(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08F 4/70

(45) 공고일자 2005년01월31일
(11) 등록번호 10-0469185
(24) 등록일자 2005년01월21일

(21) 출원번호 10-1999-7000522
(22) 출원일자 1999년01월22일
번역문 제출일자 1999년01월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US1997/012801
(86) 국제출원출원일자 1997년07월21일
(65) 공개번호 10-2000-0067989
(43) 공개일자 2000년11월25일
(87) 국제공개번호 WO 1998/03559
(87) 국제공개일자 1998년01월29일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 쿠바, 체코, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 리투아니아, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 60/022,295 1996년07월23일 미국(US)
60/022,796 1996년07월30일 미국(US)

(73) 특허권자 이.아이,듀우판드네모아앤드캄파니
미합중국19898델라웨어주윌밍톤마킷트스트리트1007

(72) 발명자 맥클레인,스테판,제임스
미국19803델라웨어주윌밍톤올드밀레인202

펠드먼,제랄드
미국19707델라웨어주학키신씬나몬드라이브16

(74) 대리인 주성민
장수길

심사관 : 홍성란

(54) 올레핀의 중합 방법

요약

에틸렌, α-올레핀 및 시클로펜텐과 같은 특정 올레핀은 니켈 또는 팔라듐 α-디이민 복합체, 금속을 함유하는 히드로카빌화 화합물, 및 선택된 루이스 산으로 구성된 촉매계, 또는 특정 니켈(II) 또는 팔라듐(II) 화합물들, α-디이민, 금속을 함유하는 히드로카빌화 화합물, 및 임의로 선택된 루이스 산으로 구성된 촉매계를 이용하여 중합될 수 있다. 본 방법은 주물 수지, 필름, 탄성 중합체, 및 기타의 용도에 유용한 폴리올레핀을 용이하게 생산한다.

명세서

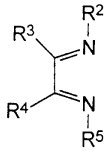
기술분야

본원에 기술된 것은 선택된 올레핀들을 특정 니켈 또는 팔라듐 화합물들, 다른 선택된 화합물들, 및 니켈 또는 팔라듐 화합물이 아직 α-디이민 복합체가 아닌 경우에는 유리된 α-디이민과 접촉시켜 중합하는 방법들이다.

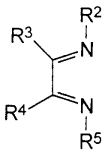
배경기술

폴리올레핀은 매년 수 천 톤씩 생산되는, 상업적으로 중요한 품목이다. 그들은 그들의 특정 성질에 따른 많은 응용 분야, 예를 들면 주물의 수지, 섬유, 포장 및/또는 전자 분야에 유용한 필름, 탄성 중합체, 및 기타 많은 용도에 유용하다. 폴리올레핀을 제조하는 많은 알려진 중합 방법이 있지만, 이러한 중합체들의 중요성 때문에 개선된 제조 방법들이 끊임 없이 연구되고 있다.
문헌 [L. K. Johnson, et. al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 6414-6415 (1995)] 및 문헌 [L. K. Johnson, et. al., J. Am. Chem. Soc., vol. 118, p. 267-268 (1996)]은 특정 α-디이민 복합체들을 이용한 올레핀의 중합을 설명하고 있다. 이 문헌들 중 어느 것도 본원에서 기재한 출발 물질을 이용한 중합 방법을 기재하고 있지는 않다.
<발명의 요약>
본원에 기재된 것은 약 -100℃ 내지 +200℃ 의 온도에서 하기 화합물 (I)의Ni(II) 또는 Pd(II) 복합체, 금속을 함유하는 히드로카빌화 화합물, 및 $B(C_6F_5)_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $Al(OTf)_3$, 및 $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 (II)를 올레핀과 접촉시키는 것를 포함하는 제 1 올레핀 중합 방법이다.

화학식 I



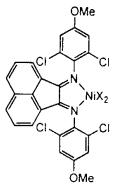
여기에서, 상기 올레핀은 에틸렌, $R^{17}CH=CH_2$ 또는 $R^{17}CH=CHR^{17}$ 의 화학식을 가진 올레핀, 시클로부텐, 시클로펜텐, 및 노보넨으로 이루어진 군으로부터 선택되고,
R^2 및 R^5 는 각각 독립적으로 아릴 또는 치환된 아릴이고, 이때 R^2 및 R^5 모두에서 이미노 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자에 결합된 탄소 원자들 중에서 적어도 하나는 그 자체에 결합된 수소 원자를 하나도 가지고 있지 않으며,
R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카빌, 치환된 히드로카빌이거나, 또는 R^3 및 R^4 가 함께 카보시클릭 고리를 형성하는 히드로카빌렌 또는 치환된 히드로카빌렌이고,
R^{13}, R^{14} 및 R^{15} 는 각각 독립적으로 아릴 또는 치환된 아릴이며,
각각의 R^{17} 은 독립적으로 히드로카빌 또는 치환된 히드로카빌이고, 이때 상 기 올레핀에서 모든 올레핀 결합은 4가 탄소 원자나 적어도 둘 이상의 포화 탄소 원자들에 의해 다른 올레핀 결합 또는 방향족 고리로부터 분리되어 있으며,
Y는 약하게 배위되는 음이온이다.
본 발명은 또한 화합물 (I)의 Ni(II) 또는 Pd(II) 염, 금속을 함유하는 히드로카빌화 화합물, 및 임의로, $B(C_6F_5)_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $Al(OTf)_3$, 및 $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 (II)와 올레핀을 접촉시키는 것을 포함하는 제 2 올레핀 중합 방법에 관한 것이다.
<화학식 I>



여기에서, 상기 Ni(II) 또는 Pd(II) 염은 $Ni(O_2CR^7)_2$, $Ni[R^8COCH=C(O)R^8]_2$, NiX_2, $L^1L^2NiX_2$, $Ni(OR^{18})_2$, $Pd(O_2CR^9)_2$, $Pd[R^{10}COCH=C(O)R^{10}]_2$, PdX_2, $L^1L^2PdX_2$, 및 $Pd(OR^{19})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고,
상기 올레핀은 에틸렌, $R^{17}CH=CH_2$ 또는 $R^{17}CH=CHR^{17}$ 의 화학식을 가진 올레핀, 시클로부텐, 시클로펜텐, 및 노보넨으로 이루어진 군으로부터 선택되며,

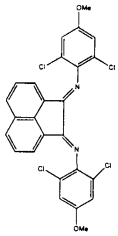
R ^{2} 및 R ^{5} 는 각각 독립적으로 아릴 또는 치환된 아릴이고, 이때 R ^{2} 및 R ^{5} 모두 에서 이미노 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자에 결합된 탄소 원자들 중에서 적어도 하나는 그 자체에 결합된 수소 원자를 하나도 가지고 있지 않으며,
R ^{3} 및 R ^{4} 는 각각 독립적으로 수소, 히드로카빌, 치환된 히드로카빌이거나, 또는 R ^{3} 및 R ^{4} 가 함께 카보시클릭 고리를 형성하는 히드로카빌렌 또는 치환된 히드로카빌렌이고,
R ^{13} , R ^{14} 및 R ^{15} 는 각각 독립적으로 아릴 또는 치환된 아릴이며,
각각의 R ^{17} 은 독립적으로 히드로카빌 또는 치환된 히드로카빌이고, 이때 상기 올레핀에서 모든 올레핀 결합은 4가 탄소 원자나 적어도 둘 이상의 포화 탄소 원자들에 의해 다른 올레핀 결합 또는 방향족 고리로부터 분리되어 있으며,
R ^{18} 및 R ^{19} 는 각각 독립적으로 히드로카빌, 치환된 히드로카빌, 또는 R ^{21} SO $_{3}$ $^{-}$ 이고,
R ^{7} , R ^{8} , R ^{9} 및 R ^{10} 은 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 히드로카빌 또는 치환된 히드로카빌이며,
각각의 X는 독립적으로 할로겐 또는 R ^{21} SO $_{3}$ $^{-}$ 이고,
각각의 R ^{21} 은 독립적으로 아릴, 치환된 아릴 또는 퍼플루오로알킬이며,
L ^{1} 및 L ^{2} 는 독립적으로 화합물 (I)에 의해 대체될 수 있는 리간드들이거나, 또는 함께 화합물 (I)에 의해 대체될 수 있는 2자리 리간드를 이루며,
Y는 약하게 배위되는 음이온이고,
이때, 상기 히드로카빌화 화합물이 알루미늄 원자에 결합된 하나 이상의 할로겐 원자를 포함하는 알킬알루미늄 화합물, 또는 R ^{20} 이 알킬이고 q가 양의 정수인 (R ^{20} AlO) $_{q}$ 가 아닌 경우에는, 화합물 (II)가 반드시 존재한다.
본원에서는 아래의 화학식을 가진 신규 화합물에 대해 기재한다.

