

## 후기전이금속 촉매에 의한 올레핀의 중합

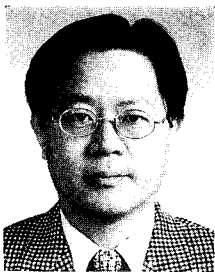
김 일 · 김 상 목 · 하 운 선 · 한 병 희

### 1. 서 론

지글러-나타 촉매가 발명된 이래 지난 50여년간 후기금속 촉매에 의한 올레핀 중합의 연구는 그 어느 연구 못지않게 활발히 진행되어 왔다. 연구의 방향을 일목요연하게 설명하기는 힘들으나 다음과 같은 키워드를 이용하여 나타낼 수 있을 것이다. 균질 및 비균질 촉매, 후기 및 초기 금속, 중성 및 양이온형 활성점, 비극성 및 극성 단량체의 중합, 탄화수소 및 헤테로원자 리간드 촉매계 등이 그것이다.

최근 들어 메탈로센 촉매와 관련된 많은 연구 성

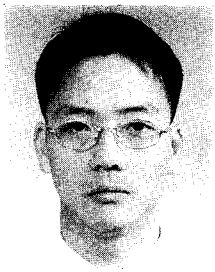
과는 놀라지 않을 수 없는 일이다. 수 많은 촉매계가 발표되었고, 그 촉매를 합리적으로 합성하고 평가하는 것도 현대 화학에서 개발된 새로운 도구를 이용하여 가능하게 되었다. 조합화학이라는 신개념 도구를 이용하여 고분자화학과 유기화학의 특정 반응에 유용한 촉매를 고속으로 스크리닝(screening) 할 수 있는 길이 열렸다. 조합화학은 특정 연구를 더욱 신속, 정확히 그리고 경제적으로 진행시킬 수 있는 유용한 현대 화학의 도구로 중요한 역할을 하게 될 것이다.<sup>1,2</sup> 금속 촉매를 이용한 중합 반응에서 개시반응, 성장반응 및 정지반응을 지배하는 반응기



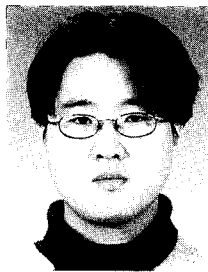
**김 일**  
1982 연세대학교 화학공학과(학사)  
1984 KAIST 화학공정공학과(석사)  
1984~ 효성바스프(주)  
1990 KAIST 화학공학과(박사)  
1990~ 울산대학교 화학공학과 교수  
2001 (미) 아이오와대 화학과 방문교수  
1995 부산대학교 고분자공학과 부교수  
2001~ 현재



**하운선**  
1995~ 부산대학교 고분자공학과  
현재



**김상목**  
1994~ 부산대학교 고분자공학과  
현재



**한병희**  
1995~ 부산대학교 고분자공학과  
현재

#### Polymerizations of Olefin by Late Transition Metal Catalysts

부산대학교 고분자공학과(II Kim, Sang-Mug Kim, Yun-Seon Ha, and Byeong-Heui Han, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

구를 규명하기 위하여 모델화합물을 합성하려는 시도도 꾸준히 이루어지고 있고, 성공한다면 중합반응기구에 대한 불확실성을 불식시키는 전기가 될 것이다.

올레핀 중합에서 후기전이금속 촉매를 연구하는 중요한 이유의 하나는 올레핀 중합에 대한 반응기구 모델을 개발하기 위한 것이었다. 활성이 낮기 때문에 중합 사이클에서 중요한 중간체를 관찰할 수 있고, 촉매 활성점의 친전자성과 친산소성이 낮아 극성 단량체의 중합과 공중합이 가능하다는 장점이 있다. 이와 같은 반응기구의 규명 연구와 후기금속 촉매계에 의해 제조된 고분자 물질의 특징점을 부각시키기 위해서 최근에 관심을 끌고 있는 후기 전이금속 촉매와 관련된 연구 결과를 소개하도록 하겠다. 첫번째 예로 올레핀과 일산화탄소의 교호공중합용 팔라듐 촉매를 들 수 있다. C<sub>2</sub>-대칭 bis-oxazoline 리간드를 이용하면 스티렌 단량체와 일산화탄소를 공중합할 수 있으며, 주사슬이 키랄성을 갖도록 할 수 있다.<sup>3</sup> Bipyridine이나 phenanthroline과 같은 두 다리 리간드를 사용하여 합성한 팔라듐(II) 착물은 *t*-butylstyrene과 일산화탄소를 리빙 교호공중합시킬 수 있다.<sup>4</sup> 포스핀 리간드를 킬레이트시켜 합성한 팔라듐 착물은 같은 공중합에서 더욱 높은 활성을 나타낸다.<sup>4,5</sup> 올레핀과 일산화탄소의 공중합에 대한 연구는 다른 연구자들에 의해서도 많이 진행되고 있으며, Shell사에서는 이 폴리케톤을 Carillon이란 상품명으로 상업화하기에 이르렀다.<sup>6</sup>

올레핀의 중합과 관련하여 가장 중요한 발전은 알파다이민( $\alpha$ -diimine) 리간드를 함유하고 있는 니켈(II)과 팔라듐(II) 촉매의 개발이다.<sup>7,8</sup> 1995년에 DuPont사의 지원 하에서 North Carolina 대학교의 M. Brookhart 교수팀에서 처음으로 발표한 이 촉매계는 후기전이금속 촉매에 대한 그 동안의 편견을 불식시키는 역할을 하였다. 여러 가지 중요한 사항들이 학계의 관심에서 상업적인 관심에 이르기까지 이 촉매계에 대하여 폭 넓은 관심을 갖게 하였다.

첫째로 팔라듐(II) 촉매는 친산소성이 작아 methyl acrylate와 같은 극성 단량체를 에틸렌과 공중합할 수 있다는 점이다.<sup>9</sup> 둘째로 이 촉매계가 알파올레핀을 고분자량으로 중합할 수 있는 첫번째의 후기전이금속 촉매란 점이다.<sup>7,10</sup> 셋째로 메틸알루미늄(MAO)과 같은 공촉매로 활성화하면 니켈(II) 촉매는 에틸렌 중합에서 잘 알려진 메탈로센 촉매와 비슷한 정도의 활성을 보인다는 점이다. 넷째로 가장 흥미로운 현상으로 이들 촉매계는 제조된 고분자

의 주사슬에 결합된 가지의 양을 조절할 수 있다는 점이다. 에틸렌의 중합에서 가지의 양을 1,000개의 탄소당 5개에서 100개까지 조절하여 고분자량의 무정형 고분자에서 선형의 결정성 고밀도 폴리에틸렌에 이르기까지 반응 조건을 달리하여 조절할 수 있다. 이와 같은 결과는 1996년에 DuPont사에서 특허로 청구되었으며,<sup>7</sup> Versipol®이라는 상품명으로 상업화에 박차를 가하고 있다.

알파다이민 리간드 촉매의 발명으로 고분자의 물성을 더욱 쉽게 조절할 수 있게 되었지만 아직까지 해결된 문제보다는 해결하여야 할 문제가 더욱 산적하여 있다는 것도 사실이다. 게다가 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있는 메탈로센 촉매와 관련된 기술이 매우 복잡한 특허 분쟁에 휩싸여 있어 소위 리갈로센(legalocene)이라는 별명까지 얻게 된 점을 감안하면 후기전이금속 촉매는 관련 연구자들에게 새로운 희망을 제공하고 있다고 해도 과언은 아니다.

