

Tetraphenyl 치환체를 가진 Disiloxane 다리 Ansa-Metallocene의 합성과 중합연구

정재훈 · 노석균[†] · 이현봉* · 박성근* · 이동호* · 강정석**

영남대학교 화학공학 및 공업화학부, *경북대학교 고분자공학과, **한화그룹 종합연구소

(1998년 10월 7일 접수)

Preparation of Tetraphenyl Substituted Disiloxane Bridged Ansa-Metallocene and Investigation of Its Polymerization Properties

Jachoon Jung, Seok Kyun Noh[†], Hunbong Lee*, Sung Keun Park*, Dong-Ho Lee*, and Kyung Seok Kang**

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University,

214-1 Daedong, Kyongsan, Kyungpook 721-749, Korea

**Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*

***Hanwha Group Research and Engineering Center, Sinseongdong, Taejeon 305-345, Korea*

[†]*e-mail : sknoh@yucc.yeungnam.ac.kr*

(Received October 7, 1998)

요약: 본 연구에서는 ansa-metallocene 화합물의 구조 중 다리리간드가 촉매의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 tetraphenyl이 치환된 disiloxane 리간드를 가진 ansa-metallocene을 합성하여 중합특성을 조사하였다. 새로운 메탈로센으로서 tetraphenyl치환체를 가진 disiloxane bridged ansa-metallocene은 해당되는 리간드의 trimethyltin 전구체를 $ZrCl_4$ 와 반응시켜 성공적으로 합성되었다. 전구체를 사용하지 않고 리간드의 금속염과 $ZrCl_4$ 를 반응시켜서도 ansa-metallocene을 제조할 수 있으나 수율이 10% 정도로 매우 낮았다. 생성된 화합물은 수소 및 탄소 NMR과 질량분석을 통해 구조와 조성이 확인되었다. 합성된 메탈로센의 에틸렌 중합결과 중합은도가 상승할수록 촉매의 활성은 증가하는 반면 생성되는 고분자의 분자량은 감소하는 메탈로센 중합특성의 일반적인 경향을 나타내었다. 촉매의 활성은 tetramethyl 다리리간드가 합성된 tetraphenyl 다리리간드보다 2배정도 높았으나 생성된 폴리에틸렌의 분자량은 tetraphenyl 리간드로 제조된 고분자가 40-100배나 컸다.

ABSTRACT: The tetraphenyl substituted disiloxane bridged ansa-zirconocene has been generated to probe the effect of bridging ligand on metallocene polymerization. The indicated zirconocene has been synthesized by the reaction of $ZrCl_4$ with the distannylated precursor compound. The new disiloxane bridged ansa-metallocene was characterized by 1H and ^{13}C NMR, mass analysis, and elemental analysis. Ethylene polymerization was carried out to investigate the polymerization properties of the prepared complex. Polymerization experiments exhibited that the catalytic activity increases with the increase in polymerization temperature as well as the amount of cocatalyst. On the other hand, the molecular weights of the polymers decreased with the increase in polymerization temperature. It turned out that tetraphenyl replacement caused about 50 to 70% activity reduction. The most important feature associated in tetramethyl to tetraphenyl substitution was that molecular weights of the polymers from the tetraphenyl substituted complex were enormously improved comparing to those of the polymers from the tetramethyl one.

Keywords: ansa-zirconocene, tetraphenyl disiloxane bridge, polymerization, bridge effect.

서 론

메탈로센화합물을 촉매로 이용하는 중합기술은 생성되는 고분자의 구조와 물성을 조절하기 쉽다는 장점으로 인해 최근 많은 주목을 받고 있다. 1980년에 Kaminsky와 Sinn에 의해 발견된 메탈로센 촉매계는 지난 십수년간 엄청난 양의 연구가 수행되었으며, 그 결과로 1990년에 들어서 미국의 Exxon과 Dow에 의해 잇따라 상업화가 이루어져 현재 선형저밀도 폴리에틸렌을 중심으로 다량의 폴리올레핀이 생산되고 있다.¹

