

Indenyl기를 포함하는 Constrained Geometry 촉매의 합성과 이들에 의한 에틸렌의 단일중합 및 공중합 연구

노 석 균[†] · 김 수 찬 · 오 영 우 · 이 동 호* · 윤 근 병 · 허 완 수**

영남대학교 공과대학 공업화학과, *경북대학교 공과대학 고분자공학과, **숭실대학교 화학공학과
(1995년 8월 31일 접수)

Synthesis of Constrained Geometry Catalysts Containing Indenyl Group As a Cyclopentadienyl Derivative and Investigation of Their Ethylene Homo- and Copolymerization

Seok Kyun Noh[†], Suchan Kim, Yeungwoo Oh,

Dong-ho Lee*, Keun-byung Yoon, and Wansoo Huh**

Department of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Kyungsan, Kyungpook, Korea

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Department of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul, Korea

(Received August 31, 1995)

요약: Constrained geometry를 가진 두가지의 metallocene계 화합물을 합성하였다. 이들은 Cp 유도체로서 indenyl을 가지며 Cp유도체와 헤테로 원자의 연결다리로서 $\text{Me}_2\text{Si} <$ 를 가진 (t-butylamido)dimethyl(indenyl)silanetitanium dichloride [(BDMI)TiCl₂]와 (Me)(Ph)Si < 를 포함하는 (t-butylamido)methylphenyl(indenyl)silanetitanium dichloride [(BMPI)TiCl₂]이다. (BDMI)TiCl₂는 적갈색의 고체로서 20%의 수율로 생성되며 (BMPI)TiCl₂는 황갈색 고체로 30%의 수율로 합성되며 ¹H NMR 결과 두가지 이성질체의 혼합물이었다. 촉매의 중합특성을 조사하기 위해 작성된 두 촉매 및 Dow CGC인 (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silanetitanium dichloride로 에틸렌의 중합과 1-octene과의 공중합이 진행되었다. 중합결과 활성은 Dow CGC가 가장 컸으며 공중합시 1-octene에 대한 반응성은 합성된 촉매가 크게 관찰됐다. 이러한 결과는 세 촉매의 다른 구조에 기인된 전기적인 효과의 차이로 이해될 수 있다.

ABSTRACT: Syntheses of two metallocene compounds having constrained geometry are demonstrated. One of them is (t-butylamido)dimethyl(indenyl)silanetitanium [(BDMI)TiCl₂] containing indenyl group as a Cp derivative and $\text{Me}_2\text{Si} <$ as a bridge between indenyl and heteroatom. The other one is (t-butylamido)methylphenyl(indenyl)silanetitanium dichloride [(BMPI)TiCl₂] having indenyl and (Me)(Ph)Si < as a bridge. Ethylene homopolymerization and its copolymerization with 1-octene have been investigated with these two catalysts along with a typical Dow CGC, (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silanetitanium dichloride to compare polymerization characteristics. The outcome shows that Dow CGC exhibits the highest catalytic activity, but copolymerization reactivity with 1-octene was lower than that of the prepared catalysts. These behaviors can be rationalized by the peculiar electronic effect among catalysts due to the different structures of complexes.

Keywords: metallocene, constrained geometry, indenyl, ethylene, polymerization.

서 론

Kaminsky가 Cp_2ZrCl_2/MAO 촉매계가 에틸렌 중합에 효과적임을 발견함으로써 알려진 metallocene 계 화합물은 tailor-made 고분자합성이라는 기대속에 많은 관심을 끌고 있다.¹ 특히 그간의 연구는 metallocene 화합물의 구조특성과 생성되는 폴리올레핀의 물성특성의 상관관계를 조사하는 분야에 치중되었으며 이 결과 많은 중요한 사실들이 이해되었다.² 이중 최근들어 가장 주목받는 구조를 가진 촉매계중의 하나는 미국의 Dow Chemical 사에 의해 개발된 constrained geometry catalyst technology (CGCT)이다.³ CGCT란 일반적인 Kaminsky 촉매와는 달리 중심금속이 한개의 cyclopentadienyl(Cp) (혹은 그 유도체)과 한개의 헤테로 원자에 연결된 구조를 가진 화합물인 constrained geometry catalyst (CGC)를 촉매로 사용하는 기술이다(Fig. 1 참조). 이 촉매의 특성은 우선 입체적인 효과로서 Cp보다 훨씬 크기가 작은 헤테로 원자가 치환되므로 중합시 생성되는 활성자리의 입체적 혼잡이 작아지고 단량체의 접근이 용이해져 결과적으로 중합활성이 증가되는 효과를 가져온다. 이 효과는 특히 큰 α -olefin을 중합시킬 때 유익하므로 폴리에틸렌 공중합체합성에 유용하다. 활성자리의 입체적 혼잡의 감소는 단량체 접근 속도는 빠르게 하나 접근시의 기하학적인 선택성은 줄어들어 생성되는 고분자의 입체규칙성은 오히려 감소된다. 따라서 높은 입체규칙성이 요구되는 고분자의 제조에는 사용에 한계가 있다. 두번째의 효과는 전기적인 효과로서 Cp대신 치환되는 헤테로 원자는 산소나 질소와 같이 전기음성도가 큰 원소들이므로 활성자리의 전자결핍정도를 증가시켜준다. 물론 CGC의 이와같은 특성들은 촉매를 구성하고 있는 리간드의 구조와 사용되는 금속의 종류에 따라 변화되고 조절될 수 있을 것이다. CGC는 최근들어서야 관련 논문들이 알려지고 있으나⁴ 지금까지는 주로 특허 문헌을 중심으로 여러가지 화합물이 소개되었으므로 이들의 자세한 합성경로나 분석자료에 관한 정보는 극히 제한적이다. 이러한 시점에서 본 연구는 CGC를 합성하여 알려진 구조적인 특성을 조사하기위해 수행되었으며 본 논문은 Cp유도체로서 indenyl 그리고 indenyl과 헤테로 원자의 연결다리로서 Me_2Si 과

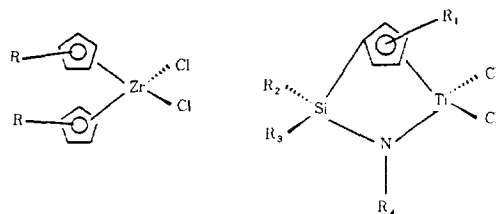


Fig. 1. Structure of typical Kaminsky-type metallocene and constrain geometry catalyst(CGC).

