

아민 제거반응을 이용한 안사메탈로센의 고효율 합성과 올레핀의 중합

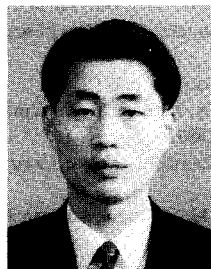
김 일 · 신 용 수 · 최 창 수

1. 서 론

1957년에 메탈로센 화합물인 Cp_2TiCl_2 ($Cp = cyclopentadienyl$)를 공촉매인 AlR_2Cl 과 함께 에틸렌 중합을 위한 균일계 Ziegler-Natta 촉매로 구성할 수 있음이¹ 밝혀진 이후로 높은 활성 뿐만 아니라 고분자의 조성과 구조에 대한 입체화학적 조절 성능을 보이는 메탈로센을 기초로 한 변형된 촉매 개발에 많은 노력이 집중되어 왔다. 1980년에 Kaminsky 등에 의해 과량의 methylalumoxane(MAO) 존재 하에 4족의 메탈로센 화합물들이 올레핀 중합에서 높은 활성을 보이는 촉매계를 구성할 수 있다는 획기적인 발표가 있었다.² 얼마 후 Brintzinger 등은 두 Cp고리로 연결하는 짧은 브리지를 도입하여 안사메탈로센(*ansa*-metallocene) 착물을 합성하는데 성공하였고, 친전자성 중심 금속의 입체적 혼잡을 감소시키고 루이스 산도를 변화시킬 수 있게 되었다.³

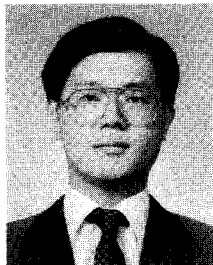
α -올레핀의 이소특이성(isospecific) 중합에 가장 우수한 성능을 나타내는 안사메탈로센 촉매는 대개 두 개의 Cp고리나 인텐 고리 리간드를 연결시키는 가교기로 R_2Si 를 갖고 있다.^{4,5} C_2 -대칭을 보이는 키랄성 안사메탈로센은 보통 Cp_2^{2-} 와 MCl_x 화합물 간의 염소치환반응에 의

해 합성된다. 그러나 이러한 반응은 낮은 수율과 복잡한 분리 및 정제과정 때문에 비효율적이고 비경제적이다. 예를 들면, Brintzinger와^{3(e)} Collins 등은⁶ $ZrCl_4(THF)_2$ 와 $(EBI)Li_2$ ($EBI = 1,2$ -ethylenebis-(1-indenyl))를 반응시켜 전형적인 안사메탈로센인 *rac*-(EBI)ZrCl₂를 합성하였지만 수율은 30~50%로 낮고, 경우에 따라서 재결정에 의한 순수한 화합물로의 분리가 쉽지 않다. Buchwald는 리튬염 대신에 칼륨염인 $(EBI)K_2$ 를 사용하여 70%의 수율 [*rac/meso*(라세미와 메조 이성질체의 비)=2/1]로 $(EBI)ZrCl_2$ 를 얻었다.⁷ Brintzinger는 $Me_2Si(1-C_5H_2-2-Me-4-tBu)_2K_2$ 와 $ZrCl_4(THF)_2$ 를 반응시켜 15%의 수율 (*rac/meso*=2/1)로 $Me_2Si(1-C_5H_2$



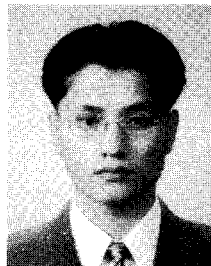
신용수

1998 부산대학교 고분자공학과(학사)
1998~ 부산대학교 고분자공학과
현재 (석사과정)



김 일

1982 연세대학교 화학공학과(학사)
1984 한국과학기술원 화학공정공학과(석사)
1990 한국과학기술원 화학공학과(박사)
1984~1990 효성바스프(주) 영업기술부
1994~ (미)아이오와대 화학과
1995 (Post-Doc.)
1990~ 울산대학교 화학공학과 부교수
현재



최창수

1998 울산대학교 화학공학과(학사)
1998~ 울산대학교 화학공학과
현재 (석사과정)

The Novel Synthesis of *ansa*-Metallocenes by Amine Elimination and the Polymerization of Olefins
울산대학교 화학공학과(II Kim, Yong-Soo Shin, and Chang-Soo Choi, Department of Chemical Engineering, University of Ulsan, P. O. BOX 18, Ulsan 680-749, Korea)

-2-Me-4-^tBu)₂ZrCl₂를 얻었다.⁸ 그러나, 반복된 재결정화를 통해 얻은 순수한 *rac*-Me₂Si(1-C₅H₂-2-Me-4-^tBu)₂ZrCl₂의 수율은 고작 9%에 불과하였다. 비슷한 합성 과정에 의해 Brintzinger는 19%의 수율(*rac/meso* = 1/1)로 Me₂Si(1-C₅H₃-3-^tBu)₂ZrCl₂를 합성하였으나, 반복된 재결정화에 의한 라세미 이성질체를 7%의 낮은 수율로 분리할 수 있었다.⁹ Mise는 Me₂Si(1-C₅H₃-3-^tBu)₂Li₂을 사용하여 33%의 수율(*rac/meso* = 1/1)로 Me₂Si(1-C₅H₃-3-^tBu)₂ZrCl₂를 합성하였으나, 분리 수율은 대단히 낮았다.¹⁰ 일반적으로 Me₂Si 브리지로 연결된 두 Cp 리간드를 근간으로 하는 여러 가지 다른 종류의 안사메탈로센의 경우에도 염 제거반응에 의해 합성할 수 있으나 순수한 라세미 이성질체를 얻을 수 있는 수율은 고작 5~10%에 불과할 뿐만 아니라 올레핀의 입체규칙성 증합에 불필요한 메조 이성질체와 라세미 이성질체를 분리하는 것이 항상 가능한 것은 아니다.

제4족의 메탈로센 착물은 아민 제거반응에 의해서도 합성할 수 있다.¹¹ Lapert는 Zr(NMe₂)₄를 과량의 Cp와 반응시켜 아민 제거반응에 의해 메탈로센 아미드인 Cp₂Zr(NMe₂)₂를 합성하였고, Zr(NMe₂)₄를 과량의 인덴과 반응시켜 단일 인덴화합물인 (η^5 -C₉H₇)Zr(NMe₂)₃를 합성하였다.¹² 최근에 Tuben은 Cp-아민 중인 C₅H₅(CH₂)₃NHMe를 M(NMe₂)₄(M=Zr, Hf)와 반응시켜 킬레이트된 (η^5 : η^1 -C₅H₄(CH₂)₃NMe)M(NMe₂)₂ 착물을 높은 수율로 얻을 수 있다고 발표했다.¹³ 또한 Petersen은 질소 흐름하에서 (C₅R₄H)SiMe₂(N(H)-^tBu) (R=H, Me)와 M(NMe₂)₄를 정확히 1:1의 반응비로 110~120 °C에서 24~48시간 동안 반응시키면 균일계의 단일 Cp 안사메탈로센 아미드 착물인 [(C₅H₄)SiMe₂(N-^tBu)]M(NMe₂)₂(M=Ti, Zr, Hf)와 [C₅Me₄SiMe₂(N-^tBu)]Zr(NMe₂)₂를 70~85%의 분리 수율로 얻을 수 있다고 보고하였다.¹⁴

최근에 아이오와대의 Jordan은 (EBI)H₂를 M(NMe₂)₄(M=Zr, Hf)와 아민 제거반응시키면 안사메탈로센 아미드인 *rac*-(EBI)M(NMe₂)₂를 효과적이고 입체 선택적으로 합성할 수 있음을 밝혀냈다.¹⁵ 아민 제거반응을 이용하면 Me₂Si로 브리지된 안사메탈로센 착물도 높은 수율로 얻을 수 있음이 같은 연구자에 의해 밝혀졌다.¹⁶ 예를 들면 Me₂Si(C₅H₄-3-^tBu)₂와 Zr(NMe₂)₄를 반응시켜 양론적인 수율이라 할 수 있는 95%의 수율 (*rac/meso* = 1/2)로 Me₂Si(1-C₅H₃-3-^tBu)₂-Zr(NMe₂)₂를 얻었고, 순수한 *meso*-Me₂Si(1-C₅H₃-3-^tBu)₂Zr(NMe₂)₂를 38% 정제 수율로 얻었으며, 리간드에 α -MeCp 치환체를 도입하면 *rac/meso* 이성질체의 비율을 개선시킬 수 있었다. 즉, Me₂Si(1-C₅H₃-2-Me-4-^tBu)₂를 Zr(NMe₂)₄와 반응시켜 90%의 수율(*rac/meso* = 2.5/1)로 Me₂Si(1-C₅H₂-2-Me-4-^tBu)₂Zr(NMe₂)₂를 얻었고, 52%의 정제

수율로 순수한 *rac*-Me₂Si(1-C₅H₄-2-Me-4-^tBu)₂Zr(NMe₂)₂를 얻을 수 있었다.¹⁶

아민 제거반응을 이용한 안사메탈로센의 합성에서 출발물질인 Zr(NR₂)₄의 선택은 대단히 중요한 역할을 한다. R의 크기가 클 경우 결과적으로 생성되는 메탈로센 아미드 화합물이 입체적인 혼잡으로 인해 Me₂Si(1-C₅H₃-2-Me-4-^tBu)₂ 리간드와의 아민제거반응은 어렵게 된다. 예를 들어 Me₂Si(1-C₅H₃-2-Me-4-^tBu)₂와 Zr(NR₂)₄의 반응을 통한 메탈로센 합성의 정성적인 효율 경향은 Zr(NMe₂)₄ > Zr(NC₅H₈)₄ > Zr(NC₅H₁₀)₄ > Zr(NEt₂)₄이다. Me₂Si(1-C₅H₃-2-Me-4-^tBu)₂와 Zr(NR₂)₄ 화합물의 아민제거반응에서 *rac/meso* 이성질체의 비는 부피가 큰 리간드를 사용하여 증가시킬 수 있음은 흥미로운 결과이다. *rac/meso* 이성질체 비의 경향은 Me₂Si(1-C₅H₂-2-Me-4-^tBu)₂Zr(NC₅H₁₀)₂ (*meso* 이성질체는 관찰되지 않고 *rac* 이성질체만 형성됨) > Me₂Si(1-C₅H₃-2-Me-4-^tBu)₂Zr(NMe₂)₂ (*rac/meso* = 2.5/1) > Me₂Si(1-C₅H₂-2-Me-4-^tBu)₂Zr(NC₅H₈)₂ (*rac/meso* = 3/1)와 같다.¹⁶ 결론적으로 그림 1에 나타낸 것처럼, 아민 제거반응은 현재의 염 제거 반응 합성에 대한 대안으로 주목할 만하다.