화학식 4



여기에서, 각각의 X는 독립적으로 할로겐, R ^{7} CO $_{2}$, R ^{8} COCH=C(O)R ^{8} , 또는 OR ^{18} 이고, 각각의 R ^{18} 은 독립적으로 히드로카빌이며, R ^{7} 및 R ^{8} 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유한 히드로카빌 또는 치환된 히드로카빌이다.
또한 아래의 화학식을 가진 화합물도 개시된다.

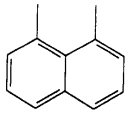
화학식 IV



발명의 상세한 설명

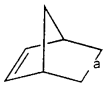
본원에서는 특정 화학 기들 또는 화합물들을 정의하는데 특정 용어들이 사용된다. 이러한 용어들은 아래와 같이 정의된다.
· '히드로카빌기'는 오직 탄소와 수소만을 함유하는 1가의 기이다.
다른 언급이 없는 한, 본원에서 히드로카빌기는 1 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유하고 있는 것이 바람직하다.
· 본원에서 '치환된 히드로카빌'은 이 기를 함유한 화합물에 적용되는 공정 조건 하에서 불활성인 치환기를 하나 이상 함유한 히드로카빌기를 의미한다. 또한 이 치환기들은 본 발명의 공정에 실질적으로 관여하지 않는다. 다른 언급이 없는 한, 본원의 치환된 히드로카빌기는 1 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다. '치환된'의 의미에는 헤테로방향족 고리들도 포함된다.
· '알킬 알루미늄 화합물'은 적어도 하나 이상의 알킬 기가 알루미늄 원자에 결합된 화합물을 의미한다. 이 화합물에서는 알콕시드, 산소, 할로겐과 같은 다른 기들도 알루미늄 원자들에 결합되어 있을 수 있다.
· 본원에서 '히드로카빌렌'은 오직 탄소와 수소만을 함유한 2가의 기를 의미한다. 전형적인 히드로카빌렌 기들은 -(CH $_{2}$) $_{4}$ -, -CH $_{2}$ CH(CH $_{2}$ CH $_{3}$)CH $_{2}$ CH $_{2}$ - 및

화학식 An



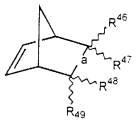
이다. 다른 언급이 없는 한, 본원에서 히드로카빌렌기는 1 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다.
· 본원에서 '치환된 히드로카빌렌'은 이 기들을 포함하는 화합물에 적용되는 공정 조건 하에서 불활성인 치환기를 하나 이상 포함하는 히드로카빌렌기를 의미한다. 이 치환기들은 본 발명의 공정에 실질적으로 관여하지 않는다. 다른 언급이 없는 한, 본원의 치환된 히드로카빌렌기는 1 내지 약 30개의 탄소 원자들을 함유한 것이 바람직하다. '치환된'의 의미에는 헤테로방향족 고리들도 포함된다.
· '노보넨'은, 그 단량체가 아래 화학식으로 표시되는 노보나디엔을 포함하는, 치환 또는 비치환될 수 있는 노보넨-작용기를 그 구조 내에 적어도 하나 이상 함유하는 것을 특징으로 하는 것을 의미한다.

화학식 XXXIV

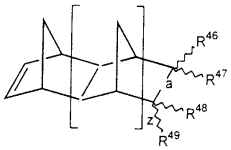


여기서 'a'는 단일 또는 이중 결합을 의미한다.
대표적인 단량체들은 다음과 같은 화합물 (XXXV) 및 (XXXX)이다.

화학식 XXXV



화학식 XXXX



여기에서, R^{46}, R^{47}, R^{48} 및 R^{49} 는 독립적으로 수소, 할로겐, 또는 히드로카빌이나, 단 히드로카빌기가 비닐인 경우를 제외하고 히드로카빌기 중 어느 하나라도 알케닐기인 경우에는 말단 이중 결합이 없다. 즉, 이중 결합이 내부에만 존재한다.. 또는 R^{46} 및 R^{48} 은 함께 카보시클릭 고리(포화, 불포화, 방향족)의 부분이 될 수 있다. 또는 R^{46} 및 R^{47} 및/또는 R^{48} 및 R^{49} 는 함께 알킬리덴기이다. 이들 구조에서 'z'는 1 내지 5이다.
이러한 노보넨들의 예로는, 노보나디엔, 2-노보넨, 5-메틸-2-노보넨, 5-헥실-2-노보넨, 5-에틸리덴-2-노보넨, 비닐노보넨, 디시클로펜타디엔, 디히드로디시클로펜타디엔, 테트라시클로도데센, 시클로펜타디엔의 삼량체, R^{46}, R^{47}, R^{48}, 및 R^{49} 가 또한 할로겐이거나 퍼플루오로메틸 및 퍼플루오로데실처럼 w가 1 내지 20인 C_wF_{2w+1} 과 같은 완전히 할로겐화된 알킬기일 수 있는 할로겐화 노보넨들이 있다.
이 할로겐화 노보넨들은 각각의 R^{49} 가 독립적으로 수소 또는 불소이고 w가 1 내지 20인 $R^{49}_2C{=}CR^{49}C_wF_{2w+1}$ 또는 $F_3CC{\equiv}CCF_3$ 과 같은 적절한 친이중결합체(dienophile)와 시클로펜타디엔의 딜스-알더(Diels-Alder) 반응을 통해 합성될 수 있다.
· '포화 히드로카빌'은, 올레핀이나 아세틸렌, 또는 방향족기와 같은 불포화기를 함유하지 않으며 오직 탄소 및 수소만을 함유하는 1가의 기를 의미한다. 이러한 기들의 예로는 알킬 및 시클로알킬이 있다. 다른 언급이 없는 한, 본원에서 포화 히드로카빌기들은 1 내지 약 30개의 탄소 원자를 함유하는 것이 바람직하다.
· '아릴'은 유리된 결합이 방향족 고리의 탄소 원자에 있는, 하나 이상의 카보시클릭 방향족 고리들인 1가의 라디칼이다. '치환된 아릴'은 중합 반응에 관여하지 않는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기를 의미한다. 페닐은 R^{13}, R^{14} 및 R^{15} 에 대한 바람직한 아릴기이다.
· 본원에서 'OTf'기는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 퍼플루오로알킬술포네이트 음이온을 의미한다. 바람직한 퍼플루오로알킬술포네이트 음이온은 트리플루오로메탄술포네이트이다(때때로 '트리플레이트'라 함).
· 'α-올레핀'은 R^{19} 가 n-알킬이거나 분지 n-알킬, 바람직하게는 n-알킬인 화학식 $CH_2{=}CHR^{19}$ 의 화합물을 의미한다.