본 논문에서는 알파다이민 리간드를 갖는 후기전이금속을 중심으로 올레핀의 중합과 관련하여 발전되어온 역사와 후기전이금속 촉매의 장단점을 살펴봄으로써 향후 관련 연구를 하고 있는 연구자에게 도움이 되도록 하고자 한다.

## 2. 후기전이금속 촉매의 초창기 연구

### 2.1 올레핀의 이량화 및 올리고머화 촉매

그림 1의 모델과 같은 평행사변형 평면 니켈 착물은 올레핀과 반응할 수 있는 적당한 궤도를 제공한다. 킬레이트 리간드는 이와 같은 평면 구조를 선호한다. 리간드 X와 Y는 연하거나 단단한 것중에서 택하며, 리간드 L<sub>1</sub>과 L<sub>2</sub>는 쉽게 해리되어 올레핀이 배위되어 삽입반응이 일어날 수 있는 자리를 제공하여야 한다. 이와 같은 점을 고려하여 에틸렌의 올리고머화 반응을 위해 합성된 착물(항상 이성질체로 얻어짐)을 그림 2에 나타냈다. 이 촉매를 이용, 에틸렌을 중합하여 제조된 올리고머는 100% 선형이었으며, 알파올레핀의 양이 95-99%에 달하여 우수

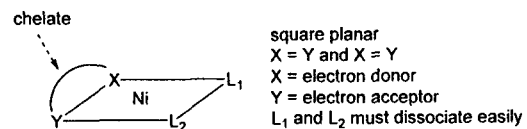


그림 1. 올레핀 올리고머화용 니켈 착물 모델.

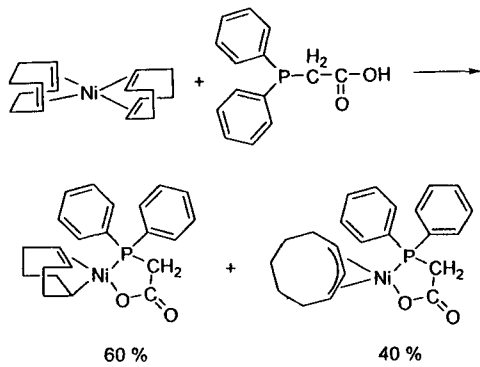


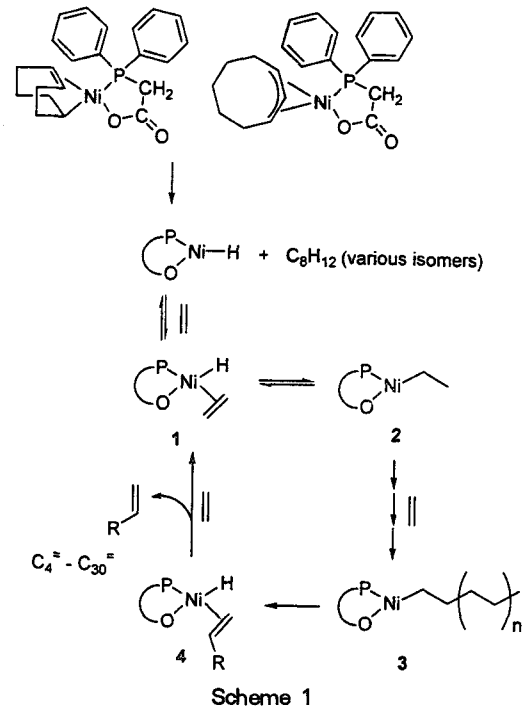
그림 2. P-O 킬레이트 착물의 합성.

한 선택도를 보였다. Keim에 의해 개발된 이와 같은 P-O킬레이트 균질 니켈 착물은 SHOP(shell higher olefin process)라는 상업 공정으로 널리 알려져 있으며  $C_6$ - $C_{20}$  범위의 알파올레핀을 제조하는데 사용되고 있다.<sup>10</sup>

P-O 균질 촉매를 이용한 에틸렌의 올리고머화 반응기구를 Scheme 1에 나타냈다. 촉매의 활성점은 Ni-H로 믿어지고 있으며, Ni-H 결합에 에틸렌이 삽입되어 중간체 2를 만든다. 여기에 다시 에틸렌이 삽입된 후  $\beta$ -H 제거반응이 일어나면 알파올레핀 수소이온 착물 4를 형성한다. 사슬전이는 유리 에틸렌과 배위된 올레핀 착물과 교환되어 일어나고, 다시 Ni-H 중 1을 생성하는 것으로 믿어진다.<sup>10</sup>

일반적으로 P-O 킬레이트형 니켈 착물은 그림 3에 나타낸 것과 같이 킬레이트 부분과 중심 금속, 유기 리간드 부분으로 나눌 수 있다. 킬레이트 부분과 유기 리간드 부분을 변화시켜 합성된 착물의 예를 그림 3에 나타냈다. 모든 경우 5고리형이라는 점에서 동일하다. 두 부분을 여러 가지로 변화를 시켜도 모든 경우 에틸렌의 올리고머화에서 높은 활성을 보였으며, 선택도에 있어도 약간의 차이를 보이는 하더라도 선형 알파올레핀을 제조할 수 있었다.<sup>10</sup>

계속되는 연구에서 amino bis(imino)phosphorane  $[(TMS)_2N-P(=N-TMS)_2]$ , TMS=trimethylsilane]과  $(COD)_2Ni$ 를 반응시켜 얻은 P-N리간드 착물은 에틸렌의 중합에서 활성을 보였다(그림 4). 즉, 70 °C, 45기압에서 에틸렌을 중합하여 결정화도가 45-50%, 밀도가 0.903 g/cm<sup>3</sup>인 폴리에틸렌을 얻었다. 비록 니켈 착물의 구조를 규명하지는 못하였으나, 활성은 1,000 mol PE/mol Ni 정도로 물성은 고압 공정에서 제조된 폴리에틸렌과 EPDM의 중간 정도를 보였다.<sup>10</sup>