최근에 Kim 등은¹⁷ 피리딜알콜 리간드인 pyCAR₂(OH)와 M(NMe₂)₄ (M=Ti, Zr, Hf)의 아민 제거반응을 통해 올레핀의 증합에서 상당한 효율을 보이는 (pyCAR₂O)₂M(NMe₂)₂ 킬레이트 착물을 효과적으로 합성할 수 있는 방법을 제시했다. 이런 족들은 고체상태나 용액 내에서 C₂-대칭구조를 가지지만, 라세미화(racemization)의 에너지 장벽은 12-14 kcal/mol 정도이므로 금속속에서는 구조의 반전이 쉽게 일어난다. 이런 아미드 착물은 AlR₃를 사용하여 알킬화시킨 후 MAO와 반응시키면 에틸렌 증합에서 높은 활성을 보인다. 그러나, 이렇게 제조된 PE의 분자량분포가 넓은 것으로 보아 메탈로센 화합물에서와는 달리 다중활성점의 특징적 거동을 보인다.

rac-(EBI)ZrCl₂와 *rac*-(SBI)ZrCl₂(SBI=Me₂Si(Indenyl)₂)와 같은 C₂-대칭을 보이는 키랄성 안사메탈로센류는 α -올레핀의 입체규칙적 증합용 촉매로 광범위한 연구가 진행되어왔다.⁴ 그 결과 제4족의 메탈로센 촉매를 이용한 올레핀 증합에서 양이온형 착물 ^{ch}Cp₂Zr(R)⁺ (^{ch}Cp₂Zr=키랄성 안사메탈로센 구조)이 활성종이라는 것이 일반적인 사실로 받아들여지고 있으며, 잘 정립된 표준 활성화 과정은 다음과 같다.⁴

(i) ^{ch}Cp₂ZrX₂(X=Cl, R, OR)를 과량의 MAO로 처리,

(ii) ^{ch}Cp₂ZrR₂ 착물을 비배위성 암모늄염(예: [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]), 산화제(예: Ag⁺, Cp₂Fe⁺) 또는 알킬 추출제(예: [CPh₃][B(C₆F₅)₃])로 처리, 및,

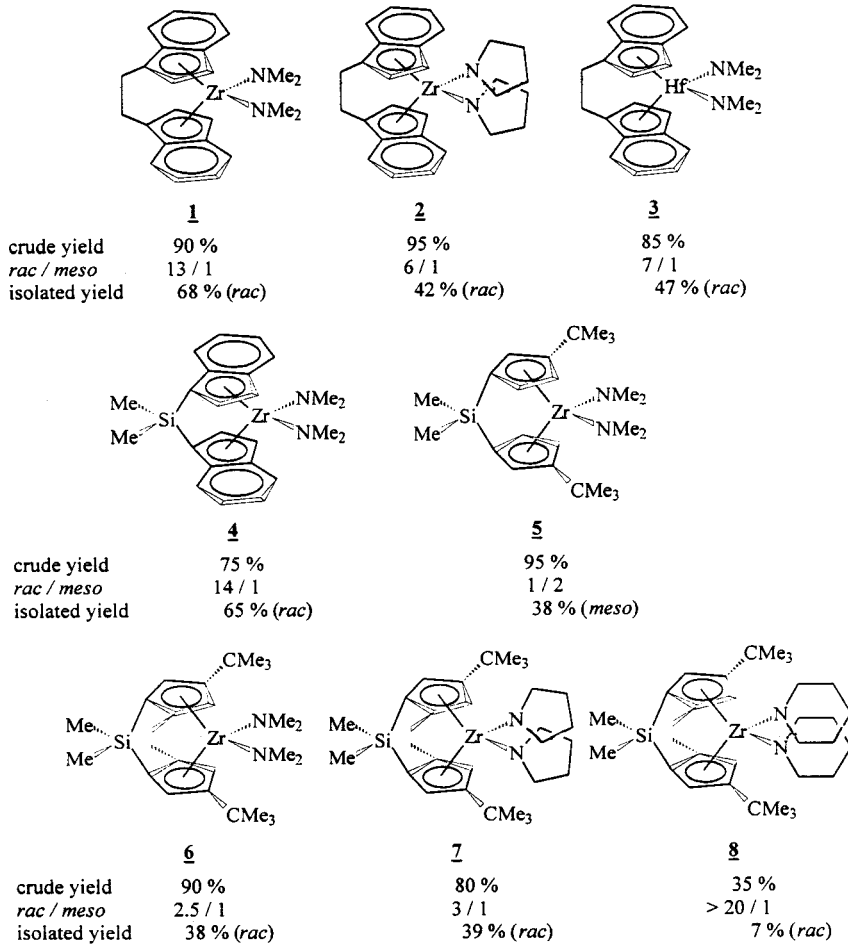


그림 1. 아민 제거반응을 통한 키랄성 안사메탈로센의 합성.^{16(b)} 조수율(crude yield)은 NMR을 이용하여 결정하였으며 rac/meso 이성질체의 비율은 조수율에 근거한 것이다. 분리 수율은 결정화 후의 수율이다.

(iii) ${}^{\text{Cp}}\text{ZrX}_2$ 착물을 AlR_3 또는 다른 시약으로 알킬화 시킨후 (ii) 과정에 의해 이온화시킴.

아민제거반응으로 키랄성 안사메탈로센을 합성할 수 있다고 하더라도, 아미드 착물을 위의 표준활성화 과정을 이용하여 중합에 적용하기 위해서는 아미드 착물인 ${}^{\text{Cp}}\text{Zr}(\text{NR}_2)_2$ 를 ${}^{\text{Cp}}\text{ZrX}_2$ 또는 ${}^{\text{Cp}}\text{ZrR}_2$ 착물로 바꾸어야 한다면 안사메탈로센 아미드 촉매의 실제적인 적용에는 제한이 따르게 된다. 그러나, 아미드 유도체를 직접 올레핀의 중합에 이용할 수 있다면 그 합성 과정에서의 여러 가지 유리한 점을 감안하면 아민 제거반응은 보다 더 광범위하게 이용될 수 있을 것이다. 본고에서는 올레핀 중합에서 공촉매로서 MAO 또는 비배위성(noncoordinating) 음이온 화합물을 사용하여 ${}^{\text{Cp}}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ 를 활성화시키는 과정을 상세히 살펴보고, 종래의 할로겐 착물인 ${}^{\text{Cp}}\text{ZrCl}_2$ 의 활성화 과정과 비교하여 어떻게 다른 가를 살펴보기로 하겠다. 또한 ${}^{\text{Cp}}\text{Zr}(\text{NR}_2)_2$ 를 이용한 올레핀의 중합

효율이 ${}^{\text{Cp}}\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ 또는 ${}^{\text{Cp}}\text{ZrX}_2$ 또는 ${}^{\text{Cp}}\text{ZrR}_2$ 착물을 이용한 중합 효율과 어떻게 다른 가에 대하여 검토하기로 하겠다.

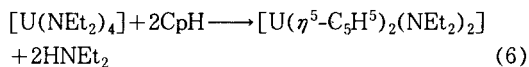
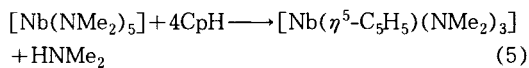
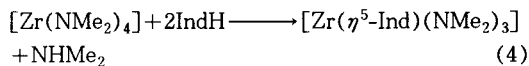
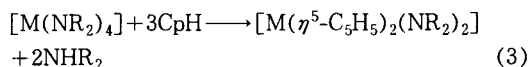
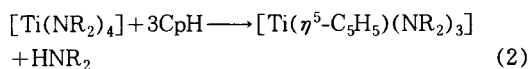
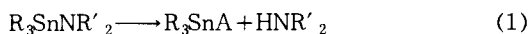
2. 아민제거 반응에 의한 메탈로센의 효율적 합성

2.1 비키랄성(achiral) 메탈로센의 합성

제4족의 금속아미드 착물은 다양한 메탈로센 유도체를 위한 유용한 전구체로 사용할 수 있다.^{11,18} 예를 들어, $\text{M}(\text{NR}'_2)_4$ 착물을 다른 아민($\text{NR}'_2\text{H}$)과 반응시키면 $\text{M}(\text{NR}'_2)_4$ 또는 혼합물인 $\text{M}(\text{NR}_2)_{4-x}(\text{NR}'_2)_x$ 를 얻을 수 있고, 계속해서 알콜, 티올 또는 산성의 탄화수소와 함께 아민 제거반응을 시키면 알콕시, 설퍼드 또는 유기 금속 유도체를 얻을 수 있다.^{11,18,19} 제4족 금속아미드는 양성자 분해반응(무수 HX 또는 $\text{NR}_2\text{H}\cdot\text{HX}$)^{13,20} 또는 아

미드-할로겐 교환반응($M'Cl_4$ 와 반응, $M' = Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn$)을 통해 대응하는 할로겐 유도체로 바꿀 수도 있다.