메탈로센 촉매계의 특징 중에서 촉매와 직접 관련된 특징은 촉매로 사용되는 메탈로센의 구조적인 특성이 변함에 따라 생성되는 고분자의 구조 및 물성적인 특성이 다양하게 조절될 수 있다는 점이다.² 더구나 메탈로센화합물은 리간드, 중심금속, 그리고 음이온의 세가지 요소로 구성되어 있고, 이들의 구조를 변화시킴으로써 메탈로센의 구조를 변화시키는 경로는 다양하므로 메탈로센의 구조변화에 따른 고분자의 물성조절기능은 매우 효과적으로 적용될 수 있다. 메탈로센의 구조와 촉매의 중합특성 및 생성되는 고분자의 구조와의 관계를 조사하기 위한 연구는 지난 20년간 활발하게 진행되어 왔으며, 이러한 연구의 결과로서 이에 관한 상당히 많은 정보가 축적되어 있다.^{1,2} 메탈로센의 세가지 요소 중 가장 다양한 변화를 줄 수 있으면서 메탈로센의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 리간드이다. 특히 일반 메탈로센보다 촉매 활성점이 커지고 생성되는 고분자의 입체규칙성을 향상시키는 특징을 가진 ansa-metallocene을 구성하는 리간드는 더욱 많이 연구되었다. 그러나 지금까지의 연구는 주로 ansa-metallocene을 구성하는 리간드 중에서 금속과 결합을 형성하는 cyclopentadienyl 유도체 부분에 집중되었으며, 두 개의 cyclopentadienyl 유도체를 연결하는 다리부분에 관한 연구는 상대적으로 미비한 실정이다. 이것은 연결다리가 촉매특성에 미치는 영향이 촉매의 중심금속과 직접 결합되어 영향을 주는 cyclopentadienyl 리간드에 비해 상대적으로 작기 때문으로 해석될 수 있을 것이다. 하지만 여러 가지 연구결과에 따르면 연결다리가 촉매특성에 미치는 영향도 무시할 수 없을 정도로 크기 때문에 ansa-metallocene에서 두 개의

cyclopentadienyl 유도체를 연결하는 다리리간드의 구조가 촉매특성에 미치는 영향을 조사하는 것은 매우 의미있는 연구로 생각된다. 최근 본 연구실에서는 새로운 메탈로센 촉매로서 연결다리가 tetramethyldisiloxane인 ansa-metallocene (6)과 dinuclear metallocene을 합성하고, 이 화합물의 중합특성을 조사하였다.⁴ 실험결과 tetramethyldisiloxane으로 연결된 ansa-metallocene은 알려진 몇가지 대표적인 메탈로센과 비교하여 두가지의 특징을 보였는데, 첫째는 촉매의 활성이 매우 우수한 장점이며, 두번째는 생성된 고분자의 분자량이 중합온도에 매우 민감하여 중합온도가 40 °C 이하에서는 고분자량을 가진 폴리에틸렌을 생성하였으나, 중합온도가 상승되면 분자량이 급격히 감소된 고분자를 생성하는 단점을 나타내었다. 본 연구는 tetramethyldisiloxane으로 연결된 ansa-metallocene의 이와 같은 결점을 보완하기 위해 새로운 ansa-metallocene 촉매로서 연결다리의 기본 골격은 siloxane이나 연결다리에 결합된 치환체가 tetramethyldisiloxane대신 tetraphenyldisiloxane인 ansa-metallocene의 합성과 중합에 관한 연구 결과이다.

실 험

시약 및 분석법. 모든 실험은 물과 산소가 제거된 질소분위기 하에서 수행되었으며 물과 산소에 민감한 시약과 화합물들은 glove box (CA model HE-493)에서 보관하였다. 실험에 사용된 용매인 THF, diethyl ether, 헥산, 톨루엔은 sodium/benzophenone 중에서 증류하여 사용하였으며 zirconium (IV) chloride는 10^{-2} torr, 180 °C에서 승화시킨 후 사용하였다. Trimethyltin chloride와 dichlorotetraphenyldisiloxane은 별도의 정제없이 이용하였다. 중합에 도입된 공촉매로는 modified methyl aluminoxane (type4, 11.6% Al in toluene, Akzo U.S.A.)를 사용하였으며, 에틸렌 (대한유화)은 2개의 P_2O_5 관을 통과시켜 사용하였으며 1-octene (TCI)은 별도의 정제없이 사용하였다. 분석에는 IR (JASCO FT/IR-5300), NMR (Bruker DPX 300 FT-NMR), 질량분석 (VG-Autospec Ultima E)과 GPC (Waters 150-CV)를 이용하였다.

합성.

Tetraphenyldisiloxanediylidicyclopentadienide (TPDSCp)의 합성: -78°C 로 유지한 dichlorotetraphenyldisiloxane (7 g, 15.5 mmol)/THF (100 mL)에 CpNa (17.1 mL, 34.1 mmol)을 주사기로 넣고 상온까지 온도를 올린 후 다시 가열하여 60°C 에서 12시간 반응시켰다. 이때 용액의 색은 옅은 보라색 용액에서 적황색 현탁액으로 변한다. 반응후 감압하에 용매를 제거하고 헥산을 첨가하였다. 여과를 통해 헥산에 녹지않는 고체를 제거하며, 여과된 용액을 감압하에서 헥산을 제거하면 점성이 있는 노란색 액체로서 최종 생성물이 50%의 수율로 얻어졌다. IR (neat, cm^{-1}) 3069, 3048, 3021, 2961, 1960, 1890, 1825, 1591, 1429, 1262, 1117, 1067, 1040, 909, 777, 700, 515. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 7.09-7.79 (m, 20H, C_6H_5), 6.53 (m, 4H, C_5H_5), 6.42 (m, 4H, C_5H_5), 2.94 (m, 2H, C_5H_5).

