



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.

C07F 17/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년06월29일

(11) 등록번호

10-0733755

(24) 등록일자

2007년06월25일

(21) 출원번호	10-2001-7010350	(65) 공개번호	10-2001-0102158
(22) 출원일자	2001년08월14일	(43) 공개일자	2001년11월15일
심사청구일자	2005년12월06일		
번역문 제출일자	2001년08월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/012406	(87) 국제공개번호	WO 2001/44318
국제출원일자	2000년12월07일	국제공개일자	2001년06월21일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리제, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 캐냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 캐냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

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

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장

09/461,858

1999년12월15일

미국(US)

(73) 특허권자

바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이

네덜란드왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66

(72) 발명자

에 웬존에이

미국77059텍사스주휴스톤골프뷰트래일14311

엘더마이클제이

미국21921메릴랜드주엘크톤파크씨클103

존스로버트엘

미국21921메릴랜드주엘크론텔래그레프로드4305

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문현  
WO 98/22486 A1

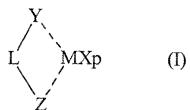
심사관 : 김용

전체 청구항 수 : 총 11 항

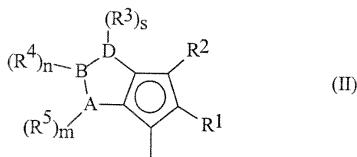
**(54) 메탈로센 화합물, 그의 제조 방법 및 올레핀 중합을 위한촉매시스템에서의 그의 용도**

**(57) 요약**

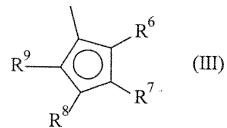
[화학식 I]



[화학식 II]



[화학식 III]



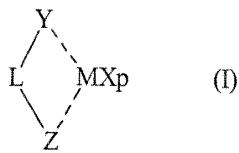
Y가 화학식 II[식 중, A, B 및 D는 서로 동일하거나 다르며, 질소 및 산소를 제외한, 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 제14족 내지 16족의 원소로부터 선택되며, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는, 수소 또는 탄화수소기이다], Z는, 상기 기재된 화학식 II의 부분 및 화학식 III[식 중, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>는, 수소 또는 탄화수소기이다]의 부분으로부터 선택되며, L은 2가 가교기이며; M은 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 3, 4, 5, 6족 또는 란탄 계열 또는 악티늄 계열의 원소로부터 선택되는 전이금속의 원자이며, X는 서로 동일하거나 다르고, 수소, 할로겐, R<sup>10</sup>, OR<sup>10</sup>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR<sup>10</sup>, SR<sup>10</sup>, NR<sup>10</sup><sub>2</sub> 또는 PR<sup>10</sup><sub>2</sub> [식 중, 치환체 R<sup>10</sup>는 수소 또는 알킬기이다]이며; p는 금속 M의 산화수에서 2를 뺀 값과 동일한, 1 내지 3의 정수인, 화학식 I의, 한 부류의 메탈로센 화합물을 개시하였다. 상기 메탈로센은, 프로필렌의 중합에 특히 유용하다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1.**

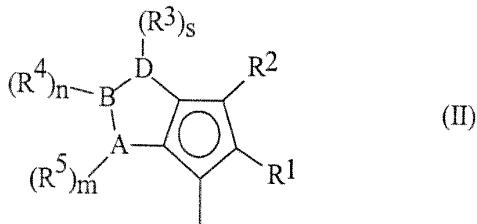
화학식 I의 메탈로센 화합물:

## [화학식 I]



[식 중, Y는 화학식 II의 부분이며:

## [화학식 II]



(식 중, A는, 서로 동일하거나 다르며, 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 14 내지 16 족으로부터 선택되는, 질소 및 산소를 제외한 원소이며; B 및 D는, 주기율표의 14 족으로부터 선택되며;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  및  $R^5$ 는, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 ~ 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는,  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_2-C_{20}$ -알케닐,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴,  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬 라디칼로부터 선택되며;

$R^3$ 은, 서로 동일하거나 다르며, 원소의 주기율표의 13 ~ 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는,  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_2-C_{20}$ -알케닐,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴,  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬 라디칼로부터 선택되며;

두  $R^3$ 가 4 내지 8 개의 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있거나, 또는  $R^3$  및  $R^4$ 가, 치환체를 가질 수 있는, 4 내지 8 개의 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있으며;

$n$ ,  $m$  및  $s$ 는 서로 동일하거나 다르며,  $m$ 은 0, 1 및 2로부터 선택되고,  $n$  및  $s$ 는 각각 1 또는 2이며;

A가 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 16 족의 원소로부터 선택될 때,  $m$ 은 0이며;

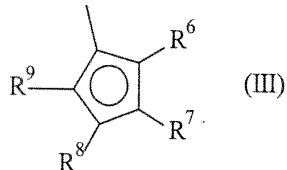
A가 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 15 족의 원소로부터 선택될 때,  $m$ 은 1이며;

A가 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 14 족의 원소로부터 선택될 때,  $m$ 은 1 또는 2이며;

A, B 및 D를 포함하는 고리는 임의의 허용된 위치에 이중 결합을 가질 수 있다);

Z는, 화학식 II의 부분 및 화학식 III의 부분으로부터 선택되고:

## [화학식 III]



(식 중, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 - 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-아릴알킬 라디칼로부터 선택되나, R<sup>7</sup>는 수소가 아니며; R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup> 또는, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>는, 치환체를 가질 수 있는, 탄소수 4 내지 8의 고리를 임의 형성할 수 있다);

Z가 화학식 II의 부분일 때, Y 및 Z는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며;

L은 원소의 주기율표 13 - 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬리덴, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 시클로알킬리덴, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 아릴리덴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 알킬아릴리덴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 아릴알킬리덴 및 5개 이하의 규소 원자를 포함하는 실릴리덴으로 구성된 군으로부터 선택되며;

M은 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄 계열 또는 악티늄 계열에 속하는 것으로부터 선택되는 전이 금속의 원자이며;

X는 동일하거나 다르며, 수소 원자, 할로겐 원자, R<sup>10</sup>, OR<sup>10</sup>, OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOR<sup>10</sup>, SR<sup>10</sup>, NR<sup>10</sup><sub>2</sub> 또는 PR<sup>10</sup><sub>2</sub>기(식 중, 치환체 R<sup>10</sup>은, 원소의 주기율표의 13 - 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴 및 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-아릴알킬 라디칼로 이루어진 군으로부터 선택됨)이며;

p는 금속 M의 산화수에서 2를 뺀 값으로서, 1 내지 3의 정수이다].

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 전이 금속 M 이 티타늄, 지르코늄 및 하프늄으로부터 선택되는 메탈로센 화합물.

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서, L이 >Si(R<sup>17</sup>)<sub>2</sub> 또는 >C(R<sup>17</sup>)<sub>2</sub>[식 중, R<sup>17</sup>은 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 - 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-아릴알킬 라디칼로부터 선택되며, 두 R<sup>17</sup>은 치환체를 가질 수 있는, 3 내지 8 개의 원자를 포함하는 고리를 임의 형성할 수 있다]인 메탈로센 화합물.

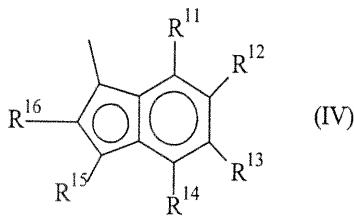
## 청구항 4.

제 1 항에 있어서, A가 황이며, B 및 D가 탄소 원자인 메탈로센 화합물.

## 청구항 5.

제 1 항에 있어서, Z가 화학식 IV의 부분인 메탈로센 화합물:

[화학식 IV]



[식 중, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 ~ 17 족에 속하는 해태로 원자를 임의 포함하는, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-시클로알킬, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-알케닐, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-아릴알킬 라디칼로부터 선택되며, R<sup>11</sup> 및 R<sup>12</sup>, 또는 R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup>, 또는 R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 치환체를 가질 수 있는, 4 내지 8 개의 원자를 포함하는 고리를 임의 형성할 수 있다].

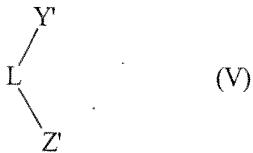
### 청구항 6.

제 1 항에 있어서, Y 및 Z가 모두 화학식 II의 부분이며, A가 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 제 16 족의 원소이며, B 및 D가 탄소 원자이며, R<sup>1</sup>이 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기이며, R<sup>2</sup>이 수소이며, R<sup>3</sup>가 수소가 아니며, m은 0이며, n 및 s는 1인 메탈로센화합물.

### 청구항 7.

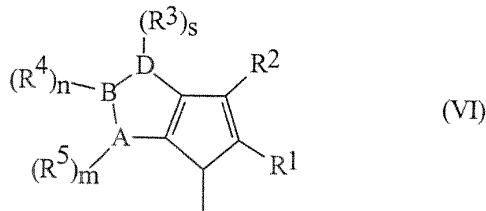
화학식 V의 리간드:

[화학식 V]



[식 중, Y'는 화학식 VI의 부분 및/또는 그의 이중 결합 이성질체이고:

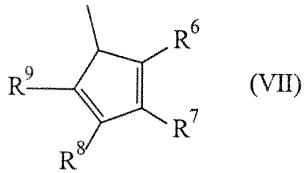
[화학식 VI]



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, A, B, D, n, m 및 s는 제 1 항에 기재된 바와 같이 정의된다);

Z'는 화학식 VI의 부분 및 화학식 VII의 부분 및/또는 그의 이중 결합 이성질체로부터 선택되며:

[화학식 VII]



(식 중, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 제 1 항에 기재된 바와 같다);

Z'가 Y'일 때, Y' 및 Z' 중의 A, B 및 D는 서로 동일하거나 다를 수 있으며;

L은, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 2가 가교기이다].

#### 청구항 8.

하기 화합물들을 접촉시킴으로써 수득가능한 올레핀 중합용 촉매:

(A) 제 1 항에 따른 화학식 I의 메탈로센 화합물, 및

(B) 알루목산 및/또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

#### 청구항 9.

제 8 항에 따른 촉매의 존재 하에, 하나 이상의 올레핀 단량체의 중합 반응을 포함하는, 하나 이상의 올레핀의 중합 방법.

#### 청구항 10.

제 9 항에 있어서, 올레핀 단량체가 프로필렌인 방법.

#### 청구항 11.

제 9 항에 있어서, 프로필렌이 하나 이상의 알파-올레핀과 공중합되는 방법.

#### 청구항 12.

삭제

#### 청구항 13.

삭제

#### 청구항 14.

삭제

#### 청구항 15.

삭제

#### 청구항 16.

삭제

청구항 17.  
삭제

청구항 18.  
삭제

청구항 19.  
삭제

청구항 20.  
삭제

청구항 21.  
삭제

청구항 22.  
삭제

청구항 23.  
삭제

청구항 24.  
삭제

청구항 25.  
삭제

청구항 26.  
삭제

청구항 27.  
삭제

청구항 28.  
삭제

청구항 29.  
삭제

청구항 30.  
삭제

청구항 31.  
삭제

청구항 32.  
삭제

청구항 33.  
삭제

**청구항 34.**

삭제

**청구항 35.**

삭제

**청구항 36.**

삭제

**청구항 37.**

삭제

**청구항 38.**

삭제

**명세서****기술분야**

본 발명은, 신규한 계열의 메탈로센 화합물, 이를 함유한 올레핀 중합용 촉매 및, 이 촉매의 존재 하에 수행되는 중합 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 상기 메탈로센 화합물의 합성 중 중간체로서 유용한 대응 리간드 및, 이 리간드 및 상기 메탈로센 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

시클로펜타디에닐기가 두 개인 메탈로센 화합물은, 올레핀 중합용 촉매 성분으로서 공지되었다. 예를 들어, 유럽 특허 제 129,368 호는, (a) 전이 금속과의 비스-시클로펜타디에닐 배위 착물 및, (b) 알루목산을 함유하는 올레핀의 중합을 위한 촉매 시스템을 기재하였다. 두 시클로펜타디에닐기는 2가 기에 의해 결합될 수 있다.

더 최근에는, 알파-올레핀의 중합에 사용되는 헤테로시클릭 메탈로센 화합물이 기재되었다. 예를 들어, 미국 특허 5,489,659 호는, 규소 원자가 시클로펜타디에닐 고리로 축합된 비방향족 고리의 한 부분인, 알파-올레핀 중합용 규소-함유 메탈로센 화합물의 한 가지 계열에 관한 것이다. 상기 유형의 메탈로센은, 프로필렌 중합에 사용된다. 상기 메탈로센-기재 촉매의 활성은 만족스럽지 않다.

국제 출원 WO 98/22486 호에서, 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하는 하나 이상의 고리와 접합된 중앙 금속 원자와 직접 배위된 시클로펜타디에닐 라디칼을 함유하는, 한 계열의 메탈로센이 기재되었다. 상기 메탈로센은, 적합한 조촉매와 조합되어, 프로필렌과 같은 올레핀 중합에 사용된다. 그러나, 산업적으로 중요한 중합 온도에서 수득될 수 있는 분자량은 대부분이 사용하기에 여전히 매우 낮으며, 상기 촉매 시스템의 활성은, 프로필렌의 중합에 사용될 때, 만족스럽지 않다.

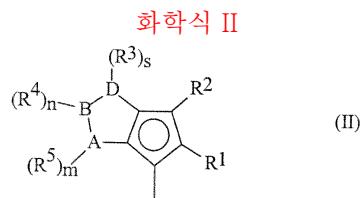
올레핀, 특히 프로필렌의 중합을 위한 촉매에서 사용될 때, 높은 활성을 가진 신규한 계열의 메탈로센을 공급하여, 형성된 중합체 중 잔여 촉매의 양을 최소화하는 것이 바람직할 것이다. 더우기, 고분자량, 좁은 분자량 분배 및 높은 선형성 및 그로 인한 높은 결정성의 중합체를 수득하게 하는 고-활성 촉매가 요망된다.

상기 및 다른 결과를 달성하는 신규 계열의 메탈로센 화합물은, 현재 뜻하지 않게 발견되었다.