(Me)(Ph)Si를 가진 두개의 CGC의 합성과 분석 및 중합결과에 관한 연구결과이다.

실 험

시약 및 용매. 촉매합성에 이용된 모든 실험은 질소 분위기에서 수행되었으며 이용된 용매인 tetrahydrofuran, diethyl ether, 톨루엔과 헥산은 sodium/benzophenone 중에서 증류하여 사용하였다. 시약중 dichlorodimethylsilane, dichloromethylphenylsilane과 t-butylamine은 CaH_2 중에서 그리고 indene은 $LiAlH_4$ 중에서 증류하여 사용하였다. $TiCl_4$ 와 MMAO(Akzo Chemical Co.)는 구입된 채로 사용되었고 단량체인 에틸렌은 대한유화공업(주)에서 입수하였다. 적외선 스펙트럼은 Jasco IR-810 Spectrometer를 이용하였으며 NMR은 Bruker WM 300FT NMR Spectrometer를 이용하였다.

(t-Butylamino)dimethyl(indenyl)silane(2(a)와 2(b))과 (t-Butylamino)methylphenyl-(indenyl)silane(5(a)-(d))의 합성. Chloro(indenyl)dimethylsilane(3 g)을 50 mL의 에테르에 녹인 용액에 t-butylamine(4.5 mL, 43 mmol)을 가한 후 20시간정도 반응시킨 후 여과한다. 여과된 용액의 용매를 진공하에서 날린 후 헥산을 가하고 다시 여과한 후 용매를 제거하면 맑은 노란색의 액체를 90%의 수율로 얻는다.

IR(Neat, cm^{-1}) 3383, 3067, 2965, 1452, 1250, 1227, 1020, 802, 775. 1H NMR(C_6D_6) (a) compound 2(a) δ 7.6-6.6(indenyl H's), 3.5(m, 1H), 1.09(s, 9H), -0.08(s, 3H), -0.1(s, 3H) (b) compound 2(b) δ 7.8-6.6(indenyl H's), 3.13(m, 2H), 1.1(s, 9H), 0.4(s, 6H).

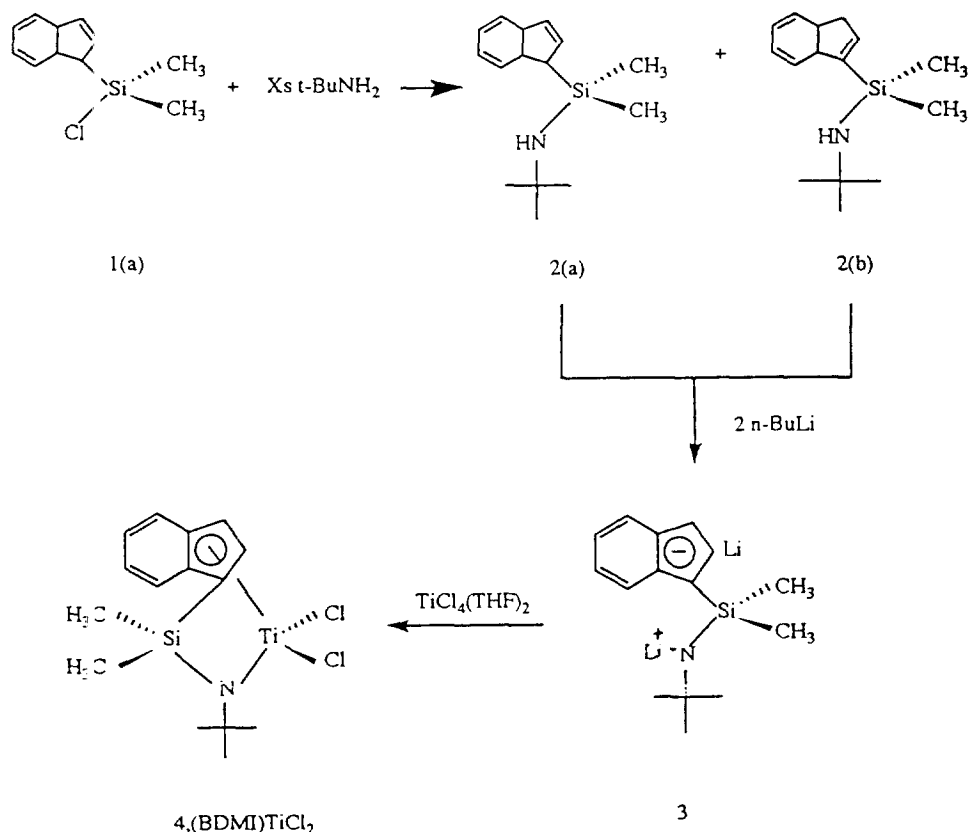
화합물 5(a)-(f)는 화합물 2(a)-(b)와 기본적으로 같은 방법으로 만들어지며 단지 chloro(indenyl)dimethylsilane 대신 chloro(indenyl)methylphenylsilane을 사용하는 것만 다르다.

IR(Neat, cm^{-1}) 3380, 3060, 2965, 1453, 1250, 1228, 1010, 802, 775. ^1H NMR(C_6D_6) δ 7.8-6.5(aromatic H's), 3.7 and 3.2(indenyl의 sp^3 탄소의 H), 1.17-1.08, and 1.02(s, t-butyl의 H), 1.78, 0.2 and 0.11(s, Si- CH_3).