· '선형 α-올레핀'은 R^{19} 가 n-알킬인 화학식 $CH_2=CHR^{19}$ 의 화합물을 의미한다. 선형 α-올레핀은 4 내지 40개의 탄소 원자를 가지는 것이 바람직하다.
· '포화 탄소 원자'는 단일 결합에 의해서만 다른 원자에 결합된 탄소 원자를 의미한다. 방향족 고리의 일부분인 탄소 원자는 포화 탄소 원자에 포함되지 않는다.
· 4가의 탄소 원자는 어떠한 수소 원자와도 결합되지 않은 포화 탄소 원자를 의미한다. 바람직한 4가 탄소 원자는 4개의 다른 탄소 원자에 결합되어 있다.
· 올레핀 결합은 탄소-탄소 이중 결합을 의미하지만, 방향족 고리에 있는 결합은 포함하지 않았다.
· 본원에서 '중합 방법'(및 그 과정에의해 만들어진 중합체)은 약 20 이상, 바람직하게는 약 40 이상의 중합도(DP)를 가진 중합체를 생산하는 방법을 의미한다. 'DP'는 중합체내의 반복된 (단량체) 단위들의 평균 숫자를 의미한다.
· '금속을 함유하는 히드로카빌화 화합물'은 니켈 또는 팔라듐 화합물에 히드로카빌기를 전달할 수 있는 화합물을 의미한다. 이러한 화합물의 한 형태는 유기 화학에서는 통상적으로 알킬화제 또는 알킬화 화합물이라고 불리운다. 일반적으로 히드로카빌기는 음이온의 형태로 화합물에서 존재한다고 생각되어진다. 유용한 알킬화제들은 $MX_mR^6_n$ 또는 $[Al(O)R^{11}]_q$ 의 화학식을 갖는다. 여기서 M은 금속, 바람직하게는 Li, Mg, Zn[II], Al, 또는 Sn[IV]이고, 각각의 X는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 또는 OR^{12} 이며, 각각의 R^6 는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌이고, m은 0 또는 1 이상의 정수이고, n은 1 이상이며, m + n은 M의 원자가이고, 만약 M의 원자가가 1이면 m은 0이며, R^{11} 및 R^{12} 는 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌, 바람직하게는 알킬이고, q는 양의 정수이다. R^{11} 는 메틸인 것이 바람직하다.
· 본원에서 '약하게 배위되는 음이온'은 니켈 또는 팔라듐 양이온 복합체에 강하게 배위되지 않는 음이온을 의미한다. 그러한 음이온의 배위 능력은 알려져 있고 예를 들어 문헌 [W. Beck., et al., Chem. Rev., vol. 88 p. 1405-1421 (1998)] 및 문헌 [S. H. Strauss, Chem. Rev., vol. 93, p. 927-942 (1993)]에서 논의되어 왔다. 이러한 '전통적인' 약한 배위성 음이온들 이외에 비균질 음이온들도 사용될 수 있다. 이들 경우에 있어서, 대이온(counterion)의 본질은 거의 정의되지 않거나 알려지지 않았다. 매우 광범위한 종류의 비균질 무기 물질들이 비배위성 대이온으로 작용하게 될 수 있다. 예로는 알루미나, 실리카, 실리카/알루미나, 근청석, 점토, $MgCl_2$, 및 지글러-나타 올레핀 중합 촉매의 전통적인 지지체로 이용되는 많은 기타 물질이 있다. 이들은 일반적으로 루이스 및 브렌스테드 산성을 가진 물질들이다. 보통 큰 표면 면적이 요구되고, 종종 이러한 물질들은 다소의 가열 과정을 통해 활성화 될 것이다. 가열에 의해 표면의 과다 수분이 제거되어 표면 산성이 브렌스테드 타입에서 루이스 타입으로 변화될 수 있다. 그 역할에서 활성적이지 못한 물질들은 표면 처리에 의해서 종종 활성적으로 된다. 예를 들면, 표면-수화된 실리카, 산화 아연, 또는 탄소를 알킬알루미늄 화합물로 처리하여 요구되는 기능을 제공할 수 있다.
바람직한 약하게 배위되는 음이온들은 BAF, BF_4, SbF_6, $B(C_6F_5)_4$ 및 PF_6 이다. 여기에서 BAF는 테트라키스[3, 5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트의 약어이다.
각각의 R^{18} 및 R^{19} 는 독립적으로 히드로카빌이고, 각각의 R^7, R^8, R^9 및 R^{10} 은 독립적으로 히드로카빌이며, 및/또는 각각의 X는 독립적으로 할로겐, 더욱 바람직하게는 염소 또는 브롬인 것이 바람직하다. R^{21} 이 존재하는 경우 이는 트리플루오로메탄술포네이트, 페닐, 또는 톨릴인 것이 바람직하다.
본원에 기재된 두 가지의 중합 방법 모두에서 화합물 (I) 또는 그의 복합체가 처음에 존재한다. 화합물 (I)에서 R^2 및 R^5 는 각각 독립적으로 아릴 또는 치환된 아릴이고, 이때 R^2 및 R^5 모두에서, 이미노 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자와 결합된 탄소 원자들 중에서 적어도 하나는 그 것에 결합된 수소 원자를 하나도 가지지 않는다. 현실적으로, 이것은 R^2 및 R^5 에서 이미노 질소 원자와 결합된 탄소 원자에 인접한 또는 오르토 위치에 있는 탄소 원자는 반드시 치환된 것이어야 한다 는 것을 의미한다. R^2 및 R^5 에 적합한 기로는 2-메틸페닐, 2-페닐페닐, 2,6-디이소프로필페닐, 1-나프틸, 1-메틸-2-나프틸, 1-안트라세닐 및 9-안트라세닐이 있다. 적합하지 않은 아릴기로는, 페닐, 2-나프틸 및 3-메틸페닐이 있다.
R^2, R^3, R^4 및 R^5 기들의 바람직한 조합들이 다음 표에 제시되어 있다.

R^2	R^3	R^4	R^5
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-EtPh	Me	Me	2,6-EtPh
2,4,6-MePh	Me	Me	2,4,6-MePh

2,6-MePh	Me	Me	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	An	An	2,6-MePh
2-t-BuPh	An	An	2-t-BuPh
2,5-t-BuPh	An	An	2,5-t-BuPh
2,4,6-MePh	An	An	2,4,6-MePh
2-Cl-6-MePh	Me	Me	2-Cl-6-MePh
2,6-Cl-4-OMePh	Me	Me	2,6-Cl-4-OMePh
2,6-Cl-4-OMePh	An	An	2,6-Cl-4-OMePh
2-i-Pr-6-MePh	An	An	2-i-Pr-6-MePh
2-i-Pr-6-MePh	Me	Me	2-i-Pr-6-MePh
2,6-t-BuPh	H	H	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	Me	Me	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	An	An	2,6-t-BuPh
2-t-BuPh	Me	Me	2-t-BuPh

여기에서 Me는 메틸, Et는 에틸, Pr 은 프로필, Bu는 부틸, Ph는 페닐, OMe는 메톡시, 그리고 An은 1, 8-나프틸일렌이다.

위의 표에 기재된 어떠한 기라도 여하한 형태로 혼합되어 다른 조합을 이룰 수 있다.

특정한 상황에서는 화학식 (I)의 '비대칭성' α-디이민 리간드들이 또한 바람직하다. 특히 R^2 및 R^5 가 페닐이고 이들 중 하나 또는 둘 모두가 페닐 고리(들)의 2 및 6 위치에 다른 크기의 기가 존재하도록 치환된 경우, 예를 들면 R^2 및 R^5 모두 또는 둘 중 하나가 2-t-부틸페닐인 경우, 색다른 중합체들이 생성될 수 있다. 이런 상황에서 R^2 및/또는 R^5 가 '치환된' 페닐인 경우 치환은 2 및/또는 6 위치 뿐만 아니라 페닐 고리의 다른 위치에서도 있을 수 있다. 예를 들면, 2,5-디-t-부틸페닐, 및 2-t-부틸-4,6-디클로로페닐이 치환된 폐닐에 포함될 수 있다.

다양한 기들의 입체 효과가 Es로 불리는 변수에 의해 정량화 되었다(문헌 [R. W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., vol. 74, p. 3120-3128] 및 문헌 [M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley amp; Sons, New York, 1956, p. 598-603] 참조). 본원에서의 Es 값들은 위의 문헌들에 기재된 오르토 위치에 치환된 벤조에이트들에 대한 수치이다. 어떤 특정한 기의 Es 값이 알려지지 않은 경우, 이는 이들 문헌들에 기재된 방법에 의해 결정될 수 있다. 본원에서는, 수소의 Es 값은 메틸의 경우와 같다고 정의된다. R^2 가 페닐(바람직하게는 R^5 역시 페닐)인 경우 페닐 고리의 2 및 6 위치에 치환된 기들 사이의 Es 값의 차이는 바람직하게는 적어도 0.15, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.20, 특히 바람직하게는 약 0.6 이상이다. 이런 페닐기들은 3, 4 또는 5 위치에 어떠한 다른 방법으로 치환 또는 비치환될 수 있다. 이러한 Es 값의 차이는 화합물 (I) 및 본원의 두 가지 중 합 방법에서 모두 바람직하다.

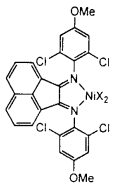
숙련된 기술자는 모든 가능한 화합물 (I) 또는 그의 Ni 또는 Pd 복합체가 본원에서 열거된 모든 올레핀의 중합에서 활성을 가지지는 않지만, 그러한 중합들에서 대다수가 활성을 가진다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 소수의 경우에는 화합물 (I)의 특정한 입체적 또는 전자적 특징들이 올레핀의 구조와 결합하여 중합을 억제할 수 있다. 그러나, 본원의 중합 실시예들을 예로 보면 특정한 α-디이민 또는 그의 Ni 또는 Pd 복합체가 특정 올레핀의 중합에 활성적인가 여부를 결정하는 것은 최소한의 실험만을 요한다.

본원의 두 가지 중합에서 바람직한 올레핀은 하나 이상의 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-펜텐, 1-테트라데센, 노보넨 및 시클로펜텐이고, 에틸렌, 프로필렌 및 시클로펜텐이 더욱 바람직하다. 에틸렌과 시클로펜텐(호모폴리머로서 단독으로)이 특히 바람직하다. 올레핀의 또 다른 바람직한 형태는 α-올레핀이고, 선형의 α-올레핀이 특히 바람직하다. 노보넨이 단량체로 사용될 경우, 그것이 존재하는 유일한 올레핀인 것이 바람직하다.

2 이상의 올레핀의 동시 중합에 의한 이러한 중합 방법에 의해 랜덤 공중합체들가 제조될 수 있다. 블록 공중합체들은(특히 상온 이하, 바람직하게는 약 -30℃ 내지 0℃에서) 그 중합체 내의 각 블록의 단량체의 순차적인 중합에 의해 제조될 수 있다.