첫 번째 국면에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 I의 메탈로센 화합물을 제공한다:



[식 중, Y는 화학식 II의 부분이다:



(식 중, A, B 및 D는, 서로 동일하거나 다르며, 질소 및 산소를 제외한, 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 14 내지 16 족의 원소들로부터 선택되며;

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$ 는, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 – 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는,  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_2-C_{20}$ -알케닐,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴,  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬 라디칼로부터 선택되며; 두  $R^3$ 는 4 내지 8 개의 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있거나, 또는  $R^3$  및  $R^4$ 는, 치환체를 가질 수 있는 4 내지 8 개의 원자를 포함하는 고리를 형성할 수 있으며; 단, s가 0이거나,  $R^3$ 이 수소일 경우,  $R^2$ 가 수소가 아니며;

m, n 및 s는 서로 동일하거나 다르며, 0, 1 및 2로부터 선택되며;

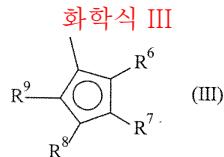
A, B 및 D가 각각 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 16 족의 원소로부터 선택될 때, m, n 및 s는 0이며;

A, B 및 D가 각각 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 15 족의 원소로부터 선택될 때, m, n 및 s는 1이며;

A, B 및 D가 각각 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 14 족의 원소로부터 선택될 때, m, n 및 s는 1 또는 2이며;

A, B 및 D를 포함하는 고리는, 임의의 허용된 위치에, 방향성을 가진 이중 결합을 가진다)

Z는, 화학식 II의 부분 및 화학식 III의 부분으로부터 선택되고:



(식 중,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$ 는, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 – 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_2-C_{20}$ -알케닐,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴,  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬 라디칼로부터 선택되며,  $R^7$ 는 수소가 아니며;  $R^6$  및  $R^7$  또는,  $R^7$  및  $R^8$ 는, 4 내지 8 개의 원자를 포함하는 치환체를 가질 수 있는 고리를 임의 형성할 수 있다);

Z가 화학식 II의 부분일 때, Y 및 Z는 서로 동일하거나 다를 수 있으며;

L은 2가 가교기이며; 바람직하게는, 원소의 주기율표 13 – 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는,  $C_1-C_{20}$  알킬리텐,  $C_3-C_{20}$  시클로알킬리텐,  $C_6-C_{20}$  아릴리텐,  $C_7-C_{20}$  알킬아릴리텐,  $C_7-C_{20}$  아릴알킬리텐 및,  $SiMe_2$ ,  $SiPh_2$ ,  $SiMe_2SiMe_2$  라디칼과 같이 5개 이하의 규소 원자를 포함하는 실릴리텐으로 구성된 군으로부터 선택되며;

M은, 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄 계열 또는 악티늄 계열에 속하는 것으로부터 선택되는 전이 금속의 원자이며;

X는, 동일하거나 다르며, 수소 원자, 할로겐 원자,  $R^{10}$ ,  $OR^{10}$ ,  $OSO_2CF_3$ ,  $OCOR^{10}$ ,  $SR^{10}$ ,  $NR^{10}_2$  또는  $PR^{10}_2$  기(식 중, 치환체  $R^{10}$ 은, 원소의 주기율표의 13 - 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는,  $C_1-C_{20}$  알킬,  $C_3-C_{20}$  시클로알킬,  $C_6-C_{20}$  아릴,  $C_7-C_{20}$  알킬아릴 및  $C_7-C_{20}$  아릴알킬 라디칼로부터 선택됨)이며;

p는, 0 내지 3, 바람직하게는 1 내지 3의 정수이며, 이는 금속 M의 산화수에서 2를 뺀 값으로, 바람직하게는, p는 2이며; 전이 금속 M은 바람직하게는, 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이며, 더욱 바람직하게는 지르코늄이다].

바람직하게는, 치환체 X는, 염소 원소, 메틸기 또는 벤질기이다.

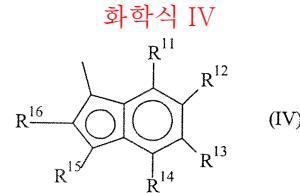
바람직하게는, 2가 가교기 L은,  $>Si(R^{17})_2$  또는  $>C(R^{17})_2$ 이며(식 중,  $R^{17}$ 은, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 - 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_2-C_{20}$ -알케닐,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴,  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬 라디칼로부터 선택되며, 두  $R^{17}$ 은 3 내지 8 원자를 포함하는 치환체를 가질 수 있는 고리를 형성할 수 있다.

더욱 바람직하게는, 2가 가교기 L은,  $>Si(CH_3)_2$ ,  $>Si(C_6H_5)_2$ ,  $>CH_2$  및  $C(CH_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

바람직하게는, A는, 황, 셀레늄, 텔루륨 및 폴로늄으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 황이다.

바람직하게는, B 및 D는, 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 14 족으로부터 선택되며, 더욱 바람직하게는 탄소 원자이다].

Z가 화학식 III의 부분일 때, 바람직하게는 화학식 IV의 것들로부터 선택된다:



[식 중,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은, 서로 동일하거나 다르며, 수소, 원소의 주기율표의 13 - 17 족에 속하는 헤테로 원자를 임의 포함하는  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_2-C_{20}$ -알케닐,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴,  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬 라디칼로부터 선택되며,  $R^{11}$  및  $R^{12}$ , 또는  $R^{12}$  및  $R^{13}$ , 또는  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는, 치환체를 가질 수 있는 4 내지 8 개의 원자를 포함하는 고리를 임의 형성할 수 있다. 바람직하게는,  $R^{14}$  및  $R^{16}$ 이 수소가 아니다. 더욱 바람직하게는,  $R^{14}$ 가  $C_6-C_{20}$ -아릴기, 예를 들어, 페닐 또는 나프틸기이며,  $R^{16}$ 은,  $C_1-C_{20}$ -알킬기, 예를 들어, 메틸기이다].

상기 계의 비제한적 예는 하기와 같다:

디메틸실란디일비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(4-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(4-օ]소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(4-ter-부틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-օ]소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜] 지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜] 지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실릴-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-[2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리텐비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-օ]소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-օ]소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-메틸시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-օ]소프로필시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-페닐시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[(2-메틸페닐)-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[2-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[c]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[2-메시틸렌-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디이소프로필-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디ter-부틸-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디트리메틸실릴-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-메틸시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-օ]소프로필시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-페닐시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[(2-메틸페닐)-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[2-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[c]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[2-메시틸렌-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디이소프로필-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디ter-부틸-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디트리메틸실릴-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-메틸시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-이소프로필시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2-페닐시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[(2-메틸페닐)-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-[2-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디아이소프로필-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-디ter-부틸-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실릴-5-(2,4-디메틸시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-5-(2,4-트리메틸실릴-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-메틸시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-페닐시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-[2-(2-메틸페닐)-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-티오펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디ter-부틸-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디트리메틸실릴-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-메틸시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-이소프로필시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-페닐시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디메틸시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-[(2-메틸페닐)-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-[2-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[c]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-[2-메시틸렌-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디이소프로필-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디ter-부틸-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디트리메틸실릴-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-메틸시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-이소프로필시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2-페닐시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-[(2-메틸페닐)-4-메틸시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-[2-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜]지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디이소프로필-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디ter-부틸-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실릴-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

메틸렌비스-5-(2,4-디트리메틸실릴-시클로펜타디에닐-[c]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(시클로펜타디에닐-[2,1-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2-메틸시클로펜타디에닐-[2,1-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디메틸시클로펜타디에닐-[2,1-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디이소프로필시클로펜타디에닐-[2,1-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디ter-부틸시클포펜타디에닐-[2,1-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디트리메틸실릴시클로펜타디에닐-[2,1-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(시클로펜타디에닐-[2,1-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2-메틸시클로펜타디에닐-[2,1-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디메틸시클로펜타디에닐-[2,1-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디이소프로필시클로펜타디에닐-[2,1-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디ter-부틸시클로펜타디에닐-[2,1-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-4-(2,5-디트리메틸실릴시클로펜타디에닐-[2,1-b]-텔루로펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)(3-메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)(3-ter-부틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실롤)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)-지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실롤)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)-1-(벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-5-(2,4-디메틸시클로펜타디에닐-[c]-티오펜)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-5-(2,4-디메틸-시클로펜타디에닐-[c]-포스폴)-1-(벤조인데닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일-4-(2,5-디트리메틸실릴시클로펜타디에닐-[2,1-b]-텔루로펜)-1-(2-메틸-4-페닐)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

본 발명에 따른, 메탈로센 화합물의 해당 계열은, Y 및 Z가 모두 화학식 (II)의 부분이며, R<sup>1</sup>은, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, 바람직하게는, 메틸기이며, R<sup>2</sup>는 수소이며, R<sup>3</sup>는 수소가 아니며, B 및 D가 탄소 원자이며, A가 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 16족의 원소이며, 바람직하게는 황이며, m은 0이며, n 및 s가 1인, 화학식 I의 화합물이다. 바람직하게는, R<sup>3</sup>은, 페닐기 또는 나프틸기와 같은 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴기 또는, 오르토-메틸페닐기와 같이 알킬기가 아릴치환기로 오르토-치환되거나, 2,4-디메틸페닐과 같이 아릴기가 2,4 이치환된 페닐기인 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴기이다. 바람직하게는, R<sup>4</sup>는 수소가 아니다. 바람직하게는, R<sup>5</sup>는 수소이다.

본 발명에 따른 메탈로센의 상기 계열 중, 헤테로원소를 포함하는 고리는, 이중결합을 가져, 방향족 특성을 가진다.

상기 계열의 비제한적 예는 하기와 같다:

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드,

디메틸실란디일비스-6-(3,5-디메틸-시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2'-메틸페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)]지르코늄 디클로라이드.

본 발명에 따른 메탈로센의 또다른 특별한 유리한 계열은, Y 및 Z 모두가 화학식 II의 부분이고, L은 >C(R<sup>17</sup>)<sub>2</sub>기이며, R<sup>1</sup>은 수소 원자가며, R<sup>2</sup>는 수소 원자가 아닌 메탈로센이다.

상기 계열의 비제한적인 예는 하기와 같다:

이소프로필리덴비스-6-(4-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(4-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(4-ter-부틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(4-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(4-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(4-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(4-ter-부틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(4-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)지르코늄 디클로라이드 및 메틸.

본 발명에 따른 메탈로센의 또다른 특별한 유리한 계열은, Y 및 Z 모두가 화학식 II의 부분이며, m은 2이며, R<sup>5</sup>는 수소가 아닌 화학식 I에 상응한다.

상기 계열의 비제한적 예는, 하기와 같다:

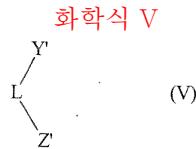
디메틸실란디일비스-6-(1,1,2,5-테트라메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실롤)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

디메틸실란디일비스-6-(1,1,2,5-테트라메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-시클로펜타디엔)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

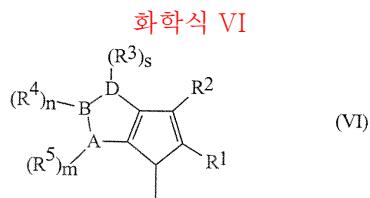
이소프로필리덴비스-6-(1,1,2,5-테트라메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실릴)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

이소프로필리덴비스-6-(1,1,2,5-테트라메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-시클로펜타디엔)지르코늄 디클로라이드 및 메틸;

본 발명의 또 다른 태양에 따라, 화학식 V의 리간드의 종류가 제공된다:

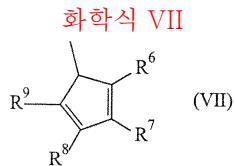


[식 중, Y'는 화학식 VI의 부분 및/또는 그의 이중 결합 이성질체이고:



(식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, A, B, D, n, m 및 s는 상기 기재된 바와 같이 정의되며, A, B 및 D를 포함하는 고리는 임의의 허용된 위치에 이중 결합을 가질 수 있으며, 방향족 특성을 가진다].

Z'는 화학식 VI의 부분 및 화학식 VII의 부분 및/또는 그의 이중 결합 이성질체로부터 선택된다:



(식 중, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 상기에 기재된 바와 같이 정의된다);

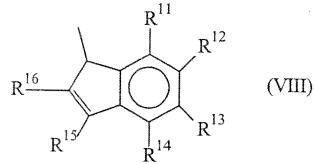
Z'가 Y'일 때, Y' 및 Z' 중의 A, B 및 D는 서로 동일하거나 다를 수 있으며;

L은 상기 정의된 바와 같은 2가 가교기이다.

바람직하게는, Z'는, Y'와 동일하고, R<sup>1</sup>은, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-알킬기, 바람직하게는, 메틸기이며, R<sup>2</sup>는 수소이며, R<sup>3</sup>는 수소가 아니며, B 및 D는 탄소 원자가며, A는 원소의 주기율표(신규 IUPAC 판)의 16 족의 원소, 바람직하게는 황이며, m은 0이며, n 및 s는 1이다. 더욱 바람직하게는, R<sup>3</sup>는, 페닐기 또는 나프틸기와 같은 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴기, 또는 알킬기가 아릴치환체로 오르토 치환되거나 또는 오르토 및 메타 치환된 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴기, 예를 들어, 오르토-메틸페닐기 또는 2-4 메틸페닐기이다. 바람직하게는, R<sup>4</sup>는 수소가 아니며, 바람직하게는 R<sup>5</sup>는 수소이다].

Z'가 Y'와 상이 할 때, 바람직하게는, 화학식 VIII의 부분 및/또는 그의 이중 결합 이성질체이다:

## 화학식 VIII



(식 중, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은 상기와 같이 정의된 바와 같다);

상기 계열의 비제한적 예는 하기와 같다:

디메틸비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]실란;

디메틸비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란;

디메틸비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)실란;

디메틸비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)실란;

디메틸비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰]실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰]실란;

디메틸비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실룰)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실란)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실란)실란;

디메틸실릴-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실란)-1-(2-메틸-4-페닐인데닐)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-실란)실란;

디메틸비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]실란;

디메틸비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(3-이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜]실란;

디메틸비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디에틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-(디이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸실릴-6-(2,5-디트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)-1-(2-메틸-4-페닐리테닐)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)실란;

디메틸비스-6-(3-메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란;

디메틸비스-6-(3-아이소프로필시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란;

디메틸비스-6-(3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디메틸-3-(2-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2,4,6-트리메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴]실란;

디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-메시틸렌시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴]실란;

디메틸비스-6-(2,4,5-트리메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디아이소프로필-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디ter-부틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란;

디메틸비스-6-(2,5-디트리메틸실릴-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)실란,;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)-1-(2-메틸-4-페닐리테닐)실란;

디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-포스폴)-1-(2-메틸-4-페닐인테닐)실란;

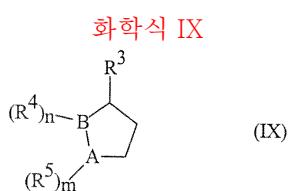
디메틸실란디일-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-텔루로펜)-1-(2-메틸-4-페닐인테닐)실란.