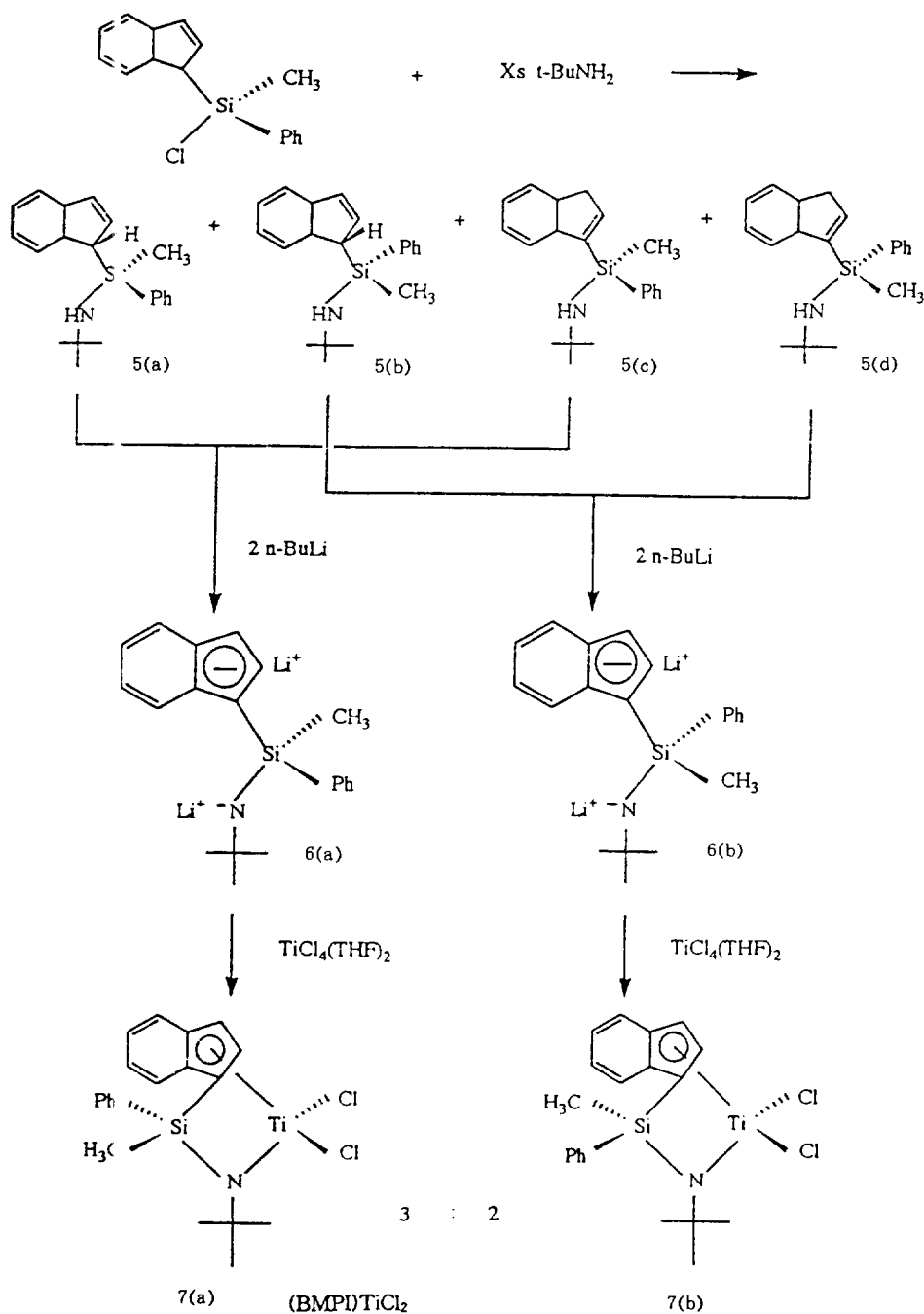
Dilithium (t-butylamido)dimethyl(indenyl)silane과 Dilithium (t-butylamido)methyl-phenyl-(indenyl)silane의 제조. 화합물 2(a)와 2(b)의 혼합물(3 g)을 에테르(100 mL)에 녹인 액에 2 당량의 n-BuLi(2.5 mol solution in hexane)을 -78°C 에서 첨가한 후 온도를 상온으로 올리고 7일동안 교반

시킨다. 진공상태에서 에테르를 제거하고 남은 고체 물질을 헥산 50 mL로 3회 세척하면 연한 노란색의 가루생성물을 얻는다(2.97 g, 70%). 또한 화합물 5(a)-(d)도 같은 방법으로 대응되는 dilithium 염을 어두운 녹색의 가루로 얻는다.

t-Butylamido(indenyl)dimethylsilanetitanium dichloride, 4와 t-Butylamido(indenyl)methyl-phenylsilanetitanium dichloride, 7(a)와 7(b)의 합성. 전절에서 만든 리간드(2(a), (b))의 dilithium 염(1.3 g)을 30 mL의 톨루엔에 녹인 용액을 -78°C 에서 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (1 g)를 톨루엔에 녹인 용액에 서서히 첨가한 후 3일간 교반시킨다. 반응후 celite를 통해 여과하고 용매를 진공에서 제거한 뒤 약헥산 100 mL를 첨가한다. 헥산에 녹지않는 물질을 여과하여 없앤 후 용액을 -20°C 에서 재결정하면 적갈색의



Scheme 1



Scheme 2

생성물을 약 20%의 수율로 얻는다.

¹H NMR(C₆D₆) δ 7.6~6.25(6H, indenyl H's),

1.3(s, 9H), 0.5(s, 3H), 0.3(s, 3H).

촉매 7(a), (b)는 위와 같은 방법으로 합성되며

단지 dilithium 9으로 5(a)-(d) 혼합물의 dilithium 염을 사용하는 것만이 다르다. 이 경우 생성물은 황갈색이며 25%의 수율로 제조된다.

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$

7(a) : δ 7.9~8.8(aromatic H's), 6.40(d, 3.6 Hz, 1H), 1.10(s, 9H), 0.79(s, 3H).

7(b) : δ 7.9~3.8(aromatic H's), 6.46(d, 3.5 Hz, 1H), 1.14(s, 9H), 1.02(s, 3H).

중 합. 중합은 200 cm³의 유리반응기에서 실시하였다. 사용한 반응기와 주사기 등은 건조시켜 뜨거운 상태로 조립하고 감압과 질소충전과정을 반복하여 반응기내부의 수분과 공기를 제거하였다. 질소분위기하에서 톨루엔을 가하고 단량체를 상압하에서 주입하여 포화시킨 후 공촉매를 먼저 주입한 후 촉매를 주입하여 중합을 개시하였다. 적당한 시간동안 중합을 진행시킨 후 소량의 메탄올을 가하여 중합을 종료시키고 과량의 메탄올로 중합체를 침전시켜 60 °C에서 24시간동안 진공건조시킨 후 중합체의 양을 구하였다.

결과 및 고찰

(*t*-Butylamido)dimethyl(indenyl)silanetitanium dichloride [(BDIM)TiCl₂]와 (*t*-Butylamido)methylphenyl(indenyl)silanetitanium dichloride [(BMPI)TiCl₂]의 합성.