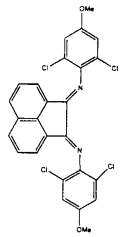
하기 화합물 4가 시클로펜텐의 중합을 위해 사용되는 경우, 지금까지 얻어진 가장 높은 융점을 가진 다루기 쉬운 시클로펜텐을 생성시킨다는 것이 밝혀졌다.

<화학식 4>



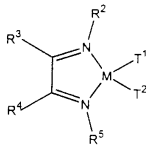
X는 바람직하게는 염소 또는 브롬이다. 이 화합물은 제 1 중합 방법에서 사용될 수 있다. 이는 하기 화합물 (VII)로부터 제조되거나, 또는 화합물 (VII)가 직접 제 2 중합 방법에 사용될 수 있다.

화학식 VII



화합물 4 및 (VII) 모두에서 메톡시기는 2 내지 20개의 탄소 원자를 가진 알콕시기에 의해 대체될 수 있다.
중합 방법이 수행되는 온도는 약 -100℃ 내지 약 +200℃, 바람직하게는 약 0℃ 내지 약 150℃, 더욱 바람직하게는 약 25℃ 내지 약 100℃이다. 중합이 수행되는 압력(기체 단량체의 경우)은 결정적이지 않으며, 대기압 내지 약 275 MPa이 적절한 범위이다. 압력은 생성되는 폴리올레핀의 미세 구조에 영향을 줄 수 있다.
바람직한 화합물 (II)는 $(C_6F_5)_3B$이다. 화합물 (II)가 $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$인 경우, R^{13}, R^{14} 및 R^{15} 가 모두 페닐인 것이 바람직하다. 숙련된 기술자는 화합물 (II)가 바람직하게는 루이스 산 형태의 화합물이라는 것을 이해할 것이다.
제 2 중합 방법에서, 히드로카빌화 화합물이 알루미늄 원자에 결합된 하나 이상의 할로겐 원자를 함유한 알킬알루미늄 화합물 또는 알킬알루미녹산이 아닌 경우, 화합물 (II)가 반드시 존재해야 한다. 따라서, 히드로카빌화 화합물이 R_3Al인 경우, 화합물 (II)가 반드시 존재해야 한다. 히드로카빌화 화합물이 R_2AlBr, $RAlCl_2$, 또는 'RAlO'일 경우, 화합물 (II)는 임의로 존재할 수 있다(위 두 문장에서 R은 알킬이다).
제 1 방법에서, 화합물 (I)의 Ni[II] 또는 Pd[II] 복합체가 사용되는 경우, 복합체의 바람직한 구조는 다음과 같다.

화학식 VI



여기에서, M은 Ni 또는 Pd이고, R^2, R^3, R^4 및 R^5 는 위에서와 같이 정의되며, T^1 및 T^2 는 각각 독립적으로 할로겐, R^7CO_2, $R^8COCH=C(O)R^8$, OR^{18} 이고, 이때 여기에서 R^7, R^8 및 R^{18} 은 위에서 정의된 바와 같다. T^1 및 T^2 가 염소 및/또는 브롬인 것이 바람직하다.
두 가지 중합 방법에서 다양한 구성 성분들의 몰비는 결정적이지 않으나, 중합체의 양호한 수율 및/또는 구성 성분들의 비용을 최소화하기 위해서는 특정 비율이 바람직하다. 제 1 중합 방법에서는, 올레핀의 몰수 : 존재하는 Pd 또는 Ni의 몰수의 비가 3,000 이상, 바람직하게는 약 5,000 이상인 것이 바람직하다. 화합물 (II) : Pd 또는 Ni의 몰비는 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 5이다. 제 2 중합 방법에서 화합물 (II)가 존재하지 않는 경우에는, 히드로카빌화 화합물 : Pd 또는 Ni의 몰비는 약 0.5 내지 약 200, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 100이다. 제 1 중합 방법, 또는 화합물 (II)가 존재하는 제 2 중합 방법에서, 히드로카빌화 화합물 : Pd 또는 Ni의 몰비는 바람직하게는 약 0.5 내지 약 20, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 10이다.
중합을 개시하기 위하여 중합의 구성 성분들이 처음 혼합될 때 이들은 액체 매질에서 혼합되는 것이 바람직하고, 액체 매질은 올레핀 이외의 구성 성분들 중에서 적어도 하나가 최소한 약간 용해될 수 있는 것이 바람직하다. 예를 들면 시클로펜텐의 중합은 순수한 시클로펜텐 또는 시클로펜텐과 1,2,4-트리클로로벤젠의 혼합물 중에서 수행될 수 있다. 이어서, 중합 그 자체는 용액(그 중합체가 그 매질에서 용해될 수 있는), 슬러리, 또는 심지어는 기체상에서 현탄되어 있는 활성 촉매를 함유하는 소적, 예를 들면 기체상의 올레핀으로 수행될 수 있다.
중합은 일괄(batch), 준-일괄(semi-batch) 또는 연속 공정과 같은 통상적인 방법 중 어느 것에 의해서도 수행될 수 있다. 후자는 예를 들면 본 기술 분야에서 잘 알려진 연속 교반 탱크 반응기일 수 있다.
이러한 중합 방법은 문헌 [L. K. Johnnson, et. al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 6414-6415 (1995)] 및 문헌 [L. K. Johnson, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 118, p. 267-268 (1996)]에 보고된 방법들에 비하여 이점을 가진다.
제 1 중합 방법에서는, 화합물 (II)의 존재가 양호한 중합체 수율을 얻기 위해 공정에 반드시 부가되어야 하는 알킬알

루미늄 화합물의 양을 감소시키고/또는, 사용되는 Ni 및 Pd 화합물이 안정하여 오랜 기간 보관할 수 있고/또는 주위 조건에서 사용될 수 있다(예를 들면 냉각이 필요하지 않다). 제 1 중합 방법에 대해 기재된 장점들 외에, 제 2 중합 방법에서는 Ni 또는 Pd와 화합물 (I)의 복합체를 미리 제조할 필요가 없고, 사용되는 Ni 또는 Pd 화합물들이 용이 입수 가능하며 비교적 안정하다. 별개의 단계에서 Ni 또는 Pd와 화합물 (I)의 복합체를 제조할 필요가 없는 것은 경제적으로도 또한 장점이다.

실시예에서는 다음의 약어들이 사용되었다.

DSC - 디퍼렌셜 스캐닝 열량 측정법
Et - 에틸
Me - 메틸
MMAO - 개질된 메틸 알루미녹산
OAc - 아세테이트
Pr - 프로필
Tg - 유리 전이 온도
Tm - 융점

실시예

시클로펜텐을 5Å의 분자 체(molecular sieves) 컬럼을 통과시킨 다음 알루미나 컬럼을 통과시키고, 최종적으로 질소 하에 나트륨 금속으로부터 증류시켜 정제하였다.

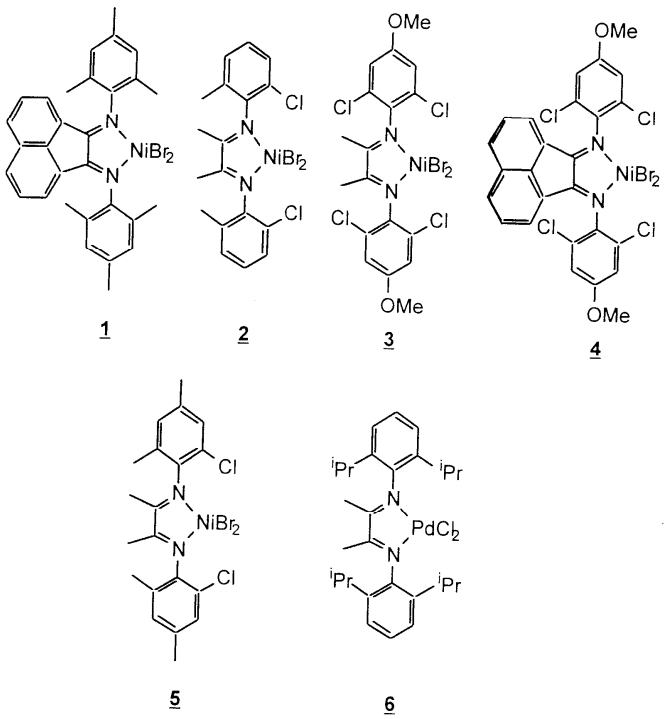
본 실험들에 사용된 개질 메틸 알루미녹산[$(MeAlO)_n$]은 악조(Akzo)로부터 6.7 중량 % 톨루엔 용액으로 구입하였다. 이 메틸 알루미녹산은 25 몰 %의 메틸기를 이소부틸기로 대체하여 개질된 것이다.

