

실리카에 불균일화된 메탈로센 촉매의 모델화합물로서 합성된 Polysiloxane Bridged ansa-Metallocene의 구조특성과 중합특성

노 석 균[†] · 이 철 수 · 이 동 호* · 윤 근 병 · 강 경 석**

영남대학교 화학공학 및 공업화학부, *경북대학교 고분자공학과, **한화그룹종합연구소

(1997년 1월 3일 접수)

Structural Characteristics and Polymerization Properties of Polysiloxane Bridged ansa-Metallocene as a Model Compound for the Heterogenized Metallocene at Silica Surface

Seok Kyun Noh[†], Chulsoo Lee, Dong-ho Lee*, Keun-byoung Yoon, and Kyoung Seok Kang**

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

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

***Group 4, Hanwha Group R & E Center, Yousung Gu, Taejon, Korea*

(Received January 3, 1997)

요 약: 실리카 표면에 불균일화된 메탈로센의 모델화합물로서 세 가지의 polysiloxane bridged ansa-metallocene인 tetramethyldisiloxanediylbis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$ 와 hexamethyltrisiloxanediylbis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, $[\text{HMTSCp}_2]\text{ZrCl}_2$, 그리고 $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$ 를 Grignard 시약으로 메틸화시킨 tetramethyldisiloxanediylbis(cyclopentadienyl)zirconium dimethylate, $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrMe}_2$ 를 합성하고 이들의 에틸렌 중합이 수행되었다. 중합결과 disiloxane bridge를 가진 $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$ 화합물은 알려진 다른 어떤 촉매보다 높은 활성을 보였으나 trisiloxane bridge를 가진 촉매는 활성을 나타내지 않았다. 이것은 disiloxane bridge를 가진 화합물의 구조적인 특징에 기인된 결과로서 해석될 수 있다. $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$ 는 ethylene이나 trimethylene bridge를 가진 화합물보다 훨씬 큰 Cl-Zr-Cl 각도를 가지고 있을 뿐 아니라 활성점이 열려진 구조를 가지고 있으므로 단량체의 배위와 삽입시에 입체적인 방해가 작을 것으로 이해된다. 또한 disiloxane bridge를 가진 메탈로센은 중합 온도에 따라 분자량이 매우 민감하게 변하는 특징을 보였다.

ABSTRACT: Three polysiloxane bridged ansa-metallocenes, tetramethyldisiloxanediylbis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$, hexamethyltrisiloxanediylbis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride, $[\text{HMTSCp}_2]\text{ZrCl}_2$, and tetramethyldisiloxanediylbis(cyclopentadienyl)zirconium dimethylate, $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrMe}_2$, have been prepared and their polymerization studies have been pursued as a model compound for the heterogenized metallocene onto silica surface. Polymerization results show that $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$ having disiloxane (Si-O-Si) linkage between two Cp has unexpectedly high activity for ethylene polymerization while $[\text{HMTSCp}_2]\text{ZrCl}_2$ having trisiloxane (Si-O-Si-O-Si) linkage between two Cp does not polymerize ethylene at all. The above results can be rationalized by structural characteristics of $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$. It turns out that $[\text{TMDSCp}_2]\text{ZrCl}_2$ has a wide active site around metal center due to the big angle of Cl-Zr-Cl, which consequently does not exert much steric disturbance during monomer coordination and insertion. Another feature to be

noted is that molecular weight of the polyethylene from disiloaxne bridged metallocene is extremely sensitive to the change of polymerization temperature.

Keywords: heterogenation, polysiloxane bridge, metallocene, disiloxane, trisiloxane.

서 론

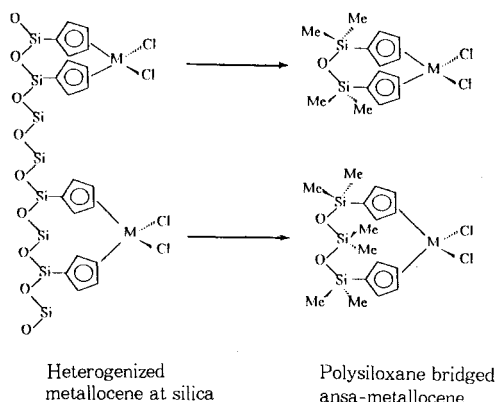
최근 유기금속화합물인 메탈로센 화합물을 이용하여 기존의 방법으로는 생산할 수 없는 물성특성을 지닌 고분자를 제조하는 기술이 소개되어 많은 관심을 끌고 있는데 이 기술은 폴리올레핀을 합성할 때 현재 사용하고 있는 Ziegler-Natta 촉매인 $TiCl_4/AlEt_3$ 대신 메탈로센계 화합물을 중합촉매로 사용하는 것을 요체로 하고 있다.^{1,2} 메탈로센계 중합기술은 생산가능한 고분자물질의 다양성과 새로운 입체규칙성을 가진 고분자의 제조 등의 장점이 있으며 특히 중합촉매 연구자들에게 가장 매력을 끄는 특징은 메탈로센 화합물의 중심금속과 리간드를 변화시킴으로써 생성되는 고분자의 물성을 변화시킬 수 있는 소위 tailor-made 고분자합성이 가능하게 되기 때문이다.³ 메탈로센계 화합물을 이용한 중합기술의 이러한 특징의 원인은 메탈로센계 화합물은 중합계내에서 전자적 및 입체적인 특성이 동일한 단일활성점이 형성되기 때문으로 이해된다. 따라서 생성되는 고분자가 균일한 분자량과 균일한 촉매분포 및 빈도를 가지므로 불균일 Ziegler-Natta 촉매의 다양한 활성점에서 생성되는 고분자와는 특성이 다른 좁은 분자량분포의 고분자가 제조된다. 1980년 Kaminsky에 의해 발견된 이 중합계는 그간 많은 발전을 거듭하여 1991년 Exxon사가 Exact라는 상품명으로 메탈로센으로 제조한 선형저밀도폴리에틸렌 (LLDPE)을 시장에 내놓은 이후 현재는 약 30여종의 제품이 시판되고 있으며, 1993년 Dow Plastic사는 독자적으로 개발한 메탈로센화합물인 constrained geometry catalyst (CGC)로 Affinity와 Engage라는 상품명으로 ethylene-octene 공중합체를 시판하고 있다.^{1,2}