리간드의 합성 리간드합성의 첫 단계는 dichlorodialkylsilane과 indenyl lithium의 반응이다. 두 화합물을 diethyl ether 중에서 15시간정도 반응시키면 옅은 노란색의 생성물을 90%이상의 수율로 얻을 수 있다.⁷ 이때 부반응으로 bis(indenyl)dimethylsilane이 생성되는 것을 막기위해 3배 정도의 실란을 사용해야한다. 제조된 두개의 생성물인 1(a)와 1(b)의 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼은 모두 비닐영역에 2개의 화학적 이동만 보여 Si가 indenyl의 sp³탄소를 통해 결합된 이성질체만이 존재함을 보여준다. 리간드합성의 두 번째 단계는 제조된 1(a), (b)와 *t*-butylamine과의 반응이다. 용매는 diethyl ether이며 반응시 생성되는 HCl을 잡기위해 과량의 아민을 사용하며 반응이 개시되는 즉시 흰색 고체의 암모늄염 (*t*-BuNH₃⁺ Cl⁻)이 용액중에 석출되므로 반응의 진행정도를 쉽게 짐작할

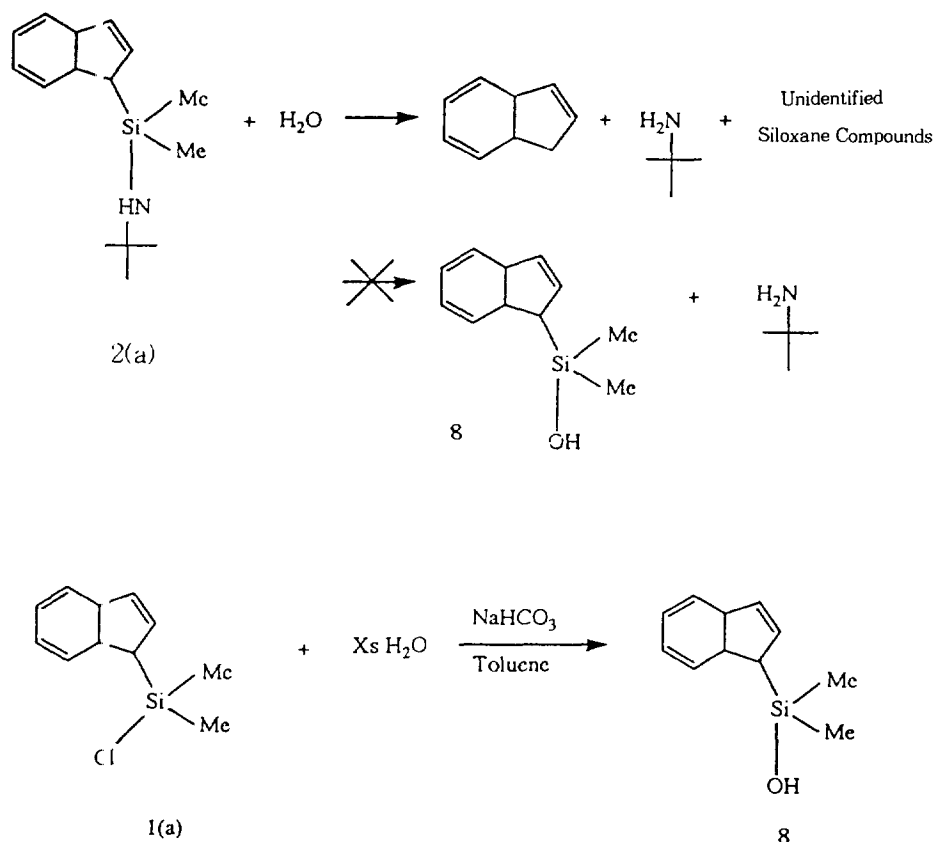
수 있으며 보통 15시간정도 반응후 염을 제거하면 옅은 갈색의 액체를 90%의 수율로 얻게된다. 합성된 화합물은 IR의 3390 cm⁻¹에서 N-H의 신축진동에 기인된 흡수대가 예리하게 나타나 아민의 생성을 보여준다. 아민의 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼은 생성된 아민 화합이 몇가지 이성질체의 혼합물임을 확인시켜 주었으며 Scheme 1과 2는 이를 근거로한 반응과정을 표시한 것이다.

우선 생성된 1(a)와 *t*-butylamine의 반응으로 만들어진 화합물의 $^1\text{H NMR}$ 은 비닐영역에 3종류의 수소가 3 : 3 : 1의 비로 나타나고 아민에 결합된 *t*-butyl기는 2종류의 화학적 이동이 δ 1.03과 1.1 ppm에서 3 : 1의 비로 나타난다. 뿐만아니라 Si-CH₃에 기인된 화학적 이동도 δ -0.1과 0.4 ppm에서 같은 비율(3 : 1)을 보인다. 이것은 생성물이 2가지 화합물(이성질체)이 3 : 1로 섞인 혼합물임을 보여주는 것이며 2개의 화합물은 Scheme 1에 나타난 것처럼 Si가 indenyl에 sp³탄소와 결합된 2(a)와 sp²탄소와 결합된 2(b)로 판단된다. 즉 3종류의 비닐영역 수소중 2개는 2(a)에서, 나머지 한개는 2(b)에서 나타난 것이다. 또한 Si-CH₃의 경우 2개의 CH₃가 2(a)에서는 화학적으로 동일하지 않으므로 2개의 봉우리로 나타날것으로 예상되지만 2(b)에서는 동일하므로 1개의 봉우리로 나타날 것이다. 실제 -0.1 ppm의 화학적 이동은 크기가 같은 2개의 봉우리가 매우 가깝게 인접해 있으므로 2(a)의 Si-CH₃로 확인되었으며 0.4 ppm의 봉우리는 한개로 나타나 2(b)에서 비롯된 것으로 확인되었다. 생성물의 질량분석결과는 분자이온이 질량 245에서 관찰되었으며 분자에서 메틸기가 떨어진 조각의 질량이 230에서, indenyl이 떨어진 조각이 130에서 나타나며 질량 115에서는 indenyl자체의 질량이 관찰되어 합성된 화합물이 이성질체의 혼합물임을 보여준다. 결국 합성된 아민은 2(a)와 2(b)가 3 : 1의 비로 섞인 혼합물로 판단되었다. 여기서 한가지 지적하고 싶은 사실은 합성된 아민이 금속과 반응하여 CGC가 되기 위해서는 2개의 양성자가 제거된 dianion을 형성해야 하는데 합성된 이성질체 2(a), 2(b)는 염기에 의해 dianion이 되면 Scheme 1에 있는 것처럼 동일한 음이온 3을 생성하기 때문에 분리될 필요없이 다음단계에 도입될 수 있다.