제 4족 금속 알킬아미드 화합물과 protic 화합물의 아민 제거반응은 아주 다양한 유기금속착물 또는 무기착물을 제조하는데 이용된다.^{11,18} 산성 수소를 가지고 있고 안정한 방향족 음이온을 형성할 수 있는 CpH와 IndH (Ind=indene)를 여러 가지 금속, 예로서 Sn[아래의 반응(1)], Ti[반응(2)], Zr[반응(3)과 (4)], Hf[반응(3), $M=Zr, Hf$], Nb[반응(5)], U[반응(6)]의 아미드 착물과 반응시키면 다양한 아민 제거반응을 통하여 여러 가지 메탈로센 유도체를 얻을 수 있다.¹¹ 여기에서 한 가지 흥미로운 사실은 과량의 CpH를 사용할 때 Ti 또는 Nb의 경우 한 개의 NR_2 만이 치환되는 반면, Zr, Hf 및 U은 두 개의 NR_2 가 치환된다는 것이다. Ti와 Zr 또는 Hf 간의 이런 반응의 차이는 의심할 여지없이 Ti와 같이 보다 작은 금속의 반응 중심에 반응에 대한 제약이 더욱 크게되는 입체장에 효과 때문이다(참고로 Ti^{4+} 의 지름 = 0.74 Å, Zr^{4+} = 0.84 Å 이고,²³ $M-NMe_2$ 결합길이는 Ti이 1.91-1.92 Å,²⁴ Zr이 2.03-2.11 Å 임^{11,25}).

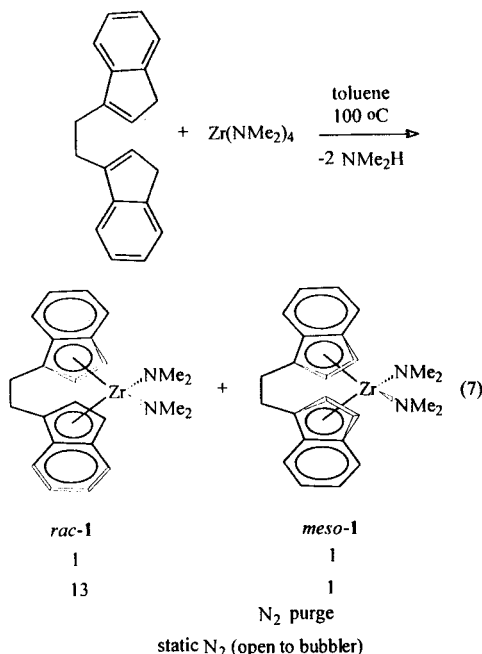


최근에 Hermann은 $Me_2Si(C_5H_5)_2$ 와 $Zr(NEt_2)_4$ 를 반응시켜 Me_2Si 로 브리지된 비키랄성 메탈로센인 $Me_2Si(\eta^5-C_5H_5)_2Zr(NEt_2)_2$ 를 합성하였다.²⁶ $\{\eta^5, \eta^1-(CH_2)_3NMe\}M(NMe_2)_2$ ($M=Zr, Hf$)와¹³ $\{\eta^5, \eta^1-Cp^*SiMe_2NR'\}M(MR_2)_2$ ($Cp^*=C_5H_4, C_9H_6$; $R'=Ph, ^iBu$; $M=Ti, Zr, Hf$; $R=Me, Et$)²⁷형태의 브리지를 갖는 단일 Cp 유도체들도 아민제거 반응에 의해서도 합성할 수 있다.

2.2 키랄성 안사메탈로센의 고효율 합성

올레핀의 입체규칙성 중합에 가장 광범위하게 사용되

고, 집중적인 연구에 의해 특성이 가장 잘 알려진 키랄성 안사메탈로센으로는 두 개의 인덴기를 에틸렌 브리지로 연결시킨 (EBI)ZrX₂ ($X=$ 알킬 혹은 할로겐) 착물의 라세미 이성질체를 들 수 있다. Jordan은 1995년에 아민 제거반응을 통해서 유사 착물인 *rac*-(EBI)Zr(NMe₂)₂를 효과적으로 합성하였다.¹⁵ 즉, $Zr(NMe_2)_4$ 와 (EBI)H₂를 톨루엔 용매 하에서 질소를 서서히 흘리면서 100 °C에서 반응시켜 (EBI)M(NMe₂)₂를 합성하였다.

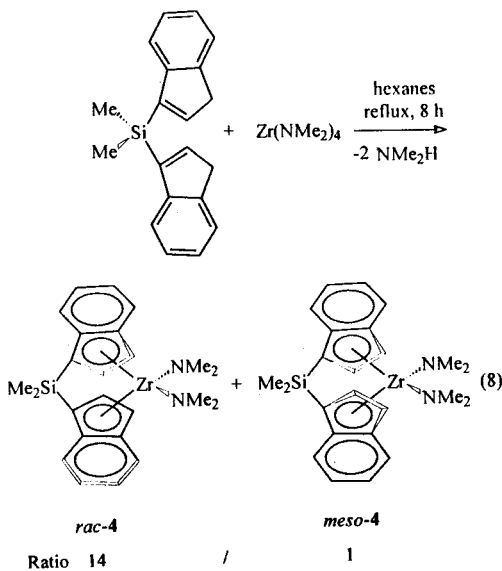


이 반응에서 생성물의 *rac*/*meso* 이성질체의 비는 반응조건을 변화시켜 조절할 수 있다. *rac*-1/*meso*-1의 비가 1/1인 것은 속도론적으로 반응이 진행된 결과이고, *rac*-1은 열역학적 산물이기 때문에 부산물로 생성되는 아민인 NMe_2H 의 반응기 잔존 농도를 조절함으로써 *meso*-1을 *rac*-1로의 이성질화시킬 수 있는 것이 이 반응의 큰 특징이라 할 수 있다.¹⁵ 즉, 아민 제거의 가역성이 이 반응의 입체 선택성을 결정하는 열쇠이다. 빠른 질소 흐름 하에서는 반응계내의 아민이 대부분 기체상태로 제거되어 아민의 농도가 희박하나, 질소의 흐름을 극히 느리게 하여 아민의 농도를 조절할 경우 68%의 획기적인 재결정 수율로 *rac*-(EBI)Zr(NMe₂)₂를 합성할 수 있다(그림 1 참조). 반응기에 존재하는 질소 흐름의 세기를 적절히 조절하면서 *m*-xylene을 용매로 하여 (EBI)H₂와 부피가 큰 피롤리디드(pyrrolidide) 착물인 $Zr(NC_4H_8)_2$ 를 140 °C에서 7시간 동안 반응을 시키면 (EBI)Zr(NC₄H₈)₂를 95%의 양론적 수율로 얻을 수 있으며, 이 때 *rac*/*meso*의 비는 6/1이었다.^{16(a)} 이 생성물을 에테르에서 재결정화시키면 42%의 수율로 순수한 *rac*-(EBI)Zr(NC₄H₈)₂

(*rac*-2)를 얻을 수 있다. 이 반응의 경우 $Zr(NMe_2)_4$ 와 반응시킬 때와는 달리 반응 온도를 높게 유지하여야 하고 질소 흐름을 약간 빠르게 하여 반응기로부터 피롤리디드를 적절히 제거하여야 (EBI) $Zr(NCH_4)_2$ 를 높은 수율로 얻는다. (EBI) H_2 와 부피가 큰 $Zr(NC_4H_8)_2$ 의 반응을 통해 아민 제거반응의 가역성과 부산물인 아민의 휘발성이 결과적으로 생성되는 안사메탈로센의 수율과 입체규칙성에 큰 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있다.

(EBI) H_2 와 $Ti(NR_2)_4$ 의 반응에서는 안사메탈로센이 생성되지 않았다.^{16(a)} 아마도 Zr이나 Hf에 비해 보다 작은 Ti 주위의 입체적 혼잡 때문에 안사메탈로센의 형성이 용이하지 못한 것으로 예측된다. 그러나 아민 제거반응은 *rac*-(EBI) $Hf(NMe_2)_2$ 착물 합성에 효과적으로 사용할 수 있다. *m*-Xylene을 용매로 사용하여 $Hf(NMe_2)_4$ 와 (EBI) H_2 를 140 °C에서 21시간 반응시키면 (EBI) $Hf(NMe_2)_2$ (*rac/meso*=6/1)를 85%의 높은 수율로 얻을 수 있으며, 재결정에 의해 순수한 *rac*-(EBI) $Hf(NMe_2)_2$ 도 47%의 수율로 얻을 수 있다(그림 1 참조).^{16(a)}

α -올레핀의 입체규칙성 증합에서 우수한 성능을 보이는 Me_2Si 로 브리지된 안사메탈로센 착물도 아민 제거반응에 의해 높은 수율로 얻을 수 있다[반응식 (8)].



$Zr(NMe_2)_4$ 와 (SBI) H_2 를 냉각기(유리 헬릭스로 채워진 수냉식 분별 증류 컬럼)를 갖춘 반응기에서 질소 기류 하에 hexanes을 환류시키면서 8시간 동안 반응시키면 (SBI) $Zr(NMe_2)_2$ 를 75%의 수율로 얻을 수 있으며 (*rac/meso*=14/1), 생성물을 hexanes으로부터 결정화시키면 65%의 순수한 *rac*-4를 얻는다.^{16(c)}