<실시예 1 - 18 및 비교 실시예 A - L>

하기의 일반적인 과정들이 아래의 화합물 1 - 6과 함께 사용되었다. 질소가 채워진 건조 상자 내에서, 촉매를 시클로펜텐에 현탁시켰다(다른 언급이 없는 한, 몰비 = 10,000 : 1). 이어서, 화합물 (II)와 히드로카빌화 화합물 (HCC)를 신속히 차례로 가하였다. 니켈 또는 팔라듐을 기초로 한 몰비는 표 1에 나타나 있다. 다른 언급이 없는 한, 화합물 (II)를 HCC에 앞서 반응 혼합물에 가하였다. 얻어진 혼합물을 질소 하에 상온에서 교반하였다. 몇몇 경우에서는 침전된 중합체의 양 때문에 수 일 이상 반응 혼합물을 교반하는 것이 불가능하였다. 표 1에 표시된 일수가 지난 후에 메탄올을 가해서, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 이어서, 중합체를 메탄올/HCl로 씻은 다음 용융 필터(fritted filter)에서 아세톤으로 씻은 후 건조시켰다. 각 반응의 총 전환 수(Ni 또는 Pd 1몰당 중합된 시클로펜텐의 몰수)는 표 1에 표시되어 있다.

$B(C_6F_5)_3$와 $AlCl_3$ 같은 화합물 (II)의 첨가는 $AlMe_3$, $AlEt_3$, $Al(OEt)Et_2$, 및 $ZnEt_2$와 같은 알킬화제의 성공적인 사용을 가능하게 한다는 것을 표 1에서 알 수 있다. 화합물 (II)가 없는 경우 생성물은 관측되지 않았다.

몇몇 실시예에 대한 DSC 데이타는 표 2에 기재되어 있다. 일반적으로, 융점은 넓고, 주어진 Tm 값은 용융 전이의 대략적인 종료점을 나타낸다.



[표 1a]

실시예	Ni 또는 Pd 화합물 d	HCC (당량)	(II) (당량)	전환 [a] (일수)	용융 지수 [b]
1	1	$EtAlCl_2$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	1833 (7)	7.6
2 [e]	1	$EtAlCl_2$ (3)	$(Ph_3C)BF_4$ (3)	1827 (7)	78
A	1	$EtAlCl_2$ (50)	- - - -	1760 (7)	
B	1	$EtAlCl_2$ (3)	- - - -	846 (7)	8.4
3	1	$AlEt_3$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	3680 (7)	14
C	1	$AlEt_3$ (3)	- - - -	0 (5)	
4	1	$AlEt_3$ (3)	$AlCl_3$ (50)	6031 (7)	높음 [c]
5	1	$AlEt_3$ (3)	$AlCl_3$ (3)	1398 (7)	6.2
6	1	$AlEt_3$ (3)	$Al(OTf)_3$ (50)	950 (7)	54
7	1	$AlEt_3$ (3)	$AlBr_3$ (50)	7624 (7)	높음 [c]
8	1	$AlMe_3$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	4325 (7)	14
D	1	$AlMe_3$ (50)	- - - -	0 (7)	
9 [e]	1	$Al(OEt)Et_2$ (5)	$B(C_6F_5)_3$ (5)	4232 (7)	9.6
E	1	$Al(OEt)Et_2$ (5)	- - - -	0 (6)	
10	1	$ZnEt_2$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	2880 (7)	19
F	1	$ZnEt_2$ (3)	- - - -	0 (8)	
11	2	$AlEt_3$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	5660 (7)	2.1
G [g]	2	$(MeAlO)_n$ (100)	- - - -	1195 (5)	7.6
12	2	$EtAlCl_2$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	3250 (7)	1.7
H [h]	2	$EtAlCl_2$ (50)	- - - -	5230 (8)	3.6
13	2	$AlEt_3$ (3)	$AlCl_3$ (50)	4718 (7)	높음 [c]
14 [e]	2	$Al(OEt)Et_2$ (5)	$B(C_6F_5)_3$ (5)	4688 (7)	2.4
15	3	$AlEt_3$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	2514 (7)	1.0
I	3	$(MeAlO)_n$ (100)	- - - -	2020 (7)	
J	3	$EtAlCl_2$ (50)	- - - -	5000 (2)	
16	4	$AlEt_3$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	3770 (7)	
K	4	$EtAlCl_2$ (50)	- - - -	7210 (7`)	
L	4	$ZnEt_2$ (3)	- - - -	845 (7)	
17	5	$(MeAlO)_n$ (100)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	3462 (7)	0.9 [f]

[표 1b]

실시예	Ni 또는 Pd 화합물 d	HCC (당량)	(II) (당량)	전환 [a] (일수)	용융 지수 [b]
18	6	$AlEt_3$ (3)	$B(C_6F_5)_3$ (3)	1243 (7)	낮음 [d]

[a] '전환' = Ni 또는 Pd 몰 당량 당 중합된 단량체의 몰 당량

[b] 용융 지수들은 300°C에서 8.5Kg의 중량으로 측정되었다. 표 1의 MI 값은 10 분 동안 사출된 중합체의 질량(그람 단위)로 정의된다. 사출구는 직경이 2.095mm이고 길이가 8.000mm이었다. MI 값은 중합체의 분자량과 반비례한다.

[c] 정확히 기록되기에 너무 큰 용융 지수 값; 비교적 낮은 분자량의 중합체를 표시한다.

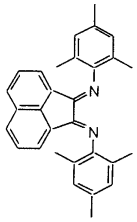
[d] 편리하게 기록되기에 너무 낮은 용융 지수 값; 비교적 큰 분자량을 나타낸다.
[e] 이 실시예에서, 알킬화제는 루이스 산보다 먼저 반응 혼합물에 가해졌다.
[f] 275℃에서 기록된 MI.
[g] 시클로펜텐 : Ni = 5,000 : 1
[h] 시클로펜텐 : Ni = 15,000 : 1

[표 2]

실시예	Tm(종료) ℃	△Hf (J/g)
1	285	17
2	260	6
B	285	8
3	277	12
6	280	15
9	280	22
10	280	24
11	265	16
12	255	12
H	260	17
14	263	15
15	290	18
I	291	18
J	291	31
16	325	32
K	335	9
17	275	22

<실시예 19>
이 실시예는 Ni(acac) $_2$ (acac = MeCOCH=C(O)Me)를 시클로펜텐 중합의 선구체로 사용하는 것을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, Ni(acac) $_2$ (4mg, 0.015mmol)을 시클로펜텐(10.0g, 147mmol)에 용해시켜 희미한 녹청색 용액을 얻었다. 여기에 화합물 7(6mg, 0.015mmol)을 가하였다. 얻어진 오렌지색 용액에 B(C_6F_5)$_3$ (23mg, 0.045mmol)을 가하여 보라색 용액을 얻었다. 최종적으로, 1.9M $AlEt_3$ 톨루엔 용액(24㎕, 0.045mmol)을 반응 혼합물에 가하였다. 얻어진 자홍색 용액을 자기 교반 막대로 3 일 동안 상온에서 교반하였다. 이 기간의 끝 무렵에는 침전된 폴리시클로펜텐의 양 때문에 더 이상 교반이 되지 않았다. $AlEt_3$ 를 가한 지 7 일 후, 공기 중에서 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 4.00g을 얻었다. DSC : Tm(종료) = 약 290℃ (19J/g). 이 물질을 300℃에서 압착하여 투명하고 거친 필름을 얻었다.

화학식 7



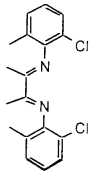
<비교 실시례 M>

이 실험은 $B(C_6F_5)_3$가 존재하지 않는 것을 제외하면 실시예 19와 동일하게 수행되었다. 반응 혼합물을 상온에서 7 일간 교반한 후에 메탄올을 가하였다. 폴리시클로펜텐은 침전되지 않았다. 이는 $AlEt_3$가 알킬화제로 사용되는 경우 화합물 (II) [실시예 19에서는 $B(C_6F_5)_3$]가 활성을 위해서 반드시 존재하여야 한다는 것을 보여준다.

<실시예 20>

이 실시예는 더 나아가서 촉매 선구체로 $Ni(acac)_2$를 사용하는 것을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, $Ni(acac)_2$ (4mg, 0.015mmol)와 화합물 8(5mg, 0.015mmol)을 시클로펜텐(10.0g, 147mmol)에 용해시켜 희미한 황색 용액을 얻었다. 여기에 $B(C_6F_5)_3$ (23mg, 0.045mmol)을 가하고 뒤이어 1.9M $AlEt_3$ 톨루엔 용액(24㎕, 0.045mmol)을 가하였다. 얻어진 오렌지색 용액을 자기 교반 막대로 7 일 동안 상온에서 교반하였다. 이어서, 공기 중에서 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 3.19g을 얻었다. DSC : Tm(종료) = 약 270℃ (20J/g).

