 반응조건은 4, 5-벤조인데닐리튬과 사염화지르코니움의 물질량비 2 : 1.1, 반응온도 20°C, 반응시간 12h이며 이때 거둠률은 60.6%이다.

## 참 고 문 헌

- [1] C. Desharun et al.; Catalysis Communication, 9, 522, 2008.  
[2] A. Antinolo et al.; J. Organomet. Chem., 691, 2924, 2006.

주제 103(2014)년 10월 5일 원고접수

## **Effect of Several Factors on the Synthesis of Bis(4, 5-Benzoindenyl) Zirconocene**

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

The reasonable condition for synthesis of bis(4, 5-benzoindenyl) zirconocene from 4, 5-benzoindenyl lithium and  $\text{ZrCl}_4$  are as follows: molar ratio 4, 5-benzoindenyl lithium to  $\text{ZrCl}_4$  2 : 1.1, reaction time 12h and reaction temperature 20°C.

In this condition the yield of the product is 60.6%

Key word: bis(4, 5-benzoindenyl) zirconocene