이런 발전에도 불구하고 현 지점에서 메탈로센 촉매를 기존의 Ziegler-Natta 촉매에서 가장 널리 사용하고 있는 슬러리카 기상공정에 사용하기에는 부적합하며 이것의 가장 큰 이유는 아직 메탈로센계 중합

촉매의 성공적인 불균일화(heterogenation)기술이 확립되지 못했기 때문이다.⁴⁻⁶ 메탈로센 화합물을 촉매의 담체로 널리 이용되고 있는 실리카나 알루미늄과 혼합하여 제조된 불균일 메탈로센 촉매는 중합활성이 담지전의 메탈로센 촉매보다 현저하게 저하되어 실용성이 없는 것으로 평가되고 있다. 따라서 최근 메탈로센 화합물과 실리카담체가 화학적으로 결합된 불균일 촉매의 개발이 시도되고 있으며 특히 본 연구실에서 합성된 촉매는 지금까지 보고된 어떤 불균일 촉매보다 우수한 특성을 나타내어 그 연구결과를 보고한 바 있다.⁷ 불균일 촉매의 연구시 가장 큰 문제 중 하나는 불균일화된 촉매의 반응 특성을 연구하기가 어렵다는 점이다. 왜냐하면 무기담체 표면에 화학적 혹은 물리적으로 결합된 메탈로센의 전자적, 입체적인 특성을 정확히 비교 규명할 기기적 혹은 화학적 수단이 없기 때문이다. 따라서 불균일화된 촉매가 가진 문제점의 근본적인 원인파악이 어려우므로 문제점의 효과적인 해결도 매우 느리게 진행된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법 중의 하나는 실제담체와 유사한 구조를 가진 화합물을 합성하여 이 화합물의 반응 특성과 중합특성을 조사한 후 이 결과를 실제담체에 적용하는 방법이 될 것이다. 본 연구과제는 이러한 연구의 일환으로 실리카표면에 불균일화된 메탈로센과 유사한 구조를 가진 화합물로서 polysiloxane 다리를 가진 ansa-metallocene계 화합물 (Scheme 1)을 고안하여 이를 합성하고 이들의 중합특성을 조사하기 위해 수행되었다. 본 논문에서는 이를 바탕으로 모델화합물의 구조적인 특성과 중합특성과의 상관관계를 고찰하였으며 실리카에 담지된 불균일 촉매의 구조와 활성과의 관계도 예상하였다.

실 험

반응에 이용된 모든 실험은 물과 산소가 제거된 질소 분위기에서 수행되었으며 질소는 drierite column



Scheme 1

을 통과시킨 후 사용되었다. 용매 중 THF, diethyl ether, 톨루엔, 헥산, 펜탄은 sodium/benzophenone 중에서 증류하여 사용하였으며 methylene dichloride는 CaH_2 중에서 증류하여 사용하였다. NMR은 Bruker ARX-300 FT-NMR spectrometer, IR은 Jasco FT/IR 5300, 질량분석은 Finnigan MAT 95Q spectrometer을 이용하였으며 원소분석은 한화그룹중합연구소에 의뢰하여 분석하였다.¹⁰

[TMDSCp₂]ZrCl₂의 합성. [TMDSCp₂]Na₂의 THF 혹은 톨루엔 용액에 ZrCl₄를 -78 °C에서 서서히 첨가한 후 상온까지 온도를 올린 후 다시 가열하여 60 °C에서 12시간 정도 반응시킨다. 이때 용액의 색은 현탁한 황갈색으로 변한다. 반응 후 용액을 여과하고 용매를 감압 하에서 제거하면 연한 노란색의 고체가 얻어진다. 이것을 헥산으로 두 번 정도 씻으면 흰색 고체의 [TMDSCp₂]ZrCl₂를 65%의 수율로 얻는다. 더욱 순수한 화합물을 얻으려면 톨루엔/헥산 중에서 재결정해야 하나 재결정하지 않은 것도 순수하여 중합 실험에 문제가 없었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ 6.85 (t, 2.4 Hz, 4H), 6.54 (t, 2.4 Hz, 4H), 0.36 (s, 12H).