본 발명에 따른 가장 바람직한 리간드는, 디메틸비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란; 디메틸비스-6-[2,5-디메틸-3-(2'-메틸페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]실란; 디메틸비스-6-(3,5-디메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜)실란이다.

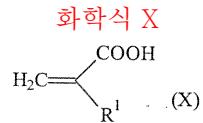
상기에 언급한 화학식 V의 화합물을, 화학식 I의 메탈로센 화합물의 제조를 위한 중간체 리간드로서 특히 유용하다.

본 발명의 추가의 태양에 따르면, 하기의 단계를 포함하는, L, Y' 및 Z'가 상기 기재된 바와 같이 정의되는, 화학식 V의 리간드(단 R<sup>2</sup>는 수소이며, D는 탄소 원자임)의 제조 방법이 제공된다:

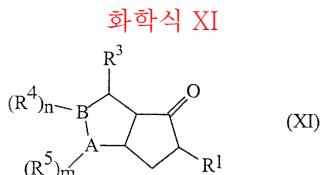
(a) 화학식 IX의 화합물을, 폐환체의 존재 하에 화학식 X의 화합물과 접촉시켜 화학식 XI의 화합물을 수득하는 단계:



[식 중, 이중 결합은, 임의의 허용된 위치에 존재할 수 있으며, A, B, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, n 및 m은 상기 정의된 바와 같은 의미이다]



[식 중, R<sup>1</sup>은 상기 정의된 바와 같은 의미이다]



[식 중, 이중 결합은, 임의의 허용된 위치에 존재할 수 있다];

(b) 화학식 XII의 화합물로 전환시키는 단계:



[식 중, 이중 결합은, 임의의 허용된 위치에 존재할 수 있다];

및, Z'이 Y'과 동일할 때[여기에서, Y' 및 Z' 중의 A 및 B는, 서로 동일하거나 다르다]에는,

(c1) 화학식 XII의 화합물을, 알칼리- 및 알칼리토금속, 금속성 나트륨 및 칼륨, 및 유기금속 리튬염의 수산화물 및 수소화물로부터 선택한 염기로 처리 후, 화학식 XIII의 LQ<sub>2</sub>[식 중, L은 상기에 정의된 바와 같은 의미이며, Q는 염소, 요오드 및 브롬, 바람직하게는 브롬으로부터 선택된 할로겐 원자이고, 화학식 XII 및 XIII의 몰 비는 2 이상이다]의 화합물과 접촉시키는 단계;

또는 Z'가 화학식 (VII)의 화합물일 때,

(c2) 화학식 (XII)의 화합물을, 상기 (c1)에서 정의된 염기로 처리 후, 화학식 (XIV)의 Z'LQ[식 중, L은 상기에 정의된 바와 같은 의미이며, Q는 염소, 요오드 및 브롬으로부터 선택되는 할로겐 원자로부터 선택된다]의 화합물과 접촉시키는 단계.

바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 폐환제는, 포스포러스 펜톡시드-메탄술폰산(PPMA) 및 폴리인산(PPA)으로부터 선택된다.

본 발명에 따른 방법에서, 화학식 X의 화합물은, α,β-불포화산으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 메타크릴산이 사용된다.

바람직하게는, 본 발명에 다른 방법에서, 화학식 (IX)의 화합물은 1-메틸-3-브로모-티오펜이다.

본 발명의 방법에서, 화학식 XII의 화합물로의 전환은, 바람직하게는, 환원제 및 파라-톨루엔 술폰산 모노히드레이트의 존재 하에서 수행된다.

본 발명의 방법에서, 환원제는, 바람직하게는, 리튬 알루미늄 히드레이트(LiAlH<sub>4</sub>)이다.

화학식 XIII의 화합물  $LQ_2$ 의 비제한적인 예는, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 디메틸디클로로게르마늄, 2,2-디클로로프로판 및 1,2-디브로모에탄이다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에서, 화학식 XIII의 화합물  $LQ_2$ 는, 디메틸디클로로실란이다.

화학식 XII의 음이온성 화합물을 형성할 수 있는 화합물의, 비제한적 예는, 알칼리- 및 알칼리토금속, 금속 나트륨 및 칼륨, 및 유기금속 리튬 염의 수산화물 및 수소화물이다. 바람직하게는, 부틸리튬이 사용된다.

단계 (a)에 사용되는 커플링제의 비제한적 예는, Ni, Pd 또는 Pt-기재 커플링제이다. 일반적으로 사용되는 상기 종류의 커플링제는, 하기 참고 문헌에 기재되어 있다: "Comprehensive organic synthesis", B.M. Trost 및 I.Fleming 저, Pergamon, Oxford 출판(1991), 제 3 권, part 1.6, 241 쪽.

바람직하게는, [비스(디페닐포스피노)프로판]디클로로니켈(II)(Ni(dPPP))가 사용된다.

상기 가교 리간드의 합성은, 바람직하게는, 비극성 용매 중의 유기 리튬 화합물의 용액을, 비양자성 극성 용매 중의 화합물 (XII)의 용액에 첨가함으로써 수행된다. 이어서, 음이온성 형태의 화합물 (XII)을 함유하는 수득된 용액을, 비양자성 극성 용액 중의 화학식 (XIII)의 화합물  $LQ_2$ 의 용액에 첨가한다. 최종적으로, 가교 리간드는, 상용되는 일반적인 공지된 방법으로 분리될 수 있다.

상기 방법에 사용될 수 있는 비양자성 극성 용매의 비제한적 예는, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 디에틸에테르, 톨루엔 및 디클로로메탄이다. 상기 방법을 위해 적합한 비극성 용매의 비제한적인 예는, 펜탄, 헥산 및 벤젠이다.

전 과정동안, 온도는 바람직하게는  $-180^{\circ}\text{C}$  내지  $80^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하게는,  $-20^{\circ}\text{C}$  내지  $40^{\circ}\text{C}$ 로 유지된다.

본 발명의 또 다른 태양은, 상기에 기재된 바와 같은 화학식 V의 리간드를, 그에 대응하는 2가 음이온 화합물을 형성할 수 있는 화합물과 접촉시킨 후, 화학식  $\text{MX}_{p+2}$ (식 중, M, X 및 p는, 상기 정의된 바와 같은 의미이다)의 화합물과 접촉시킴으로써 수득될 수 있는, 화학식 I의 메탈로센 화합물의 제조 방법이다.

상기 2가 음이온을 형성할 수 있는 화합물은, 알칼리- 및 알칼리토금속, 금속 나트륨 및 칼륨, 및 유기금속 리튬 염의 수산화물 및 수소화물로 구성된 군으로부터 선택되며, 바람직하게는, 상기 음이온은 n-부틸리튬이다.

화학식  $\text{MX}_{p+2}$ 의 화합물의 비제한적 예는, 티타늄 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라클로라이드 및 하프늄 테트라클로라이드이다.

더욱 상세하게는, 상기 가교 리간드는, 비양자성 극성 용매 중에 용해시키며, 수득된 용액에, 비극성 용매 중의 유기 리튬 화합물의 용액을 첨가한다. 그렇게 수득된 음이온성 형성물을 분리하고, 비양자성 극성 용매에 용해시킨 후, 비양자성 극성 용매 중의 화합물  $\text{MX}_{p+2}$ 의 혼탁액에 첨가한다. 반응 종결 시, 당 분야에 일반적으로 사용되는 공지된 기술로써, 수득된 고체 생성물을 반응 혼합물로부터 분리한다. 상기 기록된 방법을 위해 적합한 비양자성 극성 용매의 비제한적 예는, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 디에틸에테르, 톨루엔 및 디클로로메탄이다. 상기 방법에 적합한 비극성 용매의 비제한적 예는, 펜탄, 헥산 및 벤젠이다.

전 반응 동안, 온도는, 바람직하게는,  $-180^{\circ}\text{C}$  내지  $80^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하게는,  $-20^{\circ}\text{C}$  내지  $40^{\circ}\text{C}$ 로 유지된다.

화학식 I의 메탈로센 화합물 중 치환체 X 하나 이상이 할로겐이 아닐 때, 수득된 메탈로센 중 하나 이상의 치환체 X는, 할로겐이 아닌 하나 이상의 다른 치환체로 치환되어야 한다. 그러한 치환 반응은, 당 분야에 공지된 방법으로 수행된다. 예를 들어, 치환체 X가 알킬기일 때, 메탈로센은 알킬마그네슘 할라이드(그리냐드 시약) 또는 리튬알킬 화합물과 반응할 수 있다.

전 반응 동안, 온도는, 바람직하게는,  $-180^{\circ}\text{C}$  내지  $80^{\circ}\text{C}$ , 더욱 바람직하게는,  $-20^{\circ}\text{C}$  내지  $40^{\circ}\text{C}$ 로 유지된다.

본 발명의 혜테로시클릭 메탈로센 화합물은, 올레핀 중합을 위한 촉매 성분으로서 통상 사용될 수 있다.

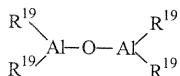
따라서, 본 발명의 또 다른 태양에 따라, 하기의 화합물을 접촉시킴으로써 수득가능한 올레핀의 중합을 위한 촉매가 제공된다.

(A) 화학식 I의 메탈로센 화합물, 및

(B) 알루목산/및 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 화합물.

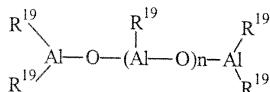
성분 (B)로서 사용되는 알루목산은, 물을 화학식  $H_jAlR^{18}_{3-j}$  또는  $H_jAl_2R^{18}_{6-j}$ 의 유기-알루미늄 화합물(식 중,  $R^{18}$  치환체는, 동일하거나 다르며, 수소 원자,  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴 또는  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬이며, 규소 또는 게르마늄 원자를 임의 함유하며, 단 하나 이상의  $R^{18}$ 은 할로겐이 아니며,  $j$ 는 0 내지 1이며, 또한 정수가 아니다)과 반응시킴으로써 수득될 수 있다. 반응 중, Al/물의 몰 비는, 바람직하게는 1:1 내지 100:1가 포함된다.

바람직하게는, 알루미늄 및 메탈로센의 금속의 몰 비는, 약 10:1 내지 약 20,000:1, 더욱 바람직하게는, 약 100:1 내지 약 5,000:1이다. 산업적인 규모에서는 비실용적이지만, 더 높은 알루미늄/지르코늄 몰 비의 사용으로 우수한 결과를 가져올 수 있다. 본 발명에 따른 촉매 중 사용되는 알루목산은, 하기 유형의 기를 하나 이상 포함하는 직쇄, 분지 또는 고리 화합물로 여겨진다:



[식 중,  $R^{19}$  치환체는, 동일하거나 다르며, 수소 원자,  $C_1-C_{20}$ -알킬,  $C_3-C_{20}$ -시클로알킬,  $C_6-C_{20}$ -아릴,  $C_7-C_{20}$ -알킬아릴 또는  $C_7-C_{20}$ -아릴알킬이며, 규소 또는 게르마늄 원자를 임의 포함하거나, 또는  $-O-Al(R^{19})_2$ 기이며, 적절하다면, 일부의 치환체  $R^{19}$ 는 할로겐 원자일 수 있다].

특히, 하기 화학식의 알루목산(직쇄 화합물인 경우);



[식 중,  $n$ 은 0이거나 또는 1 내지 40의 정수이며, 치환체  $R^{19}$ 는, 상기와 같이 정의된다]

또는 하기 화학식의 알루목산(고리 화합물인 경우)이 사용될 수 있다:



[식 중,  $n$ 은 2 내지 40의 정수이며, 치환체  $R^6$ 는 상기와 같이 정의된다].

본 발명에 따라 사용하기에 적합한 알루목산의 예는, 메틸알루목산(MAO), 테트라-(이소부틸)알루목산(TIBAO), 테트라-(2,4,4-트리메틸-페닐)알루목산(TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루목산(TDMBAO), 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루목산 (TTMBAO)이다.

다른 흥미로운 알루목산은, 국제 출원 PCT/EPOO/09111 호에 기재된, 물과 유기알루미늄 화합물을 접촉시켜 수득할 수 있는 것으로, 예를 들어, 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄, 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(4-클로로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(3-이소프로필-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스(2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(3-메틸-2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-펜틸)알루미늄, 트리스[2-(펜타플루오로페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄이다. 더욱이, 특별히 흥미로운 조촉매는, 알킬기가 특정 분지 유형인, WO 99/21899 호에 기재된 것이다.

상기 PCT 출원에 따른, 알루미늄 화합물의 비제한적 예는 하기와 같다:

트리스(2,3,3-트리메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-에틸-헵틸)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-프로필-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3-디에틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2-프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3-메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소부틸-3-메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-펜틸)알루미늄, 트리스(2,3,3-트리메틸-헥실)알루미늄, 트리스(2-에틸-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-이소프로필-3,3-디메틸-부틸)알루미늄, 트리스(2-트리메틸실릴-프로필)알루미늄, 트리스(2-메틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-에틸-3-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2,3-디메틸-3-페닐-부틸)알루미늄 및 히드로카르빌기 중 하나가 수소 원자로 치환된 대응하는 화합물 및 히드로카르빌기 중 하나 또는 두 개가 이소부틸기로 치환된 대응하는 화합물.

다른 흥미로운 알루미늄 화합물은, R<sup>18</sup>이 아릴기를 포함하는 것으로 그 예는 하기와 같다: 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄, 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(4-클로로-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2-(3-이소프로필-페닐)-프로필]알루미늄, 트리스(2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(3-메틸-2-페닐-부틸)알루미늄, 트리스(2-페닐-펜틸)알루미늄, 트리스[2-(펜타플루오로페닐)-프로필]알루미늄, 트리스[2,2-디페닐-에틸]알루미늄 및 트리스[2-페닐-2-메틸-프로필]알루미늄.