화학식 8



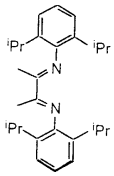
<실시예 21>

본 실시예는 촉매 선구체로 $Ni[O_2C(CH_2)_6CH_3]_2$를 사용하는 것을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, $Ni[O_2C(CH_2)_6CH_3]_2$ (5mg, 0.015mmol)와 화합물 7(6mg, 0.015mmol)을 시클로펜텐(10.0g, 147mmol)에 용해시켜 오렌지색 용액을 얻었다. 여기에 $B(C_6F_5)_3$ (23mg, 0.045mmol)을 가하고 뒤이어 1.9M $AlEt_3$ 톨루엔 용액(24㎕, 0.045mmol)을 가하였다. 얻어진 자홍색 용액을 자기 교반 막대로 7 일 동안 상온에서 교반하였다. 이어서, 공기 중에서 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 1.6g을 얻었다.

<실시예 22>

이 실시예는 $Pd(OAc)_2$ (OAc는 아세테이트)를 촉매 선구체로 사용하는 것을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, $Pd(OAc)_2$ (3mg, 0.013mmol)와 화합물 9(297 mg, 0.735 mmol)를 시클로펜텐(10.0g, 147mmol)에 녹인다. 여기에 $B(C_6F_5)_3$ (23mg, 0.045mmol)을 가하고 뒤이어 1.9M $AlEt_3$ 톨루엔 용액(24㎕, 0.045mmol)을 가하였다. 얻어진 탁한 황색 용액을 자기 교반 막대로 상온에서 교반하였다. $AlEt_3$를 가한 지 26 시간 후, 공기 중에서 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 3.48g을 얻었다. DSC : Tm(종료) = 250℃ (24J/g); Tg = 100.4 ℃. 이 물질을 300℃에서 압착하여 거친 필름을 얻었다.

화학식 9



<실시예 23>

이 실시예는 $ArN=C(CH_3)C(CH_3)=NAr$ (Ar = 2,6-디클로로-4-메톡시페닐)의 합성을 보여준다. 2,6-디클로로-4-메톡시아닐린(0.767g, 4mmol)과 비아세틸(0.172 g, 2mmol)을 2 방울의 진한 황산을 함유한 10mL의 무수 메탄올내에서 혼합하였다. 48 시간 후, 침전된 생성물을 여과하여 분리하고, 10 : 1의 헥산/메탄올 혼합물로 씻은 다음 진공에서 건조하여 0.476g의 고체를 얻었다(수율 55%).

^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz) : 2.1(s, -CH_3, 6H); 3.8(s, -OCH_3, 6H); 7.0(s, 방향족 H, 4H).

<실시예 24>

이 실시예는 화합물 3인 $(ArN=C(CH_3)C(CH_3)=NAr)NiBr_2$ (Ar = 2,6-디클로로-4- 메톡시페닐)의 제조를 보여준다. $ArN=C(CH_3)C(CH_3)=NAr$ (Ar = 2,4,6-트리메틸페닐);(0.132g, 0.304mmol) 및 $NiBr_2$ (1,2-디메톡시에탄)(0.094g, 0.304mmol)을 건조한 상자 내에서 질소 하에 4.6mL의 무수 염화 메틸렌중에서 혼합하였다. 168 시간 동안 교반한 후에 어두운 자주색의 결정 생성물로부터 용매를 가만히 따라내었다. 생성물을 펜탄으로 3회 씻은 다음 진공에서 건조시켰다.

<실시예 25>

이 실시예는 $ArN=C(An)C(An)=NAr$ (Ar = 2,6-디클로로-4-메톡시페닐)의 제조를 보여준다. 2,6-디클로로-4-메톡시아닐린(2.18g, 11.35mmol) 및 아세나프텐퀴논(1.03g, 5.63mmol)을 3 방울의 진한 황산을 함유한 20mL의 무수 메탄올중에서 혼합하였다. 48 시간 후, 침전된 생성물을 여과하여 분리하고, 헥산 및 이어서 메탄올로 씻은 다음 진공

에서 건조하여 2.47g의 고체를 얻었다. ^{1}H NMR은 본 생성물이 의도한 디이민과 모노이민의 3 : 1 혼합물임을 보여주었다. 이 고체의 일부분(1.89g)을 2 방울의 포름산을 함유한 메탄올(20mL) 및 클로로포름(5mL) 혼합물중에서 추가로 2,6-디클로로-4-메톡시아닐린 0.42g(2.19mmol)과 혼합하였다. 혼합물을 6 시간동안 환류시키고 나서 밤새 25℃까지 냉각시켰다. 침전된 생성물을 여과하여 분리하고, 헥산 및 이어서 메탄올로 씻고나서 진공에서 건조하여 1.70g의 고체를 얻었다. TLC는 이것이 두 가지 화합물의 혼합물임을 보여주었다. 그 고체의 일부분(1.50g)을 실리카겔 60의 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 조생성물을 클로로포름 용액으로하여 컬럼에 가하고 이어서 톨루엔으로 용출시켰다. 첫 번째 밴드(용매 증발후 0.96g)가 의도한 디이민이었다. ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz) : 3.77, 3.80, 3.88(단일선들, -OMe, 총면적 = 6.1H); 6.8 - 8.3(방향족 H, 총면적 = 9.9H). 세개의 메톡시 피크들은 본 NMR의 시간 척도에 비해 느린 N=O 결합에 대한 회전에 기인한 이성질체들과 일치한다.

<실시예 26>

이 실시예는 화합물 4인 (ArN=C(An)C(An)=NAr)$NiBr_2$ (Ar = 2,6-디클로로-4-메톡시페닐)의 제조를 보여준다. ArN=C(An)C(An)=NAr (Ar = 2,6-디클로로-4-메톡시페닐);(0.23g) 및 $NiBr_2$(1, 2-디메톡시에탄)(0.136g)을 7.5mL의 무수 염화 메틸렌중에서 혼합하였다. 반응 혼합물을 24 시간 동안 진탕하였다. 약 2/3 정도의 용매를 증발시켜 제거하였다. 침전된 생성물을 용융 유리 필터(fritted glass filter)로 여과하고 그 필터 위에서 펜탄으로 씻은 후, 진공에서 건조시켰다.

<실시예 27>

이 실시예는 촉매 2를 합성하는 데 사용되는 ArN=C(CH_3)C(CH_3)=NAr (Ar = 2-클로로-6-메틸페닐)의 합성을 보여준다. 2-클로로-6-메틸아닐린(5.66g, 40.0mmol)과 비아세틸(1.72g, 20.0mmol)을 메탄올(10mL)에 용해시켰다. 여기에 2-3 방울의 포름산을 가하였다. 그 혼합물을 8-9 시간 동안 환류시켰다. 그 다음 용매를 제거하여 오일을 얻었다. 오일을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 첫 번째 밴드를 용매 제거 후 결정화하여 밝은 황색 고체를 얻었다. 그 고체를 소량 의 메탄올로 씻은 후 진공에서 건조하여 0.5g의 생성물을 얻었다(7.5%). ^{1}H NMR ($CDCl_3$,) : 7.3(d, 2H); 7.15(d, 2H); 6.98(t, 2H); 2.10(m, 12H).

화합물 2는 (디메톡시에탄)$NiBr_2$ 및 상기의 리간드로부터 실시예 24와 26에 기재된 것과 유사한 방법으로 제조되었다.

<실시예 28>

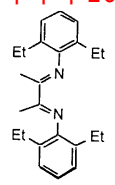
이 실시예는 화합물 5를 합성하는 데 사용되는 ArN=C(CH_3)C(CH_3)=NAr (Ar = 2-클로로-4,6-디메틸페닐)의 합성을 보여준다. 2-클로로-4,6-디메틸아닐린(12.45g, 80.0mmol) 및 비아세틸(3.44g, 40.0mmol)을 메탄올(10mL)에 용해시켰다. 여기에 2-3 방울의 포름산을 가하였다. 그 혼합물을 밤새 환류시켰다. 그 다음 용매를 제거하여 오일을 얻었다. 오일을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 첫 번째 밴드를 용매 제거 후 결정화하여 의도한 생성물로 확인된 황색 고체를 얻었다(0.71g, %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$,) : 7.10(s, 2H); 6.95(s, 2H); 2.30(s, 6H); 2.10(s, 6H); 2.07(s, 6H).

화합물 5는 (디메톡시에탄)$NiBr_2$ 및 상기의 리간드로부터 실시예 24와 26에 기재된 것과 유사한 방법으로 제조되었다.