1(b)와 *t*-butyl amine의 반응 생성물은 더욱 복잡한 양상을 보여준다. 생성물의 ^1H NMR은 3개의 *t*-butyl기에 기인된 화학적 이동과 3개의 Si-CH₃에 기인된 화학적 이동이 각각 1 : 1 : 1의 비로 나타났다. 또한 indenyl의 sp^3 C-H가 δ 3.7과 3.2 ppm에서 2개로 나타나 2종류의 indenyl기가 존재함을 확실하게 보여준다. Scheme 2는 이를 바탕으로 한 반응과정을 나타낸 것이다. 이에 의하면 indenyl기는 전술한 경우와 마찬가지로 Si와 sp^3 탄소 혹은 sp^2 탄소를 통해 결합할 수 있으며 sp^3 탄소와 결합시는 2개의 비대칭 탄소를 가진 화합물이 생성되고 sp^2 탄소와 결합시는 한개의 비대칭 탄소를 가진 것이 합성되는데 Scheme 2의 5(a)-(d)가 이들을 나타낸 것이다. 여기서 5(a), (b)는 2개의 비대칭 탄소가 존재하여 *t*-butyl기와 메틸기가 동일하지 않으므로 각각

2개의 봉우리로 나타날 수 있으나 5(c), (d)는 한개의 비대칭 탄소를 가진 거울상이성질체이므로 이들이 구별되지 않고 1개씩의 봉우리로 나타날 것이다. 따라서 5(a)-(d)가 섞인 혼합물은 *t*-butyl과 메틸이 각각 3개로 나타날 것이며 봉우리의 크기는 이들의 혼합비를 보여줄 것이다. 전술한 바와 같이 실제 스펙트럼은 예상대로 관찰되었고 봉우리의 적분비 1 : 1 : 1은 $[5(a)] : [5(b)] : [5(c) + 5(d)]$ 를 말하는 것이다. 이들의 분리가 성공적으로 진행되지 못하였으므로 이들로부터 생성되는 음이온은 Scheme 2에 있는 것처럼 5(a)와 5(c)는 6(a)를, 5(b)와 5(d)는 6(b)를 생성하며 이들 두개의 다른 음이온은 metallation시 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ 와 반응하여 다른 CGC를 만든다(다음절 참조).

합성된 아민 화합물은 공기중의 물과 민감하게 반



Scheme 3

용하여 분해되므로 합성후 빨리 다음 반응에 도입되는 것이 바람직하며 보관시에는 비활성 분위기를 이용해야 한다. 분해과정을 조사하기위해 (t-butylamino)diethyl(indenyl)silane, 2(a)를 C_6D_6 에 녹인후 D_2O 를 가한 후 1H NMR을 일정시간마다 관찰하였다. 시간이 경과함에 따라 출발물질인 2(a)의 봉우리는 서서히 사라지고 대신 indene과 t-butylamine의 존재에 기인된 봉우리가 나타났으며 이와함께 Si-CH₃에 의한 것으로 보이는 몇 개의 봉우리가 0.5에서 1 ppm사이에 관찰되었다. 이것은 아민이 물과 반응시 아민의 Si-C 결합과 Si-N 결합이 끊어져 indene과 t-butylamine이 생성되는 것으로 설명된다. 사실 이 현상은 처음 예상과는 다른 의외의 결과이다. 왜냐하면 Scheme 3에 나타난 바와같이 2(a)와 물의 반응으로 Si-N 결합이 끊어져 t-butylamine이 생성되고 Si-OH 결합이 있는 화합물 8의 생성이 기대됐기 때문이다. 하지만 분해과정중 8에 기인된 봉우리는 관찰되지 않았다. 이것은 독립적인 경로로 8을 합성하므로서 확인되었다. 다음과 같이 chloride 화합물 1(a)를 물과 반응시키면 노란색의 액체인 8이 15%의 수율로 분리되며 합성된 화합물 8은 물과 반응시 분해되지 않고 안정하였다. 이 결과는 합성된 리간드인 아민화합물이 물과 접촉하여 분해시 Si-N 결합보다 Si-indenyl 결합이 우선적으로 끊어지므로 분해과정중에 화합물 8이 생성되는 경로는 포함되지 않는 것을 보여주는 것이다.

Metallation 과정: Metallation은 합성된 리간드의 dianion과 금속화합물인 $TiCl_4(THF)_2$ 와의 반응과정으로 CGC를 만드는 과정이며 사용되는 dianion은 리간드를 2당량씩 n-BuLi와 상온에서 7일간 반응시켜 얻는다. 먼저 합성된 촉매인 (BDMI) $TiCl_2$, 4, 는 dianion 3을 톨루엔에 서스펜션시킨 것을 $TiCl_4(THF)_2$ -톨루엔 용액에 -78 °C에서 첨가시킨 후 상온에서 3일간 반응시켜 제조된다. 반응은 diethyl ether중에서도 진행되지만 THF에서는 원하는 화합물을 얻을 수 없었다. 합성된 (BDMI) $TiCl_2$ 는 적색의 고체로서 20%의 수율로 제조되며 특허등에 보고되었으나 구조나 분광학적인 분석결과는 알려지지 않았다. (BDMI) $TiCl_2$ 의 1H NMR (C_6D_6)은 t-butyl의 봉우리가 1.3 ppm에서 단일선으로, 두개의 화학적으로 동일하지 않은 Si-CH₃의 봉우리가 0.5와

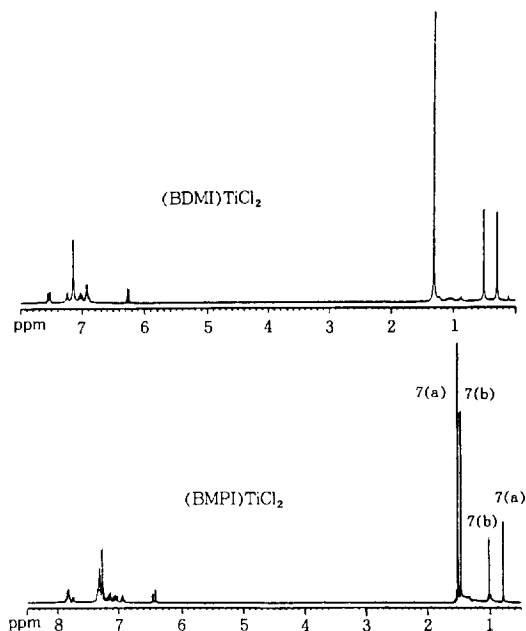


Fig. 2. 1H NMR spectra of (BDMI) $TiCl_2$ and (BMPI) $TiCl_2$.