상기 알루미늄 화합물 중, 특히 트리메틸알루미늄 (TMA), 트리이소부틸알루미늄 (TIBAL), 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄 (TIOA), 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄 (TDMBA) 및 트리스(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄 (TTMBA), 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄 (TPPA), 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄 (TFPPA)이 바람직하다.

메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 비제한적 예는, 화학식 D<sup>+</sup>E<sup>-</sup>(식 중, D<sup>+</sup>는 브뢴스테드 산이며, 양성자를 발생시킬 수 있고, 화학식 I의 메탈로센의 치환체 X와 비가역적인 반응을 할 수 있으며, E<sup>-</sup>는, 상용적인 음이온으로, 두 화합물의 반응 기원의 활성 촉매종을 안정화할 수 있으며, 올레핀성 단량체에 의해 제거될 수 있을 만큼 충분히 불안정하다)이다. 바람직하게는, 음이온 V<sup>-</sup>는 하나 이상의 봉소 원자를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 음이온 V<sup>-</sup>가, 화학식 BAr<sub>4</sub><sup>(-)</sup>(식 중, 치환체 Ar는, 서로 동일하거나 다르며, 페닐, 펜타플루오로페닐, 비스(트리플루오로메틸)페닐과 같은 아릴 라디칼이다. 특히 바람직하게는, 테트라키스-펜타플루오로페닐 보레이트이다. 더욱기, 화학식 BAr<sub>3</sub> [식 중, Ar<sup>o</sup>] 해테로원소로 임의 치환된 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 아릴기임]의 화합물이 적합하게 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 방법에 사용되는 촉매는, 불활성 지지체 상에 사용될 수 있다. 상기는, 지지체(예를 들어, 실리카, 알루미나, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌) 상에, 메탈로센 (A) 또는, 그와 성분 (B)와의 반응 산물 또는 성분 B를 침착한 후 메탈로센 A를 침착함으로써 수득된다.

상기와 같이 수득된 고체 화합물은, 그대로 또는 물로 예비처리시킨 알킬 알루미늄 화합물의 부가적인 첨가와 배합으로 기상 중합에서 유용하게 사용된다.

본 발명의 촉매는, 올레핀의 단독- 및 공중합 반응에 유용하다.

그러므로, 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 기재된 촉매 존재 하에, 하나 이상의 올레핀 단량체의 중합 반응을 포함하는 하나 이상의 올레핀의 중합 방법이다.

본 발명의 촉매는, 올레핀, 예를 들어, HDPE의 제조를 위한 에틸렌 또는, 프로필렌 및 1-부텐과 같은 알파-올레핀의 단독-중합 반응에 사용될 수 있다.

본 발명의 메탈로센을 함유한 상기-기재의 촉매 존재 하에 수행된 프로필렌의 중합에서, 특히 흥미로운 결과가 나타났다.

본 발명의 메탈로센 화합물의 존재 하에 프로필렌 중합이 수행될 때, 수득되는 프로필렌 중합체의 분자량이 예상치 않게 높은 것을 발견하였다. 수득되는 폴리프로필렌의 극한점도수(I.V.)는, 일반적으로 0.5 dL/g 초과, 바람직하게는, 1 dL/g을 초과하며, 5 dL/g 이상까지 이를 수 있다.

수득되는 프로필렌 중합체는, 높은 등압치를 특징으로 한다. 따라서, 서열 mrrm의 양(몰%)이 매우 낮다. 일반적으로, 서열 mrrm의 양(몰%)은, 1 미만이며, 바람직하게는, 0.5 미만이다.

본 발명의 메탈로센 화합물의 존재 하에, 프로필렌 중합이 수행될 때, 수득되는 폴리프로필렌의 융점은 상당히 높다. 일반적으로, 수득되는 폴리프로필렌의 융점은 145°C 초과이며, 160°C 이상의 값에 이를 수 있다.

본 발명의 촉매가, 특히, Y 및 Z 모두가 화학식 II에 속하며, R<sup>3</sup>가 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-알킬아릴 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-아릴알킬 일 때, 화학식 T<sup>+</sup>V<sup>-</sup>(식 중, T 및 V는 상기 기재된 바와 같다)의 메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 화합물과 함께 사용될 때, 특히 흥미로운 결과가 수득된다. 상기 조촉매를 사용하며, 매우 낮은 이성질 이상(regio-error)의 함량을 갖는, 이성질체 선택성이 높은 이성질체 중합체를 수득하는 것이 가능하다.

본 발명의 메탈로센의 또 다른 장점은, 분자량을 조절하며, 중합 활성의 상당한 증가를 수반하는 것 외에, 소량의 수소 사용이다.

또한, 본 발명에 따른 촉매는, 폴리프로필렌과, 하나 이상의 알파-올레핀(예를 들어, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 알릴시클로헥센, 시클로펜텐, 스티렌, 시클로헥센, 노르보르넨 및 4,6-디메틸-1-헵텐)의 공중합을 위한 상기 기재된 방법에 사용될 수 있다. 프로필렌/에틸렌 및 프로필렌/1-부텐 공중합체가 바람직하다. 1-부텐이 공단량체로 사용될 때, 상당히 고분자량이며 비교적 낮은 융점의 공중합체가 수득된다.

프로필렌/에틸렌 공중합체에서, 에틸렌의 첨가는 공중합체의 분자량을 현저히 감소시키며, 이는 에틸렌이 분자량 조절에 사용될 수 있음을 의미한다.

본 발명에 따른 촉매의 또 다른 흥미로운 용도는, 에틸렌 및 고급 올레핀의 공중합에서이다. 특히, 본 발명의 촉매는, LLDPE의 제조를 위해 사용될 수 있다.

공단량체로서 사용되는 적합한 올레핀은, 화학식 CH<sub>2</sub>=CHR<sup>20</sup>(식 중, R<sup>20</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼이거나 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴라디칼 및 시클로올레핀이다)의 알파-올레핀을 포함한다. 상기 올레핀의 예는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 알릴시클로헥센, 시클로펜텐, 스티렌, 시클로헥센, 노르보르넨 및 4,6-디메틸-1-헵텐이다.

또한 공중합체는, 폴리엔, 특히, 선형 또는 고리, 공액성 또는 비공액성 디엔(예를 들어, 1,4-헥사디엔, 이소프렌, 1,3-부타디엔, 1,5-헥사디엔 및 1,6-헵타디엔)으로부터 유도된 단위를 소량 함유할 수 있다.

화학식 CH<sub>2</sub>=CHR<sup>20</sup>[식 중, R<sup>20</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬라디칼 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴라디칼]의 알파-올레핀, 시클로올레핀 및/또는 폴리엔으로부터 유도된 단위는, 공중합체 중, 바람직하게는 1 내지 20 몰%의 범위의 양으로 존재한다.

포화 엘라스토머 공중합체는, 에틸렌 단위 및 알파-올레핀 및/또는 시클로중합될 수 있는 비공액성 디올레핀을 함유할 수 있다. 또한, 불포화 엘라스토머 공중합체는, 에틸렌 및 알파-올레핀의 중합으로부터 유도된 단위와 함께, 하나 이상의 폴리엔의 공중합으로부터 유도된 불포화 단위를 소량 함유할 수 있다. 불포화 단위의 양은, 바람직하게는 0 내지 5 중량%이다.

적합한 알파-올레핀의 비제한적 예는, 프로필렌, 1-부텐 및 4-메틸-1-펜텐을 포함한다. 시클로중합될 수 있는 적합한 비공액성 디올레핀은, 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔 및 2-메틸-1,5-헥사디엔을 포함한다.

적합한 폴리엔의 비제한적 예는, 하기의 (i) – (iii)과 같다:

(i) 하기와 같은 불포화 단위를 생산할 수 있는 폴리엔:

- 직쇄, 비공액성 디엔, 예를 들어, 1,4-헥사디엔 트란스, 1,4-헥사디엔 시스, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔 및 11-메틸-1,10-도데카디엔;
- 이고리 디올레핀, 예를 들어, 4,5,8,9-테트라하이드로인덴 및 6 및 7-메틸-4,5,8,9-테트라하이드로인덴;
- 알케닐 또는 알킬리텐 노르보르넨, 예를 들어, 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리텐-2-노르보르넨 및 액소-5-이소프로페닐-2-노르보르넨;
- 폴리시클릭 디올레핀, 예를 들어, 디시클로펜타디엔, 트리시클로-[6.2.1.0<sup>2.7</sup>]4,9-운데카디엔 및 그의 4-메틸 유도체;
- (ii) 고리중합될 수 있는 비공액성 디올레핀, 예를 들어, 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔 및 2-메틸-1,5-헥사디엔;
- (iii) 공액성 디엔, 예를 들어, 부타디엔 및 이소프렌.

본 발명의 촉매의 더욱 흥미로운 용도는, 1-부텐 단독중합체의 제조를 위한 것이다.

본 발명에 따른 촉매의 더욱 흥미로운 용도는, 시클로올레핀 중합체의 제조를 위한 것이다. 또한, 모노시클릭 및 폴리시클릭 올레핀 단량체는 직쇄 올레핀 단량체와 함께 단독중합되거나 공중합될 수 있다.

본 발명에 따른 중합 방법은, 방향족(예를 들어, 틀루엔) 또는 지방족(예를 들어, 프로판, 헥산, 헵탄, 이소부탄 및 시클로헥산)인 불활성 탄화수소 용매의 임의 존재 하에 기체상, 액체상에서 수행될 수 있다.

일반적으로, 중합 온도는 약 0°C 내지 약 250°C의 범위이다. 특히, 프로필렌의 중합 공정에서는, 일반적으로 20°C 내지 150°C, 바람직하게는 40°C 내지 90°C 을 포함한다.

중합 압력은, 0.5 내지 100 바, 바람직하게는, 2 내지 50 바, 더욱 바람직하게는, 4 내지 30 바의 범위이다.

또한, 중합체의 분자량의 범위는 단지, 중합 온도, 촉매 성분의 유형 또는 농도를 다양화하거나, 또는 분자량 조절제(예를 들어, 수소)를 사용함으로써 다양해질 수 있다.

분자량 분포는, 다른 메탈로센의 혼합물을 사용함으로써, 또는 다른 중합 온도 및/또는 다른 농도의 분자량 조절제 중에서 여러 단계에서 중합을 수행함으로써 다양화될 수 있다.

중합 수율은, 촉매의 메탈로센 성분의 순도에 의존적이다. 그러므로, 중합 수율을 증가시키기 위해서는, 일반적으로 정제 처리 후 메탈로센을 사용한다.

촉매의 성분은, 중합 전에 접촉시킬 수 있다. 일반적으로, 예비접촉 농도는, 메탈로센 성분 (A)에 대해서는 1 내지  $10^{-8}$  mol/l, 성분 (B)에 대해서는 10 내지  $10^{-8}$ 이다. 일반적으로, 예비접촉은, 탄화수소 용매의 존재 및, 적절하다면, 소량의 단량체 존재 중 영향을 받는다. 일반적으로, 예비접촉 시간은 1분 내지 24시간이다.

하기 실시예는, 본 발명을 자세히 설명하나, 제한하지는 않는다.

### 실시예

#### 일반적인 재료 및 과정

모든 합성은, 다른 조건이 명시되지 않는 한, 예비건조된 유리 기구 중 질소 대기 하에서 실행하였다. 대기에 민감한 화합물을 위한 용매는, 하기와 같이 중류하였다: THF, 에테르, 및 틀루엔을 나트륨/벤조페논으로부터 중류하고, 펜탄을 나트륨/벤조페논/트리글라임으로부터 중류하며, 디클로로메탄을  $\text{CaH}_2$ 로부터 중류하였으며, 4A 체에 보관하였다. 메틸알루목산(10 중량% 틀루엔 용액)은 Witco Corp.사의 제품을 구입하였다.

MS. 유기 중간체의 질량 스펙트럼은, 5973 질량 선택 탐지기가 장치된 HP 6890 시리즈 GC로 측정하였다.

#### 실시예 41 – 48을 위한, 유기-알루미늄 화합물의 합성

##### 일반적인 과정

모든 반응은, 글러브 상자 내에서 질소 하 또는, 오븐-건조 유리기구를 사용한 Schlenk 조건 하에서 수행하였다. 틀루엔 용매를 4 Å 분자 체 상에서 건조하였다. 모든 알켄을, 사용전 4 Å 분자 체 상에서 건조하였다.

트리스(2-메틸-프로필)알루미늄(TIBA)는, Aldrich 사로부터 구입하였으며, 순수 화합물로서 사용하였다.

#### 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄-Al(CH<sub>2</sub>CHMePh)<sub>3</sub> (TPPA)

글러브 상자 안에서, 알파-메틸-스티렌(283g, 2.3몰; Aldrich 사 제품, 체 상에서 건조)을, 1 L용 3목 플라스크 중의 건성 틀루엔(ca. 300 ml)에 용해하였다. Al{CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(TIBA, 100 ml, 0.395 mmol, ex-Witco)을, 주위 온도에서 빠르게 교반된 상기 용액에 10 분에 걸쳐 주사기로 첨가한다. 반응 플라스크를 글러브 박스 및 화기 후드 내에 부착된 환류 콘덴서 및 질소 라인으로부터 제거한다. 이소부텐 생산물을, -78°C 아세톤/드라이 아이스 조에 두었던 계량 수집기를 사용하여 수집한다. 반응 혼합물을 내부 온도 110.7°C가 될 때까지 90 분 이상 가온한다. 반응물을 16 시간 동안 환류하여(최종 환류 온도 126.4°C) 이소부텐의 이론적인 최대 수율(ca.3.0 당량/Al)인 ca.100%을 얻도록 한다. 잔류 올레핀 및 용매를, 드라이 아이스/아세톤 조를 사용하여, 진공(50°C, 0.05 mbar, 90 분)에서 제거하여 162 g의 트리스(2-페닐-프로필)알루미늄을 수득한다.

