

디메틸비스인데닐실란의 합성

김명희, 맹래원, 리상룡

위대한 수령 김일성동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리는 과학기술을 발전시키는데 큰 힘을 넣어 사회주의건설에서 나서는 여러가지 과학기술적문제들을 원만히 풀어나가며 우리 나라의 과학기술수준을 빠른 시일안에 세계적 수준에 올려세워야 하겠습니까.》(《김일성전집》 제84권 582페이지)

우리는 선형저밀도폴리에틸렌을 비롯한 올레핀중합촉매로 새롭게 등장하고있는 지르코노센촉매의 전구체인 디메틸비스인데닐실란을 합성하기 위한 연구를 하였다.

선행연구[1-3]에는 디메틸비스인데닐실란을 합성하는 방법에 대해서는 소개되어있지만 구체적인 반응조건을 검토한 자료는 발표되지 않았다.

본문에서는 디메틸비스인데닐실란의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 해석하였다.

실험 방법

시약으로는 인텐(98%), n -부틸리튬(자체 합성), 에틸에테르(99%), 디메틸디클로로실란(99%), 메틸알콜(99%)을 리용하였다.

인덴리튬염합성 자석교반기가 설치된 3구플라스크의 내부를 마른 질소로 치환하고 인텐과 일정한 량의 에틸에테르와 헥산을 넣은 다음 교반하면서 적당한 량의 n -부틸리튬 용액을 천천히 적하하였다. 적하후 방온도에서 3h정도 더 교반하였다. 이때 연한 오렌지색의 앙금이 생겼다.

디메틸비스인데닐실란합성 생성물을 0℃로 랭각시키고 교반하면서 디메틸디클로로실란을 천천히 적하하였다.

다음 반응기의 온도를 방온도까지 올리고 3h동안 교반하였다. 이때 반응기말에 흰 앙금이 생기고 용액의 색은 오렌지색을 띤다.

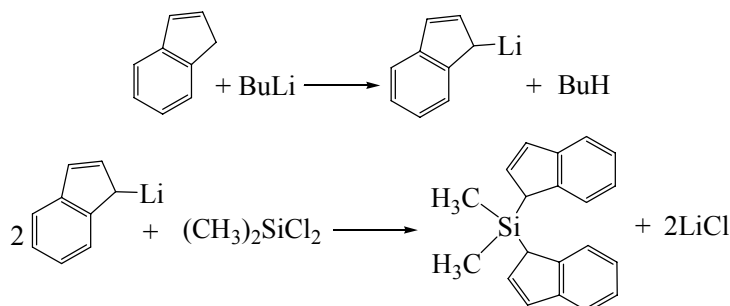
반응이 끝난 후 얼음욕에서 NaCl포화용액으로 생성물을 처리하면 미반응부틸리튬은 물작용분해되어 수산화리튬으로 되어 수용액층에 있게 되고 부탄은 유기층에, 생성된 염화리튬은 물에 풀리어 수용액층에 있게 된다.

유기층을 분액깔때기로 분리하고 단증류로 용매를 제거한 다음 100℃에서 감압(13.3kPa)건조한 후 메틸알콜과 에테르혼합용매를 리용하여 재결정화하여 흰색의 결정을 얻었다.

실험결과 및 해석

1) 디메틸비스인덴닐실란의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

디메틸비스인덴닐실란의 합성반응식은 다음과 같다.



용매의 영향 인덴리튬합성단계에서 생성물인 인덴리튬은 용액의 액성에 따라 풀림도가 달라진다. 이런 조건에서 용액의 극성은 최종생성물의 거동률에 영향을 미칠수 있다. 디메틸비스인덴닐실란의 거동률에 미치는 용매의 영향은 표 1과 같다.

표 1. 디메틸비스인덴닐실란의 거동률에 미치는 용매의 영향

에틸에테르/헥산의 체적비	1 : 4	1 : 3	1 : 2	1 : 1	2 : 1	3 : 1
거동률/%	32	34	37	37	36	37

용액의 농도 0.07g/mL, 반응시간 2.5h, 반응온도 30℃

표 1에서 보는바와 같이 에틸에테르의 함량이 많아짐에 따라 거동률이 증가하다가 1 : 2에서 최대가 되며 그 이상에서는 변화가 거의 없다.

반응온도의 영향 인덴리튬합성단계에서 반응온도에 따르는 디메틸비스인덴닐실란의 거동률은 표 2와 같다.