0.3 ppm에서 나타나며 indenyl에 있는 6개의 수소는 6.3 ppm에서 7.6 ppm사이에 나타난다(Fig. 2). 6개의 수소중 H₁은 H₂와 상호작용($J=3.3$ Hz)하여 이중선으로 6.25 ppm에서, H₂는 H₁뿐 아니라 H₃와도 작은 상호작용($J=0.8$ Hz)을 하여 dd(doublet of doublet, 이중선의 이중선) 모양을 보인다. H₄와 H₅는 인접한 두개의 수소와는 큰 상호작용($J_{3-4}=8.6$ Hz, $J_{4-5}=8.0$ Hz, $J_{5-6}=8.6$ Hz)을 하고 떨어져 있는 수소들과는 작은 상호작용($J_{3-5}=J_{4-6}=1$ Hz)을 하여 δ 6.9와 7.05 ppm에서 ddd로 나타나고 H₃와 H₆는 한개의 큰 상호작용과 두개의 작은 상호작용으로 구성된 ddd모양으로 δ 7.54와 7.24 ppm에서 관찰된다.

다음으로 Si에 메틸과 페닐이 결합된 (BMPI) $TiCl_2$, 7, 은 (BDMI) $TiCl_2$ 의 합성과 같은 방법으로 만들어지며 황갈색의 고체로서 30%의 수율로 얻어진다. (BMPI) $TiCl_2$ 의 1H NMR(C_6D_6)은 t-butyl의 화학적 이동이 δ 1.50과 1.45 ppm에서 3 : 2의 비로 나타나고 Si-CH₃에서 비롯된 화학적 이동이 δ 1.01과 0.79 ppm에서 2 : 3으로 나타난다. 이것은

합성된 CGC가 두종류의 이성질체가 3:2로 섞여 있음을 가리키는 것이며 두개의 이성질체는 전술한 바와 같이 합성된 각각의 이성질체에 기인된 것으로 설명된다. 화합물 7에 존재하는 두개의 이성질체가 따로 분리되어 각각의 구조가 결정되지는 않았으나 두 화합물의 구조는 Scheme 2에 있는 바와 같을 것으로 짐작되며 ^1H NMR의 화학적 이동에 근거하여 7(a)와 7(b)가 3:2로 혼합된 것으로 판단된다. Si에 결합된 메틸이 7(a)에서는 indenyl의 영향을 받지않는 위치에 놓여있지만 7(b)에서는 indenyl의 옆의 아래쪽에 놓여있다. 따라서 7(b)에서는 메틸이 indenyl의 고리전류의 deshielding영역에 놓여있어 7(a)의 메틸보다는 저자장쪽에 나타날 것으로 예상된다. 이 예상에 따라 0.79 ppm의 화학적 이동이 7(a)의 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 이며 1.01 ppm의 화학적 이동이 7(b)의 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 로 판단되며 적분비에 따라 7(a)가 7(b)보다 1.5배로 존재하고 있음을 알 수 있다.

합성된 CGC의 에틸렌 중합특성.⁶

중합결과: 합성된 CGC인 (BDMI)TiCl₂와 (BMPI)TiCl₂로 에틸렌을 중합시켰으며 특성비교를 위해 대표적인 CGC인 (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silanetitanium dichloride의 중합결과와 비교하였다. 우선 촉매의 가장 중요한 특성인 활성을 비교해 보면 (Table 1) 대표적인 CGC인 Dow CGC가 가장 큰 활성을 보이고 다음으로 (BDMI)TiCl₂이고 (BMPI)TiCl₂가 가장 낮았으며 각 촉매의 활성비는 8:4:1였다. 이것은 CGC의 Cp유도체가 tetramethylcyclopentadienyl(Dow CGC)과 indenyl (BDMI)TiCl₂ 및 (BMPI)TiCl₂일 때의 차이와 Cp유도체와 헤체로 원자사이의 다리가 Me₂Si와 (Me)(Ph)Si일 때의 차이에서 비롯된 것으로 생각된다 (다음절 참조). Table 2는 세가지 촉매의 공중합 효과를 조사한 것이다. 전술한 바와 같이 CGC는 구조특성상 에틸렌의 공중합체 가장 큰 장점이 있으므로 세가지 촉매로 에틸렌과 1-octene을 1:1로 섞어 중합시킨 후 생성된 고분자의 형태를 비교 조사하였다. 그 결과 합성된 두가지의 CGC와 Dow CGC사이에 현저한 차이가 나타났다. Dow CGC로 합성된 공중합체는 용점이 125.8 °C로 에틸렌과 중합시켜 제조된 고분자의 용점인 129.6 °C보다 낮아 공중합체가 생성됐음을 보여준다.

Table 1. Results of Ethylene Homopolymerization for the Three CGC'S

촉매	Activity ^a	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_i(^{\circ}\text{C})$
(BMPI)TiCl ₂	7.5	123.9	110.6
(BPMI)TiCl ₂	28.6	130.1	112.1
DOW CGC ^b	60.5	129.6	113.6

Polymerization condition :

Cocatalyst-MMAO, $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=1,000$

Polymerization temp. 40 °C

^a Activity : kg-Polymer/mol. Ti. h. atm.

^b Dow CGC : (t-Butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)silanetitanium dichloride.

Table 2. Results of Ethylene-1-octene Copolymerization for the Three CGC'S

촉매	Activity ^a	$T_m(^{\circ}\text{C})$	비고
(BMPI)TiCl ₂	-	-	Wax 형태의 생성물
(BDMI)TiCl ₂	-	-	Wax 형태의 생성물
DOW-CGC	141.6	125.8	
DOW-CGC ^b	195.2	116.2	

Polymerization condition :