[HMTSCp₂]ZrCl₂의 합성. [HMTSCp₂]Na₂를 THF 50 mL에 녹인 후 -78 °C를 유지하면서 1당량의 ZrCl₄(THF)₂를 THF에 녹인 용액을 서서히 첨가한다. 용액의 온도를 60 °C로 올리고 12시간 정도 가열시킨 다음 생성된 NaCl을 여과하여 제거한 후 용매를 감압 하에서 없앤다. 남은 연한 노란색의 고체를 헥산 50 mL로 두 번 정도 씻으면 연갈색의 고체

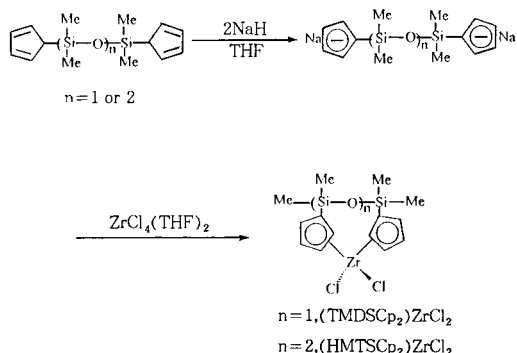
생성물을 50%의 수율로 얻는다. ¹H NMR (300 Mz, CDCl₃, 25 °C, δ 6.68 (t, 2.4 Hz, 4H), 6.59 (t, 2.4 Hz, 4H), 0.32 (s, 12H), 0.11 (s, 6H).

[TMDSCp₂]ZrMe₂의 합성. Diethyl ether 50 mL에 [TMDSCp₂]ZrCl₂를 희석시킨 후 1당량의 MeMgCl (3 mol THF 용액)를 -78 °C에서 첨가한다. 첨가 후 2시간 정도 반응시킨 다음 용매를 제거하고 hexane을 가하고 여과하여 MgCl₂를 분리한 후 헥산을 제거하면 연한 노란색의 생성물을 61%로 얻는다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C), δ 6.46 (t, 2.4 Hz, 4H), 6.23 (t, 2.4 Hz, 4H), 0.25 (s, 12H), -0.4 (s, 6H). ¹³C NMR δ 117.5, 117.1, 112.9, 30.3, 0.9.

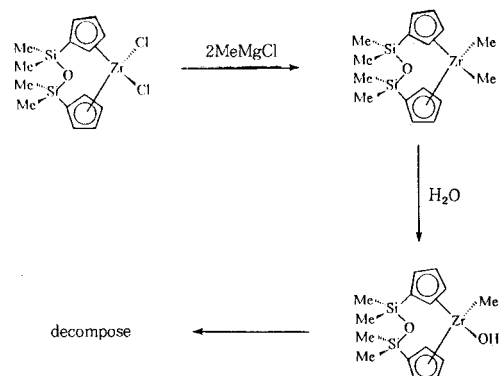
중 합. Modified methylaluminoxane (MMAO, 알루미늄 함량: 6.4%)는 Akzo Chemical Co.에서 구입하여 사용하였으며, 중합은 톨루엔을 용매로 사용하였다. 중합은 톨루엔, MAO, 에틸렌, 촉매 순으로 주입하여 실시하였다. 적당 시간이 지난 후 소량의 HCl이 함유한 MeOH를 넣어 고분자를 침전시켜 중합을 종료하였다. 활성도는 생성된 고분자 (kg)를 사용된 촉매의 중심금속 mol비와 중합시간을 나눈 값으로 계산하였다. 합성된 고분자는 DSC를 이용하여 20 °C/min로 가열하여 305 °C에서 3분간 완전히 용융시킨 후 20 °C/min로 냉각하면서 T_m 및 T_c를 측정하였다. 합성된 고분자의 분자량 (M_n, M_w)은 135 °C에서 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 사용하여 GPC로 측정하였고, column은 Shodex AT-80 M/S (10², 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶, 10⁷ Å pore size)를 사용하였다.