Disodium Tetraphenyldisiloxanediylidicyclopentadienide (TPDSCpNa)의 합성: 상온에서 TPDSCp (3.38 g, 6.6 mmol)/THF (70 mL)에 NaH (0.35 g, 14.6 mmol)/THF (30 mL)를 넣고 60°C 로 가열하여 15시간 반응시켰다. 여과를 통해 미반응의 NaH를 제거한 후 감압하에서 THF를 제거하면 살색의 고체가 남는다. 여기에 헥산을 50 mL를 넣으면 헥산에 녹지않는 고체가 생성되었다. 생성된 고체를 여과한 후 한번 더 50 mL의 헥산으로 씻은 후 건조하면 주황색의 고체인 TPDSCpNa가 80%의 수율로 얻어졌다. IR (KBr, cm^{-1}) 3066, 3000, 2959, 1960, 1889, 1830, 1589, 1428, 1262, 1115, 1037, 996, 899, 804, 742, 700, 536.

Tetraphenyldisiloxanediylidicyclopentadienylzirconium Dichloride (TPDSCpZrCl₂)의 합성: TPDSCpNa (2.94 g, 5.3 mmol)/ether (70 mL)를 -40°C 로 유지시키고 SnMe_3Cl (2.22 g, 11.1 mmol)/ether (30 mL)를 부가하고 서서히 상온으로 올린 후 6시간 반응시켰다. 여과를 통해 미반응의 TPDSCpNa와 NaCl을 제거하고 감압하에 ether를 제거하였다. 남은 노란색 점성 액체에 톨루엔 70 mL를 넣고 ZrCl_4 (1.23 g, 5.3 mmol)/톨루엔 (30 mL)를 상온에서 부가하고 80°C 로 가열하면서 15시간 반응시켰다. 여과를 통해 미반응의 ZrCl_4 를 제거하고 감압하

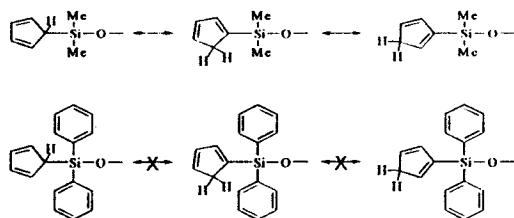
에 톨루엔을 제거한 후 헥산 (50 mL)을 넣고 여과를 통해 고체와 용액을 분리하였다. 분리된 헥산 용액은 -78°C 에서 재결정하고 녹지않은 고체는 60°C 헥산 (200 mL)에 넣어 2시간 교반후 여과를 통해 헥산 용액을 분리하고 감압하에 헥산을 제거함으로써 흰색 고체인 TPDSCpZr을 50%의 수율로 얻을 수 있었다. m.p. $95\sim 100^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 7.61 (m, 8H, Ph), 7.44 (m, 4H, Ph), 7.35 (m, 8H, Ph), 6.80 (m, 4H, Cp), 6.64 (m, 4H, Cp). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 25°C) δ 135.2, 134.6, 130.9, 128.5, 126.7, 123.3, 113.9. Mass 670.1 (M, 2.2%), 593.1 (M-Ph, 100%). Anal. Found: C, 62.56; H, 4.42. $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{OSi}_2\text{Cl}_2\text{Zr}$. Calc.: C, 63.49; H, 3.93.

중합. 에틸렌 중합은 400 mL 유리반응기를 사용하여 반응기 내부의 수분과 공기를 제거하기 위하여 감압과 건조된 질소의 충전과정을 3회 이상 반복하였으며 중합온도는 순환항온조를 이용하여 일정하게 유지하였다. 중합은 유리반응기에 톨루엔, 에틸렌, MMAO, 촉매 순으로 주입하여 행하였고 일정시간 (에틸렌 중합: 1시간, 공중합: 2시간)이 지난 후 소량의 HCl이 함유된 메탄올을 넣고 중합체를 침전시켜 중합을 종료하였다. 생성된 중합체는 60°C 에서 48시간 동안 감압하에 건조시킨 후 얻은 중합체의 무게를 중합시간과 넣어준 촉매의 농도로 나누어 촉매 활성 ($\text{Kg-Polymer}/[\text{Zr}] \times \text{h} \times \text{atm}$)을 구하였다. 중합체의 열적 성질은 시차주사열계량계를 이용하여 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 가열하면서 녹는점을 측정하였다.