#### 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄-Al[CH<sub>2</sub>CHMe(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>3</sub> (TFPPA)

글러브 박스 안에서, 2-(4-플루오로-페닐)-프로필렌(65.1g, 0.48 mol; Acros, 체 상에서 건조)를, 250 mL용 삼목 플라스크 내의 건성 틀루엔(ca. 70 mL)에 용해시킨다. Al{CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(TIBA 27.9 mL, 0.120 mol, ex-Witco)를, 빠르게 교반된 용액에 10분 이상에 걸쳐 주사기로 첨가한다. 반응 플라스크를 글러브 박스 및 화기 후드 내에 부착된 환류 콘덴서 및 질소 라인으로부터 제거한다. 이소부텐 생산물을, -78°C 아세톤/드라이 아이스 조에 침지된 계량 수집기를 사용하여 수집한다. 반응 혼합물을 내부 온도 119.6°C가 될 때까지 90 분 이상 가온한다. 반응물을 16 시간 동안 환류하여(최종 환류 온도 123.5°C) 이소부텐의 이론적인 최대 수율인 ca. 100%를 얻도록 한다. 잔류 올레핀 및 용매를, 드라이 아이스/아세톤 조를 사용하여, 진공(60°C, 0.05 mbar, 90 분)에서 제거하여 50 g의 트리스[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]알루미늄을 수득한다.

#### 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄)(TDMBA)

WO 99/21899 호에 따라 트리스(2,3-디메틸-부틸)알루미늄)을 제조하였다.

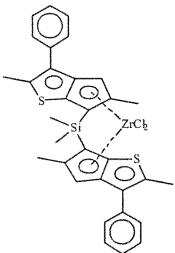
#### 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄(TIOA)

상기 화합물을 하기 참고 문헌에 기재된 방법으로 제조하였다: [Ziegler 등 저, Liebigs Ann. Chem., 629 권, 1960 년, "Aluminiumtrialkyle und Dialkyl-aluminiumhydride aus Aluminiumisobutyl-Verbindungen[알루미늄 이소부틸 화합물로부터의 알루미늄 트리알킬 및 디알킬-알루미늄 히드라이드]", 14 – 19 쪽].

#### 메탈로센의 제조

##### 실시예 1

디메틸실란디일비스-6-(2,5-디메틸-3-페닐시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오페)지르코늄 디클로라이드-{(2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-시클로펜토[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub> (C3) 의 합성



### 3-브로모-2-메틸티오펜의 합성

150 mL 의 THF 중에 용해된 62.0 g 의 디이소프로필아민 (610 mmol, 88 mL) 을 함유하는 용액을, 온도를 0°C 로 유지하면서 헥산 중의 부틸리튬 2.5 M 용액 (610 mmol, 210 mL)에 첨가했다. 첨가 완료 후, 교반을 추가적으로 30 분간 계속했다. LDA를 포함하는 플라스크를 -78°C로 냉각하고, 60 mL THF 중 용해된 100 g(610 mmol)의 3-브로모티오펜 함유 용액을 적가했다. 첨가 완료 후, 용액을 0°C(얼음 조)로 가온하고, 이어서 추가적으로 30 분 동안 교반했다. 이어서 반응 슬러리의 온도를 -78°C로 낮추고, 40 mL 의 THF 중 용해된 86.5 g(610 mmol)의 요오도메탄 함유 용액을 한 부로 첨가했다. 반응 혼합물을 -78°C에서 추가적으로 30분간 교반하고, 이어서 실온으로 가온한 후 추가적으로 1 시간 교반했다. 유기층을 디에틸에테르로 수집하고, 물로 세척하여, 황산 마그네슘 상에서 건조하고, 여과한 후 용매를 진공 하에 제거했다. 밝은 오렌지색 오일(89.8 g, GC로 90.7%)을 회수했다. 수율:74.8%.

<sup>1</sup>H-NMR δ (CDCl<sub>3</sub>): 7.1 (d, 1H), 6.9 (d, 1H) 2.4 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 134.6, 130.3, 123.3, 109.8, 14.8.

EIMS: m/z (%) 176,178 (M<sup>+</sup>, 57), 97 (100), 81 (4), 69 (12), 53 (14).

### 2-Me-3-페닐티오펜의 합성

200 mL 디에틸에테르 중에 3-브로모-2-메틸티오펜(89.8 g, 460 mmol) 및 1 g의 [비스(디페닐포스파노)프로판]디클로로니켈 (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>)을 함유하는 슬러리에 디에틸 에테르 중의 페닐마그네슘 브로미드를 함유한 용액(456 mmol, 3M, 152 mL)을 적가했다. 첨가 완료 후, 반응 플라스크를 추가적으로 1 시간 교반했고, 이어서 물로 켄칭하였다. 유기 분획을 디클로로메탄으로 추출하고, 물로 세척하며, 황산 마그네슘상에서 건조하고, 이어서 용매를 진공하에 제거했다. 어두운 오렌지색 오일(77.13 g, GC 로 87.2%)을 회수했다. 수율 84.7%

<sup>1</sup>H-NMR (δ, PPM, CDHCl<sub>2</sub>): 7.3- 7.6 (m, 5H), 7.1-7.25 (m, 2H), 2.6 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 139.1, 137.2, 134.6, 129.6, 129.2, 129.1, 128.9, 128.8, 127.7, 127.5,

127.1, 122.0, 14.4. EIMS: m/z (%) 176 (6), 175 (18), 174 (100), 173 (98), 172 (6), 171 (14),

158 (2), 147 (9), 141 (15), 135 (4), 129 (18) 115 (15).

### 2.5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-5.6-디히드로시클로페타[1.2-b]티오펜-4-온의 합성

2-Me-3-페닐티오펜(124.7 g, 542 mmol), 메타크릴산(61.7 g, 715 mmol) 및 200 mL 디클로로메탄을 함유하는 용액을, 70°C에서 교반 하에 1000g 의 수퍼 PPA에 천천히 첨가했다. 플라스크 및 내용물을 10 시간 동안 환류시키면서, 반응 중에 250 mL의 디클로로메탄 중의 추가적인 208 g의 메타크릴산을 60 또는 75 g 부로 첨가했다. 10 시간 동안 교반 후, 반응 혼합물을 얼음상에 부었다. 유기층을 헥산 중의 20%(v/v)디클로로메탄으로 수집하고, 물, 포화 탄화수소나트륨 용액, 및, 물로 차례로 세척했다. 유기층을 황산 마그네슘 상에서 건조하고, 여과하고, 이어서 용매를 진공하에 제거하여 어두운 갈색 오일을 수득하였다. 수율 : 202.9 g(GC로 81.7%, 95.6%):추가적인 정제없이 후속 단계에서 사용했다. 주: 16의 두 이성질체를 3:1 의 비로 회수했다.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.05-7.4 (m, 5H), 2.6-3.0 (m, 2H), 2.3 (s, 3H), 1.7-1.85 (m, 1H), 1.1 (d, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 199.9, 167.6, 152.1, 136.5, 134.6, 130.4, 129.6, 139.4 – 127.1, 46.5, 33.8, 17.1, 17.0, 16.2. EIMS: m/z (%) 242 (100), 227 (54), 214 (10), 213 (17), 199 (38), 185 (21), 184 (11), 165 (14), 152 (8), 139 (4), 128 (5), 115 (12).

### 2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-4,5,6-트리히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온의 합성

에테르 중의 1.0 M 리튬 알루미늄 히드리드 용액(300 mmol, 300 mL)을, 300 mL의 THF에 용해된 202 g의 2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온에 적가했다. 첨가 완료 후, 반응 플라스크의 온도를 실온으로 승온하고, 이어서 추가적으로 2 시간 교반했다. 반응을 물로 켄칭시키고, 유기층을 에테르로 수집하며, 물로 세척하고, 황산마그네슘 상에서 건조하여, 여과하고, 이어서 용매를 진공하에 제거했다. 생성물의 다수의 이성질체를 수득하였다. 리튬-프릴의 반복되는 세척으로 추가적인 16 g의 물질을 회수했다. 생성물이 황색 고체로 수득되었다. 수율: 139.1 (75%), GC로 78.5%: 추가적인 정제없이 후속단계에서 사용되었다.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.2-7.8 (m, 4H), 4.9 (0.5H), 4.8 (0.5H), 2.6-3.2 (m, 3H), 2.4-2.6 (m, 3H), 1.1-1.3 (m, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 146.8, 140.2, 136.4, 129.5, 129-127, 80.8, 74.4, 73.7, 49.0, 43.9, 35.7, 35.4, 35.2, 19.4, 15.3, 15.27, 14.7.

EIMS: m/z (%) 244 (100), 229 (48), 211 (26), 201 (21), 188 (10), 187 (12), 185 (15), 184 (14), 178 (16), 171 (13), 167 (12), 165 (16), 153 (11), 152 (13), 115 (17).

### 2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜의 합성

100 mL의 툴루엔 중 용해된, 2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-4,5,6-트리히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온 28g(114.3 mmol)을 함유한 용액에, 1 g 부의 p-톨루엔 술폰산(p-TSA)을 첨가하고, 혼합물을 30 분간 환류시켰다. 반응 혼합물을 물로 켄칭시키고, 유기층을 분리했다. 유기층을 비카보네이트, 물로 세척하고, 건조하고(MgSO<sub>4</sub>), 이어서 용매를 진공 하에 제거했다. 어두운 적색 오일을 회수했다(두 개의 이성질체). 수율 26.6 g (90 %), GC로 87%.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 6.8-7.6 (m, 5H), 6.1-6.3 (2s, 1H), 3.1, 2.9 (s, 2H), 2.3 (m, 3H), 1.9 (m, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 150.6, 146.9, 145.9, 145.6, 141.0, 137.0, 136.8, 135.8, 134.3, 131.3, 129.5, 129.1, 128.8, 127.1, 126.9, 123.5, 122.4, 41.0, 40.8, 17.2, 17.1, 15.1, 15.0.

EIMS: m/z (%) 227 (20), 226 (100), 225 (34), 211 (34), 210 (17), 209 (10), 193 (19), 178 (28).

### (2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-6-히드로시클로펜타[2,3-b]티오펜-6-일) <sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>의 합성

THF(80 mL)에 용해된 2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜 22.6g(100mmol)을 함유한 용액에, 실온에서 헥산 중의 2.5 M n-부틸리튬 용액(100 mmol, 40 mL)을 첨가했다. 플라스크의 내용물을 추가적으로 5 시간 동안 교반했다. 각각의 플라스크에, THF(40 mL)에 용해된 6.45 g(50 mmol)의 디클로로디메틸실란을 첨가했다. 온도를 -78°C로 낮추고, 이어서 상기에서 제조된 음이온을 함유한 THF 용액을 적가했다. 첨가 완료 후, 플라스크 및 내용물을 실온으로 한 후 6 시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 물에 붓고, 이어서 유기 분획을 디클로로메탄으로 수집하고, 황산 마그네슘 상에서 건조하여, 진공하에 농축했다. 고체를 에테르로부터 재결정화하고, 매질 유리 프릿 필터 상에서 수집하며, 진공 하에 건조시켜 백색 분말을 수득했다: 수율 11.33 g(45%), GC로 99%.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.2-7.6 (m, 10H), 6.2, 6.5, 6.55 (s, 2H), 3.85, 4.08 (s, 2H), 2.5 (s, 6H), 2.1-2.4 (m, 6H), -0.2, -0.55, -0.75 (s, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 136.9, 135.7, 129.5-122.44, 123.4-121.7, 68.2, 40.8, 40.7, 18.1, 17.7, 15.0, -202, -2.5.

EIMS: m/z (%) 509.1 (9) 508 (22) 283 (100), 255 (10), 241 (6), 210 (6), 178 (18), 152 (3).

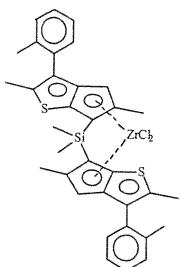
### {(2.5)-Me<sub>2</sub>-3-Ph-시클로펜토[2,3-b]-티오펜-6-일)ZrCl<sub>2</sub>}의 제조

100 mL의 디에틸에테르에 슬러리된 1.82g(3.6 mmol)의 (2,5-Me<sub>2</sub>-3-Ph-6-히드로시클로펜타[2,3-b]티오펜-6-일)ZrCl<sub>2</sub>를 함유한 용액에, 헥산중의 2.5 M n-부틸리튬 용액(2.9 mL, 7.2 mmol)을 실온에서 적가했다. 5 시간 동안 교반을 계속하고, 이어서 0.83 g(3.6 mmol)의 지르코늄 테트라클로라이드를 건조 분말로서 천천히 첨가했다. 반응 혼합물을 추가적으로 3 시간 동안 교반하고, 이어서 용액을 여과했다. 이런 방식으로 수집된 고체를 에테르로 세척하고, 이어서 진공 하에 용매를 제거하여 770 mg 의 3:5 rac/meso 혼합물을 수득하였다. 이어서, 여과기에 잔류하는 고체를 디클로로메탄으로 슬러리하여 여과하고, 진공 하에 용액으로부터 용매를 제거했다. 350 mg 의 순수-rac 이성질체를 회수하였다. 수율: 1.12 g(47%).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.25-7.6 (m, 10H, *rac*), 6.58 (s, 2H, *rac*), 2.55 (s, 3H, *rac*), 2.3 (s, 3H, *rac*), 1.05 (s, 6H, *rac*). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 168.8, 147.6, 145.3, 135.5, 135.4, 129.95, 129.47, 128.2, 119.0, 85, 19.9, 16.0, 0.0. EIMS: m/z 669 (M<sup>+</sup>+1 of theo).

### 실시예 2

#### 디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2'-메틸-페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드-2{(2.5-Me<sub>2</sub>-3-(2MePh)-시클로펜토[2,3-b]티오펜-6-일)ZrCl<sub>2</sub>}의 합성



#### 2-Me-3-(2-MePh)-티오펜의 합성

o-톨릴마그네슘 브로미드의 에테르 용액(350 mL, 2.0 M, 0.7 mol)을 미리 제조된 3-브로모-2-메틸티오펜(123 g, 0.7 mol) 및 50 mL의 에테르 중 1.2 g의 Ni(dPPP)Cl<sub>2</sub>의 혼합물에 천천히 첨가했다. 하룻밤 교반 후, 실온에서 반응 혼합물을(200 mL)을 천천히 첨가했다. 유기층을 분리하여, 염액(100 mL)으로 세척하고, 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 용매를 진공하에 제거했다. 수율: 136 g: 추가적인 정제없이 사용했다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.2-7.4 (m, 4H), 7.18 (t, 1H), 6.98 (t, 1H), 2.35 (d, 3H), 2.27 (d, 3H).

