

4, 5-벤조인데닐리리움의 합성

리상룡, 리혁철

선상저밀도저압폴리에틸렌은 주로 새 세대 첨단올레핀중합촉매인 메탈로센촉매를 리용하여 만들고있다.[1, 2]

4, 5-벤조인데닐리리움은 선상저밀도저압폴리에틸렌을 생산할수 있는 메탈로센촉매의 전구체이다.

우리는 4, 5-벤조인데닐리리움의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 평가하였다.

실험 방법

시약으로는 4, 5-벤조인덴(98.1%), *n*-부틸리리움헥산(1.26mol/L), 디에틸에테르(98%, 공업용)를 리용하였다.

500mL들이 3구플라스크를 마른 질소로 충분히 치환시킨 다음 건조시킨 디에틸에테르 100mL와 4, 5-벤조인덴 1.5g(9mmol)을 넣고 다 풀릴 때까지 충분히 교반시켰다. 이 용액에 *n*-부틸리리움헥산용액 7.1mL(9mmol)를 20min동안 천천히 적하하였다. 적하후 3h동안 계속 교반시킨 다음 반응물을 진공증류하여 용매를 제거하였다.

생성물을 헥산으로 세척하여 미반응부틸리리움을 제거하고 누런색의 4, 5-벤조인데닐리리움을 얻었다.

실험결과 및 해석

4, 5-벤조인데닐리리움을 합성할 때 반응계에 대한 충분한 교반조건을 보장하여 국부적인 농도구배를 없앴다.

물질량비의 영향 4, 5-벤조인덴과 *n*-부틸리리움의 물질량비를 정확히 설정하는것은 합성거듭률을 높이고 4, 5-벤조인데닐리리움의 분리를 쉽게 하는데서 매우 중요하다.

n-부틸리리움헥산용액의 적하속도 2mL/min, 반응온도 20°C, 반응시간 3h의 조건에서 4, 5-벤조인덴과 *n*-부틸리리움의 물질량비에 따르는 4, 5-벤조인데닐리리움의 거듭률변화는 표와 같다.

표. 4, 5-벤조인덴과 *n*-부틸리리움의 물질량비에
따르는 4, 5-벤조인데닐리리움의 거듭률변화

물질량비	1 : 0.8	1 : 0.9	1 : 1.0	1 : 1.1	1 : 1.2
거듭률/%	85	93	98	98	98

표에서 보는바와 같이 4, 5-벤조인덴과 *n*-부틸리리움의 물질량비가 1:1.0이상에서 4, 5-벤조인데닐리리움의 거듭률이 98%로서 제일 높다.

4, 5-벤조인덴과 *n*-부틸리리움의 물질량비가 1:1.0보다 작을 때에는 *n*-부틸리리움이 생성물속에 남아있게 되는데 *n*-부틸리리움은 다음단계의 반응에 부정적영향을 미치기

때문에 제거하여야 한다.

따라서 4, 5-벤조인데닐리튬합성에서 4, 5-벤조인덴과 n -부틸리튬의 물질량비를 1 : 1.0으로 선정하는것이 제일 적합하다.

반응온도의 영향 4, 5-벤조인덴과 n -부틸리튬의 물질량비 1 : 1.0, 반응시간 3h, n -부틸리튬헥산용액의 적하속도 2mL/min의 조건에서 반응온도에 따르는 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들변화는 그림 1과 같다

그림 1에서 보는바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들은 증가하다가 20℃에서 최대로 되고 그 이상에서는 감소하였다.

반응온도가 20℃이하일 때에는 4, 5-벤조인데닐리튬합성반응의 속도가 느리므로 단위 시간동안의 반응거둬들이 떨어지게 되며 20℃이상에서는 4, 5-벤조인덴의 축합반응물을 비롯한 부반응생성물이 생기면서 반응용액의 색이 검은색으로 되고 거둬들은 낮아지게 된다.

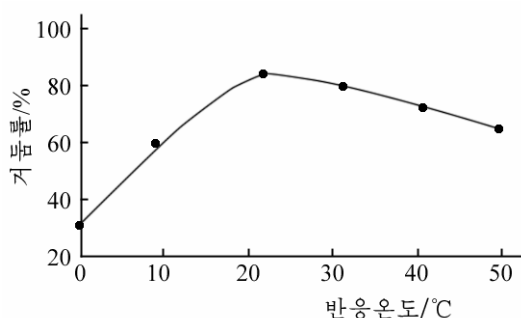


그림 1. 반응온도에 따르는 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들변화

따라서 4, 5-벤조인데닐리튬합성반응온도를 20℃로 하는것이 제일 적합하다.