<실시예 29>

이 실시예는 더 나아가서 $Pd(OAc)_2$를 촉매 선구체로 사용하는 것을 보여준 다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, $Pd(OAc)_2$ (3mg, 0.013mmol) 및 화합물 10(256mg, 0.735mmol)을 시클로펜텐(10.0g, 147.0mmol)에 용해시켰다. 여기에 $B(C_6F_5)_3$ (23mg, 0.045mmol)을 가하고 뒤이어 1.9M $AlEt_3$ 톨루엔 용액(24㎕, 0.045mmol)을 가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 대략 5 시간 동안 교반하였다. 그 후에는 침전된 중합체의 양 때문에 더 이상 교반할 수 없었다. $AlEt_3$를 가한 지 7 일 후, 공기 중에서 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 1.99g을 얻었다. 표 1에 기재된 것과 같은 조건하에서 이 시료의 용융 지수는 0.37이었다.

화학식 10



<실시예 30>

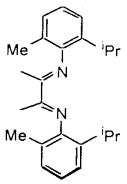
이 실시예는 MMAO가 히드로카빌화 화합물로 존재하는 경우 $Pd(OAc)_2$를 촉매 선구체로 사용하는 것을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, $Pd(OAc)_2$ (3mg, 0.013mmol) 및 화합물 10(256mg, 0.735mmol)을 시클로펜텐 (10.0g, 147.0mmol)에 용해시켰다. 여기에 6.7 중량 % MMAO 톨루엔 용액(0.700mL, 1.47mmol)을 가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 7 일 동안 교반하였다. 이어서, 공기 중에서 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 0.47g을 얻었다. 표 1에 기재된 것과 같은 조건하에서 이 시료의 용융 지수는 16이었다.

<실시예 31>

이 실시예는 더 나아가서 $Pd(OAc)_2$를 촉매 선구체로 사용하는 것을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, Pd

(OAc) $_2$ (3mg, 0.013 mmol) 및 화합물 11(116mg, 0.334mmol)를 시클로펜텐(10.0g, 147.0mmol)에 용해시켰다. 여기에 B(C $_6$ F $_5$) $_3$ (23mg, 0.045mmol)을 가하고 뒤이어 1.9M AlEt $_3$ 톨루엔 용액(24㎕, 0.045mmol)을 가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 자기 교반 막대로 교반하였다. 몇 시간 후에는 침전된 중합체의 양 때문에 더 이상 교반할 수 없었다. AlEt $_3$ 를 가한 지 3 일 후, 공기 중에서 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 3.36g을 얻었다.

화학식 11



<실시예 32>

이 실시예는 Pd(acac) $_2$ (acac = MeCOCH=C(O)Me)를 촉매 선구체로 사용하는 것을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, Pd(acac) $_2$ (4-5mg, 0.015mmol) 및 화합물 11(128mg, 0.368mmol)을 시클로펜텐(10.0g, 147.0mmol)에 용해시켰다. 여기에 B(C $_6$ F $_5$) $_3$ (23mg, 0.045mmol)을 첨가하고 뒤이어 1.9M AlEt $_3$ 톨루엔 용액(24㎕, 0.045mmol)을 가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 자기 교반 막대로 교반하였다. 5 시간 후에는 침전된 중합체의 양 때문에 더 이상 교반할 수 없었다. AlEt $_3$ 를 가한 지 3 일 후, 공기 중에서 이소-프로판올과 메탄올을 가하여, 반응을 종료시키고 중합체를 완전히 침전시켰다. 침전된 중합체를 메탄올/HCl 및 이어서 아세톤으로 씻은 다음 건조시켜 폴리시클로펜텐 4.84g을 얻었다.

<실시예 33>

이 실시예는 1-헥센의 중합을 보여준다. 질소가 채워진 글러브 상자에서, 화합물 6(28mg, 0.048mmol)을 1-헥센(2.00mg, 23.8mmol)에 현탁시켰다. 여기에 B(C $_6$ F $_5$) $_3$ (73mg, 0.14mmol)을 첨가하고 뒤이어 1.9M AlEt $_3$ 톨루엔 용액(75㎕, 0.14mmol)을 가하였다. AlEt $_3$ 를 첨가하자 반응 혼합물은 눈에 띠게 따뜻해지고 점성을 띠게 되었다. 반응 혼합물을 밤새 교반하고 나서, 공기 중에서 이소-프로판올을 첨가하여 반응을 종료시켰다. 메탄올/HCl을 가하여 중합체를 완전히 침전시키고 건조시켜 0.69g의 폴리(1-헥센)을 매우 점성이 큰 오일로 얻었다. CDCl $_3$ 중에서 기록된 중합체의 상온 ^{1} NMR 스펙트럼에서는 올레핀 말단기는 발견되지 않았다.

<비교 실시예 N>

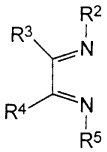
이 실험은 B(C $_6$ F $_5$) $_3$ 가 존재하지 않는 것을 제외하면 실시예 33과 동일하게 수행되었다. 반응 혼합물을 상온에서 밤새 교반한 후에 메탄올을 가하였다. 폴리(1-헥센)은 침전되지 않았다. 이는 이 반응에서 AlEt $_3$ 가 알킬화제로 사용되는 경우 화합물 (II)가 활성을 위해서 반드시 존재하여야 한다는 것을 보여준다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

-100℃ 내지 +200℃의 온도에서 (i) 하기 화학식 I의 화합물 (I)의 Ni(II) 또는 Pd(II) 복합체, (ii) 니켈 또는 팔라듐 화합물에 히드로카빌기를 전달할 수 있는 금속을 함유하는 히드로카빌화 화합물, 및 (iii) B(C $_6$ F $_5$) $_3$, AlCl $_3$, AlBr $_3$, Al(OTf) $_3$, 및 (R ^{13} R ^{14} R ^{15} C)Y로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 (II)를 올레핀과 접촉시키는 것을 포함하는 올레핀 중합 방법.

<화학식 I>



여기에서, 상기 올레핀은 에틸렌, R ^{17} CH=CH $_2$ 또는 R ^{17} CH=CHR ^{17} 의 화학식을 가진 올레핀, 시클로부텐, 시클로펜텐, 및 노보넨으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R ^{2} 및 R ^{5} 는 각각 독립적으로 아릴이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴이고, 이때 R ^{2} 및 R ^{5} 모두에서 이미노 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자에 결합된 탄소 원자들 중에서 적어도 하나는 그 자체에 결합된 수소 원자를 하나도 가지고 있지 않으며,

R ^{3} 및 R ^{4} 는 각각 독립적으로 수소 또는 히드로카빌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이거나, 또는 R ^{3} 및 R ^{4} 가 함께 카보시클릭 고리를 형성하는 히드로카빌렌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌렌이고,

R ^{13} , R ^{14} 및 R ^{15} 는 각각 독립적으로 아릴이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴이며,

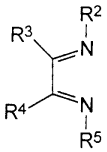
각각의 R ^{17} 은 독립적으로 히드로카빌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이

고, 이때 상기 올레핀에서 모든 올레핀 결합은 4가 탄소 원자나 적어도 둘 이상의 포화 탄소 원자들에 의해 다른 올레핀 결합 또는 방향족 고리로부터 분리되어 있으며,
Y는 약하게 배위되는 음이온이다.

청구항 2.

(i) 하기 화학식 I의 화합물 (I)의 Ni(II) 또는 Pd(II) 염, 및 (ii) 니켈 또는 팔라듐 화합물에 히드로카빌기를 전달할 수 있는 금속을 함유하는 히드로카빌화 화합물과 올레핀을 접촉시키는 것을 포함하며, 추가로 (iii) $B(C_6F_5)_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $Al(OTf)_3$, 및 $(R^{13}R^{14}R^{15}C)Y$로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물 (II)가 상기 접촉 단계에 포함될 수 있는 것인, 올레핀 중합방법.