EIMS: m/z (%) 188 ([M<sup>+</sup>], 100), 173 (62), 155 (34), 141 (9), 128 (33), 115 (15).

#### 2.5-Me<sub>2</sub>-3-(2-MePh)-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온의 합성

100 mL의 디클로로에탄 중의 2-Me-3-(2-MePh)-티오펜(80 g, 0.43 mol) 및 메타크릴산(44 g, 0.51 mol)의 용액을, 80°C에서 1000g 의 수퍼 PPA 에 적가하여, 5 시간 동안 교반했다. 어두운 적색 혼합물을 분쇄된 얼음(1000 g)에 끊고, PPA 가 완전히 분해될 때까지 교반했다. 생성물을 헥산 중의 30% (v/v) 디클로로메탄으로 추출했다(2×400 mL). 조합된 유기 분획을 NaHCO<sub>3</sub>의 포화 수용액으로 세척하고, 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 용매를 회전증발기로 제거하여 추가적인 정제없이 사용되는 생성물 74 g을 수득했다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.1-7.3 (m, 3H), 7.0 (d, 1H) 2.7-3.0 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.2 (d, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 199.6, 167.3, 152.2, 136.6, 135.9, 133.4, 130.2, 129.7, 128.1, 125.8, 46.1, 46.0, 32.8, 19.5, 16.9, 15.4.

EIMS: *m/z* (%) 256 ([M<sup>+</sup>], 85), 241 (100), 227 (6), 213 (35), 199 (22), 184 (7), 165 (15), 152 (9), 128 (11).

### 2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2-MePh)-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜의 합성

200 mL의 THF 중 2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2-MePh)-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온 (74 g, 0.286 mol)의 용액을, 0 °C에서 THF 중 LiAlH<sub>4</sub>(1.0 M, 0.145 mol) 145 mL로 처리했다. 실온에서 3 시간 동안 교반하고, 주의하여 물을 첨가하여(50 mL), 수득된 슬러리를 여과했다. 여과물로부터 THF를 증발시키고, 고체 여과물 덩어리를 디클로로메탄으로 세척했다(3×150 mL). 디클로로메탄 세척 및 여과 잔류물을 조합하여, 물(50 mL)로 세척하고, 건조하여(MgSO<sub>4</sub>), 증발시켜 갈색 액체를 수득하였다(67.2 g). 조생성물을 250 mL의 틀루엔에 재용해하고, 70°C에서 1.5 시간 동안 2.0 g의 p-TSA 와 교반했다. 냉각 후, 틀루엔 용액을 물(50 mL), NaHCO<sub>3</sub> 용액(50 mL), 염액(50 mL)로 세척하고, 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 용매를 회전증발기 상에서 제거하여 갈색 오일을 수득했다. 증류(120°C, ~0.05 torr)시켜 밝은 황색 액체를 수득했다. 수율: 47 g(68%). 두개의 이성질체

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.1-7.3 (m, 4H), 6.7 (m, 1H), 6.4 (m, 1H), 3.6 (s, 2H), 3.2 (ss, 2H), 2.6 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.40 (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 146.2, 145.2, 137.0, 136.4, 134.2, 133.7, 130.2, 130.0, 129.5, 127.5, 127.4, 125.7, 123.4, 122.4, 40.1, 19.9, 17.1, 14.4. EIMS: *m/z* (%) 240 ([M<sup>+</sup>], 100), 225 (65), 210 (10), 192 (20), 178 (8), 165 (15), 149 (5), 128 (5).

### n-부틸리튬과의 반응으로 제조된, 2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2-MePh)-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜의 리튬 염의 분석 자료

-

<sup>1</sup>H-NMR (THF-*d*<sub>7</sub>): δ 7.2 (m, 2H), 7.1 (m, 2H), 5.5 (d, 1H), 5.22 (d, 1H), 2.19 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 2.15 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>7</sub>): δ 140.3, 137.9, 131.2, 130.5, 126.8, 125.7, 124.1, 120.1, 117.2, 92.4, 91.9, 20.6, 16.4, 15.2.

### (2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2MePh)-6-히드로시클로펜타[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>의 합성

150 mL의 THF 중 2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2-MePh)-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜(36.9 g, 0.154 mol)의 용액을 -78°C로 냉각하고, 헥산 중의 n-부틸리튬 62 mL(2.5 M, 0.155 mol) 용액으로 처리했다. 실온에서 16 시간 동안 교반 후, 상기 용액을 -78°C에서 교반하면서 70 mL의 THF 중 디클로로디메틸실란(9.94 g, 0.077 mol)의 용액에 적가했다. 반응 혼합물을 천천히 실온으로 한 후, 2 일동안 교반했다. NH<sub>4</sub>Cl 포화 수용액을 천천히 적가하고(10 mL), THF의 대부분을 회전증발기 상에서 제거했다. 잔여물을 에테르(500 mL) 및 물(150 mL)로 분획했다. 수층을 분리하고, 새로운 에테르(100 mL)로

제추출하여, 조합된 에테르 분획을 건조했다( $MgSO_4$ ). 용매를 증발시켜, 생성물 41 g을 오프-백색 고체로서 수득했다(GC로 91% 순도). 18.7 g의 조생성물을 실리카 상에서 크로마토그래피(5%  $CH_2Cl_2$ /헥산)하여, 이성질체의 혼합물로서 13.3 g의 표제물질을 수득했다. EIMS: m/z(%) 536([ $M^+$ ], 22), 297(100), 281 (6), 223(5), 192(12), 165(6). 양성자 NMR 스펙트럼은 이성질체의 복합 혼합물을 나타냈다. n-부틸리튬과의 반응으로 제조된 (2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2MePh)-6-히드로시클로펜타[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>의 리튬염에 대한 분석 자료-

<sup>1</sup>H-NMR (THF- $d_8$ ): δ 7.08-7.18 (m, 8H), 5.43 (s, 2H), 2.28 (d, 3H), 2.21 (d, 3H), 1.19 (s, 3H), 0.89 (d, 3H), 0.63 (s, 3H).

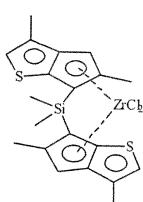
### {(2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2MePh)시클로펜토[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub>의 합성

200 mL의 에테르 중의 (2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2-MePh)-6-히드로시클로펜타[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> (27.6 g, 51.5 mmol)용액을 -78°C로 냉각하여, 헥산 중의 n-부틸리튬(2.5 M, 105 mmol) 42 mL로 처리했다. 실온에서 밤새 교반 후, 용매를 진공 하에 제거하고 펜탄(150 mL)을 침가했다. 황색 슬러리를 -78°C로 냉각하고 ZrCl<sub>4</sub>(11.7 g, 50.2 mmol)로 처리했다. 반응 혼합물을 실온으로 승온하고, 18 시간 동안 교반하며, 폐쇄 프럿을 통해 여과했다. 황색 고체를 펜탄(60 mL)으로 세척하고 진공하에 건조하여 33.8 g의 조생성물을 수득했다. 조생성물을 실온에서 400 mL의 디클로로메탄으로 교반하고 셀라이트를 통해 여과했다. 감압 하에 여과물을 증발시켜 50/50의 rac/meso 혼합물(27.9 g, 78.5%)로서 생성물을 수득했다. 디클로로메탄 중 rac/meso 혼합물의 한 부를 용해시키고, 동부피의 헥산을 첨가하여, 감압 하에 디클로로메탄을 부분 증발함으로써, 이성질체를 분리했다. 이런 방식으로, meso 이성질체를 용액으로부터 침전시켜, 여과에 의해 제거했다. 두 번째 여과 후, 용매를 여과물로부터 제거하여, rac 이성질체를 ca.95% 순도로 수득했다.

<sup>1</sup>H-NMR ( $CD_2Cl_2$ ): δ 7.65 (m, 2H, meso), 7.60 (m, 2H, rac), 7.27 (m, 6H, meso), 7.26 (m, 6H, rac), 6.33 (s, 2H, rac), 6.18 (s, 2H, meso), 2.34 (s, 6H, rac), 2.32 (s, 6H, meso), 2.30 (s, 6H, rac), 2.25 (s, 6H, meso), 2.09 (s, 6H, rac), 2.03 (s, 6H, meso), 1.17 (s, 3H, meso), 1.13 (s, 3H, meso), 1.08 (s, 6H, rac). <sup>13</sup>C-NMR ( $CD_2Cl_2$ ): δ (rac isomer) 148.1, 145.6, 137.3, 134.6, 134.4, 130.8, 130.4, 129.6, 128.2, 126.3, 125.2, 118.5, 19.5, 19.47, 15.2, -0.57.  
EIMS: m/z 697 ( $M^++1$  of theo).

### 실시예 3

#### 디메틸실란디일비스-6-[3,5-디메틸시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드-SiMe<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>Cp 티오펜)ZrCl<sub>2</sub>(C6)의 합성



#### 3,5-디메틸-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온의 합성

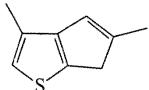
84%의 폴리인산(Aldrich) 950 g을 함유한 플라스크에 180 g의  $P_2O_5$ 를 첨가했다. 슬러리를 4 시간 동안 140 °C로 가열하고( $P_2O_5$ 가 모두 용해될 때까지), 이어서 70°C로 냉각했다. 100 g(1.01 mol)의 3-메틸티오펜, 86 g(1 mol)의 메타크릴산, 및 60 mL의 디클로로메탄을 함유한 용액을 적가했다. 혼합물을 2 시간 동안 환류시킨 후, 용액을 열음상에 부었다. 유기층을, 30%의 디클로로메탄/헥산 용액으로 수집하고, 물, 포화 비카보네이트 용액, 물로 세척하며, 이어서 황산마그네슘

상에서 건조하고, 여과시킨 후, 용매를 진공하에 제거했다. 143 g의 어두운 갈색 오일을 회수했다. 오일을 78 °C에서 500 마이크론으로 증류했다; 10.2 g의 옅은 황색 오일을 회수했다(수율, 6.1%). 표제 화합물을 <sup>1</sup>H-NMR 분광법으로 분석했다.

### 3.5-디메틸-4-술포노히드라지드-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜의 합성

100 mL 에탄올 중에 용해된 9.5 g(57 mmol)의 3,5-디메틸-6-디히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온을 함유한 플라스크에, 10.6 g(57 mmol)의 파라-톨루엔술포노히드라지드 및 촉매량(0.6 g)의 파라-톨루엔술폰산 모노히드레이트를 첨가했다. 반응 혼합물을 2 시간 동안 환류시키고, 이어서 실온으로 냉각했다. 냉각된 용액을 여과하고, 백색 침전물을 여과에 의해 수집했다. 진공 하에 고체를 건조했다; 12.8 g(수율:67.4%)의 재료를 이 방식으로 수집했다. <sup>1</sup>H-NMR 분광법으로 표제 화합물을 분석했다.

### 3.5-디메틸-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜의 합성



50mL THF 중에 용해된 11.1 g(33.3 mmol)의 2-술포노히드라지드-3,5-디메틸-4-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜을 함유한 플라스크에, 헥산 중의 2.5 M n-부틸리튬을 함유한 용액(96 mmol, 38.4 mL)을 첨가했다. 18 시간 동안 교반을 지속하고, 0°C에서 첨가된 48 mL의 THF 중에 용해된 18 g(1 mol)의 물을 함유한 용액으로 반응을 켐칭하였다. 추가적으로 100 mL의 물을 첨가하고, 이어서 진공하에 THF를 제거했다. 유기 분획을, 헥산 용액 중의 20% 디클로로메탄으로 수집하고, 물, 포화 소듐 비카르보네이트 용액, 이어서 물로 세척하고, 황산 마그네슘상에서 건조한 후, 여과했다. 용매를 회전증발기 상에서 제거하여, 2.9 g의 어두운 오렌지색 오일을 얻었으며, 이것은 이어지는 단계에서 추가적인 정제없이 사용되었다. 표제 화합물을 <sup>1</sup>H-NMR 분광법으로 분석했다.

### 비스(3,5-디메틸티오펜탈렌)디메틸실란의 합성

20 mL의 디에틸에테르 중에 용해된 2.9 g(20 mmol)의 3,4-디메틸-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜에, 헥산 중 n-부틸리튬을 함유한 2.5 M 용액(20 mmol, 8 mL)을 첨가했다. 2 시간 동안 교반을 지속한 후, 용매를 진공 하에 제거했다. 건조된 고체를 펜탄으로 세척하고, 이어서 10 mL의 THF 중에 용해했다. 각각의 플라스크에, 1.2 g(10 mmol)의 디클로로디메틸실란을 함유한 용액 및 음이온을 함유한 THF 용액을 적가했다. 18 시간 동안 교반을 지속한 후, 진공 하에 용매를 제거했다. 고체를 펜탄으로 세척하고, 진공하에 펜탄을 제거하여, 3.0 g의 갈색의 자유 유동 분말을 수득했다. 표제 화합물을 <sup>1</sup>H-NMR 분광법으로 분석했다.

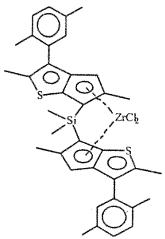
### 디메틸실란디일비스(3,5-디메틸티오펜탈렌)지르코늄 디클로라이드의 합성

250 mL용 플라스크를, 60 mL 디에틸에테르 중에 용해된 3.0 g(8.41 mmol)의 비스(3,5-디메틸시클로펜타[1,2-b]티오펜)디메틸실란으로 채웠다. 실온에서, 헥산 중의 2.5 M 부틸리튬을 함유한 용액(16.8 mmol, 7 mL)을 적가했다. 용액을 1.5 시간 동안 교반하고, 이어서 진공 하에 용매를 제거했다. 고체를 펜탄으로 세척하고, 밝은 갈색 분말의 2가 음이온을 수득했다. 표제 화합물을 <sup>1</sup>H-NMR 분광법으로 분석했다.