Cocatalyst-MMAO, $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=1,000$

Polymerization temp. 40 °C, $[\text{Ethylene}]/[\text{Octene}]=1.0$

^a Activity : kg-Polymer/mol. Ti. h. atm

^b $[\text{Ethylene}]/[\text{1-Octene}]=0.5$

또한 반응계내 1-octene의 양을 증가시킬수록 제조된 고분자의 용점이 낮아져 고분자내의 1-octene의 함량도 증가함을 나타낸다. 이와함께 촉매의 활성도 1-octene을 첨가함에 따라 증가하였다. 이와는 대조적으로 합성된 촉매들로 에틸렌과 1-octene을 공중합시키면 용점을 측정할 수 없는 왁스형태의 물질이 얻어 졌다. 생성된 왁스물질의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 보고된 에틸렌과 1-octene의 공중합체에 기인된 화학적 이동이 모두 관찰되었으나 봉우리들의 상대적인 크기는 매우 달랐다.⁵ 즉 공중합체는 에틸렌 주쇄의 탄소에서 나타나는 봉우리가 30 ppm에서 가장 크게 나타나고 함량에따라 다소의 차이는 있으나 공중합체에 함유된 1-octene의 결과지에 기인된 봉우리인 14.1, 22.8, 32.2 ppm의 봉우리는 작게 나타나는 것이 일반적이다. 하지만 본 실험에서 만들어진 왁스형태 생성물의 ^{13}C NMR은 1-octene의 결과지에 기인된 화학적 이동이 오히려 크게 나타나 1-octene의 함량이 에틸렌보다 많은 물질이 생성되었음을 말해주고 있으며 이것은 초기의 예상과는 크게 다른 결과이다. 결국 indenyl이 포함된 CGC인 (BDMI)TiCl₂와

(BMPI)TiCl₂는 α -olefin에 대한 중합능력이 다른 CGC보다 훨씬 클뿐 아니라 공중합시 에틸렌보다 α -olefin에 대한 중합이 더 용이하게 진행된다는 사실이다. 이와같은 극적인 특성변화가 CGC의 Cp유도체가 indenyl인 경우와 tetramethylcyclopentadienyl의 차이에서 나타난다는 것은 참으로 놀라운 일로 생각된다. 마지막으로 중합온도에 따른 촉매의 영향으로서 Table 3에 나타나 있다. 실험결과 합성된 CGC는 공통적으로 중합온도가 40 °C에서 55 °C로 올라감에 따라 활성이 저하하였으나 Dow CGC는 중합온도가 70 °C로 증가해도 활성이 증가하였다. 이것은 indenyl이 있는 촉매의 중합시 생성되는 활성점의 열적 안정성이 크지 않기 때문으로 이해된다.

중합결과 고찰: 세가지 CGC의 중합실험결과를 촉매에 따라 중합특성이 매우 다름을 보여주고 있으며 이것은 촉매의 구조에 따라 나타나는 입체적 전기적인 특성이 다르기 때문이다. 본 연구에서 사용된 촉매중 Dow CGC와 (BDMI)TiCl₂는 Cp유도체가 전자는 tetramethylcyclopentadienyl이고 후자는 indenyl인 것만이 다르며 (BDMI)TiCl₂와 (BMPI)TiCl₂는 연결대기가 전자는 Me₂Si이고 후자는 (Me)(Ph)Si인 것만이 다르다. 따라서 세촉매들의 특성차이는 바로 이와같은 촉매의 구조적인 차이에서 비롯된 것이므로 촉매의 특성을 이해하기 위해서는 이러한 변화가 촉매 활성자리에 미치는 입체적 전기적인 영향을 조사해볼 필요가 있다. 먼저 세촉매의 입체적인 차이가 반응에 미치는 영향을 살펴보기위해 CGC 촉매의 일반적인 활성자리의 구조를 아래 그림에 표시하였다.

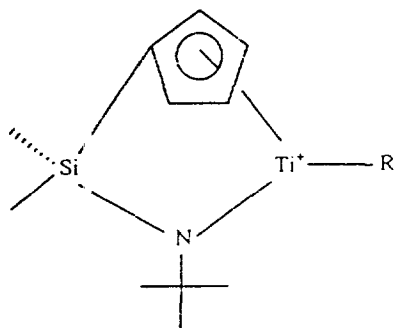


Table 3. Effect of Polymerization Temperature on Ethylene Polymerization

촉매	중합온도(°C)	Activity ^a	T _m (°C)	T _c (°C)
(BMPI)TiCl ₂	40	7.5	123.9	110.6
	55	3.6	124.8	111.2
(BDMI)TiCl ₂	40	28.6	130.1	112.1
	55	8.2	128.9	110.8
CGC-DOW	40	60.5	130.2	116.1
	70	194.4	128.9	114.3

Polymerization condition :

Cocatalyst-MMAO, [Al]/[Ti]=1,000

^a Activity : kg-Polymer/mol. Ti. h. atm.

본 연구에서 사용된 촉매중 중심금속 주변의 입체적인 혼잡이 가장 큰 것은 Cp유도체가 tetramethylcyclopentadienyl인 Dow CGC일 것으로 예상된다. 왜냐하면 indenyl은 활성자리의 한쪽으로부터 돌출되어 있지만 tetramethylcyclopentadienyl은 전 방향으로 돌출되어 있기 때문이다. 따라서 사용된 촉매들의 입체적인 효과가 반응에 주된 영향을 미친다면 입체적인 혼잡이 가장 큰 Dow CGC가 가장 낮은 중합활성뿐 아니라 부피가 큰 단량체인 1-octene에 대한 가장 낮은 반응성을 보일 것으로 예상된다. 실험결과 Dow CGC는 1-octene에 대한 반응성은 예상과 일치하였으나 중합활성은 오히려 가장 크게 나타나 예상과는 상반된 결과를 보였다. 또한, 입체적인 효과는 1-octene에 대한 반응성을 설명하는데도 어려움이 있다. 만약 입체적인 효과가 반응의 주된 요소라면 촉매의 종류에 무관하게 크기가 작은 단량체인 에틸렌이 큰 1-octene보다 반응속도가 훨씬 클 것이다. 하지만 이미 언급된 바와 같이 indenyl을 가진 두가지의 합성된 CGC는 에틸렌과 1-octene에 대한 반응성의 차이를 보이지 않고 있다. 결론적으로 촉매의 입체적인 효과로는 실험결과를 전체적으로 일관성있게 설명하기가 어렵다.