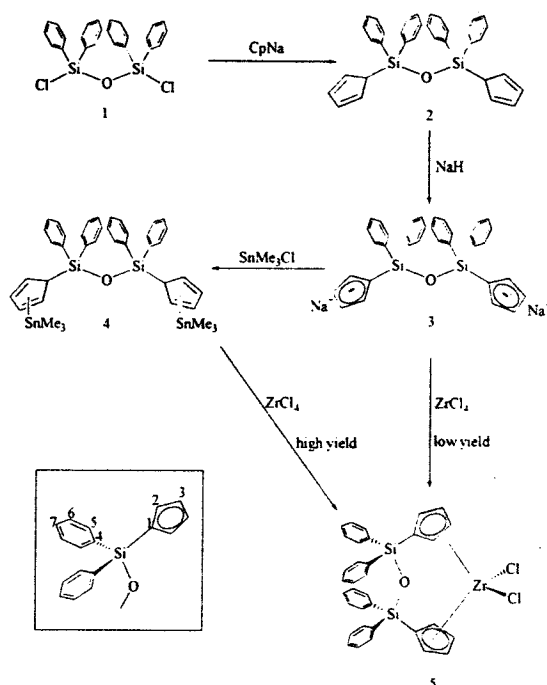
결과 및 고찰

합성과 구조규명. 연결다리가 tetraphenyldisiloxane인 ansa-metallocene의 합성은 해당되는 리간드를 제조하는 리간드 합성과정과 metallation의 두 단계 반응으로 구성되어 있으며, 이중 metallation은 두 가지 방법이 적용될 수 있다. 우선 리간드인 tetraphenyldisiloxanediylidicyclopentadienide (TPDSCp)의 합성은 Scheme 1에 있는 것처럼 1,3-tetraphenyldichloride와 CpNa를 THF에서 반응시키면 얻어진다. 생성된 화합물 2의 구조는 수소 NMR을 통해 쉽게 알 수 있었다.

화합물 2의 수소 NMR에서 Si에 결합된 4개의 벤젠고리에 존재하는 수소는 7.09-7.79 ppm에 걸쳐 복잡하게 나타나지만 Cp에 결합된 5개의 수소는 날카롭고 뚜렷이 갈라진 3개의 chemical shift로 나타난다. 우선 6.53 ppm과 6.42 ppm에 같은 수소면적비로 나타난 두 개의 multiplet은 Cp의 sp^2 탄소에 결합된 수소에 기인된 것이며, 2.94 ppm에 나타난 multiplet은 sp^3 탄소에 존재하는 수소에 기인된 것이다. 이들의 피크가 multiplet으로 나타난 것은 Cp에 있는 3종류의 수소들이 서로 매우 복잡하게 상호 작용하고 있기 때문으로 설명된다. TPDSCp의 이와 같은 수소 NMR은 알려진 tetramethyldisiloxanedicyclopentadienide (TMDSCp)의 수소 NMR과는 다른 양상을 나타내는 것이다. TMDSCp의 NMR은 TPDSCp와는 달리 Cp에 결합된 5개의 수소가 3개의 broad한 chemical shift로 나타난다. 이것은 아래 그림과 같이 상온에서는 TMDSCp의 Cp 수소들이 빠르게 서로 교환하기 때문이다.⁵ 따라서 TPDSCp의 Cp수소가 NMR에서 뚜렷히 구별된 3개의 multiplet을 보이는 것은 TPDSCp는 TMDSCp와는 달리 수소교환이 빠르게 진행되지 않음을 말하는 것이다. 이는 methyl보다 부피가 큰 phenyl이 치환되므로 Cp 내에 결합된 수소의 교환에너지가 커지기 때문일 것이다. 또한 TPDSCp의 3개 chemical shift의 면



적비가 2 : 2 : 1인 것으로 보아 TPDSCp는 Scheme 1에 나타난 것처럼 sp^3 탄소에 수소와 Si가 결합된 구조를 가진 것으로 해석되었다. 합성의 두 번째 단계는 metallation으로 합성된 리간드를 Zr과 결합시키는 단계이다. 이 반응은 두 가지 경로로 수행될 수 있는데, 첫째 경로는 메탈로센의 합성시 가장 간단하게 이용되는 방법으로 해당되는 리간드의 금속염을 $ZrCl_4$ 와 반응시키는 것이다 (Scheme 1 참조). 합성된 TPDSCp를 2 당량의 NaH로 60 °C에서 처리하