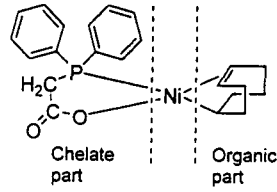


Scheme 1

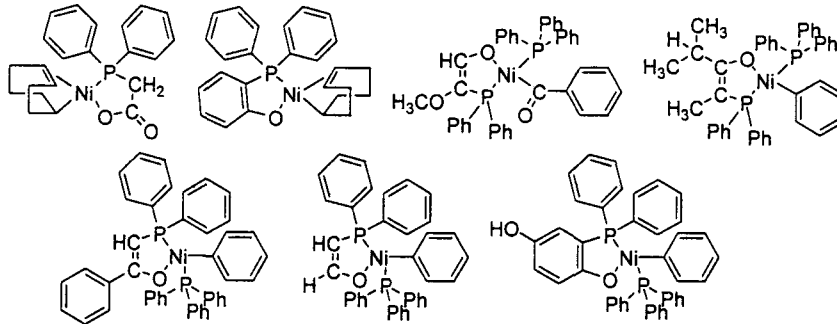
거의 동시에 Fink 등은<sup>11</sup> Goddard 등에<sup>10(f)</sup> 의해 개발된 에틸렌 중합 촉매를 이용하여 알파올레핀의 올리고머화에 대하여 연구하였다. 앞에서 예를 들었던 모든 P-O 킬레이트형 후기전이금속 촉매는 프로필렌과 알파올레핀을 이량화하는 촉매이다. 그러나, 그림 4에 나타낸 bis(imino)phosphorane 니켈 착물은 프로필렌의 올리고머화를 유도하여 20개의 단량체까지 삽입되었다. 선형 및 가지형 알파올레핀의 경우에도 중합도가 10에서 20에 이르러 분자량이 약 1,000 정도인 올리고머가 얻어졌다. 더욱 흥미로운 사실은 고차 알파올레핀의 삽입반응에서 2, $\omega$ -enchainment가 일어나 메틸기를 가지로 갖는 알파올레핀 올리고머가 얻어졌다는 사실이다.  $\beta$ -H 제거반응과 결과적으로 생성된 새로운 알파올레핀의 재삽입 반응이 활발히 일어날 뿐만 아니라 입체효과가 작은 1차 Ni-alkyl 화학종이 대단히 안정하기 때문에 이와 같은 사슬 이성화 반응이 일어난 것으로 보인다. Scheme 2에는 1-부텐 중합반응기구를 나타내었다.<sup>11</sup>

## 2.2 양이온형 후기전이금속 촉매

코발트,<sup>12,13</sup> 로듐,<sup>12,14</sup> 니켈,<sup>15</sup> 팔라듐<sup>12</sup> 및 백금을<sup>16</sup> 이용한 양이온형 후기전이금속 촉매에 대한 올레핀의 부가반응에 대한 연구도 보고된 바 있다. 특히 크기가 매우 큰 비배위성 상대 이온인  $[B(3,5-C_6H_3$



**Complexes with changes in the chelate part**



**Complexes with changes in the organic part**

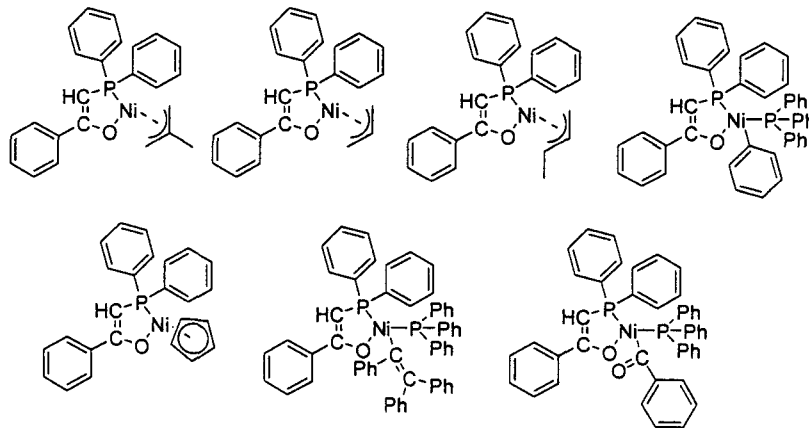


그림 3. 올리고머화용 니켈 착물의 개질.

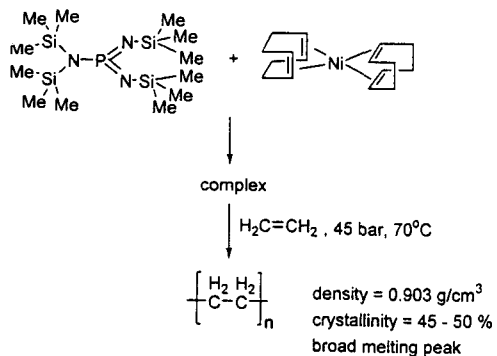
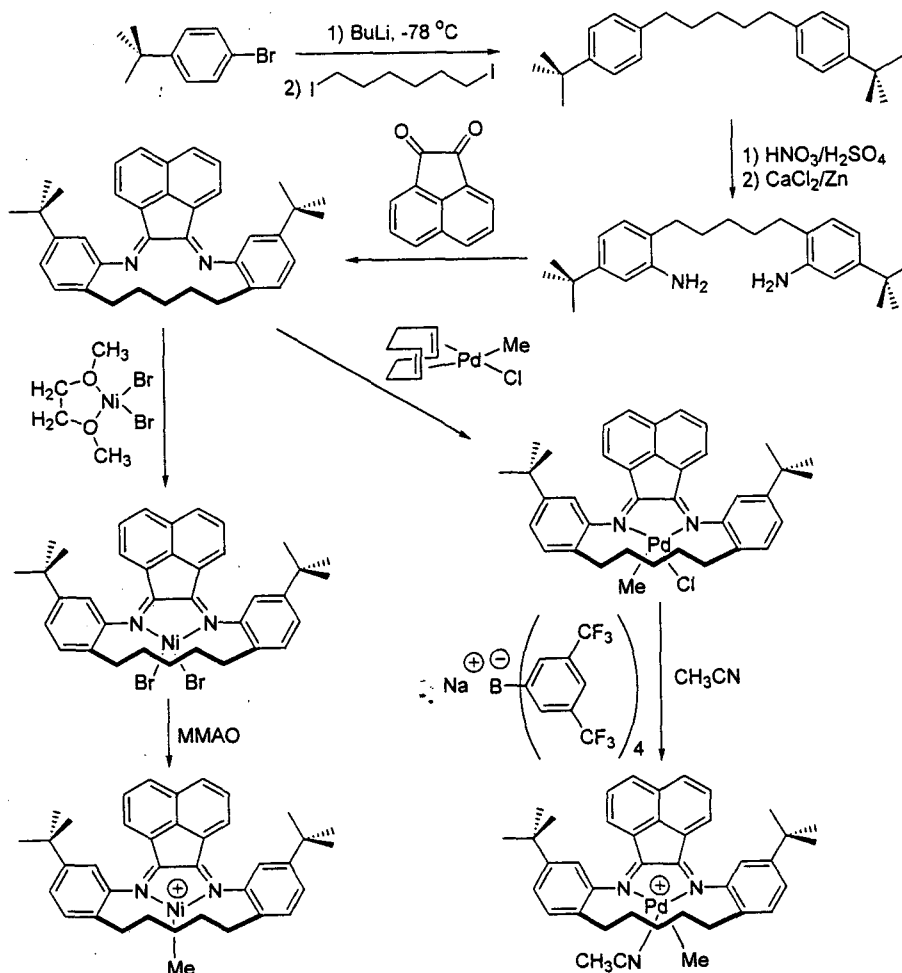


그림 4. Amino bis(imino) phosphorane 리간드를 이용한 에틸렌의 중합.