결 과

Disiloxane 및 Trisiloxane-bridged ansa-Metallocene의 합성. 실리카 표면에 결합된 ansa-metallocene의 모델화합물로서 본 연구에서 고안된 화합물은 두 개의 Cp가 (Si-O-Si)로 연결된 (TMDSCp₂)ZrCl₂와 이를 메틸화한 (TMDSCp₂)ZrMe₂ 그리고 두 개의 Cp가 (Si-O-Si-O-Si)로 연결된 (HMTSCp₂)ZrCl₂이다 (Scheme 2 참조). 이중 (TMDSCp₂)ZrCl₂는 1991년 Wang에 의해 최초로 합성되고⁸ 1995년 Royo에 의해 X-ray 구조가 밝혀



Scheme 2



Scheme 3

졌으며,⁹ 메틸화된 $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrMe}_2$ 와 $(\text{HMTSCp}_2)\text{ZrCl}_2$ 는 본 연구실에서 처음 합성되었다.¹⁰ 특히 $(\text{HMTSCp}_2)\text{ZrCl}_2$ 는 본 연구실에서 합성이 보고된 직후 Fischer에 의해서도 합성되었다.¹¹ 이들의 합성은 Scheme 2에 있는 바와 같이 각 리간드의 disodium 염이나 dithallium염을 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 와 THF 중에서 60 °C 정도로 가열하면 약 65%의 수율로 얻어진다. 두 화합물은 모두 ^1H NMR로 쉽게 확인되는데 $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrCl}_2$ 는 Cp에 결합된 8개의 수소가 2쌍의 pseudotriplet으로 6.85 ppm과 6.54 ppm에서 나타나고 0.36 ppm에서 12개의 Si-CH₃ 수소가 singlet으로 나타난다. 반면 $(\text{HMTSCp}_2)\text{ZrCl}_2$ 는 2쌍의 Cp 수소가 매우 인접하여 pseudotriplet으로 6.5~6.7 ppm 사이에서, Si-CH₃는 0.3과 0.1 ppm에서 2개의 singlet으로 관찰된다.

$(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrCl}_2$ 의 메틸화 반응. 메틸화반응은 Scheme 3에 있는 바와 같이 $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrCl}_2$ 를 2당량의 MeMgCl과 ether 중에서 반응시키면, $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrMe}_2$ 를 61% 수율로 얻는다. $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrMe}_2$ 의 생성은 ^1H NMR과 ^{13}C NMR로 분명하게 확인된다. ^1H NMR의 경우 Cp의 수소가 6.46 ppm과 6.23 ppm에서 예리한 pseudotriplet으로 나타나 $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrCl}_2$ 의 Cp보다 high field로 0.3 ppm 정도 이동하였으며, Si-CH₃의 수소는 0.25 ppm에서 나타났다. -0.4 ppm에서 관찰되는 예리한 singlet은 메틸화로 인해 생성된 Zr-CH₃이다. ^{13}C NMR의 경우에도 3개의 Cp ring 탄소에 기인된 화학적 이동이 δ 117.5, 117.1과 112.9 ppm에서 보였으며 봉우리의 강도로 보아 가장 high field에

나타난 112.9 ppm의 화학적 이동이 Si와 연결된 bridgehead 탄소에 의한 것으로 이해되는데, 이와 같이 bridgehead 탄소의 화학적 이동이 다른 탄소보다 high field에 나타나는 것은 ansa-metalloocene의 일반적인 경향과 일치하는 것이다.¹² 또한 Zr-CH₃에 기인된 봉우리가 30.3 ppm에서 관찰되어 메틸화에 의한 Zr-CH₃ 결합의 생성을 확인할 수 있었으며 Si-CH₃의 탄소는 0.9 ppm에서 관찰되었다. 분리된 $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrMe}_2$ 는 연노란색의 고체로서 물과 매우 민감하게 반응한다. 물과의 반응성을 조사하기 위해 물을 $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrMe}_2$ 와 반응시켜 생성물을 분리하여 ^1H NMR과 ^{13}C NMR을 관찰하였다. ^1H NMR은 δ 6.1-6.3 사이와 δ 0.25-0.5 사이에서 복잡한 봉우리들이 나타났다. 이것은 Scheme 3에 있는 바와 같이 물과의 반응으로 $(\text{TMDSCp}_2)\text{Zr}(\text{Me})(\text{OH})$ 가 생성된 것으로 설명된다. 생성된 $(\text{TMDSCp}_2)\text{Zr}(\text{Me})(\text{OH})$ 는 Cp 고리에 있는 4개의 수소가 모두 동등하지 않고, 4개의 (Si-CH₃)도 2개씩 서로 동등하지 않으므로 위와 같은 스펙트럼을 보인다. 이를 확인키 위해 ^{13}C NMR을 측정하였다. ^{13}C NMR 결과 sp² 탄소 영역에서 5개의 resonance를 121.0, 117.9, 117.6, 114.4, 및 13.1 ppm에서 분명히 볼 수 있었으며, 21.3 ppm에서 Zr-CH₃ 그리고 1.5 ppm과 0.9 ppm에서 Si-CH₃에 기인된 resonance가 관찰되어 ^1H NMR의 해석과 일치하는 결과를 보인다. 과량의 물을 두 개의 메틸이 결합된 유기금속화합물과 반응시켜도 여전히 한 개의 (Zr-CH₃) 결합이 존재하는 화합물을 분리할 수 있다는 것은 매우 흥미있는 일로 생각된다. $(\text{TMDSCp}_2)\text{ZrMe}_2$ 와 과량의 물을