반응시간의 영향 4, 5-벤조인덴과 n -부틸리튬의 물질량비 1 : 1.0, 반응온도 20℃, n -부틸리튬헥산용액의 적하속도 2mL/min의 조건에서 반응시간에 따르는 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들은 증가하다가 3h이상에서는 변화가 없었다. 따라서 4, 5-벤조인데닐리튬합성반응시간을 3h로 하는것이 합리적이다.

적하속도의 영향 4, 5-벤조인덴에 n -부틸리튬헥산용액을 적하할 때 적하속도에 따르는 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들변화는 그림 3과 같다.

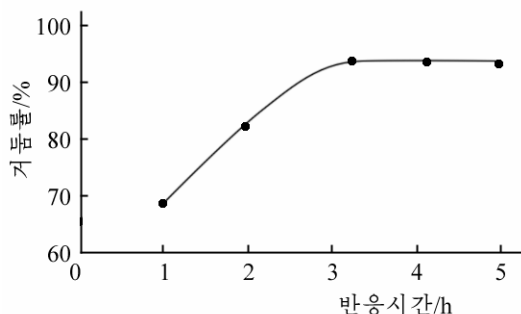


그림 2. 반응시간에 따르는 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들변화

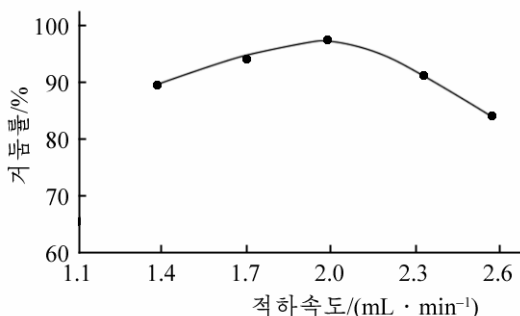


그림 3. 적하속도에 따르는 4, 5-벤조인데닐리튬의 거둬들변화

그림 3에서 보는바와 같이 n -부틸리튬헥산용액의 적하속도가 빨라짐에 따라 거둬들은 약간 증가하다가 2mL/min에서 최대로 되고 그 이상에서는 감소하였다.

적하속도가 2mL/min이하일 때에는 반응거둬들의 변화가 크지 않지만 반응시간이 길

어지며 2mL/min이상에서는 반응거동률이 급격히 떨어지고 반응용액의 색이 검은색으로 되면서 용액의 점성이 커졌다. 이것은 적하속도가 지나치게 빠르면 반응계의 온도가 급격히 올라가면서 4, 5-벤조인덴의 자체 축합반응이 일어나기 때문이다. 따라서 *n*-부틸리튬의 적하속도를 2mL/min으로 하는것이 합리적이다.

맺 는 말

4, 5-벤조인덴리튬은 4, 5-벤조인덴과 *n*-부틸리튬의 물질량비 1 : 1.0, 반응온도 20°C, 반응시간 3h, 적하속도 2mL/min의 조건에서 합성하는것이 합리적이다. 합성한 4, 5-벤조인덴리튬은 누런색의 고체이며 생성량은 1.51g(거동률 98%)이다.

참 고 문 헌

[1] Hogan et al.; J. Organo. Chem., 698, 526, 2008.

[2] C. Desharun et al.; Catalysis Communications, 9, 522, 2008.

주체105(2016)년 1월 5일 원고접수

Synthesis of 4, 5-Benzoindenyl Lithium

Ri Sang Ryong, Ri Hyok Chol

The synthesis reaction conditions of 4, 5-benzoindenyl lithium from 4, 5-benzoinden and *n*-butyl lithium are as follows: the molar ratio of 4, 5-benzoinden and *n*-butyl lithium is 1 : 1.0, the reaction temperature is 20°C, the reaction time is 3h and the dropping rate is 2mL/min.

Key words: 4, 5-benzoindenyl lithium, 4, 5-benzoinden, *n*-butyl lithium