2가 음이온(상기 제조된)을 펜탄(70 mL)중에서 슬러리하고 이어서, 1.96 g(8.41 mmol)의 지르코늄 테트라클로라이드를 건조 분말로서 천천히 첨가했다. 첨가 완료 후, 몇 방울의 THF를 첨가하고, 이어서 슬러리를 18 시간 동안 교반했다. 진공 하에 용매를 제거한 후, 4.5 g의 밝은 황색 고체를 회수했다. 이 물질 중 3.5 g 부를 여과에 의해 디클로로메탄으로부터 정제하고 다시 진공 하에 용매를 제거하여, 1.3 g의 50/50 rac/meso 혼합물을 수득했다; 계산된 수득량은 1.68 g(38.8%). rac/meso 혼합물의 디클로로메탄 용액을 천천히 증발시켜 rac 이성질체의 결정을 수득했다. 표제 화합물을 <sup>1</sup>H-NMR 분광법으로 분석했다.

### 실시예 4

디메틸실란디일비스-6-[2,5-디메틸-3-(2',5'-디메틸-페닐)시클로펜타디에닐-[1,2-b]-티오펜]지르코늄 디클로라이드(C5)의 합성



2-Me-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)티오펜의 합성

100 mL의 에테르 중 3-브로모-2-메틸티오펜(42.5 g, 0.24 mol) 및 Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> 1.2 g의 혼합물에 2,5-디메틸페닐마그네슘 브로미드의 에테르 용액(0.6 M의 400 mL, 0.24 mol)을 천천히 첨가했다. 하룻밤 교반 후, 물(200 mL)을 주의하여 첨가하고, 유기층을 분리하고, 염액(100 mL)로 세척하여 건조시켰다(MgSO<sub>4</sub>). 용매 및 출발 물질을 증발시켜, 추가적인 정제없이 사용되는 생성물 47 g을 수득했다.

EIMS: m/z (%) 202 (M<sup>+</sup>, 100), 187(78), 171(29), 154(15), 128(16), 115(13)

2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온의 합성

125 mL의 디클로로에탄 중의 2-Me-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)티오펜(47 g, 0.23 mol) 및 메타크릴산(24 g, 0.28 mol)의 용액을 90°C에서 1000 g의 수퍼 PPA에 적가하고, 24 시간 동안 교반했다. 어두운 적색 혼합물을 분쇄 열음(1000 g)상에 붓고 PPA가 완전히 분해될 때까지 교반했다. 생성물을 헥산 중의 25%(v/v) 디클로로메탄으로 추출했다(2 × 400 mL). 조합된 유기 분획을 NaHCO<sub>3</sub>의 포화 수용액으로 세척하고, 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 용매를 회전증발기 상에서 제거하여, 59 g의 갈색 오일을 수득했다. 생성물을 헥산 중의 50% (v/v) 디클로로메탄으로 실리카 상의 크로마토그래피에 의해 정제했다. 수율: 26.1 g(42%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7. (d, 1H), 7.15 (d, 1H), 6.92 (s, 1H), 2.95 (m, 2H), 2.5 (m, 3H), 2.38 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 2.1 (s, 3H), 1.32 (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 152.1, 136.2, 135.9, 135.3, 133.5, 133.3, 130.22, 130.20, 130.11, 128.9, 122.5, 46.1, 32.9, 20.8, 19.1, 16.9, 15.4.  
EIMS: m/z (%) 270 (M<sup>+</sup>, 86), 255 (100), 241 (6), 227 (37), 213 (25), 198 (11), 179 (10), 141 (7), 128 (15).

2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-6-헵트로시클로펜타[1,2-b]티오펜의 합성

75 mL의 THF 중의 2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜-4-온(26.1 g, 97 mmol) 용액을, 0°C에서 에테르 중의 LiAlH<sub>4</sub>(1.0 M sol. 48 mmol) 48 mL로 처리했다. 실온에서 5 시간 동안 교반 후, 물(10 mL)을 주의하여 첨가하고, 수득한 슬러리를 셀라이트의 플러그를 통과시켜 여과했다. 여과물로부터 THF를 증발시키고 여과물 덩어리를 디클로로메탄으로 세척했다(3 × 50 mL). 디클로로메탄 분획을 잔류 여과물과 조합하고 물(50 mL)로 세척했다. 건조(MgSO<sub>4</sub>) 후, 용매를 회전증발기 상에서 제거했다. 생성물을 톨루엔(60 mL)에 용해시키고, 60°C에서 3 시간 동안 0.4 g의 p-TSA로 교반했다. 냉각 후, 톤루엔 용액을 물(50 mL), NaHCO<sub>3</sub> 용액(50 mL), 염액(50 mL)로 세척하고, 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 톤루엔을 회전증발기 상에서 제거하고, 생성물을 증류하여 정제했다(110°C, ~0.05 torr). 수율: 11.5 g(47%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.19 (d, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.0 (s, 1H), 6.41(s, 1H), 2.93 & 2.90 (ss, 2H, 2 이성질체), 2.35 (s, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.12 (s, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 146.0, 144.9, 140.1, 136.0, 134.8, 134.1, 133.6, 133.3, 130.4, 129.8, 128.0, 122.1, 39.9, 20.9, 19.1, 16.9, 14.2. EIMS: m/z (%) 254 (M<sup>+</sup>, 100), 239 (75), 224 (16), 206 (20), 191 (11), 178 (10), 165 (10), 149 (6), 128 (9).

### (2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-6-히드로시클로펜타[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>의 합성

60 mL의 THF 중의 2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-6-히드로시클로펜타[1,2-b]티오펜 용액(10.6 g, 41.7 mmol)을 -78°C로 냉각하고, 헥산 중의 n-부틸리튬 17 mL(2.5 M sol., 42.5 mmol)로 처리했다. 실온에서 16 시간 동안 교반 후, 반응 혼합물을 -78°C에서 THF의 30 mL 중의 디클로로디메틸실란(2.69 g, 20.9 mmol) 용액에 적가했다. NH<sub>4</sub>Cl의 포화 수용액(10 mL)으로 켄칭하기 전에, 차가운 수조를 제거하고 실온에서 18 시간 동안 교반을 지속했다. 반응 생성물을 에테르(250 mL)로 회석하고, 물(100 mL)로 세척했다. 건조(MgSO<sub>4</sub>) 후, 용매를 회전증발기 상에서 제거했다. 생성물을 헥산 중의 5% (v/v) 디클로로메탄으로, 실리카 상에서 크로마토그래피로 정제했다. 수율: 7.0 g(59 %) 주요 이성질체-

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 6.9-7.2 (m, 6H), 6.2 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 2.35(s, 6H), 2.25 (s, 6H), 2.20 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), -0.12 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 149.7, 146.2, 145.9 135.8, 135.6, 134.9, 134.8, 130.8 129.9, 127.8, 123.0, 122.1, 46.2, 20.9, 19.4, 18.0, 14.3, -7.5, -8.9. EIMS: m/z (%) 564 (M<sup>+</sup>, 25), 311 (100), 282 (6), 253 (4), 237 (5), 206 (12), 189 (5), 165 (3), 128 (3).

### {Me<sub>2</sub>Si(2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-시클로펜토[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub>의 합성

50 mL의 에테르 중의 (2,5-Me<sub>2</sub>-3-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-6-시클로펜타[2,3-b]티오펜-6-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>(2.33 g, 4.1 mmol) 용액을, 헥산 중 3.4 mL의 n-부틸리튬(2.5 M sol., 8.5 mmol)으로 처리했다. 실온에서 하룻밤 교반 후, 용매를 진공 하에 제거하고, ZrCl<sub>4</sub>(0.96 g, 4.1 mmol)를 첨가했다. 펜탄(60 mL)을 첨가하고, 혼합물을 24 시간 동안 교반했다. 고체를 폐쇄 프릿상에서 수집하고, 펜탄으로 세척하며, 진공 하에 건조했다. 조생성물을 100 mL의 디클로로메탄으로 교반하고 셀라이트를 통해 여과했다. 용매를 감압하에 제거하여, 황색 고체 생성물을 수득했다(2.5 g, 50/50 rac/meso 혼합물). 생성물의 일부를 디클로메탄 중에 재용해하고, 햅탄으로 처리하여 밝은 황색 침전물을 수득하고 여과에 의해 제거했다. 여과물을 감압 하에 용액이 흐려질 때까지 농축했다. 정치 중에, rac 이성질체를 용액으로부터 결정화하고, 폐쇄 프릿상에서 수집했다.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.43 (s, 2H, meso), 7.40 (s, 2H, rac), 7.16 (d, 2H, rac), 7.15 (d, 2H, meso), 7.10 (d, 2H, rac), 7.09 (d, 2H, meso), 6.32 (s, 2H, rac), 6.19 (s, 2H, meso), 2.34 (ss, 12H, meso), 2.33 (ss, 12H, rac), 2.29 (s, 6H, rac), 2.25 (s, 6H, meso), 2.02 (s, 6H, rac), 1.19 (s, 3H, meso), 1.15 (s, 3H, meso), 1.10 (s, 6H, rac). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (rac isomer) 148.0, 145.5, 135.7, 134.5, 134.2, 134.1, 131.3, 130.3, 129.9, 128.9, 125.2, 118.5, 21.1, 19.5, 19.3, 15.2, -0.58. EIMS: m/z 725 (M<sup>+</sup>+1 of theo).

### 실시예 5

#### 5-Me-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜-4-온의 합성

50 mL의 디클로로에탄 중의 셀레노펜(9.9 g, 75.6 mmol) 및 메타크릴산(7.8 g, 90 mmol)의 용액을, 80 °C에서 250 g의 수퍼 폴리인산(수퍼 PPA)에 적가하고, 1.5 시간 동안 교반했다. 혼합물을 분쇄된 얼음 상에 붓고, PPA가 완전히 분해될 때까지 교반했다. 생성물을, 헥산 중 30%(v/v) 디클로로메탄으로 추출했다. 조합된 유기 분획을 NaHCO<sub>3</sub> 포화 수용액으

로 세척하고, 건조시켰다( $MgSO_4$ ). 용매를 회전증발기 상에서 제거하고 5.25 g의 조생성물을 얻었으며, GC 분석에 의해 35% 생성물을 확인하였다. 조생성물을 실리카(디클로로메탄 용매)상에서 크로마토그래피하여, 표제물질 3.02 g을 수득했다. 수율: 35%.

$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 8.6 (d, 1H), 7.25 (d, 1H), 3.25 (dd, 1H), 2.9 (m, 1H), 2.58 (dd, 1H), 1.3 (d, 3H);  $^{13}C$  201.8, 169.5, 145.5, 144.7, 143.3, 126.3, 45.9, 34.4, 16.8; EIMS:  $m/z$  (%); 200 (88), 185 (100), 171 (13), 157 (22), 145 (7), 130 (9), 120 (11) 91 (55).

#### 5-Me-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜-4-올의 합성

250 mL용 플라스크 중에 60 mL 디에틸에테르에 용해된 20 g(100 mmol)의 5-Me-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜-4-온을 둔다. 리튬 알루미늄 히드리드를 함유하는 용액(디에틸에테르 중의 1.0 M, 100 mmol, 100 mL)을  $-78^\circ C$ 에서 적가했다. 첨가 완료 후, 온도를 실온으로 하고, 이어서 추가적으로 3 시간 동안 교반했다. 이어서 물을 천천히 첨가하고(50 mL), 유기물질을 셀라이트를 통해 여과하고, 디에틸에테르로 수집하여, 물로 세척하고, 이어서 건조했다(황산 마그네슘). 용매를 진공 하에 제거했다: 12.86 g의 어두운 적색 오일: 2개의 이성질체: GCMS에 의해 98.6 %; EIMS:

$m/z$  (%주요 이성질체); 205 (2), 204 (19), 203 (14), 202 (100), 201 (21), 200 (51), 199 (26), 198 (22), 187 (51), 186 (8), 185 (40), 184 (29), 183 (41), 182 (17), 181 (19), 180 (10), 175 (5), 174 (9), 173 (24), 172 (6), 171 (16), 170 (9), 169 (15);

#### 5-Me-3-히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜의 합성

500 mL용 플라스크에, 70 mL의 톨루엔에 용해된 13 g(65 mmol)의 5-Me-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜-4-온 및, 0.2 g의 파라-톨루엔 술폰산 모노히드레이트를 둔다. 플라스크 내용물을 실온에서 18 시간 동안 교반하고, 이어서 반응 혼합물을 물로 세척하고, 유기물질을 디에틸 에테르로 수집하고, 황산 마그네슘 상에서 건조하고, 여과하여, 이어서 용매를 진공 하에 제거했다. 12.3 g의 어두운 적색 오일을 수집했다. 11 g 을 실리카를 통해 헥산으로 크로마토그래피했다: 0.6 g의 밝은 황색 오일을 선택적 분획으로부터 수집했다: GC에 의해 90% EIMS:

$m/z$  (%주요 이성질체); 186 (2), 185.9 (18), 184.8 (25), 183.9 (100), 182.9 (92), 181.9 (92), 181.9 (60), 180.9 (63), 179.9 (45), 178.9 (23), 168.8 (27), 166.9 (13).

#### $Me_2Si(2-$ 메틸히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜탈렌) $_2$ 의 합성(가교 리간드)

40 mL의 디에틸 에테르에 용해된 0.6 g(3.2 mmol)의 5-메틸-4-히드로시클로펜타-[1,2-b]셀레노펜탈렌을 함유한 200 mL용 플라스크에, 실온에서 n-부틸리튬의 용액(헥산 중의 2.5 M, 3.2 mmol, 1.3 mL)을 적가했다. 플라스크 내용물을 1 시간 동안 교반했다. 소량의 THF를 첨가하여 고체를 용해시키고, 반응을 촉진했다.

125 mL의 첨가 깔대기가 장치된 별도의 250 mL 플라스크 속에, 40 mL THF중에 용해된 0.21 g(1.6 mmol)의 디클로로디메틸실란을 첨가했다. 용액을  $-78^\circ C$ 로 냉각하고, 상기에서 제조된 2가 음이온을 함유한 용액을 적가했다. 플라스크 내용물을 실온으로 한 후 18 시간 동안 교반했다. 반응 혼합물을 40 mL의 염화 암모늄 포화 용액으로 켄칭하였다(적가). 반응 혼합물로부터의 유기물질을 디에틸에테르로 수집하고, 물로 세척하며 황산 마그네슘으로 건조하여 여과하고, 이어서 용매를 진공 하에 제거했다. 0.56 g의 어두운 오렌지색 오일을 수집하고, 용출액으로서 헥산을 사용하여 실리카 상에서 크로마토그래피하였다. 0.3 g의 생성물(GCMS에 의해 50%);

EIMS|  $m/z$ : 426.9 (1), 425.8 (4), 424.8 (2), 423.8 (10), 422.8 (3), 421.8 (9), 242.9 (13), 241.9 (12), 240.9 (59), 239.9 (12), 238.9 (31), 237.9 (15), 236.9 (13), 160 (20), 159 (100), 157 (2).