Table 1. Results of Ethylene Polymerization with Various Metallocenes

temp. (°C)	Cp ₂ ZrCl ₂		Ind ₂ ZrCl ₂		Et(Ind) ₂ ZrCl ₂		(TMDSCp ₂)ZrCl ₂		(TMDSCp ₂)ZrMe ₂	
	A	M _w (×10 ⁻³)	A	M _w (×10 ⁻³)	A	M _w (×10 ⁻³)	A	M _w (×10 ⁻³)	A	M _w (×10 ⁻³)
20	1692	73	1543	88	1872	95	2872	347	756	184
40	2026	68	1987	75	2543	73	5592	239	2873	38
55	2072	65	2113	65	3012	70	7014	51	2012	28
70	2250	61	2452	66	3073	68	9907	24	1633	11

A= Activity, KgPE/gZr.h.atm.

반응시키면 보통 Scheme 3과 같이 반응이 진행되어 결국 분해된 금속 산화물의 생성이 예상되기 때문이다.

중합반응. 생성된 polysiloxane 다리를 가진 ansa-metallocene의 중합촉매로서의 특성을 조사하기 위해 중합온도, 조촉매의 양 등의 반응조건에 따른 에틸렌의 단일중합 및 공중합이 수행되어 그 결과가 이미 보고된 바 있으며¹⁰ Table 1은 알려진 다른 촉매와의 반응성을 비교한 것이다. 중합결과 나타난 polysiloxane-bridged ansa-metallocene의 몇가지 특징을 살펴보면 첫째 중합활성이 화합물에 따라 뚜렷한 차이를 보이는 점이다. Disiloxane (Si-O-Si)으로 연결된 (TMDSCp₂)ZrCl₂는 활성이 매우 높아 지금까지 알려진 어떤 촉매보다도 우수한 활성을 보였으나 trisiloxane 화합물은 disiloxane 화합물보다 중합활성이 훨씬 낮아 활성을 측정하기가 어려웠다. 이것은 아마도 [HMTSCp₂]ZrCl₂의 구조적인 특징 때문으로 이해된다.

즉 Zr 주위의 두 Cp 사이의 작은 disiloxane 화합물보다 큰 반면 Zr-Cl의 작은 오히려 작아서 닫혀진 활성점이 생성되어 에틸렌의 배위가 상대적으로 힘들기 때문으로 짐작된다. 이것은 두 개의 Cp가 일정한 길이 이상으로 연결된 ansa-metallocene은 활성이 떨어지는 일반적인 경향과 일치하는 결과이다. 둘째로 (TMDSCp₂)ZrCl₂는 에틸렌은 단일 및 공중합시 고활성을 보이나 프로필렌과 같은 α -olefin은 단독으로 중합시키지 못하였다. 셋째는 disiloxane-bridged ansa-metallocene에 의해 생성된 고분자의 분자량이 중합온도의 변화에 매우 민감한 점이다. Table 1에 나타난 바와 같이 알려진 3개의 촉매인 Cp₂ZrCl₂, Ind₂ZrCl₂ (bisindenylzirconium dichloride) 및 Et(Ind)₂ZrCl₂ (ethylenebis (indenyl)zirconium dichloride)의 경우에는 중합온도가 상승함에 따라 중합활

성이 증가하면서 분자량은 감소하였으나 그 증감정도는 크지 않았다. 이와는 대조적으로 (TMDSCp₂)ZrCl₂는 중합온도가 20 °C에서 40 °C로 변화함에 따라 활성은 약 3.5배 증가하였으며 분자량은 14분의 1로 감소하여 중합온도에 따라 생성고분자의 특성이 매우 민감하게 변화하는 특성을 보였다. 특히 분자량의 감소는 그 예를 찾기가 힘들 정도로 현저한 변화가 관찰되었다. Polysiloxane-bridged ansa-metallocene의 이러한 특징은 좁은 중합조건내에서 다양한 고분자를 제조할 수 있는 장점이 있는 반면 조건외의 변화에 너무 민감한 단점을 동시에 보여주고 있다.

고 찰

앞절에서의 실험결과 disiloxane bridged ansa-metallocene 화합물은 에틸렌중합 활성이 매우 좋은 것으로 밝혀졌다. 이것은 참으로 흥미있는 결과이다. 왜냐하면 지금까지 알려진 ansa-metallocene 중 활성이 우수한 촉매는 모두 Cp 사이의 bridge가 ethylenic(-CH₂-CH₂-)이거나 dimethylsilyl(-Si(CH₃)₂-)인 것이었다. 예로서 bridge가 methylene(-CH₂-),¹³ trimethylene(-CH₂-CH₂-CH₂-),¹⁵ 그리고 두 개의 dimethylsilyl이 연결된 -Si(Me)₂-Si(Me)₂-인 것들이 합성되었으나,^{13,14} 모두 중합활성이 현저히 낮아 주목받지 못하였다. 반면 본 연구에서 합성된 bridge가 -Si(Me)₂-O-Si(Me)₂-인 (TMDSCp₂)ZrCl₂은 비록 Cp 사이에 3개의 원소를 가진 다리로 연결되었으나 trimethylene과는 달리 에틸렌중합에서 매우 큰 활성을 보일 뿐 아니라 에틸렌과 α -olefin의 공중합에서도 우수한 성능을 나타낸다.¹⁰ 이것은 disiloxane bridge가 그 구조적인 특성에 있어서 trimethylene bridge와는 다름을 암시하는 것이므로 본절에서는 알려진 X-ray 구조를 근거로 disiloxane bridge와 다