톨루엔을 용매로 사용하여 $Me_2Si(1-C_5H_3-2-Me-4-^tBu)_2$ 를 100 °C에서 5시간 동안 반응계를 오일 버블러와 연결시킨 상태에서 $Zr(NMe_2)_4$ 와 반응시키면 *rac/meso*비가 2.5/1인 Me_2Si 브리지를 갖는 안사메탈로센 $Me_2Si(1-C_5H_2-2-Me-4-^tBu)_2Zr(NMe_2)_2$ 를 90%의 NMR 수율로 얻을 수 있으며, 52%의 수율로 순수한 *rac*- $Me_2Si(1-C_5H_2-2-Me-4-^tBu)_2Zr(NMe_2)_2$ 를 얻을 수 있다(그림 1 참조).¹⁶ 아마이드 화합물인 $Zr(NR_2)_4$ 에서 입체적 혼잡은 아민 제거반응을 일반적으로 어렵게 한다. 예를 들어 크기가 큰 $Zr(NC_5H_{10})_4$ 를 $Zr(NMe_2)_4$ 대신에 사용하여 *m*-xylene을 용매 하에서 같은 리간드 $Me_2Si(1-C_5H_3-2-Me-4-^tBu)_2$ 와 상대적으로 높은 온도에서(140 °C, 24시간, 반응계를 오일버블러에 연결) 반응시키면 수율이 35%로 낮았다. 그러나, 합성과정에서 메조 이성질체는 형성되지 않았으며, 순수한 라세미 이성질체만 얻어진 것은 흥미로운 결과이다. 이와는 반대로, 아마이드의 CH_2 가 5원 환내에 묶여있는 피롤리디드 착물인 $Zr(NC_4H_8)_4$ 는 상대적으로 온화한 반응 조건 하에서 같은 리간드와 반응하였다. *m*-Xylene을 용매로 사용하여 질소 기류 하에서 90 °C에서 4시간 동안 반응시키면 *rac/meso*비가 3/1인 $Me_2Si(1-C_5H_2-2-Me-4-^tBu)_2Zr(NC_4H_8)_2$ 가 80%의 수율로 얻어졌다. 그리고 이 생성물을 hexanes으로부터 재결정시키면 순수한 *rac*- $Me_2Si(1-C_5H_2-2-Me-4-^tBu)_2Zr(NC_4H_8)_2$ 를 38%의 수율로 얻을 수 있었다. 여러 용매에서 $Me_2Si(1-C_5H_3-2-Me-4-^tBu)_2$ 리간드와 여러 가지 $Zr(NR_2)_4$ 착물의 반응 결과를 요약하면 Scheme 1과 같다.

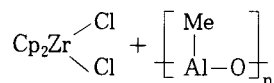
이상의 결과를 종합하여 보면 종래의 염 제거 반응을 통하여 $^{Cp}P_2MCl_2$ 를 합성하는 방법과 비교해서, 아민 제거반응을 통하여 안사메탈로센인 $^{Cp}P_2M(NR_2)_2$ 를 합성하는 방법은 다음과 같은 장점이 있다.^{15,16}

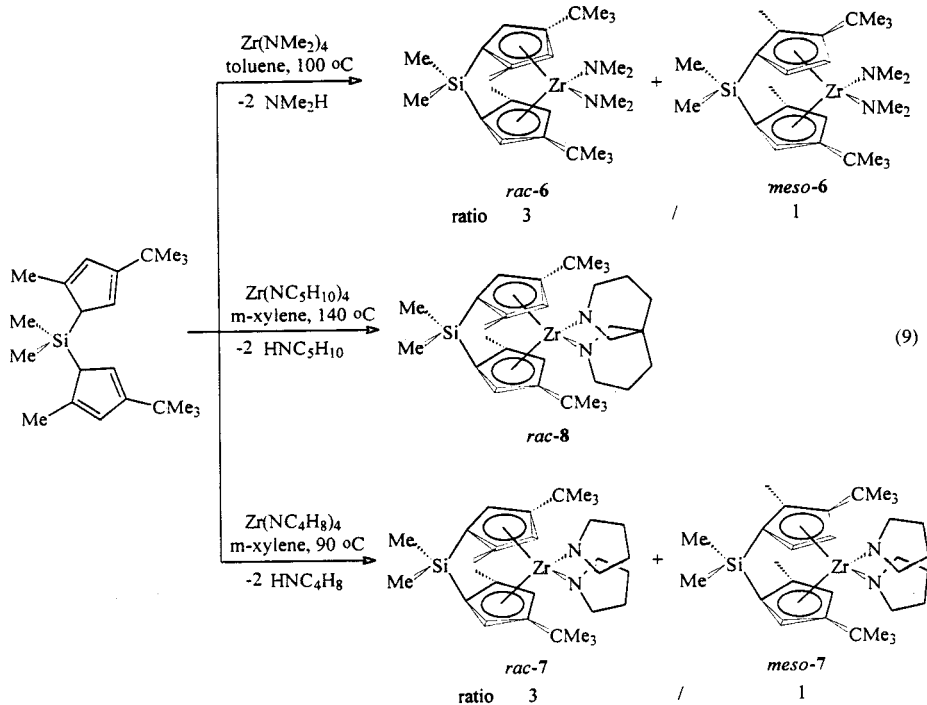
- (i) (EBI) $^{2-}$ 음이온을 합성하는 단계를 생략할 수 있다.
- (ii) 합성과정에서 반응물을 크게 회석할 필요가 없으며 반응물의 첨가 속도를 세밀히 조절할 필요가 없다.
- (iii) 산 세척 단계, soxhlet 추출 과정이 필요하지 않고 재결정화 과정만 필요하다.

3. 안사메탈로센아미드 화합물의 활성화

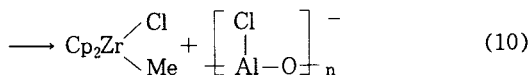
3.1 MAO에 의한 활성화

Cp_2ZrCl_2 를 톨루엔 용매 하에서 MAO와 반응시키면, 리간드 교환반응이 빠르게 일어나 $Cp_2Zr(Me)Cl$ 을 생성한다.²⁸

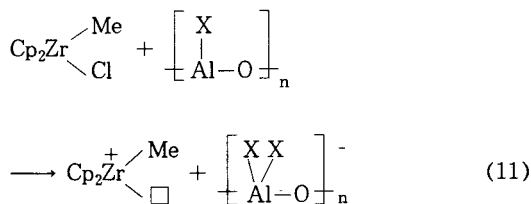




Scheme 1.



그러나, $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 계에서는 과잉량의 MAO ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] > 200/1$)를 사용하여야 올레핀의 중합에서 활성을 보인다. 이와 같이 과량의 MAO가 활성을 유도하는 과정은 주로 분광학적 방법에 의해 상세하게 연구되었다.^{28,29} 현재는 MAO에 있는 Al이 메틸이나 염소를 추출하여 메탈로센 양이온인 $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]_2^+$ 이 생성되는 것으로 인식되고 있다.



(10)과 (11)의 반응이 옳다면 올레핀 중합에서 MAO의 역할은 다음과 같이 요약할 수 있다.

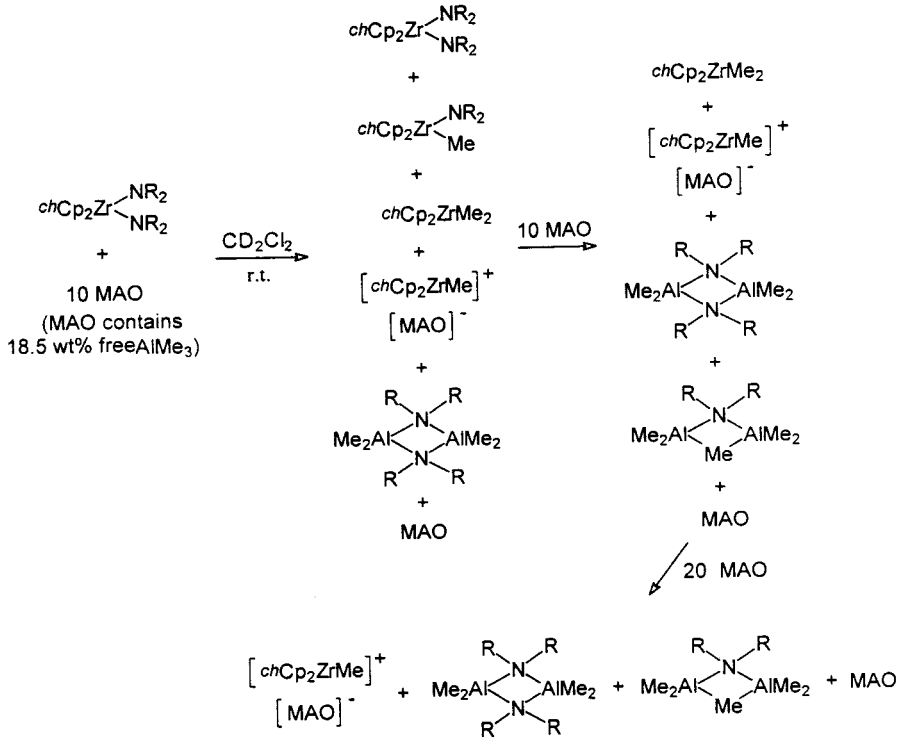
(i) 전이금속-알킬 분자 생성을 위한 알킬화제로 작용.

(ii) 전이금속-알킬 분자에서 음이온(Cl^-)을 추출하여 친전자성 종인 $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ 를 생성할 수 있도록 루

이스산으로 작용.

(iii) 물과 같은 불순물을 반응계에서 제거하는 물질로 작용.