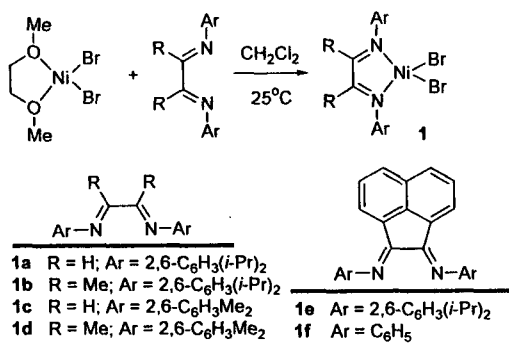
(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(BAR<sub>4</sub><sup>-</sup>)를 함유한 코발트 메탈로센 착물을 관련된 연구는 Brookhart 교수팀에서 집중적으로 진행되었다.<sup>13</sup> 이와 같은 코발트 계에서의 활성종은 알킬 agostic 착물인 것으로 나타났다. 에틸렌의 중합속도는 매우 느리나 중합이 리빙기구로 진행되었으나, 이 촉매 역시 알파올레핀은 이량화 하거나 올리고머화 하였다.

위에서 언급한 후기전이금속 촉매 중에서는 팔라듐과 니켈이 올레핀의 중합에서 가장 효과적인 것으로 나타났다. 최근에는 이들 촉매계를 이용하여 스티렌,<sup>18</sup> 노보넨,<sup>19</sup> 치환된 고리형 프로펜의<sup>20</sup> 중합 예가 보고되었다. 이들 니켈 특히 팔라듐 촉매는 올레





Scheme 3

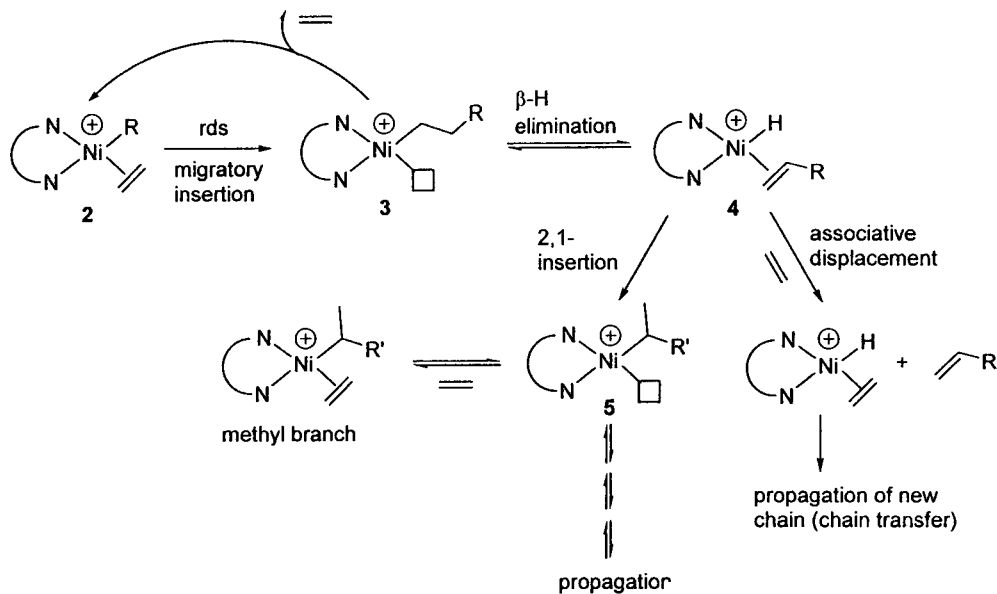


Scheme 4

속단계로 믿어지는 이동 삽입반응이 일어난 후  $\beta$ -H 제거반응이 일어나면 올레핀수소이온 착물 4가 형성된다. 이 올레핀이 2,1-삽입반응을 거치면 화학종 5

가 생성되며 계속하여 성장될 경우 성장사슬에 메틸 가지가 도입된다. 이렇게 생성된 가지달린 고분자 사슬이 제거반응과 재삽입반응을 거치면 에틸, 프로필 등과 같은 가지가 성장사슬에 도입되게 된다.

둘째로 에틸렌의 농도가 중합 활성이나 고분자의 분자량에 영향을 미치지 않는다는 특징이 있다. 셋째로 이 촉매계(Scheme 4의 1e/MAO)는 활성은 낮으나 프로필렌을 중합할 수 있다는 특징이 있다. 25 °C에서 중합하여 얻은 폴리프로필렌의 수평균분자량은 190,000, 유리전이온도가 -24 °C이었다. 이는 에틸렌/프로필렌 고무의 물성과 비슷한 것이다. 일반 폴리프로필렌의 경우에 1,000개의 탄소당 메틸기가 333개가 존재하는 반면에 이 촉매계를 이용하여 제조된 폴리프로필렌에는 이보다 훨씬 작은 수(가령 160개)의 메틸기가 존재한다. 이와 같이 프



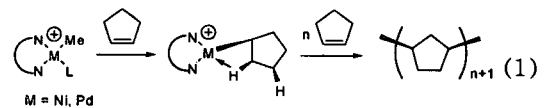
Scheme 5

로필렌의 중합에 에틸렌 단위가 도입되는 것은 1,3-삽입반응이 일어났다는 증거이다. 알파올레핀의 중합에서 이와 같이 특이한 중합 거동을 보이는 현상을 1-헥센을 예로 하여 **Scheme 6**에 나타냈다. 알킬올레핀 착물에 1-헥센은 1,2-삽입과 2,1-삽입반응을 할 수 있다. 1,2-삽입반응의 결과로부터 얻어지는 착물 **7**에 1-헥센의 삽입반응이 계속 일어나면 정상적인 부틸기가 가지로 생성된다. 반면에 연속되는  $\beta$ -H 제거반응과 재삽입반응을 거쳐 니켈 센터가 말단 탄소로 이동(착물 **8**)되고 나서 1-헥센이 삽입되면 성장사슬에 메틸기가 가지로 남는다. 착물 **7**과 **8**에 1-헥센이 삽입되는 현상은 혼하게 일어나지 않는다. 착물 **7**과 **8** 사이의 중간체로부터 이동삽입반응이 일어나기 위해서는 이차 금속-알킬 결합에 삽입되어야 하기 때문이다. 화학종 **6**에 2,1-삽입반응이 일어나면 화학종 **9**가 생성된다. 다른 1-헥센과 배위되기 전에 니켈 센터가 말단 탄소로 이동된다면 1,6-삽입반응이 일어나게 된다. 따라서 2,1-삽입반응은 주사슬을 선형화하고, 1,2-삽입은 주사슬에 가지를 갖도록 한다.