Table 2. Structural Data for Cp₂TiCl₂ Complexes

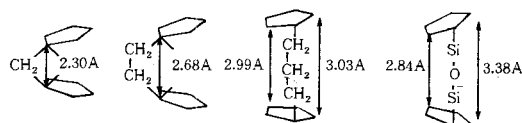
compound	bond length(av), Å		bond angle, deg	
	Ti-Cl	Ti-Cp(⊥)	Cl-Ti-Cl	Cp-Ti-Cp
Cp ₂ TiCl ₂	2.36	2.06	94.4	131
(CH ₂) ₂ (C ₅ H ₄) ₂ TiCl ₂	2.34	2.055	97.2	121
(CH ₂) ₂ (C ₅ H ₄) ₂ TiCl ₂	2.35	2.05	94.8	128
(CH ₂) ₃ (C ₅ H ₄) ₂ TiCl ₂	2.37	2.06	93.69	132.64
(Me ₄ Si ₂ O)(C ₅ H ₄) ₂ TiCl ₂	2.34			
	2.37	2.07	96.22	132.52

른 다리의 구조를 비교하여 disiloxane bridge의 특징을 살펴보고자 한다. 본절에서 비교된 화합물들은 중심금속은 Ti이고 Cp 사이의 bridge가 methylene, ethylene, trimethylene 그리고 disiloxane인 ansa-metallocene이다.¹⁶

우선 Table 2는 이들 화합물들의 몇가지 결합의 길이와 각도를 나타낸 것인데, 이에 의하면 위 메탈로센들의 bridge 종류에 따른 결합길이의 차이는 크지 않음을 보여준다. Ti-Cl의 길이는 bridge가 CH₂로부터 ethylene, trimethylene으로 증가할수록 다소 길어졌으며, disiloxane bridge 화합물은 특이하게도 두 개의 Ti-Cl 결합이 다른 길이를 보여주는데 한 개의 Ti-Cl 길이는 2.35 Å으로 bridge가 CH₂인 화합물의 그것과 같고, 나머지 한 개의 Ti-Cl 길이는 2.37 Å으로 bridge가 trimethylene인 화합물의 그것과 같다. 일반적으로 Ti-C 결합길이가 길어지면 결합력이 작아지므로 중합시 삽입반응이 용이해져 중합활성이 증가하는 경향을 보인다. 하지만 표에서 보는 바와 같이 bridge가 다른 4개의 촉매에서 결합길이의 영향은 무시할 수 있을 정도로 미미함을 알 수 있다.

결합각의 영향을 살펴보면 각 Cl-Ti-Cl의 크기는 다리에 따라 methylene (97.2°) > disiloxane (96.22°) > ethylene (94.8°) > trimethylene (93.69°)이고 반면 각 Cp-Ti-Cp는 다리에 따라 trimethylene (132.64°) > disiloxane (132.52°) > ethylene (128°) > methylene (121°)이다. 여기서 disiloxane bridge를 뺀 나머지 세 화합물을 비교하면 그 경향성이 매우 뚜렷하다. 즉 Cp-Ti-Cp의 각은 Cp 사이의 다리가 CH₂, -(CH₂)₂, -(CH₂)₃로 갈수록 커지는 반면 Cl-Ti-Cl의 각은 반대의 경향을 보이는데 Ti 주위의 4개 치환체 중 Cp 사이의 각이 커지면 Cl 사이의 각은 작아지는 일반적인 경향과 일치한다.¹⁷ 이중 중합