안사메탈로센아미드 화합물이 MAO에 의해 α -올레핀 중합에 대해 활성이 있는가를 확인하기 위해 Kim 등은³⁰ NMR 튜브 규모의 반응을 설계하여 *rac-1*과 MAO사이의 반응을 상세하게 조사하였다. MAO/*rac-1*의 비를 10에서 40까지 계속 증가시키면서 각각의 용액 혼합물의 ^1H NMR 스펙트럼을 기록하였다. 그 결과 Cp_2ZrCl_2 에서 오는 달리 *rac-1*에 있는 NMe_2 가 처음에 MAO에 의해서 보다는 MAO 내에 존재하는(합성과정의 특성상 모든 MAO에는 유리 AlMe_3 가 10 wt% 이상 존재함) 유리 AlMe_3 에 의해 완전 메틸화가 되어 *rac*-(EBI)ZrMe₂로 전환되었고, 여기에서 MAO가 메틸기의 하나를 추출하여 양이온형 활성종인 $[\text{rac}-(\text{EBI})\text{ZrMe}]^+$ 를 생성하였다. MAO/*rac-1*의 비를 10/1로 했을 때는 반응하지 않은 *rac*-(EBI)Zr(NMe_2)₂, 부분 알킬화된 *rac*-(EBI)Zr(NMe_2)(Me), 완전 알킬화된 *rac*-(EBI)ZrMe₂ 및 양이온종인 $[\text{rac}-(\text{EBI})\text{ZrMe}]^+[\text{MAO}]^-$ 가 각각 1:1:2:3의 몰비로 관찰되었다. MAO용액 내에 들어있던 모든 유리 AlMe_3 는 모두 $\text{Al}_2\text{Me}_4(\text{NMe}_2)_2$ 로 바뀌었다. 이 사실은 *rac*-(EBI)Zr(NMe_2)(Me), *rac*-(EBI)ZrMe₂ 및 양이온종인 $[(\text{EBI})\text{ZrMe}]^+[\text{MAO}]^-$ 내에 있는 모든 메틸 리간드는 MAO의 메틸보다는 유리 AlMe_3 로부터 왔



음을 의미한다(이 연구에서 사용한 MAO는 Albemarle 산으로 10 wt% 톨루엔 용액이며, 1.85 wt% AlMe₃ 및 8.15 wt% MAO(총 Al은 4.49 wt%)). 이 반응 혼합물에 10당량의 MAO를 더 첨가하면(MAO/*rac*-1=20), 미반응 *rac*-(EBI)Zr(NMe₂)₂와 *rac*-(EBI)Zr(NMe₂)₂(Me)는 *rac*-(EBI)ZrMe₂와 양이온종인 [(EBI)ZrMe]⁺[MAO]⁻로 바뀌었다. MAO의 양을 MAO/*rac*-1=40으로 증가시켰을 때는 모든 *rac*-(EBI)ZrMe₂가 완전히 [(EBI)ZrMe]⁺[MAO]⁻로 바뀌었다. 그러므로 *rac*-1을 과량의 MAO로 반응시켜 양이온형 지르콘종을 형성하는 단계는 Scheme 2와 같이 요약할 수 있다.

용매 내에서 양이온종의 구조와 MAO 및 지르콘 양이온 간의 상호작용의 본질적인 규명은 아직까지 이루어지지 않고 있다. *rac*-1/MAO 간의 반응에서 양이온 활성종이 형성되었음을 확인하기 위하여 -78 °C의 온도에서 MAO/*rac*-1의 비가 40인 반응 혼합물이 있는 NMR 튜브에 적은 양의 액상 프로필렌 단량체를 도입하였다. 반응온도를 서서히 상온까지 올림에 따라 CD₂Cl₂ 용매에서 흰색의 *i*PP가 침전되었으며, 분리한 *i*PP의 meso pentad[*mmmm*]값은 85.2%이었다.

rac-(EBI)Zr(NC₄H₉)₂ (*rac*-2), *rac*-(SBI)Zr(NMe₂)₂ (*rac*-4) 및 *rac*-Me₂Si(1-C₃H₇-2-Me-4-Bu)₂Zr(NMe₂)₂와 MAO사이의 유사한 NMR 규모 반응에서도 위와 유

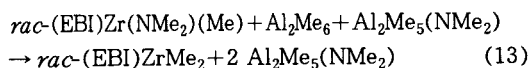
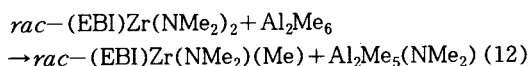
사한 결과를 얻었다.³⁰ ^{ch}CpZr(NR₂)₂는 주로 MAO 내에 잔존하는 유리 AlMe₃과 반응, 알킬화되어 ^{ch}CpZrMe₂로 바뀌며, MAO는 비공유성 음이온의 도입처럼 하나의 메틸 리간드를 제거하여 배위적으로 불포화된 양이온인 [^{ch}CpZrMe]⁺을 형성시키는 역할을 한다.³⁰ 이렇게 하여 생성된 [^{ch}CpZrMe]⁺ 종이 들어있는 NMR 튜브에 액체 프로필렌을 도입하면 높은 [*mmmm*]값을 갖는 *i*PP가 얻어졌다.

흥미롭게도 유사 할로젠 화합물인 *rac*-(EBI)ZrCl₂는 위와 동일한 반응조건 하에서 양이온 활성종을 형성하지 않았다. 즉, *rac*-(EBI)ZrCl₂를 40당량의 MAO와 반응시켜도 *rac*-(EBI)ZrMe₂와 [(EBI)ZrMe]⁺의 형성을 의미하는 어떤 뚜렷한 NMR 피이크도 관찰되지 않았다.³⁰ 심지어 반응온도를 70 °C까지 올리거나 MAO의 양을 100당량까지 증가시켜도 똑같은 결과가 얻어졌다. 약 10%의 *rac*-(EBI)ZrCl₂만이 *rac*-(EBI)Zr(Cl)(Me)로 바뀌었으며 나머지 90%는 반응하지 않았다. 이 결과로부터 *rac*-(EBI)ZrCl₂와 MAO를 반응시켜 [(EBI)ZrMe]⁺를 생성하는 것은 *rac*-1로부터 활성 양이온을 형성하는 것보다 더 어렵다는 것을 알 수 있다.

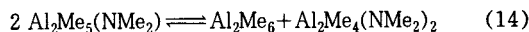
이상에서 살펴 보았듯이 MAO를 이용해서 양이온종인 [^{ch}CpZrMe]⁺를 생성하는 단계에 있어서 ^{ch}Cp₂MCl₂를 활성화하는 과정과 ^{ch}Cp₂M(NR₂)를 활성화하는 과정에

서 차이가 있음을 알 수 있다. 이 차이점은 아마도 MAO 또는 유리 AlMe₃에 의해 진행되는 각 메탈로센의 알킬화 능력에서 기인한 것이다. 즉, 안사메탈로센아미드는 MAO 또는 유리 AlMe₃에 의해 쉽게 알킬화되는 반면 안사메탈로센 염화물의 알킬화는 쉽지 않다.

Kim 등은³⁰ *rac*-1과 AlMe₃의 반응을 통해 안사메탈로센아미드의 알킬화 능력을 입증하였다. Al₂Me₆(AlMe는 상온에서 항상 이량체로 존재함)/*rac*-1의 비를 1에서 2로 증가시키면 *rac*-1은 부분적으로 메틸화되어 *rac*-(EBI)Zr(NMe₂)(Me)를 형성한 다음 완전히 메틸화되어 *rac*-(EBI)ZrMe₂로 된다. 이 메틸화 반응은 화학양론적으로 진행된다.

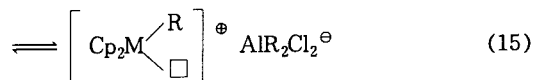
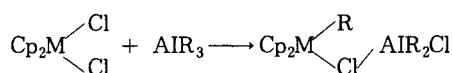


Al₂Me₅(NMe₂)의 일부분은 Al₂Me₄(NMe₂)₂로 바뀐다.



rac-1과 2당량의 Al₂Me₆의 반응혼합물에서 3종류의 이량체 메틸알루미늄 화합물인 Al₂Me₅(NMe₂), Al₂Me₆ 및 Al₂Me₄(NMe₂)₂가 각각 5:2:1의 조성비로 관찰되었다. 이와 유사한 결과를 *rac*-(EBI)Zr(NC₄H₈)₂, *rac*-(SBI)Zr(NMe₂)₂ 및 *rac*-Me₂Si(1-C₅H₂-2-Me-4'-Bu)₂Zr(NMe₂)₂와 AlMe₃의 반응에서도 관찰되었다.³⁰

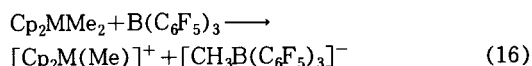
비교를 위하여 *rac*-(EBI)ZrCl₂를 4당량의 AlMe₃와 반응시켰을 때, *rac*-(EBI)ZrCl₂는 알킬화가 일어나지 않아 (EBI)ZrMe₂를 생성하지 않았으며, 심지어 AlMe₃의 양을 40당량으로 증가시켜도 알킬화는 완전하지 않았다.³⁰ 이 결과로부터 ¹⁰³CpZr(NR₂)₂는 일반적인 알킬알루미늄에 의해 완전히 알킬화되지만 ¹⁰³CpZrCl₂는 그렇지 않다는 것을 확실히 알 수 있다. Fink는³¹ CpTiCl₂와 AlR₃의 반응에서 전자적으로 불포화된 양이온 중간체를 촉매 활성종으로 보는 메커니즘을 제안했다. 이런 활성종의 존재는 분리가 가능한 양이온형 알킬티탄 착물을 합성하는데 성공함으로써 더욱 지지를 받게 되었다.³²



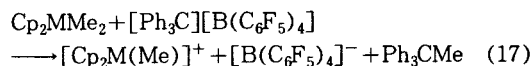
3.2 비배위성 음이온에 의한 활성화

Cp₂MCl₂ 착물을 MAO 공촉매와 반응시켜 올레핀의 중합에 사용하는 대부분의 촉매계와는 대조적으로 MAO를 함유하지 않는 촉매계는 Cp₂ZrR₂ (R은 주로 Me 혹은 Ph)와 같은 알킬화된 메탈로센을 이용하여 구성할 수 있다. MAO를 함유하지 않는 촉매계는 배위적으로 불포화된 양이온을 형성하기 위하여 비배위성 음이온을 공촉매로 주로 사용하며 아래에 대표적인 세가지의 반응 예를 나타냈다.³³

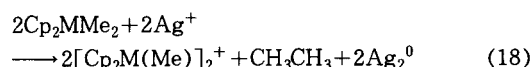
강한 루이스산은 메탈로센에서 알킬기 같은 음이온형 리간드를 제거할 수 있다.