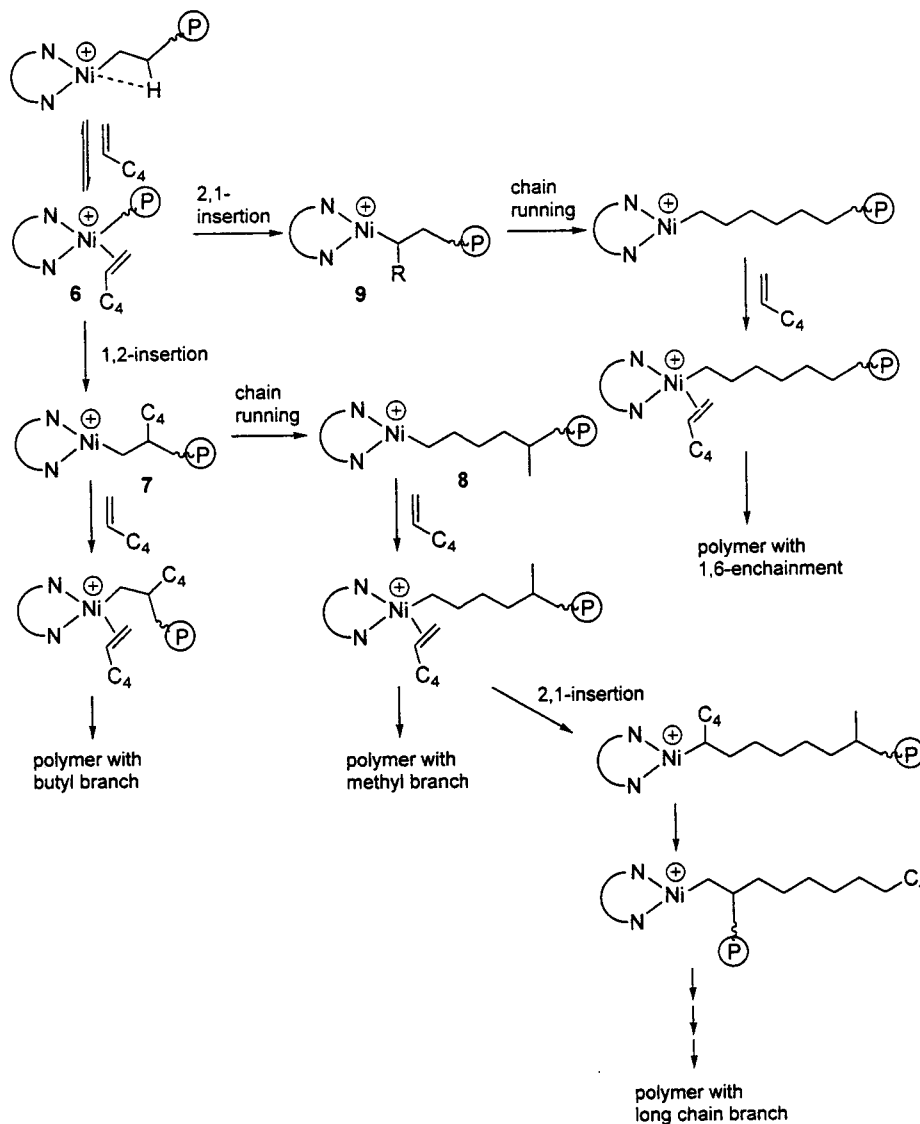
넷째로 낮은 온도(가령  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )에서 이 촉매계에 의해 중합된 폴리알파올레핀의 분자량분포가 1.0에 가까울 정도로 리빙 거동을 보이는 특징이 있다. 이 점을 이용하면 프로필렌과 1-헥센의 블록 공중합물, 1-octadecene/프로필렌/1-octadecene 삼원블록 공

중합물 등과 같은 블록공중합물을 제조할 수 있다.

다섯번째로 알파다이민 팔라듐과 니켈 촉매는 고리형 올레핀을 중합할 수 있다. 니켈과 팔라듐 촉매로 시클로펜텐을 중합하면 새로운 구조의 결정형 폴리시클로펜텐이 얻어진다. 지르콘 메탈로센 촉매로 제조된 고분자의 경우 분자량이 작고 구조가 이소택틱 형이어서 용융 가공이 불가능한 것에 비하여 니켈과 팔라듐 촉매에 의해 제조된 고분자의 분자량은 250,000이상이고 용융 가공하여 강하고 투명한 필름을 얻을 수 있다. 니켈과 팔라듐 촉매로 시클로펜텐을 제조하는 반응과 결과적으로 얻어지는 고분자의 반복단위는 다음과 같다.



여섯번째로 특히 양이온형 팔라듐 촉매의 경우 올레핀과 극성 단량체의 공중합에 이용할 수 있다. 에틸렌의 중합을 공기중이나 심지어는 물이 존재하는 환경에서도 행할 수 있다는 점은 종래의 지이글러-나타 촉매와 구분되는 점이다. 에틸렌과 메틸아크릴레이트를 공중합하여 제조된 공중합물의 전형적인 구조를 **그림 5**에 나타냈다. 가지가 많은 것은 에틸



Scheme 6

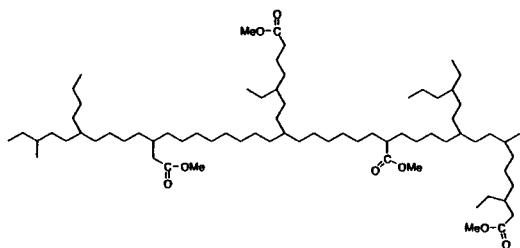


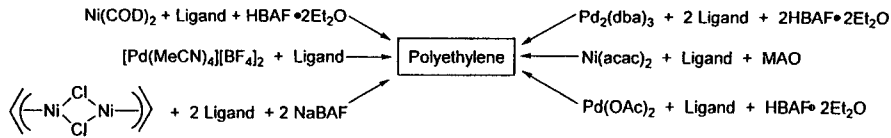
그림 5. 에틸렌/옥틸아크릴레이트 공중합에 의해 제조된 공중합물의 구조.

렌을 중합할 때와 마찬가지로 알 수 있다.

### 3.2 다른 리간드 촉매

알파다이민 리간드에 대한 많은 노력과 함께 최근에는 이러한 리간드를 대체할 수 있는 새로운 종류의 리간드에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 리간드는 N-N 킬레이트 화합물을 변형시킨 것이거나 완전히 새로운 종류이며, 대부분은 두 다리 화합물이고 세 다리 화합물인 것도 있다. 사실 응용할 수 있는 리간드의 종류와 수는 헤아릴 수 없이 많다. 가능한 리간드를 이용하여 합성한 촉매 전구





Scheme 7

체가 올레핀의 중합에 유용한지를 밝혀내기 위해서 종래의 연구 방법을 이용할 경우 많은 시간과 경비가 소요되게 된다. 최근에 개발된 조합화학 기법을 이용하면 이들 리간드의 효용성을 고속으로 스크리닝할 수 있다. Scheme 7에 에틸렌 중합용 촉매를 고속으로 스크리닝하는 기법의 예를 나타냈다.<sup>28</sup>

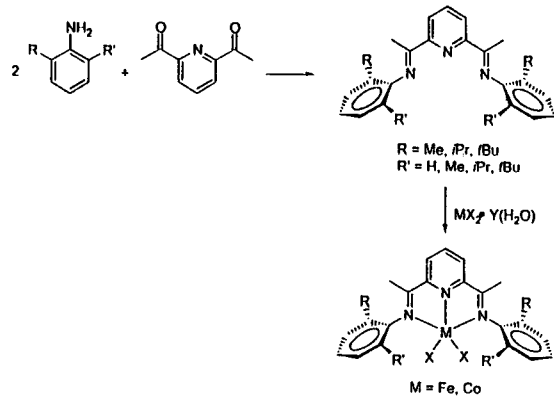
이러한 스크리닝 방법을 이용하여 올레핀 중합에 효과적인 다양한 리간드를 개발할 수 있게 되었다. 이렇게 하여 개발된 리간드는 주는 작용기에 따라 N-N, N-O, N-X, P-O, monodentate-N 등으로 분류할 수 있다. 일반적으로 N-N과 N-O킬레이트형 후기전이금속 착물들이 올레핀의 중합에서 고효성을 보이는 것으로 나타났으며, 현재까지의 연구 결과에 의하면 이 중에서도 알파다이민 리간드를 갖는 촉매가 가장 높은 활성을 보인다.