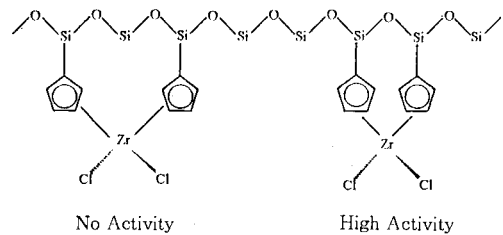
활성에 주된 영향을 미치는 것은 단량체의 배위와 삽입이 진행되는 자리인 각 Cl-Ti-Cl이며 보통 이 각이 클수록 활성이 커진다. 한 가지 주목할 것은 다리가 disiloxane인 경우는 일반적인 경향과는 다른 특징을 보여준다. Disiloxane은 (Si-O-Si)의 결합을 가지므로 그 구조상 (CH₂-CH₂-CH₂)의 결합을 가진 메탈로센과 비슷한 구조적인 특징을 지닐 것으로 예상되며 실제로 결합길이는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 두 화합물의 결합각은 매우 다른 특성을 나타낸다. Cl-Ti-Cl의 각은 96.2°로 매우 커서 bridge가 methylene인 것과 비슷한 반면 Cp-Ti-Cp의 각은 132.53°로 bridge가 methylene인 경우인 121°보다 10°나 커서 bridge가 trimethylene인 화합물의 132.64°와 비슷하다. 결국 Cp-Ti-Cp 각은 중합활성이 낮은 trimethylene bridged metallocene과 유사하나 중합에 주된 영향을 미치는 Cl-Ti-Cl 각은 중합활성이 우수한 ethylene bridged metallocene보다도 큰 값을 가진다. 따라서 disiloxane bridge metallocene의 뛰어난 활성은 큰 Cl-Ti-Cl 각에 기인된 것으로 이해된다. 두 화합물의 활성점 주위의 입체적인 차이는 이들의 Cp 사이의 거리를 비교하면 더욱 뚜렷하게 이해된다. 다음의 그림은 전술한 촉매들의 Cp 사이의 거리 중 최단거리와 최장거리를 표시한 것이며 disiloxane bridge를 빼고 세 화합물을 비교하면 다리에 CH₂ 한 개가 첨가됨에 따라 약 0.3 Å의 최단거리 증가가 유발된다. Disiloxane bridge 화합물은 최단거리가 2.84 Å으로서 ethylene bridge (2.68 Å)와 trimethylene bridge (2.99 Å)의 중간 위치에 놓여 있다. 다리가 methylene과 ethylene인 경우에는 두 Cp 사이의 최단 거리가 bridge head 탄소 사이가 되지만 trimethylene과 disiloxane인 경우는 bridge head 탄소 사이가 아니라 그 옆의 탄소 사이의 길이가 최단거리가 된다. Trimethylene과 disiloxane bridge 화합물의 Cp 사이의 최단거리는 trimethylene의 경우가 0.15 Å 길지만 최장거리는 trimethylene bridge는 3.03 Å이고 disiloxane



bridge가 3.38 Å으로 trimethylene bridge의 화합물이 오히려 0.35 Å이나 짧다. 더구나 최장거리 3.03 Å은 최단거리인 2.99 Å보다 0.04 Å 밖에 길지 않다. 이것은 trimethylene bridge인 경우에는 Cp가 거의 기울어지지 않은 채로 평면의 상태로 금속과 결합되어 있고 disiloxane bridge 화합물은 최단거리와 최장거리가 0.54 Å 차이가 있어 Cp가 기울어진 모양으로 금속과 결합되어 있음을 말한다. 다시 말하면 disiloxane bridge 화합물은 활성점이 열려 있는 고활성 촉매의 전형적인 ansa-metallocene의 구조를 가진 반면 trimethylene bridge의 화합물은 다리가 Cp 고리를 받쳐 주어 활성점이 좁혀진 구조를 나타낸다. 이와 같은 차이가 중합특성에서 두 화합물이 엄청난 차이를 보이는 이유로 생각되며 disiloxane bridge metallocene이 비록 Cp 사이에 (Si-O-Si)로 3개의 원소가 연결되어 있으나 구조상 활성점이 충분히 크고 열린 고활성 ansa-metallocene의 장점을 가지고 있음을 보여준다.

같은 이유로 trisiloxane bridge metallocene은 Cp 사이에 너무 많은 원소가 존재하여 촉매의 활성점이 좁아져 바람직한 촉매특성을 보이지 못하는 것으로 이해된다. 하지만 5개나 되는 다리구조가 어떤 형태로 연결되어 있는지는 매우 흥미로운 점이나 이것은 X-ray 구조결정에 의해서만 정확히 이해될 수 있을 것이다.

본 실험에서 합성된 두 화합물의 구조적인 특징과 중합특성을 조합하여 메탈로센 촉매의 불균일화를 고찰해 보면 매우 중요한 결과가 얻어진다. 실리카 표면에 메탈로센을 불균일화시킬 때 disiloxane bridge metallocene의 구조처럼 Cp를 인접하게 결합시킨 형태의 불균일 메탈로센 촉매는 상당한 활성을 가질 수 있을 것으로 조심스럽게 예측할 수 있다. 반면 인접되지 않게 담체표면에 결합되어 trisiloxane 혹은 tetrasiloxane bridge metallocene 등과 같은 형태의 불균일 촉매가 제조되면 낮은 활성을 보일 것으로 예상된다. 이와 같은 실험결과는 지금까지 제조된 많은 불균일 메탈로센 촉매가 현저히 낮은 활성을 보인 원인을 이해하는데도 유용하게 이용될 수 있다. 즉, 제조된 불균일화된 촉매에는 활성이 우수한 disiloxane bridge metallocene과 유사한 구조로 실리카 표면에 결합된 촉매보다는 활성이 낮은 구조로 결합된 -예를



들면 trisiloxane bridge metallocene- 촉매의 수가 훨씬 많으므로, 결과적으로 낮은 활성을 보이는 것으로 설명될 수 있다. 따라서 불균일 촉매의 활성 향상은 실리카 표면에 활성이 우수한 disiloxane bridge metallocene과 유사하게 결합된 촉매의 비율을 향상 시킴으로서 실현될 수 있을 것이다.