두번째로 촉매의 전기적인 영향을 보면 일반적으로 활성자리가 양이온의 특성을 가지므로 활성자리의 전자밀도를 증가시키는 리간드는 양이온을 안정화시키므로 촉매의 활성과 열적 안정성을 향상시키고 반대의 경우에는 감소시킨다. 이 관점에서 세가지 촉매를 비교하면 Cp유도체의 경우 tetramethylcyclopentadienyl의 전자미는 효과가 indenyl보다 크며 연결다

리의 경우 Me_2Si 의 전자미는 효과가 $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}$ 보다 클것으로 예상된다. 이에 따르면 가장 높은 활성을 보이는 촉매로는 Dow CGC인 반면 가장 낮은 활성의 촉매로는 $(\text{BMPI})\text{TiCl}_2$ 이 예상되는데 이것은 실제 실험결과와 일치하고 있다. 다음으로 촉매의 전기적인 효과가 에틸렌과 1-octene의 공중합에 미치는 영향을 예상해 보면 촉매의 경우 이미 지적인 바와 같이 Cp유도체가 indenyl인 CGC가 tetramethylcyclopentadienyl인 CGC보다 전자밀도가 작으므로 촉매활성자리의 전자결핍정도가 클 것으로 생각된다. 한편 에틸렌과 1-octene의 전기적인 효과를 비교하면 1-octene은 에틸렌의 수소대신 전자를 밀어주는 hexyl기가 치환된 것이므로 전자가 에틸렌보다 풍부하다. 결국 촉매의 전자밀도는 Dow CGC가 가장 크고 다음으로 $(\text{BDMI})\text{TiCl}_2$ 그리고 $(\text{BMPI})\text{TiCl}_2$ 의 순서로 작아질 것이며 단량체는 1-octene의 전자밀도가 에틸렌보다 크다. 그러므로 중합시 상대적으로 전자결핍상태가 큰 CGC인 indenyl을 가진 촉매는 전자가 보다 많은 1-octene과의 상호작용이 좋으므로 공중합시 1-octene의 함량이 증가될 것이며 반면 전자가 풍부한 Dow CGC는 이와는 반대 효과가 기대되며 이것은 관찰된 결과와 정확하게 일치하고 있다. 또한 전자가 많은 리간드는 전자가 부족한 활성 자리를 안정화시키므로 촉매의 열적 안정성을 향상시켜 고온에서도 중합이 잘 진행되나 전자가 부족한 촉매는 열적 안정성이 나쁘므로 중합온도가 올라가면 활성이 민감하게 떨어지는데 이것 역시 관찰된 실험과 부합된 결과이다. 결론적으로 본 실험에서 비교된 세가지 촉매는 각 촉매가 갖는 전기적인 특성이 중합에 주된 효과를 미치고 있으며 입체적인 효과는 상대적으로 작다고 판단된다. 이것은 리간드와 해테로 원자사이의 다리가 하나의 Si로 구성된 CGC는 리간드의 크기에 상관없이 그 구조상 이미 충분한 공간을 확보하고 있으므로 리간드의 입체적인 영향이 그리 크지 않기 때문으로 이해된다.

결 론

Indenyl을 함유한 두가지의 CGC인 $(\text{BDMI})\text{TiCl}_2$ 와 $(\text{BMPI})\text{TiCl}_2$ 를 성공적으로 합성하고 ^1H NMR을 통해 분석하였다. 촉매합성과정중 가장 까다로운

단계는 metallation단계였으며 수율 역시 20~30%에 지나지 않았다. $(\text{BDMI})\text{TiCl}_2$ 는 한가지의 CGC로 얻었으나 $(\text{BMPI})\text{TiCl}_2$ 는 두개의 이성질체가 3:2로 섞인 혼합물로 합성되었다. 합성된 두개의 CGC의 특성을 조사하기위해 대표적인 CGC인 Dow CGC와 함께 에틸렌의 중합이 진행되었다. 중합결과 활성은 Dow CGC, $(\text{BDMI})\text{TiCl}_2$, 그리고 $(\text{BMPI})\text{TiCl}_2$ 의 순서로 감소하였으며 공중합시 1-octene과의 반응성은 indenyl을 가진 촉매들이 Dow CGC보다 좋게 나타났다. 마지막으로 촉매의 열적 안정성은 Dow CGC가 가장 컸다. 이와같은 차이는 세촉매들이 갖는 구조적인 특성의 차이, 다시말하면 리간드인 indenyl과 tetramethylcyclopentadienyl의 차이, 그리고 연결다리가 Me_2Si 와 $(\text{Me})(\text{Ph})\text{Si}$ 의 차이가 촉매활성자리에 입체적, 전기적 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 본 연구결과 세촉매의 특성차이는 촉매가 갖는 입체적인 효과보다는 전기적인 효과가 주된 영향을 미치는 것으로 이해되었다. 결국 본 연구는 metallocene촉매의 특성은 리간드와 중심금속을 다양하게 변화시킴으로 원하는 촉매를 얻을 수 있다는 기본적인 원리가 CGC에 적용됨을 보여주었다. 즉 리간드가 indenyl에서 tetramethylcyclopentadienyl로 변화됨에 따라 촉매의 특성이 현저하게 변화했기 때문이다. 향후 다른 구조의 촉매를 합성하여 중합특성을 비교하므로써 본고에서 합성된 촉매를 연합한 특성을 가진 촉매나 더욱 뛰어난 특성을 가진 촉매로의 발전이 기대되는 바이다.

감사의 글: 본 연구는 생산기술연구원과 영남대의 교비연구비 및 연구조교 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brimzinger, and F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1347 (1992); J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984); *Proceedings of Metallocenes '95*, April 26-27, Brussels, Belgium, 1995.
2. W. Spaleck, F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulus, *Organometallics*, **13**, 954 (1994); U. Stehling, J.

- Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mulhaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994).
3. J. A. Canich, *PCT Application* WO 92/00333, June 21, 1991 (Exxon); J. C.-Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nicklas, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S. Lai, European Patent Application EP-416-815-A2, March 13, 1991 (Dow).
4. J. C. Stevens, *Studies in Surface Science and Catalysis 89 - Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins*, 277, 1994; T. K. Woo, L. Fan, and T. Ziegler, *Organometallics*, **13**, 432 (1994); D. D. Devore, F. J. Timmers, L. L. Hasha, R. K. Rosen, T. J. Marks, P. A. Deck, and C. L. Stern, *Organometallics*, **14**, 3132 (1995).
5. Ser van der Ven, "Polypropylene and Other Polyolefins", chapter 10, Elsevier Science Publishers, 1990.
6. 중합 결과의 자세한 사항은 따로 보고될 예정이지만 한 가지 지적할 사항은 Table 1-3에 나타난 결과가 각 촉매들의 최적 특성을 나타내는 것은 아니라는 점이다. 일반적으로 촉매의 특성은 중합조건 ($[Al]/[Ti]$ 비, 중합 온도, 단량체 농도등)에 따라 변하고 실용적으로는 중합에 사용되는 공정에 따라 중합조건이 최적화되어 이용된다. 따라서 Table 1-3의 결과는 이 촉매들의 일반적인 경향을 알아보는 데 그 의미가 있다.
7. K. C. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6050 (1953).