Scheme 1

면 TPDSCp의 Na염이 노란색의 고체로 80% 수율로 얻어진다. Na염을 $ZrCl_4 \cdot (THF)_2$ 와 반응시키면 원하는 ansa-metalocene 5가 생성된다. 이 방법은 합성경로가 간단하나 수율이 10%로 매우 낮은 문제점이 있다. 합성 수율을 향상시키기 위해 시도된 두 번째 방법은 metallation시에 리간드의 금속염을 직접 사용하지 않고, 리간드의 금속염을 trimethyltin chloride와 반응시킨 전구체를 이용하는 것이다.⁶ 리간드의 금속염과 2당량의 trimethyltin chloride를 반응시켜 생성된 전구체화합물 4를 $ZrCl_4$ 와 반응시키면 메탈로센 5를 50%의 수율로 만들 수 있다. 이 방법은 금속염과 $ZrCl_4$ 와의 직접반응에 비해 수율도 높지만 더욱 큰 장점은 반응이 깨끗하게 진행되어 순수한 최종 생성물의 분리가 쉽다는 점이다. 생성된 1,3-tetraphenyldisiloxanedicyclopentadienylzirconium dichloride (TPDSCpZrCl₂) 5는 수소 및 탄소 NMR, 질량분석, 원소분석을 통해 구조와 조성이 확인되었다. 화합물 5의 수소 NMR에서 Cp에 결합된 4개의 수소는 AA'BB' 시스템에 기인된 chemical shift가 6.64 ppm과 6.80 ppm에서 2개의 pseudo-

triplet으로 나타난다. 또한 벤젠고리에 존재하는 세 종류의 수소는 7.3-7.65 ppm 사이에 수소비를 2 : 1 : 2의 3개의 찌그러진 multiplet으로 나타나며, 인접수소와의 상호작용과 각 chemical shift의 수소면적비를 감안해 볼 때 7.6 ppm에 중심을 둔 피크는 탄소 5에 결합된 8개의 수소, 7.44 ppm에서 나타난 피크는 탄소 7에 있는 4개 수소 그리고 7.35 ppm의 피크는 탄소 6에 결합된 8개의 수소를 나타내는 것으로 해석된다. TPDSCpZrCl₂의 탄소 NMR 스펙트럼은 110 ppm에서 135 ppm 사이에 7개의 뚜렷한 chemical shift를 보인다. Cp의 3종류 탄소는 114, 123.2, 그리고 126.7 ppm에서 나타나며 이중 가장 high field (114 ppm)에서 관찰된 피크가 Cp의 bridgehead 탄소에 기인된 것이며, low field에 나타난 4개의 chemical shift는 벤젠고리에 존재하는 탄소에 기인된 것이다.⁷ 이중 2개의 큰 피크는 동등한 8개의 탄소로 구성된 탄소 5와 6에서 비롯된 것이며, 상대적으로 작은 피크는 탄소 4와 7의 피크이다. 생성된 화합물의 질량분석은 계산된 조성의 molecular ion과 함께 질량이 2씩 증가하는 전형을 보여 2개의 Cl이 존재하는 isotope비를 나타내어 합성된 물질이 화합물 5의 조성을 가짐을 보여주었다.

에틸렌 중합. 화합물 5의 중합특성을 조사하기 위해 modified methylaluminoxane (MMAO)를 조촉매로 에틸렌 중합을 실시하여 그 결과를 Table 1에 표시하였으며, 본 실험의 목적인 siloxane 다리를 가진 ansa-metallocene의 다리리간드가 미치는 영향을 관찰하기 위해 화합물 5와 함께 siloxane에 tetramethyl이 결합된 ansa-metallocene의 중합도 같은 조건에서 실시하였다. Table 1을 보면 합성된 ansa-metallocene, TPDSCpZrCl₂의 몇 가지 특성을 알 수 있다. 우선 반응온도가 중합에 미치는 영향을 보면 중합온도가 20 °C에서 70 °C로 증가하면 촉매의 활성은 1251 kgPE/molZr.h.atm에서 2376 kgPE/molZr.h.atm으로 약 2배정도 증가하는 경향을 보인 반면 생성되는 폴리에틸렌의 분자량은 324만에서 40만으로 약 8배나 감소하였다 (Fig. 1). 이와 같은 결과는 메탈로센 중합시 일반적으로 관찰되는 경향과 일치하는 것이다. 반응온도가 증가하면 촉매에서 진행되는 단량체의 배위와 삽입속도가 증가하여 중합속도가 빨라지므로 활성이 증가한다. 같은 논리로 중합

Table 1. Results of Ethylene Polymerization with Tetraphenyldisiloxanedyl-bis(cyclopentadienyl) Zirconium Dichloride

catalyst	temp. (°C)	[Al]/[Zr]	activity ^a	M_w ($\times 10^4$)	T_m
TPDSCpZrCl ₂ (5)	20	10000	1251	324	137
	40	10000	1322	185	135
		20000	2182	180	136
	55	10000	2004	85	136
	70	10000	2376	40	136
		20000	2955	28	135
TMDSCpZrCl ₂ (6)	40 ^b	10000	685	2	92
	40	10000	4846	2	132
	70	10000	5508	1	130
	40 ^b	10000	5314	3	112

^a Activity: Kg-Polymer/([Zr] × hr × atm).