결론

실리카에 불균일화된 촉매의 모델화합물로서 합성된 polysiloxane bridged ansa-metallocene을 합성하여 에틸렌을 중합한 결과 몇가지의 중요한 결과가 도출되었다. 첫째, Cp 사이에 (Si-O-Si) 다리를 갖는 disiloxane bridged ansa-metallocene은 에틸렌 중합시에 활성측면에서는 지금까지 알려진 어떤 메탈로센보다 우수한 활성을 보였으나 (Si-O-Si-O-Si) 다리를 갖는 trisiloxane bridged ansa-metallocene은 활성이 없었다. 이것은 disiloxane bridge 화합물과 trisiloxane bridge 화합물의 활성점 구조의 차이에 기인된 결과로 이해된다. 둘째, disiloxane bridged ansa-metallocene은 중합온도에 따라 활성과 생성되는 고분자의 분자량이 매우 민감하게 변하였다. 셋째, 불균일화된 고활성 촉매의 제조는 실리카표면에 disiloxane bridged ansa-metallocene과 유사한 구조의 활성점이 존재하는 비율과 밀접한 관련이 있을 것으로 예측된다. 따라서 지금까지 제조된 불균일화된 촉매의 저활성은 실리카 표면에 disiloxane bridged ansa-metallocene과는 다른 구조로 결합된 활성점의 비율이 크기 때문으로 해석된다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (a) Proceedings of International Metallocene Polymers: Metallocene '95, 26-27 April, 1995, Brussel, Belgium. (b) A. M. Thayer, *Chemical and Engineering News*, September 11, 1995. (c) Proceedings of Metcon '95, July, 1995, Houston, Texas. (d) H. H. Brintzinger, D. Fischer, P. Mulhaupt, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995). (e) S. K. Noh, *Polym. Sci. Tech.*, **5**(3), 189 (1994).
- H. Sinn and W. Kaminsky *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
- (a) R. L. Halterman, *Chemical Review*, **92**, 965 (1992). (b) B. R. Davis and I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, **30**, 75 (1971). (c) A. Razavi, Proceedings of the 3rd International Business Forum on Specialty Polyolefins SPO '93, p. 107, Sep. 21-23, 1993.
- (a) F. Bonni, V. Fraaije, and G. Fink, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.*, **33**, 2393 (1995). (b) J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chem.*, **29**, 1603 (1991). (c) K. Soga, T. Shiono, and H. J. Kim, *Macromol. Chem.*, **194**, 3499 (1993). (d) S. Collins, W. M. Kelly, and D. A. Holden, *Macromolecules*, **25**, 1780 (1992).
- W. Kaminsky, F. Renner, H. Winkelbach, Proceedings of Metcon '94, "High Melting Polypropylene by Supported Metallocene Catalysts", April 15, 1994.
- (a) K. Soga and M. Kaninaka, *Macromol. Rapid Commun.*, **13**, 211 (1992). (b) K. Soga and M. Kaminakam, *Macromol. Chem.*, **194**, 1745 (1993).
- D. H. Lee, K. B. Yoon, and S. K. Noh, *Macromol. Rapid Commun.*, in press.
- (a) Y. Wang, X. Zhon, H. Wang, and X. Yas, *Huaxue Xuebao*, **49** (11), 1107 (1991)(Chem. Abst. 116, 1291295s(1991)). (b) Y. Wang and X. Zhon, *Youji Huaxue*, **12**(3), 286 (1992)(Chem. Abst. 117, 171616u (1992)).
- S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, and P. Royo, *Organometallics*, **14**, 177 (1995).
- (a) D. H. Lee, S. K. Noh, and W. S. Huh, Proceedings of International Metallocene Polymers: Metallocene '95, p. 463, 26-27 April, 1995, Brussel, Belgium. (b) D. H. Lee, K. B. Yoon, E. H. Lee, S. K. Noh, C. S. Lee, and W. S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 325 (1996).
- J. Graper, G. Paolucci, and R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **501**, 211 (1995).
- (a) K. P. Reddy and J. L. Patterson, *Organometallics*, **8**, 2107 (1989). (b) R. Gomez, T. Cuenca, P. Royo, and E. Hovestreydt, *Organometallics*, **10**, 2516 (1991).
- W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, and A. Winter, *New J. Chem.*, **14**, 199 (1990).
- W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdweek, W. Spaleck, and A. Winter, *Angew. Chem. Int. Engl.*, **28**, 1511 (1989).
- (a) B. R. Davis and I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, **30**, 75 (1971). (b) W. Roll, L. Zsolnai, G. Huttner, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **322**, 65 (1987).
- M. D. Curtis, J. J. D'Enricco, D. N. Duffy, P. S. Epstein, and L. G. Bell, *Organometallics*, **2**, 1808 (1983).
- P. C. Mohling, N. Vlachakis, and N. E. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **483**, 159 (1994).