<화학식 I>



여기에서, 상기 Ni(II) 또는 Pd(II) 염은 $Ni(O_2CR^7)_2$, $Ni[R^8COCH=C(O)R^8]_2$, NiX_2, $L^1L^2NiX_2$, $Ni(OR^{18})_2$, $Pd(O_2CR^9)_2$, $Pd[R^{10}COCH=C(O)R^{10}]_2$, PdX_2, $L^1L^2PdX_2$, 및 $Pd(OR^{19})_2$로 이루어진 군으로부터 선택되고,
상기 올레핀은 에틸렌, $R^{17}CH=CH_2$ 또는 $R^{17}CH=CHR^{17}$의 화학식을 가진 올레핀, 시클로부텐, 시클로펜텐, 및 노보넨으로 이루어진 군으로부터 선택되며,
R^2 및 R^5는 각각 독립적으로 아릴이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴이고, 이때 R^2 및 R^5 모두에서 이미노 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자에 결합된 탄소 원자들 중에서 적어도 하나는 그 자체에 결합된 수소 원자를 하나도 가지고 있지 않으며,
R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 수소 또는 히드로카빌이거나, 공정 조건하에서 불활성이 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이거나, 또는 R^3 및 R^4가 함께 카보시클릭 고리를 형성하는 히드로카빌렌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌렌이고,
R^{13}, R^{14} 및 R^{15}는 각각 독립적으로 아릴이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴이며,
각각의 R^{17}은 독립적으로 히드로카빌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이고, 이때 상기 올레핀에서 모든 올레핀 결합은 4가 탄소 원자나 적어도 둘 이상의 포화 탄소 원자들에 의해 다른 올레핀 결합 또는 방향족 고리로부터 분리되어 있으며,
R^{18} 및 R^{19}는 각각 독립적으로 히드로카빌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이거나, 또는 $R^{21}SO_3^-$이고,
R^7, R^8, R^9 및 R^{10}은 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 히드로카빌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이며,
각각의 X는 독립적으로 할로겐 또는 $R^{21}SO_3^-$이고,
각각의 R^{21}은 독립적으로 아릴이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴이거나, 또는 퍼플루오로알킬이며,
L^1 및 L^2는 독립적으로 화학식 I의 화합물 (I)에 의해 대체될 수 있는 리간드들이거나, 또는 함께 화학식 I의 화합물 (I)에 의해 대체될 수 있는 2자리 리간드를 이루며,
Y는 약하게 배위되는 음이온이고,
이때, 상기 히드로카빌화 화합물이 알루미늄 원자에 결합된 하나 이상의 할로겐 원자를 포함하는 알킬알루미늄 화합물, 또는 R^{20}이 알킬이고 q가 양의 정수인 $(R^{20}AlO)_q$가 아닌 경우에는, 화합물 (II)가 반드시 존재한다.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 올레핀이 에틸렌인 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 올레핀이 노보넨인 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 올레핀이 시클로펜텐인 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 올레핀이 선형 α-올레핀인 방법.

청구항 7.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 랜덤 또는 블록 공중합체가 생성되는 방법.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 히드로카빌화 화합물이 $MX_mR^6_n$이고, 여기에서, M은 Li, Mg, Zn[II], Al, 또는 Sn[IV]이고; 각각의 X는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 또는 OR^{12}이고; 각각의 R^6는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌이고; m은 0 또는 1 이상의 정수이고; n은 1 이상의 정수이고; m + n 은 M의 원자가이고; R^{12}는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌인방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, Y가 BAF, BF_4, $B(C_6F_5)_4$, SbF_6 또는 PF_6 인 방법.

청구항 10.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R^2, R^3, R^4 및 R^5 가 다음과 같은 기인 방법.

R^2	R^3	R^4	R^5
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	H	H	2,6-i-PrPh
2,6-i-PrPh	Me	Me	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	H	H	2,6-MePh
2,6-EtPh	Me	Me	2,6-EtPh
2,4,6-MePh	Me	Me	2,4,6-MePh
2,6-MePh	Me	Me	2,6-MePh
2,6-i-PrPh	An	An	2,6-i-PrPh
2,6-MePh	An	An	2,6-MePh
2-t-BuPh	An	An	2-t-BuPh
2,5-t-BuPh	An	An	2,5-t-BuPh
2,4,6-MePh	An	An	2,4,6-MePh
2-Cl-6-MePh	Me	Me	2-Cl-6-MePh
2,6-Cl-4-OMePh	Me	Me	2,6-Cl-4-OMePh
2,6-Cl-4-OMePh	An	An	2,6-Cl-4-OMePh
2-i-Pr-6-MePh	An	An	2-i-Pr-6-MePh
2-i-Pr-6-MePh	Me	Me	2-i-Pr-6-MePh
2,6-t-BuPh	H	H	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	Me	Me	2,6-t-BuPh
2,6-t-BuPh	An	An	2,6-t-BuPh
2-t-BuPh	Me	Me	2-t-BuPh

청구항 11.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 온도가 25℃ 내지 100℃인 방법.

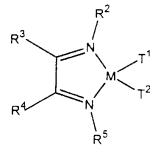
청구항 12.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 화합물 (II)가 $(C_6F_5)_3B$인 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서, 상기 복합체가 하기 화학식 VI의 화합물 (VI)인 방법.

<화학식 VI>



여기에서,

M은 Ni 또는 Pd이고,

T^1 및 T^2 는 각각 독립적으로 할로겐, R^7CO_2, $R^8COCH=C(O)R^8$, 또는 OR^{18} 이고,

R^2 및 R^5 는 각각 독립적으로 아릴이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴이고, 이때 R^2 및 R^5 모두에서, 이미노 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자와 결합된 탄소 원자들 중에서 적어도 하나는 그것에 결합된 수소 원자를 하나도 가지지 않고,
R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 수소 또는 히드로카빌이거나, 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이거나, 또는 R^3 및 R^4 가 함께 카보시클릭 고리를 형성하는 히드로카빌렌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌렌이고,
각각의 R^{18} 은 독립적으로 히드로카빌이고,
각각의 R^7 및 R^8 은 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하고 있는 히드로카빌이거나 공정 조건하에서 불활성이 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이다.

청구항 14.
제 1 항에 있어서, 화합물 (II) : Pd 또는 Ni의 몰비가 0.5 내지 10이고, 히드로카빌화 화합물 : Pd 또는 Ni의 몰비가 0.5 내지 20인 방법.

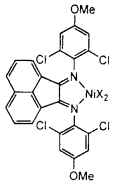
청구항 15.
제 2 항에 있어서, 화합물 (II)가 존재할 경우 화합물 (II) : Pd 또는 Ni의 몰비가 0.5 내지 10이고, 히드로카빌화 화합물 : Pd 또는 Ni의 몰비가 바람직하게는 0.5 내지 20이며, 화합물 (II)가 존재하지 않을 경우 상기 히드로카빌화 화합물 : Pd 또는 Ni의 몰비가 0.5 내지 200인 방법.

청구항 16.
제 13 항에 있어서, T^1 및 T^2 가 염소 또는 브롬인 방법.

청구항 17.
제 1 항, 제 2 항 또는 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드로카빌화 화합물이 $MX_mR^6_n$ 이고, 여기에서
M은 Li, Mg, Zn[II], Al, 또는 Sn[IV]이고,
각각의 X는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 또는 OR^{12} 이고,
각각의 R^6 는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌이고,
m은 0 또는 1 이상의 정수이고,
n은 1 이상의 정수이고,
m + n 은 M의 원자가이고,
R^{12} 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌이고,
상기 온도가 25℃ 내지 100℃이고,
화합물 (II)가 $(C_6F_5)_3B$인 방법.

청구항 18.
제 1 항, 제 2 항 또는 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 히드로카빌화 화합물이 $MX_mR^6_n$ 이고, 여기에서
M은 Li, Mg, Zn[II], Al, 또는 Sn[IV]이고,
각각의 X는 독립적으로 F, Cl, Br, I, 또는 OR^{12} 이고,
각각의 R^6 는 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌이고,
m은 0 또는 1 이상의 정수이고,
n은 1 이상의 정수이고,
m + n 은 M의 원자가이고,
R^{12} 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 히드로카빌이고,
상기 온도가 25℃ 내지 100℃이고,
화합물 (II)가 $(C_6F_5)_3B$이고,
상기 올레핀이 하나 이상의 에틸렌, 노보넨, 시클로펜텐, 또는 선형 α-올레핀인 방법.

청구항 19.
하기 화학식의 화합물.
<화학식 4>

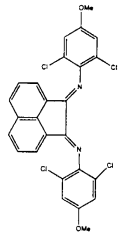


상기 식에서, 각각의 X는 독립적으로 할로겐, R^7CO_2, $R^8COCH=C(O)R^8$, 또는 OR^{18} 이고,
각각의 R^{18} 은 독립적으로 히드로카빌이고,
R^7 및 R^8 은 1 내지 20개의 탄소 원자들을 함유한 히드로카빌이거나 공정 조건하에서 불활성인 하나 이상의 치환기로 치환된 히드로카빌이다.

청구항 20.
제 19 항에 있어서, X 모두 염소 또는 브롬인 화합물.

청구항 21.
하기 화학식의 화합물.

<화학식 VII>



청구항 22.

제 2 항에 있어서, 각각의 R^{18} 및 R^{19} 는 독립적으로 히드로카빌이고,
각각의 R^{7}, R^{8}, R^{9} 및 R^{10} 은 독립적으로 히드로카빌이며,
각각의 X는 독립적으로 염소 또는 브롬인 방법.