^b Copolymerization of ethene and 1-octene([Comonomer]/[C₂]=2).

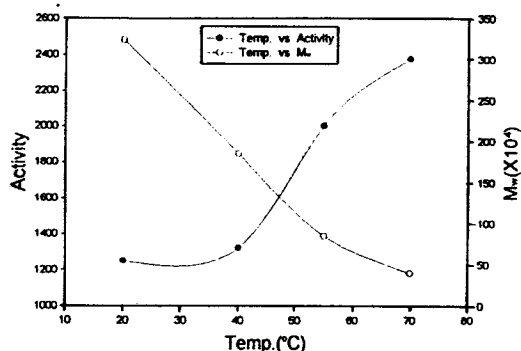
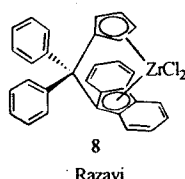
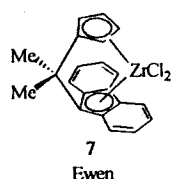


Figure 1. Variation of temperature with polymerization activity and molecular weight of the polymer.

온도가 올라가면 chain termination 및 chain transfer 속도도 증가하게 되므로 생성되는 고분자의 분자량이 감소한다. 또한 조촉매와 촉매의 비가 중합에 미치는 영향을 보면 정도의 차이는 있으나 조촉매의 양이 증가함에 따라 촉매의 활성은 증가하지만 생성되는 고분자의 분자량은 다소 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향도 메탈로센의 중합에서 관찰된 일반적인 결과와 일치된 것이며, 조촉매의 증가에 따른 분자량의 감소는 Zr에 결합되어 중합이 진행되던 분자가 조촉매인 Al으로 chain transfer 되기 때문이다. 실험결과 반응온도가 미치는 영향이 조촉매의 영

향보다 훨씬 크게 관찰되었다. 생성된 고분자의 T_m 은 135 °C 이상으로 전형적인 고밀도 폴리에틸렌이 생성되었음을 보여준다. 중합온도 40 °C에서 수행된 에틸렌과 1-octene의 공중합은 활성과 분자량이 낮으나 생성된 고분자의 용점이 92 °C로서 공단량체가 많이 포함된 공중합체가 생성되었다. 이러한 중합결과를 siloxane에 tetramethyl이 결합된 촉매인 TMDSCpZrCl₂의 중합결과와 비교하면 두 촉매 사이에 상당한 특성 차이가 있음을 알 수 있다. 촉매의 활성은 tetramethyl이 결합된 disiloxane 다리의 ansa-metallocene이 크지만 생성된 고분자의 분자량은 오히려 tetraphenyl이 결합된 ansa-metallocene의 경우가 훨씬 크다 (Table 1). Razavi는 syndiotactic polypropylene (SPP) 합성촉매인 Ewen 촉매 7의 연결다리에 결합된 dimethyl을 diphenyl로 변화시킨 8을 합성하고 프로필렌중합을 통해 두 화합물의 특성을 비교하였다.⁸ 그의 결과에 의하면 촉매의 활성은 dimethyl을 다리로 가진 화합물 (7)이 3배 정도 컸으나 생성된 폴리프로필렌의 분자량과 입체규칙성은 diphenyl을 다리로 가진 화합물 (8)이 더 크게 나타났다. X-ray 구조분석을 통한 두 화합물의 구조 중 가장 특징적인 차이는 화합물 7에 비해 8의



Zr이 리간드로부터 더 멀리 떨어져 있는 점이다. 비록 X-ray 구조분석은 수행되지 않았으나 본 실험에서 합성된 tetraphenyldisiloxane다리를 가진 화합물 5의 구조와 tetramethyldisiloxane을 다리로 가진 화합물의 구조도 위와 같은 구조적인 차이를 가질 것으로 짐작된다. 이런 구조차이로 인해 tetraphenyl을 가진 촉매의 Zr에 존재하는 frontier orbital은 tetramethyl의 궤도보다 바깥쪽으로 노출되어 있으며, 노출된 궤도는 중합이 진행되는 동안 촉매의 활성점에 결합된 고분자쇄의 β 탄소보다 α 탄소에 결합된 수소와 보다 용이하게 상호작용하여 소위 α -agostic 형태를 가진 중간체를 형성하게 된다.⁹ 일반