#### 4. 신세대형 철 및 코발트 촉매

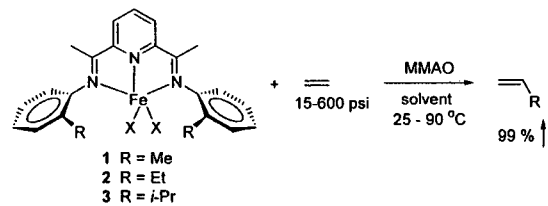
##### 4.1 에틸렌의 중합

각각의 아릴 고리 ortho 위치에 하나만의 치환체를 갖는 pyridine-bis-imine 착물은 Schiff base 촉합반응에 의해 쉽게 합성할 수 있다(Scheme 8).<sup>28</sup> 이렇게 합성된 촉매를 300당량 이상의 MMAO로 활성화시킬 경우 에틸렌 중합에서 높은 활성을 보였다. 철 촉매의 경우 TOF는 에틸렌의 압력에 따라 증가하였으며, 200 psig, 60 °C에서  $4.8 \times 10^6$ /hr에 달하였다. 코발트 촉매의 경우 활성이 철 촉매에 비하여 일반적으로 낮게 나타났으며 같은 중합조건에서 TOF는  $3.9 \times 10^5$ /hr로 나타났다. 특히 철 촉매는 600 psig, 60 °C에서 TOF값이  $10^7$ /hr 이상( $3.3 \times 10^5$  kg-PE/mole-Fe h)으로 지이글러-나타 촉매의 활성과 비슷하게 나타났다.

제조된 폴리에틸렌의 용융점은 133-139 °C로 나타났다. 특히 니켈이나 팔라듐 촉매와는 달리 가지를 갖지 않았다. 고분자의 분자량은 리간드, 금속, 그리고 공촉매의 농도를 달리할 경우 크게 달라졌다. 팔라듐과 니켈에서와 같이 아릴의 ortho 치환체



Scheme 8



Scheme 9

의 크기를 크게 할수록 분자량이 증가하였다. 철 촉매의 경우 흔하게 bimodal형 분포를 갖는 GPC 곡선을 얻을 수 있었다. 일반적으로 철 촉매가 코발트 촉매보다 높은 분자량의 폴리에틸렌을 제조할 수 있다.

##### 4.2 에틸렌의 올리고머화 반응

Pyridine-bis-imine 리간드의 입체효과를 크게 줄여 합성한 철 착물(Scheme 9)은 에틸렌을 고효성으로 올리고머화 하여 선택적으로(>99%) 알파올레핀을 생성한다. 활성은 촉매의 구조, 에틸렌의 압력, 온도에 따라 달라진다. 메틸 치환 착물이 가장 높은 활성을 보여, 25 °C, 1기압에서 TOF 값이  $1.0 \times 10^5$ /hr이었으며, 90 °C, 600 psig에서 TOF 값은  $5.3 \times 10^6$ /hr의 고효성을 나타냈다. 이 올리고머화 반응의 속도론적 해석 결과 사슬 성장반응과 이동반응이 모두 단량체의 농도에 대하여 1차로 비례하였다.<sup>27,28</sup>

이 철 촉매는 신세대 올레핀 올리고머화 촉매로

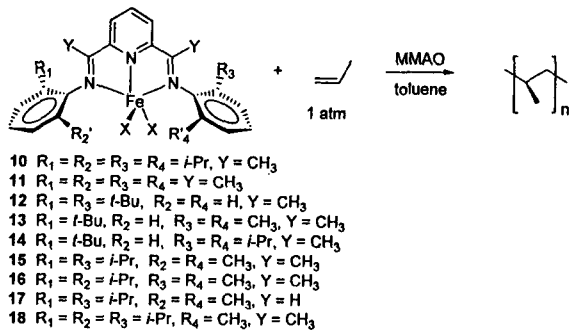


그림 6. 프로필렌 중합용 철 촉매.

전이금속을 이용한 올레핀의 올리고머화 혹은 중합에 리간드의 입체장애효과가 미치는 영향을 이해할 수 있는 모델 화합물로 이용할 수 있다. 또한 넓은 범위의 온도와 낮은 에틸렌 압력에서도 고효성을 보일 뿐만 아니라 매우 우수한 선택도를 보이기 때문에 기존의 공정인 SHOP를 대체할 수 있는 공정으로 발전할 수 있을 것으로 전망된다.

#### 4.3 프로필렌의 중합

철 촉매는 프로필렌의 중합에서 고분자량의 고분자를 얻을 수 있다는 것은 새로운 사실이다. 4.1절에서 사용한 에틸렌 중합 촉매 뿐만 아니라 그림 6

에 나타난 것과 같이 일반형이  $\{[(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$  ( $\text{Ar}=\text{알킬 치환 아릴 고리}$ )인 여러 가지 5배위 화학종이 프로필렌의 중합 촉매로 사용될 수 있다. 이들 촉매의 대칭 구조 관계를 강조하여 나타내면 그림 7과 같다.<sup>28</sup> 촉매 10-12는 4.1절의 에틸렌 중합에서 사용한 것과 같으며, 13-18도 같은 방법으로 합성한다. 즉, 약간의 과잉 양의 리간드를 철염 수화물이나 무수물과 THF에서 반응시킨다. 반응은 대개 2시간이면 충분하고, 결과 물을 분리하면 그림 6의 촉매 전구체가 양론적 수율로 얻어진다.

이들 촉매를 이용하여  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 와  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , 1기압에서 톨루엔을 용매로 하여 프로필렌이 중합을 행하였다. 중합 결과는 표 1에 요약하여 나타냈다.<sup>28</sup> 철, 코발트, 니켈 및 팔라듐 다이민 촉매에 의한 에틸렌의 중합에서와 마찬가지로 폴리프로필렌의 분자량은 촉매 리간드의 입체장애 정도에 따라 달라졌다. 입체장애효과가 클수록 높은 분자량이 얻어졌으며, 중합 온도가 높아지면 분자량이 낮아졌다. 분자량분포는 2.0 근처로 평균분자량이 성장 사슬이동반응에 의해 달라질 때 단일활성점 촉매가 보이는 특징을 나타냈다.