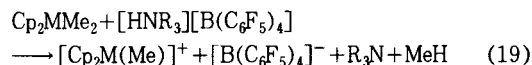
알킬기를 추출하기 위한 루이스산으로 특정 염의 양이온 부분을 사용할 수도 있다.³⁴



두번째로 알킬 리간드를 제거하여 메탈로센 양이온을 생성하고, 비배위성 음이온을 도입하는 방법으로 비배위성 음이온 염을 양이온형 산화제와 같이 사용하는 것을 들 수 있다.³⁵



세번째 방법은 비배위성 리간드인 암모늄염과 같은 양성자원을 사용하는 것이다.¹⁶



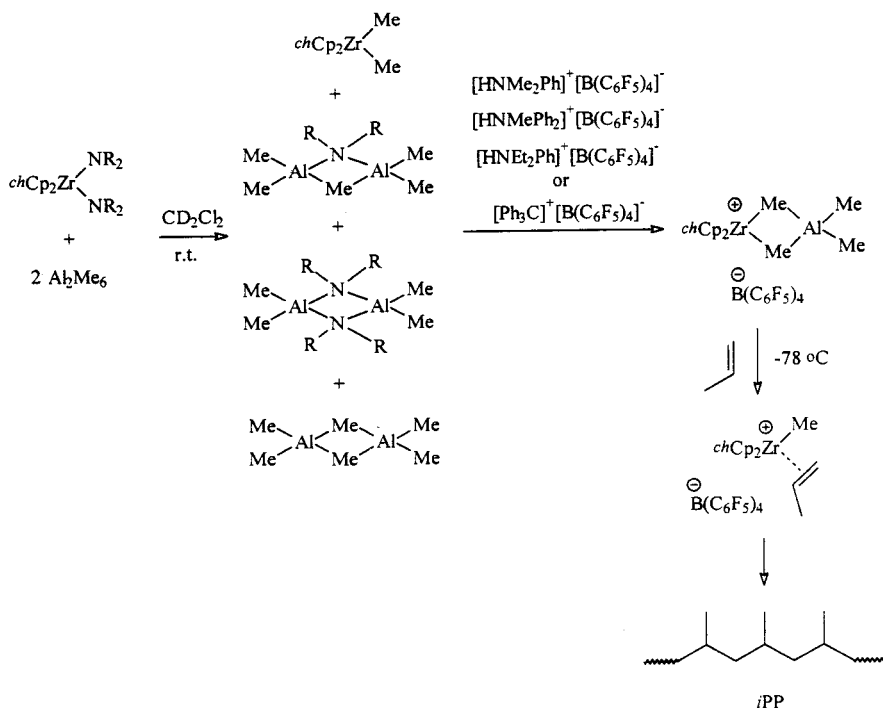
양이온형 메탈로센 착물을 안정화시키고 중합에서 활성을 유지하기 위해 MAO를 대신해서 부피가 큰 음이온들이 사용됨을 알 수 있다. 이와 같이 부피가 큰 음이온은 반응성이 아주 큰 메탈로센 양이온과 반응하지 않는 비배위성이어야 하고, 화학적으로 매우 안정해야 한다. 메탈로센 양이온의 생성을 위해 가장 효과적이고 부피가 큰 음이온으로는 [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄], [HNMePh₂][B(C₆F₅)₄], 및 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]와 같은 비배위성 음이

음이 효과적인 것으로 알려져 있다. 부피가 큰 음이온을 이용해서 지르콘 양이온종을 형성하기 위해 $^{ch}CpZrCl_2$ 를 이용하려면 먼저 $^{ch}CpZrCl_2$ 를 알킬화시키는 과정을 거쳐야 하는 번거로움이 있다. 그러나, 앞 절에서 보여 주었듯이 $^{ch}CpZr(NR_2)_2$ 는 $AlMe_3$ 같은 일반적인 알킬알루미늄에 의해 정량적으로 알킬화가 일어나기 때문에, 알킬 착물로 바꾸지 않고 중합시 비배위성 음이온을 직접 이용함으로써 메틸지르콘 양이온을 형성할 수 있다. Kim 등은³⁰ 메틸지르콘 양이온의 직접 생성을 증명하기 위해 NMR 튜브 내에서 *rac*-**1**과 $AlMe_3$ 그리고 여러 종류의 비배위성 음이온을 연속적으로 반응시키는 실험을 행하였다. *rac*-**1**과 2당량의 Al_2Me_6 를 반응(반응 (12)와 (13))시켜 생성되는 *rac*-(EBI)ZrMe₂를 함유하는 용액에 1당량의 $[HNMePh_2][B(C_6F_5)_4]$ 를 첨가하여 $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 양이온종을 양론적 수율로 얻었다. 이 양이온종은 $AlMe_3$ 와 중합 활성 양이온종인 *rac*-[(EBI)ZrMe]⁺의 모체로서 Bochmann에³⁷ 의해 연구되었다. 물론 Bochmann은 *rac*-(EBI)ZrMe₂를 출발 물질로하여 저온에서 유사종을 얻는데 성공하였다. *rac*-**1**/2 Al_2Me_6 / $[HNMePh_2][B(C_6F_5)_4]$ 의 반응에서 얻어진 비균질 이핵 양이온종 $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 과 알루미늄아미드의 공명은 크게 나타났다. 이것은 아마도 NMe_2Ph 의 가역적인 형성 때문일 것이다.

양이온형 착물인 $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2-AlMe_2]^+$ 는 결국 $AlMe_3$ 를 잃거나 치환되어 *rac*-[(EBI)ZrMe]⁺ 또는 *rac*-[(EBI)Zr(Me)(propene)]⁺로 된다. 이 사실은 프로필렌의 NMR-규모 중합에서 간접적으로 확인되었다. -78 °C에서 $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 을 함유하고 있는 혼합물에 0.5 mL의 액체 프로필렌을 첨가한 후 서서히 온도를 상온까지 올려 반응시킨 결과, 84.7%의 meso pentad 값을 나타내는 흰색의 *i*PP를 얻었다.

위의 연속적인 반응과 유사하게 $[HNMePh_2][B(C_6F_5)_4]$ 대신 1당량의 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 와 2당량의 Al_2Me_6 및 *rac*-**1**을 반응시켜 같은 양이온종을 정량적으로 얻을 수 있었다.³⁰ 안사메탈로센의 종류를 달리하여 *rac*-(EBI)Zr(NC_4H_8)₂, *rac*-(SBI)Zr(NMe_2)₂ 또는 *rac*-Me₂Si(1- C_5H_2 -2-Me-4-^tBu)₂Zr(NMe_2)₂로 바꾸고 $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_2]$, $[HNMePh_2][B(C_6F_5)_4]$, $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 및 $[HNEt_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ 와 같은 다양한 종류의 비배위성 음이온을 사용하여서도 유사한 비균질 이핵 양이온종이 형성됨을 입증하였다. 따라서 $^{ch}CpZr(NR_2)_2/2 Al_2Me_6$ /비배위성 음이온을 이용한 무염기 양이온의 즉석 형성과정은 Scheme 3과 같이 요약할 수 있다.

즉석에서 *rac*-**1**을 이용하여 합성한 $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 를 함유하는 CD_2Cl_2 용액 혼합물은 매



Scheme 3.

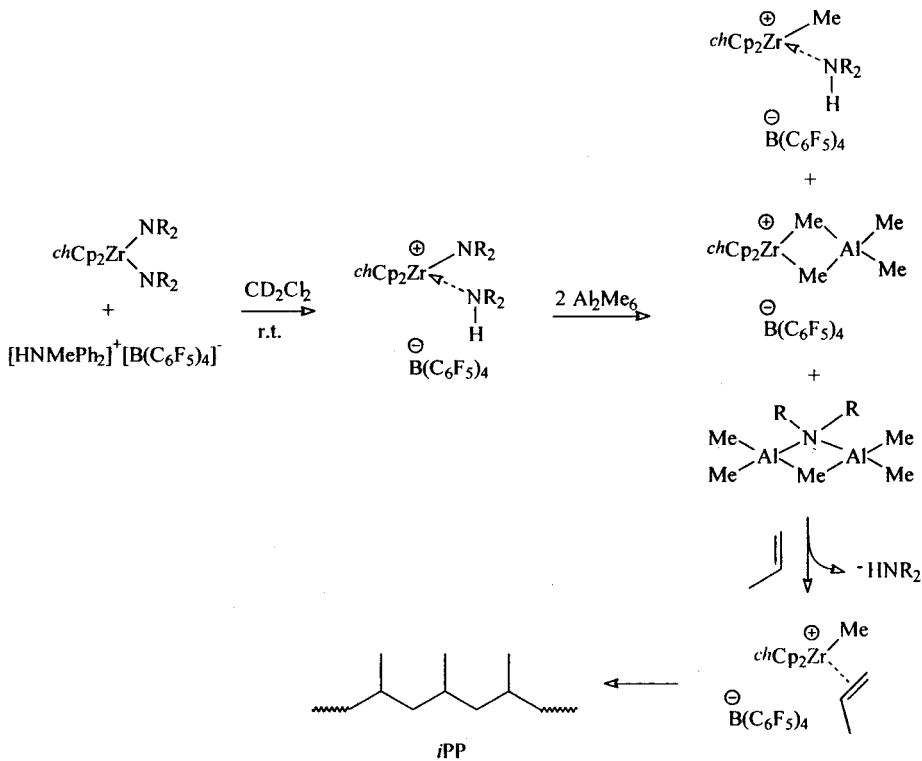
우 안정하다. 혼합물은 상온에서 한달 동안 방치해도 분해되지 않았고, 심지어 70 °C로 3시간 동안 가열한 후에도 분해되지 않았다. 용액 내에서 $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 의 구조는 MAO를 사용하여 생성된 $[rac-(EBI)ZrMe]^+$ 의 구조와는 다른 것으로 추측된다. $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 에 있는 Me의 화학전이값은 -0.63 ppm인 반면 $[rac-(EBI)ZrMe]^+$ 의 화학전이값은 -0.67 ppm이기 때문이다.³⁰

$[HNMe_2Ph][BPh_4]$ 와 $[HNBu_3][BPh_4]$ 같은 배위성 음이온을 사용한 유사한 NMR 규모 반응을 통하여 무염기 $[rac-(EBI)Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 양이온종을 생성하는 효율은 상대적으로 낮다는 것을 알아냈다.³⁰ $[HNMe_2Ph][BPh_4]$ 와 $[HNBu_3][BPh_4]$ 를 공촉매로 사용했을 때 각각 2%와 75%의 $rac-(EBI)ZrMe_2$ ($Al_2Me_6/rac-1=2$)가 활성화되어 무염기 메틸지르콘 양이온을 형성하였다. 이 결과는 상당한 양의 $[BPh_4]^-$ 음이온이 지르콘으로 배위되지 않고, 대신에 용매화된 종(solvated species)과 이온 공유 종(ion paired species)의 혼합물로 존재함을 암시한다.