적인 메탈로센중합에서는 촉매의 활성점과 활성점으로부터 β 위치에 있는 탄소의 수소가 쉽게 상호작용하여 β -agostic 형태를 이루고, 이것은 중합정지 반응단계인 β -H 제거반응으로 자연스럽게 연결되어 분자량이 작은 고분자를 생성하게 된다. 즉, tetraphenyl을 치환하므로써 촉매 활성점과 β -H와의 상호작용보다 α -H와의 상호작용이 용이해지는 것은 결과적으로 중합의 가장 중요한 정지경로가 방해 받는 효과를 나타내는 것을 의미하게 되므로 생성되는 고분자의 분자량이 증가하게 된다. 활성점과 α -H와의 작용으로 생성되는 α -agostic 중간체의 다른 효과는 14개 전자의 양이온 특성을 가져 매우 불안정한 활성점에 α 탄소와 수소가 가진 전자를 공급하여 활성점을 안정화 시키는 효과를 가져오게 되고, 활성점의 안정화는 중합속도를 느리게 하여 촉매활성의 저하를 가져오게 된다. 이와 같은 설명은 Razavi의 X-ray 구조분석과 실험결과를 바탕으로 한 것이나 본 실험의 결과와도 매우 잘 일치한다. 특히 메탈로센 촉매의 특성 중 가장 큰 약점이 비교적 저분자량의 고분자를 생성하는 것을 감안한다면 본 실험의 결과는 매우 주목할 만하다. 메탈로센 촉매로 제조된 고분자의 분자량을 향상시키기 위해서는 전술한 바와 같이 중합정지 단계인 β -H 제거반응을 억제시켜야 하며, 이를 위해 가장 많이 이용되는 방안은 촉매 활성점의 전자밀도를 향상시킬 수 있거나 입체방해가 큰 리간드를 함유한 메탈로센을 사용하는 것이다. 왜냐하면 리간드는 촉매 활성점을 구성하는 한 요소이므로 리간드의 전자밀도와 입체적인 특성은 촉매의 특성에 직접적인 영향을 미치기 때문이다. 하지만 본 실험결과에 의하면 리간드가 아니라 ansa-metallocene의 연결다리의 구조

α -agostic	β -agostic
활성점을 안정화시키고 Chain Termination을 방해하여 활성 감소와 분자량 증가를 유발	활성점의 안정화 효과가 상대적으로 작고 Chain Termination이 잘 진행되어 활성 증가와 분자량 감소를 유발
R=Phenyl Methyl	R=Phenyl (Methyl)

를 바꿈으로써도 촉매의 중합특성을 현저히 변화시킬 수 있음을 보여주고 있다. 실험결과에 따르면 disiloxane 다리리간드의 유도체를 methyl에서 phenyl로 바꾸면 활성은 40 °C 중합에서는 80%, 그리고 70 °C 중합에서는 50% 정도 감소하나 분자량은 작게는 36배 크게는 수백배까지 증가하는 효과를 가져왔다. 전술한 바와 같이 저분자량 생성이 메탈로센 촉매의 약점일 뿐 아니라 분자량을 증가시키기 위한 촉매개선이 어렵다는 점을 감안할 때 본 실험결과는 더욱 중요한 의미를 갖는다고 생각된다. 새로운 리간드를 합성하여 분자량이 큰 고분자를 제조하는 메탈로센의 합성이 가능하지만 그 과정이 복잡하고 수율이 낮은 문제점이 있다. 반면 본 실험과 같이 단순히 다리리간드를 변화시켜 고분자량을 생성할 수 있는 메탈로센을 합성하는 것은 보다 용이하게 성취될 수 있는 장점이 있다. 하지만 다리리간드를 변화시켜 새로운 특성을 가진 메탈로센을 합성하는 방법은 적용 가능한 다리리간드의 종류가 다양하지 못한 문제점이 있으므로 이 방법이 보다 효과적으로 응용되기 위해서는 다양한 종류의 구조를 가진 다리리간드의 개발이 요구되며, 본 실험에서는 이와 같은 노력을 계속 수행할 것이다.

결 론

본 연구에서는 ansa-metallocene 화합물의 구조 중 다리리간드가 촉매의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 tetraphenyl이 치환된 disiloxane 리간드를 가진 ansa-metallocene을 합성하여 중합특성을 조사한 것이다. 새로운 메탈로센 5는 해당되는 리간드의 trimethyltin 전구체를 $ZrCl_4$ 와 반응시켜 성공적으로 합성되었다. 전구체를 사용하지 않고 리간드의 금속염과 $ZrCl_4$ 를 반응시켜서도 화합물 5를 제조할 수 있으나 수율이 10% 정도로 매우 낮았다. 생성된 화합물은 수소 및 탄소 NMR과 질량분석을 통해 구조와 조성이 확인되었다. 합성된 메탈로센의 에틸렌중합 결과 중합온도가 상승할수록 촉매의 활성은 증가하는 반면 생성되는 고분자의 분자량은 감소하는 메탈로센중합 특성의 일반적인 경향을 나타내었다. 다리리간드의 영향을 조사하기 위해 수행된 tetramethyldisiloxane 다리를 가진 메탈로센과의 에틸렌중합 비교실험에서는 다리리간드의 구조만 다른 두 촉매사이에 중요한 차이점을 발견