표 2. 인덴리튬합성단계에서 반응온도에 따르는 디메틸비스인덴닐실란의 거동률

반응온도/℃	10	20	30	40
거동률/%	25	32	37	37

용액의 농도 0.07g/mL, 에틸에테르/헥산 1 : 2, 반응시간 2.5h

반응온도에 따르는 디메틸비스인덴닐실란의 거동률은 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 디메틸비스인덴닐실란의 거동률은 30℃에서 최대가 된다.

반응시간의 영향 인덴리튬합성단계에서 반응시간에 따르는 디메틸비스인덴닐실란의 거동률은 표 4와 같다.

표 3. 인덴리튬과 디메틸클로로실란과의 반응에서 반응온도에 따르는 디메틸비스인덴닐실란의 거동률

반응온도/℃	10	20	30	40
거동률/%	32	35	37	36

반응시간 3h

표 4. 인덴리튬합성단계에서 반응시간에 따르는 디메틸비스인덴닐실란의 거동률

반응시간/h	0.5	1	1.5	2.0	2.5	3.0
거동률/%	20	25	29	33	37	37

반응온도 30℃, 용액의 농도 0.07g/mol, 에틸에테르/헥산 체적비 1 : 2

표 5. 인덴리튬과 디메틸디클로로실란과의
반응에서 반응시간에 따르는 디메틸비스
인데닐실란의 거둠률

반응시간/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
거둠률/%	26	30	33	35	36	37	37

인덴리튬합성반응온도 30℃, 반응시간 2.5h, 디
메틸비스인데닐실란합성반응온도 30℃

서는 37%로서 일정하였다. 그러므로 합리적인 반응시간은 3h라는것을 알수 있다.

2) 디메틸비스인데닐실란의 동정

합성한 디메틸비스인데닐실란을 감압증류하여 미반응인덴을 제거한 후 메틸알콜과 에
틸에테르혼합용매로 -20℃에서 재결정화하여 분석시료로 리용하였다.

재결정화한 후 생성물은 흰색결정이며 녹음점이 79℃로서 선행연구[2]에서와 일치하
였다.

디메틸비스인데닐실란의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트르는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 화학변위값
은 $\delta=0.31(\text{s}, 6\text{H}), 3.61(\text{s}, 2\text{H}), 6.62-6.92(\text{m}, 4\text{H}), 7.02-7.51(\text{m}, 8\text{H})$ 로서 선행연구[2]
에서와 일치하였다.

한편 합성한 디메틸비스인데닐실란으
로 디메틸비스인데닐실릴디클로로지르코
니움을 합성하고 공촉매와 촉매를 형성시
킨 후 에틸렌과 부텐-1을 공중합시켜 에
틸렌-부텐공중합물을 얻었다.

실험결과로부터 합성한 물질이 디메
틸비스인데닐실란이라는것을 알수 있다.

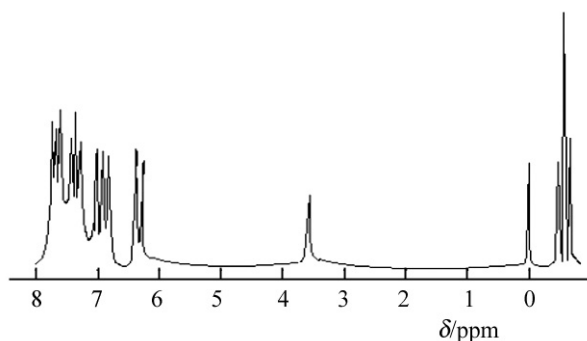


그림. 디메틸비스인데닐실란의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트르
25℃, CDCl_3

맺 는 말

인덴과 부틸리튬과의 반응단계에서 합리적인 반응조건은 에틸에테르와 헥산의 체적
비 1 : 2, 반응온도 30℃, 반응시간 2.5h이다.

인덴리튬과 디메틸디클로로실란과의 반응단계에서 합리적인 반응온도는 30℃이며 반
응시간은 3h이다.

참 고 문 헌

- [1] Wei Wang et al.; European Polymer Journal, 41, 83, 2005.
- [2] Wei Wang et al.; European Polymer Journal, 41, 2380, 2005.
- [3] Rohormann et al.; USP 5616747, 1997.

주체103(2014)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of Dimethyl-bis-Indenyl Silane

Kim Myong Hui, Maeng Thae Won and Ri Sang Ryong

We considered the effect of several factors on the synthesis of dimethyl-bis-indenyl silane.

In the reaction stage between indene and butyl lithium the reasonable conditions are as follows: volume ratio of ethyl ether/hexane 1 : 2, temperature 30°C, time 2.5h.

In the reaction stage between indene lithium and dimethyldichlorosilane the reasonable conditions are as follows: temperature 30°C, time 3h.

Key word: dimethyl-bis-benzoindenyl silane