이미 알킬화된 메탈로센 착물(Cp_2ZrR_2)과 MAO를 반응시켜서도 촉매계를 구성할 수 있기 때문에 NMR 튜브에서 즉석으로 합성시킨 $rac-(EBI)ZrMe_2$ 가 있는 용액

혼합물($Al_2Me_6/rac-1=2$)에 다른 양의 MAO를 도입하여 반응시켰다. 10당량의 MAO를 사용하였을 때 65%의 $rac-(EBI)ZrMe_2$ 가 $[rac-(EBI)ZrMe]^+$ 로 바뀌었고, 나머지는 10당량의 MAO를 더 넣었을 때 완전히 활성화되어 $[rac-(EBI)ZrMe]^+$ 를 생성했다. 이 결과로부터 $rac-1$ 이 이미 $AlMe_3$ 에 의해 메틸화된다면 $rac-1$ 의 활성화를 위해서는 보다 적은 양의 MAO가 사용된다는 것을 알 수 있다. 이 방법으로 $rac-1$ 을 활성화시키는데 필요한 MAO의 양은 감소할 수 있음을 알 수 있다.

비배위성 음이온을 사용하여 안사메탈로센 아미드인 $^{ch}CpZr(NR_2)_2$ 를 활성화시켜 양이온종을 생성하는 과정은 메탈로센을 Al_2Me_6 로 먼저 메틸화시킨 후 진행되기 때문에, 세가지 반응물($^{ch}CpZr(NR_2)_2$, Al_2Me_6 및 비배위성 음이온)의 반응 순서를 바꿀 경우 양이온종의 형성 과정이 달라질 것으로 기대할 수 있다. 반응 순서 변화의 영향을 알아보기 위하여 Al_2Me_6 로 메탈로센을 알킬화하기 전에 먼저 $[HNMePh_2][B(C_6F_5)_4]$ 와 반응시키면 아미드를 리간드로 가지는 양이온형 Zr 종인 $[(EBI)Zr(NMe_2)]^+$ 이 형성됨을 관찰하였다.³⁰ 그러나, $[(EBI)Zr(NMe_2)]^+$ 양이온이 들어 있는 용액 혼합물에 액상 프로필렌 단량체를 첨가하여도 *i*PP는 생성되지 않았다. 부산물로 생성되는 $HNMe_2$ 가 지르콘 양이온종의 중심에



Scheme 4.

강하게 배위되기 때문이다. [(EBI)Zr(NMe₂)₂]⁺ 양이온이 들어 있는 용액 혼합물에 2당량의 Al₂Me₆를 첨가하여 [(EBI)Zr(NMe₂)₂]⁺를 알킬화시킨 결과 NMe₂ 리간드는 완전히 메틸기로 바뀌지 않았다. HNMe₂가 금속 중심에 강하게 배위되어 있기 때문에 약 50% 정도는 알킬화되지 않고 그대로 존재한다. HNMe₂는 심지어 알킬화된 [(EBI)ZrMe]⁺에도 배위되어 있으며, 먼저 알킬화시킨 후 비배위성 음이온을 가할 때 형성되었던 [rac-(EBI)Zr(μ-Me)₂AlMe₂]⁺ 양이온은 소량만 형성되었다. 따라서 반응 순서를 변화시키는 것은 양이온형 활성종을 생성하는 데는 비효율적이다. 반응 순서를 바꾸었을 때의 양이온 활성종의 생성단계를 Scheme 4에 요약하였다.

4. 프로필렌 중합

이상에서 살펴본 활성화 방법을 사용하여 ^{ch}CpZr(NR₂)₂ 화합물을 MAO와 비배위된 음이온 존재 하에서 직접적으로 올레핀 중합에 이용할 수 있는지의 여부를 확인하기 위해 Kim 등은 rac-(EBI)Zr(NMe₂)₂ (rac-1), rac-(EBI)Zr(NC₄H₈)₂ (rac-2), rac-(EBI)Hf(NMe₂)₂ (rac-3), rac-(SBI)Zr(NMe₂)₂ (rac-4) 및 rac-Me₂

Si(1-C₅H₂-2-Me-4-^tBu)₂Zr(NMe₂)₂ (rac-6) 등의 안사메탈로센 아마이드를 이용한 프로필렌 중합을 MAO 및 AlR₃/비배위성 음이온을 공촉매로 하여 행하였다.³⁰ 그 결과를 rac-(EBI)ZrCl₂/MAO와 rac-(SBI)ZrCl₂/MAO계로 얻은 활성, 입체규칙성 등을 비교하여 표 1에 정리하였다.³⁰ ^{ch}CpZr(NR₂)₂/MAO계를 rac-(EBI)ZrCl₂/MAO와 rac-(SBI)ZrCl₂/MAO계와 비교하여 보면 입체 선택성은 비슷하나 동일한 반응조건(48 °C, Al/Zr=1000, 프로필렌=1기압) 하에서는 메탈로센 염화물 촉매보다는 활성이 작다.³¹ 그러나, ^{ch}CpZr(NR₂)₂/AlR₃/비배위성 음이온 계의 활성은 활성이 비슷하거나 높은 것으로 나타났다. ^{ch}CpZr(NR₂)₂/MAO와 ^{ch}CpZr(NR₂)₂/AlR₃/비배위성 음이온을 이용해서 제조된 고분자의 분자량분포를 보면 모두 단일활성점 촉매의 중합 거동과 일치한다.

rac-1/MAO 및 rac-4/MAO계가 이와 같이 낮은 활성을 보이는 것은 아마이드 착물이 MAO나 함유되어 있는 AlMe₃에 의해 충분한 알킬화가 되지 않았거나, 활성점의 안정화가 이루어지지 않기 때문으로 예상할 수 있다. 이런 문제를 해결하고자 하는 노력의 하나로 rac-1과 rac-4를 MAO로 활성화시키기 전에 AlR₃를 첨가(Al/Zr=800/1-1300/1)한 후 MAO로 활성화 시키면 표 1의 run 6-11에서 알 수 있듯이 활성이 크게 높아졌다. 이 과정으로

표 1. ^{ch}CpZr(NR₂)₂ 화합물에 의한 프로필렌의 중합(Toluene, P=2 atm, T=48 °C)

Run	Cat. ^a	μmol of Cat.	AlR ₃	M mol of AlR ₃	Cocat. ^{b, c}	μmol of cocat.	Time (min)	$R_p \times 10^{-6}$ g-PP/(mol-Zr) ⁻¹ h ⁻¹	% mmmm	T _m (°C)	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	rac-1	5.7			MAO	5600	60	0.27	74.9			
2	rac-1	5.7			MAO	5800	60	0.26		135.1	29.4	1.9
3	rac-4	5.4			MAO	5200	60	0.97	79.0			
4	rac-(EBI)ZrCl ₂	5.9			MAO	5800	96	6.7	73.4			
5	rac-(EBI)ZrCl ₂	5.5			MAO	4300	106	6.6	81.5			
6	rac-1	5.7	AlMe ₃	520	MAO	4300	90	5.9	79.8			
7	rac-1	5.7	AlMe ₃	2080	MAO	5000	60	6.1		128.8	11.9	1.9
8	rac-1	5.7	Al(^t Bu) ₃	200	MAO	4300	90	6.6	76.9			
9	rac-1	5.7	Al(^t Bu) ₃	2000	MAO	5000	60	8.1		134.8	25.4	2.1
10	rac-4	5.4	AlMe ₃	2080	MAO	4300	90	8.7	82.9			
11	rac-4	5.4	Al(^t Bu) ₃	790	MAO	4200	60	6.3		135.9	33.9	2.2
12	rac-1	5.7	AlMe ₃	520	CPh ₃ ⁺	5.7	126	2.6	82.1			
13	rac-1	5.7	Al(^t Bu) ₂ H	280	CPh ₃ ⁺	5.4	85	6.3	69.2			
14	rac-1	5.7	AlPr ₃	260	CPh ₃ ⁺	5.4	100	5.4	72.2			
15	rac-1	5.7	AlMe ₃	520	HMMePh ₂ ⁺	5.7	96	2.1	80.0			
16	rac-1	5.7	AlMe ₃	520	HNMePh ₂ ⁺	5.7	66	4.8	76.2			
17	rac-1	5.7	Al(^t Bu) ₂ H	560	HNMe ₂ Ph ⁺	5.7	150	2.1				
18	rac-4	5.6	AlPr ₃	2080	CPh ₃ ⁺	6.3	66	9.9	78.8			
19	rac-4	5.4	AlPr ₃	260	CPh ₃ ⁺	5.4	60	5.9	86.3			
20	rac-4	5.4	Al(^t Bu) ₃	1000	CPh ₃ ⁺	6.0	90	6.1	79.6			
21	rac-4	5.4	AlMe ₃	2080	HNMe ₂ Ph ⁺	7.5	77	7.5	81.5			
22	rac-4	5.3	AlMe ₃	1000	HNMePh ₂ ⁺	5.2	60	8.5		141.3	29.4	1.9
23	rac-2	3.4			MAO	12000	60	4.2	85.2	137.8	18.4	1.8
24	rac-2	3.4	Al(^t Bu) ₃	340	CPh ₃ ⁺	3.4	60	8.9	82.4	135.8	36.2	2.1
25	rac-3	2.5	Al(^t Bu) ₃	25	CPh ₃ ⁺	1.4	60	4.0	84.9	129.0	170.0 ^e	
26	rac-6	3.1			MAO	15000	60	2.5	87.0	142.2	3.1	1.6
27	rac-6	3.1	Al(^t Bu) ₃	1800	CPh ₃ ⁺	3.1	60	5.9	87.1	141.3	3.6	1.6

^a rac-(EBI)Zr(NMe₂)₂ (rac-1); rac-(EBI)Zr(NC₄H₈)₂ (rac-2); rac-(EBI)Hf(NMe₂)₂ (rac-3); rac-(SBI)Zr(NMe₂)₂ (rac-4); rac-Me₂Si(1-C₅H₂-2-Me-4-^tBu)₂Zr(NMe₂)₂ (rac-6). ^b mmol of MAO = mmol of Al, of which 82 wt% = "AlMeO" and 18 wt% = AlMe₃. ^c Anion = B(C₆F₅)₄⁻ for CPh₃⁺ and HNR₃⁺ cocatalysts. ^d Polymerization temperature = 30 °C. ^e Viscosity average molecular weight.

rac-(EBI)ZrCl₂/MAO 또는 *rac*-(SBI)ZrCl₂/MAO 촉매와 견줄만한 활성과 입체선택성을 가진 촉매계를 구성할 수 있음을 알 수 있다.