할 수 있었다. 실험결과 촉매의 활성은 tetramethyl 다리리간드가 합성된 tetraphenyl 다리리간드보다 2배정도 높았으며, 생성된 폴리에틸렌의 분자량은 tetraphenyl 리간드로 제조된 고분자가 훨씬 컸다. 이러한 결과들은 다리리간드에 부피가 크고 π -전자가 풍부한 tetraphenyl기가 도입되므로써 촉매의 활성점이 외부로 노출된 구조적인 변화에 기인된 것으로 해석된다. 본 실험의 결과로서 가장 중요한 결과는 ansa-metallocene의 다리리간드의 구조를 변화시킴으로써 촉매특성에 많은 변화를 줄 수 있음이 확인된 것이다. 이는 지금까지의 수행된 메탈로센의 특성을 향상시키기 위한 연구가 주로 메탈로센의 중심금속과 직접 결합을 형성하는 리간드의 구조를 변화시킨 것에 집중된 점을 고려한다면 상대적으로 비교적 간단한 과정을 거쳐 다리리간드의 구조를 변화시킴으로써 촉매의 특성을 변화시킬 수 있다는 매우 의미있는 연구결과로 생각된다. 향후 다리리간드의 변화에 따른 메탈로센의 특성개선을 위해서는 보다 다양한 다리리간드를 도입할 수 있는 방안의 강구가 필요할 것이다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 영남대학교 교내 연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- (a) A. M. Thaylor, *Chem. Eng. News*, **73**, 15 (1995); (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, 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. Möhring and N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **479**, 1 (1994); (e) A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 158 (1994); (f) S. K. Noh, D. H. Lee, J. S. Oh, Y. K. Do, and B. K. Song, *Chemworld*, **38**, 17 (1998); (g) Y. K. Lee, H. S. Lee, B. W. Nam, J. L. Park, J. A. Kim, K. H. Kim, S. J. Kwak, K. W. Kim, I. Kim, Y. S. Sin, and C. S. Choi, *Polymer Science and Technology*, **9**, 4 (1998); (h) S. K. Noh, J. K. Yeu, S. Y. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, K. H. Song, H. N. Cho, and I. Kim, *Polymer Science and Technology*, **5**, 189 (1994).
- (a) U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mülhaupt, and F.

- Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994); (b) M. K. Leclerc and H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9024 (1996); (c) W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrman, and A. Winter, *New J. Chem.*, **14**, 499 (1990); (d) W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrman, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiplof, J. Behm, and W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1347 (1992); (e) S. T. Chacon, E. B. Coughlin, L. M. Henling, and J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **497**, 171 (1995).
3. (a) K. Soga, H. T. Ban, and T. Uozumi, *J. Mol. Cat.*, **28**, 273 (1998); (b) R. L. Halterman, Z. Chen, and M. A. Khan, *Organometallics*, **15**, 3957 (1996); (c) T. K. Han, B. W. Woo, J. T. Park, Y. Do, Y. S. Ko, and S. I. Woo, *Macromolecules*, **28**, 4801 (1995); (d) Y. X. Chen, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *J. Organomet. Chem.*, **487**, 29 (1995); (e) W. M. Tsai and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32**, 149 (1994).
4. (a) S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3717 (1997); (b) S. K. Noh, S. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon and H. B. Lee, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **18**, 618 (1997); (c) S. K. Noh, G. G. Byun, C. S. Lee, D. H. Lee, K. B. Yoon, and K. S. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **518**, 1 (1996); (d) D. H. Lee, K. B. Yoon, H. J. Kim, S. S. Woo, and S. K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2187 (1998); (e) D. H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, and S. S. Woo, *Macromol. Symp.*, **118**, 129 (1997); (f) 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); (g) D. H. Lee, K. B. Yoon, E. H. Lee, S. K. Noh, G. G. Byun, and C. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 265 (1995).
5. M. D. Curtis, J. J. D'Errico, D. N. Duffy, P. S. Epstein, and L. G. Bell, *Organometallics*, **2**, 1808 (1983).
6. (a) L. Resconi, F. Piemontesi, I. Camurati, O. Sudmeijer, I. E. Nifant'ev, P. V. Ivchenko, and L. G. Kuz'mina, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2308 (1998); (b) I. E. Nifant'ev and P. V. Ivachenko, *Organometallics*, **16**, 713 (1997).
7. (a) T. Cuenca, A. Padilla, P. Royo, M. Parra-Hake, M. A. Pellinghelli, and A. Tiripicchio, *Organometallics*, **14**, 848 (1995); (b) A. Cana, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, B. Royo, and P. Royo, *Organometallics*, **13**, 1688 (1994).
8. A. Razavi and J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 117 (1993).
9. M. D. Curtis, J. J. D'Errico, D. N. Duffy, P. S. Epstein, and L. G. Bell, *Organometallics*, **2**, 1808 (1983).