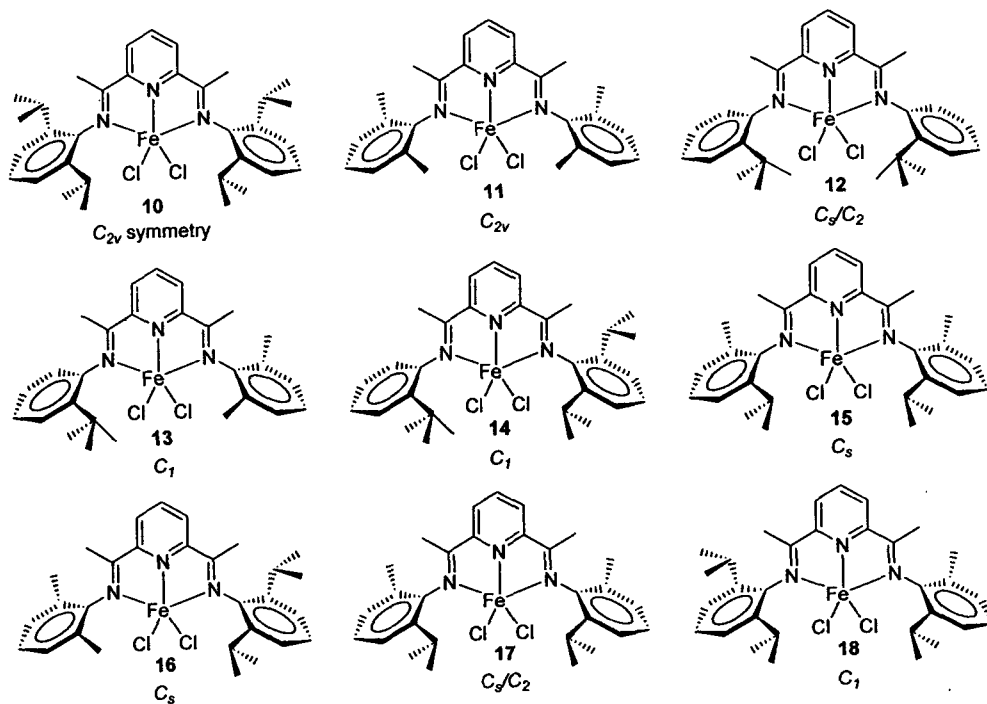


그림 7. 프로필렌 중합용 철 촉매의 대칭 구조.

표 1. 철 촉매에 의한 프로필렌의 중합 결과

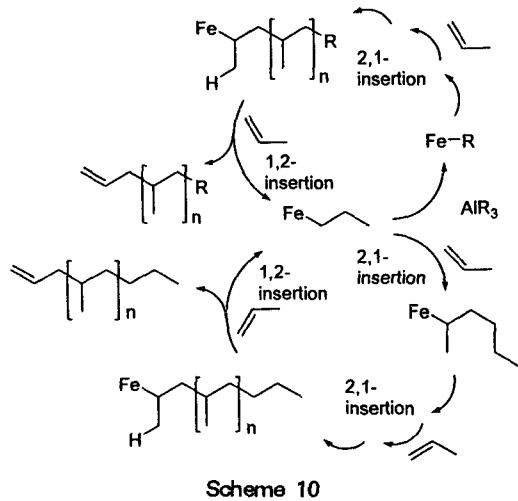
No.	Catalyst	Symmetry	Loading ( $\mu\text{-mol}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$M_n$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$	TOF ( $\times 10^3/\text{h}$ )	[ $\eta$ ] (%)	Yield
1	10	$C_{2v}$	3.5	0	3.7	2.3	4.1		1.18
2			3.8	-20	2.1	2.1	12.9	55	4.10
3	11	$C_{2v}$	4.2	0	2.1	2.1	6.9		2.45
4			4.6	-20	2.3	2.3	23.0		1.16
5	12	$C_s/C_2$	3.8	0	2.2	2.2	1.6		0.50
6			4.2	-20	2.1	2.1	6.5		2.28
7	13	$C_1$	4.0	0	2.4	2.4	6.9		2.31
8			4.0	-20	1.8	1.8	7.3		2.46
9	14	$C_1$	3.6	0	2.2	2.2	1.1		0.33
10			4.1	-20	2.2	2.2	3.1	59	1.09
11	15	$C_s$	3.8	0	2.0	2.0	10.4		3.33
12			4.0	-20	2.2	2.2	17.3		5.78
13	16	$C_s$	3.8	0	2.5	2.5	7.0	67	2.25
14			3.8	-20	2.2	2.2	38.8		7.24
15	17	$C_s/C_2$	4.2	0	2.1	2.1	0.5	56	0.19
16			4.2	-20	1.9	1.9	0.7		0.25
17	18	$C_1$	3.4	0	2.1	2.1	4.7		1.36
18			3.4	-20	1.8	1.8	11.8	59	3.42

는 특징이 있다. 이는 2,1-삽입반응에 의해 이소특 이성 폴리프로필렌이 제조된 첫번째 예이다. 셋째로 정지반응에 의해 얻어진 고분자의 말단기가 주로 1-propenyl기이며,  $\beta\text{-H}$  제거반응에 의해 성장하는 폴리프로필렌 주사슬에 알파올레핀 말단기만을 생성하는 첫 예이다. 넷째로 이 촉매는 위치 불규칙성이 매우 심하다. 이와 같은 위치 불규칙성은 입체장애 효과가 작은 촉매로부터 제조된 저분자량의 고분자 사슬에서 심하게 나타난다. 마지막으로 고분자의 말단사슬은 성장사슬 이동반응이 알킬 알루미늄 공촉매와 알킬 교환반응이 일어난 후에 1차 Fe-propyl 착물이 형성된다면 말단에 포화된기가 나타나기도 한다. 중합에서 얻어진 이상의 결과를 종합하여 보면 Scheme 10에 나타난 것과 같은 중합반응기구를 생각하여 볼 수 있다.

이상에서 설명한 철 촉매는 초기전이금속 촉매에 비하여 여러 가지 장점이 있고, 새로운 구조의 고분자를 창출할 수 있다는 점에서 향후 개발의 여지가 많이 있다.

## 5. 결 론

이상에서 코발트, 로듐, 니켈, 팔라듐, 철 및 백금 등 후기전이금속 착물에 의한 올레핀의 중합과 관련된 연구 동향을 살펴 보았다. 이 후기전이금속 촉매에 대한 연구는 그 동안 주류를 이루어 왔던 메탈로센과 관련된 연구와 함께 많은 발전이 있으리라 기대된다. 특히 현대화학에서 응용되기 시작한 조합화학 등의 새로운 기술의 응용은 연구 성과를 극대화시키는데 도움이 될 것이다. 메탈로센 촉매에 비하여 가용 리간드가 무한대에 가까울 정도로 다양할 뿐만 아니라 금속 착물의 합성과 보관이 쉽고, 리간드의 전자적, 입체적 성질을 튜닝할 수 있는 길이 열려 있다는 점에서 관련 분야 연구자들에게 새로운 연구 영역을 제공하고 있다고 해도 과언은 아니다. 또한 새로운 물성을 갖는 고분자, 종래에는 제조할 수 없었던 고분자의 제조가 가능하다는 점에서 고분자 화학자들에게도 흥미로운 주제가 아닐 수 없다. 이와 같은 관점에서 후기전이금속 촉매와 관련된 연구는 향후 수 년간 대단한 흥미를 끌기에 충분할 것이다.