^{ch}CpZr(NR₂)₂는 run 12-27에서 알 수 있는 것처럼 AlR₃로 먼저 알킬화 시킨 후 비배위성 음이온을 공촉매로 사용하여 촉매계를 구성할 수 있는 장점을 확인할 수 있다. 앞선 활성화 방법에서 살펴본 활성화 과정에서처럼 아마이드 화합물은 적은 양의 AlR₃로 알킬화시킬 수 있으며, 연이어 음이온 화합물을 첨가함으로써 고효율 촉매계를 구성한다. 특히 Hf 화합물인 *rac*-3의 고효율은 주목할 만하다.

5. 결 언

1995년에 Jordan에 의해서 처음으로 소개된 안사메탈로센아미드 화합물(^{ch}Cp₂M(NR₂)₂)은 기존의 ^{ch}Cp₂ZrX₂ (X = 할로젠 혹은 알킬)보다 합성과정이 용이하고, 무엇보다도 높은 수율로 합성할 수 있다는 장점으로 인하여 주목을 받고 있다. 또한 이들 메탈로센은 MAO를 공촉매로 사용했을 때에는 종래의 메탈로센에 비하여 활성이 낮으나, 일반적인 알킬알루미늄으로 알킬화가 쉽게 일어나는 장점을 살려 알킬화 과정을 따로 거치지 않고 중합 과정에서 알킬화 후 비배위성 음이온을 공촉매로 사용할 경우 고효율의 촉매계를 구성할 수 있다. 또한 중합 거동도 상당히 다른 특성을 보이기 때문에 향후 ^{ch}CpM(NR₂)₂ 화합물의 합성 및 중합 연구가 활발히 진행되어야 할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

- (a) D. S. Breslow and N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957). (b) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, and U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2976 (1957).
- H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
- (a) J. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **173**, 175 (1979). (b) H. Schnutenhaus and H. H. Brintzinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **18**, 777 (1979). (c) J. A. Smith and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **218**, 159 (1981). (d) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Hutter, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 233 (1982). (e) F. R. W. P. Wild, M. Wasuacionek, G. Hutter, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **288**, 63 (1985). (f) F. Wochner, L. Zsolani, G. Hutter, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **288**, 69 (1985). (g) P. Burger, K. Hortmann, J. Diebold, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **417**, 9 (1991).
- Reviews (a) A. M. Thayer, *Chem. Eng. News*, **73**(37), 15 (1995). (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995). (c) K. B. Sinclair and R. B. Wilson, *Chem. Ind.*, 857 (1994). (d) P. C. Mohring and N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **479**, 1 (1994). (e) A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 158 (1994). (f) W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, and A. Winter, *New J. Chem.*, **14**, 499 (1990).
- (a) U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mulhaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994). (b) W. Spaleck, F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulus, *Organometallics*, **13**, 964 (1994). (c) W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, and W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1347 (1992). (d) S. T. Chacon, E. B. Coughlin, L. M. Henling, and J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **479**, 171 (1995).
- (a) S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, and D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.*, **342**, 21 (1988). (b) S. Collins, B. A. Kuntz, and Y. Hong, *J. Org. Chem.*, **54**, 4154 (1989).
- R. B. Grossman, R. A. Doyle, and S. L. Buchwald, *Organometallics*, **10**, 1501 (1991).
- A. Reinmuth, Ph. D. Dissertation, University of Konstanz, 1992.
- H. Wisenfeldt, A. Reinmuth, E. Barsties, K. Evertz, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **369**, 359 (1989).
- Mise, S. Miya, and H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 1853 (1989).
- (a) M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, and R. C. Srivastava, "Metal and Metalloid Amides", Ellis Horwood, Chichester, West Sussex, U. K., 1980. (b) D. C. Bradely, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **15**, 259 (1972). (c) A. D. Jenkins, M. F. Lappert, and A. C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 165 (1970).
- G. Chandra and M. F. Lapert, *J. Chem. Soc. A*, 1940 (1986).
- A. K. Hughes, A. Meetsma, and J. H. Teuben, *Organometallics*, **12**, 1936 (1993).
- D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. T. Kupec, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 1572 (1996).
- (a) R. F. Jordan and G. M. Diamond, WO 9532979 (1995). (b) G. M. Diamond, S. Rodewald, and R. F. Jordan, *Organometallics*, **14**, 5 (1995). (c) G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8024 (1996).
- (a) G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4030 (1996). (b) G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4045 (1996). (c) J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4038 (1996).
- I. Kim, Y. Nishihara, R. F. Jordan, R. D. Rogers, A. L. Rheingold, and G. P. A. Yap, *Organometallics*, **16**, 3314 (1997).
- (a) D. E. Bowen, R. F. Jordan, and R. D. Rogers, *Organometallics*, **14**, 3630 (1995). (b) D. G. Black, D. C. Swenson, R. F. Jordan, and R. D. Rogers, *Organometallics*, **13**, 3539 (1995). (c) Z. Duan and J. G.

- Verkade, *Inorg. Chem.*, **34**, 4311 (1995). (d) M. Galakhov, A. Martin, M. Mena, and C. Yelamos, *J. Organomet. Chem.*, **496**, 217 (1995). (e) F. R. Lemke, D. J. Szalda, and R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8466 (1991).
19. (a) D. C. Bradley and I. M. Thomas, *Proc. Chem. Soc.*, 225 (1959). (b) D. C. Bradley and I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 3857 (1960).
20. W. J. Gauthier, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, and S. Collins, *Macromolecules*, **28**, 3771 (1995).
21. E. Benzing and W. Kornicker, *Chem. Ber.*, **94**, 2263 (1961).
22. S. R. Wades and G. R. Wiley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1264 (1981).
23. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751 (1976).
24. (a) A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, and R. A. Andersen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 891 (1991). (b) A. Martin, M. Mena, C. Yelamos, R. Serrano, and P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, **469**, 79 (1994).
25. (a) R. M. Pupi, J. N. Coalter, and J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.*, **497**, 17 (1995). (b) Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, and M. Witt, *Chem. Ber.*, **125**, 825 (1992). (c) W. J. Sartin, J. C. Huffman, E. G. Lundquist, W. G. Streib, and K. G. Caulton, *J. Mol. Catal.*, **56**, 20 (1989). (d) M. H. Chisholm, C. E. Hammond, and J. C. Huffman, *Polyhedron*, **7**, 2515 (1988).
26. W. A. Hermann, M. J. A. Morawietz, and T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1946 (1994).
27. W. A. Hermann and M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.*, **482**, 169 (1994).
28. W. Kaminsky, A. Bark, and R. Steiger, *J. Mol. Catal.*, **74**, 109 (1992).
29. A. R. Siedle, W. M. Lamanna, J. M. Olofson, B. D. Nerad, and R. A. Newmark, in "Selectivity in Catalysis", M. E. Davis and S. L. Snib, Eds., ACS Symp. Ser., 517, 156 (1993).
30. (a) I. Kim and R. F. Jordan, *Macromolecules*, **29**, 491 (1996). (b) R. F. Jordan, G. M. Diamond, J. N. Christopher, and I. Kim, *Polym. Prepr.*, **37**, 256 (1996). (c) I. Kim and R. F. Jordan, in "Proceedings of 4th International Congress on Metallocene Polymers" (Metallocenes Asia 97), Schotland Business Research, p. 253, 1997 (d) I. Kim and R. F. Jordan, *Polym. Bull.*, **39**, 325 (1997). (e) I. Kim, *J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem.*, in press, 1998. (f) I. Kim, *Macromol. Chem.*, submitted for publication, 1998.
31. (a) G. Fink, W. Fenzl, and R. Mynott, *Naturforsch. B*, **40b**, 158 (1985). (b) G. Fink, R. Mynott, and W. Fenzl, *Angew. Makromol. Chem.*, **154**, 1 (1987).
32. M. Bochmann and L. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1610 (1986).
33. C. Sishta, R. Hathorn, and T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1112 (1992).
34. J. C. W. Chien, W. M. Tsui, and M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3623 (1991).
35. R. Jordan, W. Dasherand, and S. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1718 (1986).
36. X. Yang, C. L. Stern, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3623 (1991).
37. (a) M. Bochmann and S. J. Lancaster, *Organometallics*, **12**, 663 (1993). (b) M. Bochmann and S. J. Lancaster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1637 (1993).
38. (a) W.-M. Tsai and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., A : Polym. Chem.*, **32**, 194 (1994). (b) V. Busico and R. Cioulo, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9329 (1994). (c) D. Fischer and R. Mulhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, **159**, 1433 (1994). (d) N. Herfert and G. Fink, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 91 (1993). (e) W. M. Tsai, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *J. Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 71 (1993). (f) W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, and J. Rohrmann, *Makromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992). (g) J. Huang and G. L. Rempel, *Prog. Catal.*, 169 (1962). (h) S. Collins, W. J. Gauthier, D. A. Holden, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, and D. G. Ward, *Organometallics*, **10**, 2061 (1991). (i) B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *Macromolecules*, **21**, 617 (1988). (j) T. Mise, S. Miya, and H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 1853 (1989). (k) A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, and R. Mazzocchi, *Macromolecules*, **21**, 617 (1988). (l) T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, and N. Kashiwa, *Polymer*, **30**, 1350 (1989).