Scheme 10

철 촉매를 이용한 프로필렌의 중합 거동은 몇 가지 면에서 특색이 있다. 첫째로 이 촉매는 프로필렌의 중합에서 이소특이성을 보이는 첫번째 후기전이금속 촉매라는 점이다. 촉매의 대칭구조에 상관없이 이소타كت도는 말단사슬제어기구(chain-end control mechanism)에 의해 달라진다. 이는 고분자의  $^{13}\text{C}$  NMR 분석 결과 *mmmr*과 *mmrm* 구조가 풍부하게 나타나는 것으로부터 알 수 있다. 둘째로 사슬 성장에서 1,2-삽입반응보다는 2,1-삽입반응이 일어난다

## 참 고 문 헌

- (a) D. G. Musaev, R. D. J. Froese, and K. Morokuma, *New J. Chem.*, **21**, 1269 (1997). (b) L. Deng, P. Margl, and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1094 (1997). (c) D. G. Musaev, M. Svensson, K. Morokuma, S. Stromberg, K. Zetterberg, and P. E. M. Siegbahn, *Organometallics*, **16**, 1933 (1997). (d) D. G. Mucsae, R. D. J. Froese, M. Svensson, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 367 (1997).
- (a) Y. van der Leek, K. Angermund, M. Reffke, R. Kleinschmidt, R. Geretzki, and G. Fink, *Chem. Eur. J.*, **3**, 585 (1997). (b) P. Margl, L. Deng, and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5517 (1998). (c) P. Margl, L. Deng, and T. Ziegler, *Organometallics*, **17**, 933 (1998). (d) P. M. Margl, T. K. Woo, and T. Ziegler, *Organometallics*, **17**, 4997 (1998). (e) K. Thornshaug, J. A. Stóvneng, E. Rytter, and M. Ystenes, *Macromolecules*, **31**, 7149 (1998). (f) H. H. Brintzinger and M. H. Prosenc, *Organometallics*, **16**, 3889 (1992). (g) H. H. Brintzinger, C. Janiak, and M. H. Prosenc, *Organometallics*, **11**, 4036 (1992).
- M. Brookhart and M. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7219 (1996).
- J. C. Barborak and M. Brookhart, U. S. Patent 5,516, 739 (1996).
- M. Brookhart, M. I. Wagner, G. G. A. Balavoine, and H. A. Haddou, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3641 (1994).
- (a) E. Drent, Eur. Pat. Appl., **121**, 965 (1984). (b) E. Drent, J. A. M. Broekhoven, and M. J. J. Doyle, *Organomet. Chem.*, **417**, 235 (1991). (c) E. Drent and P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.*, **96**, 663 (1996). (d) Y. Kayaki, I. Shimizu, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 917 (1997). (e) K. Nozaki, N. Sato, Y. Tomomura, M. Yasutomi, H. Takaya, T. Hiyama, T. Matsubara, and N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12779 (1997). (f) S. Kacker and A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10028 (1997). (g) M. A. Zuideveld, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, P. A. A. Klusener, H. A. Stil, and C. F. Roobeek, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7997 (1998).
- L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McClain, K. A. Kreutzer, A. M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, and M. Brookhart, (DuPont/UNC) World Pat. Appl. 96/23010 (1996).
- (a) T. Schleis, T. P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, and R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **569**, 159 (1998). (b) J. Feldman, S. J. McClain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, and S. D. Arthur, *Organometallics*, **16**, 1514 (1997). (c) C. Pellecchia, A. Zambelli, L. Olivia, and D. Pappalardo, *Macromolecules*, **29**, 6990 (1996). (d) C. Pellecchia and A. Zambelli, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 333 (1996).
- M. Brookhart, L. K. Johnson, and S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996).
- (a) W. Keim, A. Behr, and M. Röper, in "Comprehensive Organometallic Chemistry", vol. 5, p. 371, 1982. (b) W. Keim, *Chimia*, **35**, 344 (1981). (c) W. Keim, in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis", vol. 4, p. 131, Plenum Press, 1984. (d) W. Keim, in "Catalytic Transition Metal Hydride", vol. 415, p. 191, Annals of the New York Academy of Sciences, 1983. (e) W. Keim, A. Behr, B. Limbäcker, and C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**, 503 (1983). (f) W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, and R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20**, 116 (1981). (g) M. Peuckert and W. Keim, *Organometallics*, **2**, 594 (1983). (h) W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **117**, 1137 (1995). (i) K. Hirose and W. Kiem, *J. Mol. Cat.*, **73**, 271 (1992). (j) W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 235 (1990).
- (a) V. M. Möhring and G. Fink, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 1001 (1985). (b) R. Schubbe, K. Angermund, G. Fink, and R. Goddard, *Makromol. Phys.*, **196**, 467 (1995). (c) G. Fink, V. M. Möhring, A. Heinrichs, C. Denger, R. H. Schubbe, and P. H. Mühlenbrock, in "Polymeric Materials Encyclopedia", vol. 6, p. 4720, J. C. Salamone, Ed., CRC Press, Inc., New York, 1996.
- (a) M. S. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, K. A. Kreutzer, A. M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, and D. J. Tempel, PCT Appl. 9623010 (1996).
- (a) G. F. Schmidt and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1443 (1985). (b) M. Brookhart, A. F. Jr. Volpe, D. M. Lincoln, I. T. Horvath, and J. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5634 (1990). (c) M. Brookhart, J. M. DeSimone, B. E. Grant, and M. J. Tanner, *Macromolecules*, **28**, 5378 (1995).
- B. L. Small, M. Brookhart, and A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, in press.
- (a) L. Wang and T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3169 (1992). (b) L. Wang, R. S. Lu, R. Bau, and T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6999 (1993).
- S. Timonen, and T. T. Pakkanen, and T. A. J. Pakkanen, *Mol. Catal.*, **111**, 267 (1996).
- M. Brookhart, B. Grant, and A. F. Jr. Volpe, *Organometallics*, **11**, 3920 (1992).
- (a) J. R. Ascenso, A. R. Dias, P. T. Gomes, C. C. Romao, D. Neibecker, I. Tkatchenko, and A. Revillon, *Makromol. Chem.*, **190**, 2773 (1989). (b) T. J. Deming and B. M. Novak, *Macromolecules*, **26**, 7089 (1993).
- (a) B. L. Goodall, G. M. Benedikt, L. H. McIntosh, D. A. Barnes, and L. F. Rhodes, PCT Appl. 9514048 (1995). (b) C. Mehler and W. Risse, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 255 (1991). (c) A. L. Safir and B. M. Novak, *Macromolecules*, **28**, 5396

- (1993).
20. S. Rush, A. Reinmuth, W. Risse, J. O'Brien, D. R. Ferro, and I. Tritto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12230 (1996).
  21. A. Sen, *Acc. Chem. Res.*, **118**, 303 (1993).
  22. (a) M. Brookhart, F. C. Rix, J. M. DeSimone, and J. C. Barborak, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5894 (1992). (b) F. C. Rix and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1137 (1995). (c) F. C. Rix, M. Brookhart, and P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2436 (1996).
  23. (a) J. M. Kliegman and R. K. Barnes, *J. Org. Chem.*, **35**, 3140 (1970). (b) G. van Koten and K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, **21**, 151 (1982). (c) A. Togni and L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 497 (1994).
  24. L. K. Johnson, C. M. Killian, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
  25. C. M. Killian, D. T. Temple, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996).
  26. S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998).
  27. (a) S. J. McLain, E. F. McCord, L. K. Johnson, S. D. Ittel, L. T. J. Nelson, S. D. Arthur, M. J. Halfhill, M. F. Teasly, D. J. Temple, C. M. Killian, and M. Brookhart, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **38**, 772 (1997). (b) L. T. J. Nelson, E. F. McCord, L. K. Johnson, S. J. McLain, S. D. Ittel, C. M. Killian, and M. Brookhart, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **38**, 133 (1997).
  28. S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).