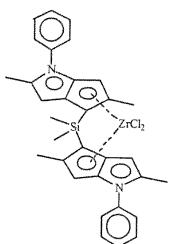
#### $Me_2Si(2-$ 메틸히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜탈렌) $_2$ 지르코늄 디클로라이드의 합성

100 mL용 플라스크에, 디에틸에테르 중 용해된 0.3 g(0.71 mmol)의  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-메틸히드로시클로펜타[1,2-b]셀레노펜탈렌})_2$ 을 둔다. n-부틸리튬을 함유하는 용액을 적가했다(1.2 mL, 헥산 중의 2.5M, 3 mmol). 반응 혼합물을 20 분간 교반하고, 진공 하에 용매를 제거했다. 고체를 펜坦으로 세척하고, 이어서 새로운 펜탄으로 재슬러리화했다. 0.2 g(0.8 mmol)의 지르코늄 테트라클로라이드를 건조 분말로서 교반된 슬러리에 천천히 첨가했다. 반응 혼합물을 밤새 교반한 후, 여과하여 수집한 고체를 펜탄으로 세척했다. 고체를 디에틸에테르 중 용해시키고, 여과시킨 후, 용매를 진공 하에 제거했다. 0.48 g을 수집하고 이어지는 중합 연구에서 사용하였다.  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ : 7.0–7.4(m, 6H), 2.38(s, 6H), 0.5 (s, 6H)

### 실시예 6(비교예)

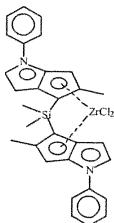
디메틸실란디일비스-4-(2,5-디메틸-1-페닐시클로펜타디에닐-[2,1-b]-페롤)지르코늄 디클로라이드-{ $\text{Me}_2\text{Si}(2,5\text{-Me}_2\text{-1-Ph-시클로펜토[3,2-b]페롤-4-일})_2\text{ZrCl}_2\text{N1}$ }

이 화합물을 WO 98/22486에 기재된 실시예 13의 과정에 따라 제조했다.



### 실시예 7(비교예)

디메틸실란디일비스-4-(3-메틸-1-페닐시클로펜타디에닐-[2,1-b]-페롤)지르코늄 디클로라이드-{ $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-Me-1-Ph-시클로펜토[3,2-b]페롤-4-일})_2\text{ZrCl}_2\text{N2}$ 의 합성}



### 1-페닐페롤-2-카르브알데히드

$\text{POCl}_3$ (107.3 g, 0.70 mol)을 76 mL의 DMF(71.7 g, 0.98 mol)에 적가하고, 10분간 교반했다. 온도를 0 °C로 낮추고, 100 mL의 디클로로메탄 중의 1-페닐페롤(100 g, 0.70 mol)용액을 천천히 첨가했다. 이 점성의 용액을 천천히 50°C로 가온하고, 1 시간 동안 계속해서 교반했다. 실온으로 냉각 후, 플라스크를 대기 중에서 열고, 750 g의 분쇄된 얼음으로 충전했다. 20 중량%의 NaOH 용액(885 mL)을 주의하여 첨가하고 혼합물을 즉시 85–90°C로 가열하고, 10 분간 교반했다. 용매를 공정 중에서 중류 제거시켰다. 플라스크를 얼음 조중에 두고, 실온으로 냉각한 후, 반응 혼합물을 디클로로메탄(2×200 mL)으로 추출했다. 조합된 유기 분획을 물로 세척하고 건조했다( $\text{MgSO}_4$ ). 용매를 증발시켜 114 g의 생성물을, ca.10%의 1-페닐페롤-3-카르브알데히드 이성질체를 함유한 오렌지색 오일로서 수득했다. 생성물을 추가적인 정제없이 사용했다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : δ 9.5 (s, 1H), 7.4 (m, 3H), 7.3 (m, 2H), 7.1 (dd, 1H), 7.0 (t, 1H), 6.35 (dd, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  δ (CDCl<sub>3</sub>): 178.1, 138.1, 131.9, 130.4, 128.4, 127.5, 125.4, 121.3, 110.3. EIMS: *m/z* (%) 171 (M<sup>+</sup>, 100), 154 (7), 142 (8), 115 (50), 93 (42), 77 (16).

에틸[2Z]-2-Me-3-[1-페닐피롤-2-일]프로프-2-에노에이트

75 mL의 THF 중 트리에틸 2-포스포노프로파이드 용액(153 mL, 0.714 mol)을 0°C에서 60 mL의 THF 중 수소화나트륨(24.3 g, 1.0 mol)의 혼합물에 천천히 첨가하였다. 슬러리를 실온으로 가온한 후, 1 시간 동안 교반했다. 온도를 -10 °C로 낮춘 후, 200 mL의 THF 중 1-페닐피롤-2-카르보알데히드(113 g, 0.665 mol)의 용액을 적가했다. 반응 혼합물을 30 분 동안 실온으로 가온해, 두꺼운 침전물을 수득했다. NH<sub>4</sub>Cl의 포화 수용액(100 mL)을 주의하여 첨가하여, 2-상 용액을 수득했다. THF를 중류 제거하고, 조생성물을 에테르로 추출했다(2×200 mL). 에테르 추출물을 염액로 세척하고 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 용매를 증발시키고 조생성물을 헥산으로 세척하여 백색의 결정성 고체의 생성물을 수득했다. 수율: 89%(151 g)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.4 (m, 4H), 7.3 (m, 2H), 7.0 (dd, 1H), 6.7 (dd, 1H), 6.4 (t, 1H), 4.1 (q, 2H), 2.2 (s, 3H), 1.2 (t, 3H). <sup>13</sup>C-NMR δ (CDCl<sub>3</sub>): 168.6, 139.0, 129.4, 129.0, 127.3, 126.1, 126.0, 124.8, 122.8, 114.1, 109.9, 60.2, 14.1. EIMS: m/z (%) 255 (M<sup>+</sup>, 50), 226 (5), 210 (23), 182 (100), 167 (47), 154 (12), 115 (7), 77 (18). 용점 73 °C.

에틸 2-Me-3-[1-페닐피롤-2-일]프로파노에이트

300 mL의 디클로로메탄 중 에틸[2Z]-2-Me-3-[1-페닐피롤-2-일]프로프-2-에노에이트(55 g, 0.22 mol) 및 10% Pd/C(2.3 g)의 혼합물을 4 시간 동안 80 psig의 수소 하에 교반했다. 촉매를 여과 제거하고 디클로로메탄으로 세척 후, 용매를 회전증발기 상에서 제거하여 생성물을 수득했다. 수율: 54 g(97%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.4 (m, 3H), 7.2 (m, 2H), 6.7 (m, 1H), 6.1 (m, 1H), 6.0 (m, 2H), 4.0 (q, 2H), 2.9 (m, 1H), 2.5 (m, 2H), 1.2 (t, 3H), 1.0 (d, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 175.6, 128.9, 127.0, 126.0, 121.8, 107.8, 60.0, 39.3, 30.3, 16.7, 13.9. EIMS: m/z (%) 257 (M<sup>+</sup>, 9), 216 (7), 184 (6), 146 (100), 77 (16).

2-Me-3-[1-페닐피롤-2-일]프로파노산

에스테르 에틸 2-Me-3-[1-페닐피롤-2-일]프로파노에이트(42.1g, 0.164 mol)를 78 mL의 클라이젠 시약으로 처리하고, 90-95°C로 가열했다. 1 시간 동안 교반 후, 용액을 분쇄된 얼음상에 붓고, 6N HCl로 pH 1-2로 산성화했다. 침전된 유리산을 에테르(2×200 mL)로 추출하고 염액로 세척하며, 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 에테르를 회전증발기로 제거하여 생성물을 수득했다. 수율: 27.9 g(75%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.2-7.6 (m, 5H), 6.7 (d, 1H), 6.2 (t, 1H), 6.1 (d, 1H), 3.0 (m, 1H), 2.6 (m, 2H), 1.1 (d, 3H).

5-Me-1-Ph-5,6-디하드로시클로펜타[1,2-b]피롤-4-온

75 mL의 디클로로에탄 중 2-Me-3-[1-페닐피롤-2-일]프로파노산(43 g, 0.188 mol)의 용액을 100 °C에서 수퍼 PPA 1000 g에 적가했다. 5 시간 동안 교반 후, 혼합물을 60 °C로 냉각하고 분쇄된 얼음 상에 천천히 부었다. 생성물을, 헥산 중 30% (v/v)디클로로메탄으로 추출했다(2×200 mL). 조합된 유기 분획을 NaHCO<sub>3</sub>의 포화 수용액으로 세척하고 건조했다(MgSO<sub>4</sub>). 용매를 회전증발기 상에서 제거하고 갈색 고체로서 생성물을 수득했다. 수율: 37 g(93%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.5 (m, 2H), 7.4 (m, 3H), 7.1 (d, 1H), 6.4 (d, 1H), 3.3 (dd, 1H), 3.0 (m, 1H), 2.6 (dd, 1H), 1.3 (d, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 199.6, 156.6, 138.8, 129.8, 129.2, 127.9, 127.2, 122.0, 104.1, 47.5, 30.8, 17.1. EIMS: m/z (%) 211 (M<sup>+</sup>, 100), 196 (55), 182 (33), 167 (27), 154 (12), 120 (23), 105 (38), 77 (46). 용점 120 °C.

#### 5-Me-1-Ph-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]파롤-4-온의 토실히드라존

5-Me-1-Ph-5,6-디히드로시클로펜타[1,2-b]파롤-4-온(36 g, 0.171 mol), p-톨루엔솔폰히드라지드(33 g, 0.177 mol) 및 p-톨루엔솔폰산 모노하이드레이트(6.6 g, 0.035 mol)를 70°C에서 16시간 동안 220 mL의 에탄올에서 교반했다. 실온으로 냉각 및 수시간 정지 후, 침전된 생성물을 여과 깔대기 상에서 수집하고, 에테르로 세척하며, 진공 하에 건조했다. 용매를 여과액으로부터 중발시키고 추가적인 생성물을, 톨루엔의 여과물 삼회삼출액에 의해 수득했다. 갈색 고체를 회수했다. 수율: 58.9 g(91%).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 7.9 (d, 2H), 7.1-7.6 (m, 7H), 7.1 (d, 1H), 6.7 (d, 1H), 3.5 (m, 1H), 3.2 (dd, 1H), 2.6 (dd, 1H) 2.4 (s, 3H), 1.3 (d, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ 162.2, 147.0, 143.5, 138.9, 135.5, 129.7, 129.2, 128.1, 126.9, 126.3, 121.8, 121.4, 105.5, 42.8, 32.4, 21.5, 19.7. 용점 186 °C (분해).

#### 5-Me-1-Ph-4-히드로시클로펜타[2,1-b]파롤

THF(200 mL)중의 토실히드라존(32.5 g, 0.086mol) 용액에, -78°C에서 76 mL의 헥산 중 부틸리튬(2.5 M, 0.189 mol)을 첨가했다. 반응 혼합물을 실온으로 천천히 가온하여 16시간 동안 교반했다. NH<sub>4</sub>Cl의 포화 수용액(20 mL)을 적가하고 유기 용매를 중류 제거했다. 물(100 mL)을 첨가하고, 혼합물을 에테르(2×100 mL)로 추출했다. 조합된 에테르 분획을 건조하고(MgSO<sub>4</sub>) 용매를 회전증발기 상에서 제거했다. 갈색의 유성의 잔류물을 1시간 동안 헥산(150 mL)으로 세게 교반했다. 불용성 생성물을 여과하여 제거하고 헥산을 증발시켜 밝은 황색 오일의 생성물을 수득했다. 수율: 12 g(72%). 2개의 이성질체-

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.5 (m, 4H), 7.3 (m, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.0 (d, 1H), 6.6 (s, 1H), 6.4 (s, 1H) 6.3 (d, 1H), 6.2 (d, 1H), 3.3 (s, 1H), 3.1 (s, 1H), 2.2 (s, 3H), 2.17 (s, 3H).

EIMS: m/z (%) 195 (M<sup>+</sup>, 100), 180 (28), 167 (7), 152 (10), 139 (2), 127 (3), 116 (3), 91 (12), 77 (8).

#### (5-Me-1-Ph-4-히드로시클로펜타[3,2-b]파롤-4-일)SiMe<sub>2</sub>Cl

100 mL의 에테르 중의 5-Me-1-Ph-4-히드로시클로펜타[2,1-b]파롤(11.2 g, 0.057 mol) 용액을 -10 °C에서 헥산 중의 n-부틸리튬(2.5 M, 0.070 mol) 28 mL로 처리하고, 실온에서 16시간동안 교반했다. 펜탄(50 mL)을 반응 혼합물에 첨가하고, 침전된 리튬 염을 가라앉히고 액체를 여과 막대로 제거했다. 침전물을 에테르(150 mL)중에 재용해시키고, -78°C로 냉각하여, 디클로로디메틸실란(10.5 mL, 0.086 mol)을 주사기로 첨가했다. 반응 혼합물을 실온으로 하여, 2시간 동안 환류시켰다. 냉각 및 여과 후, 휘발물을 진공 하에 여과물로부터 제거하여(100 millitorr, 40°C), 무색 오일로서 생성물을 수득했다. 수율: 12.7 g(77%).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.5 (m, 4H), 7.3 (m, 1H), 7.0 (d, 1H), 6.6 (s, 1H), 6.3 (d, 1H), 3.3 (s, 1H), 2.3 (s, 3H), 0.5 (s, 3H) 0.1 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 144.9, 129.9, 125.5, 121.1, 120.6, 117.9, 106.2, 45.0, 18.0, 0.95, -1.25.

### (5-Me-1-Ph-4-히드로시클로펜타[3.2-b]파롤-4-일) <sub>2</sub>SiMe <sub>2</sub>-

60 mL의 에테르 중의 5-Me-1-Ph-4-히드로시클로펜타[2,1-b]파롤(4.7 g, 24 mmol)의 용액을, 헥산 중 11.2 mL의 n-부틸리튬(2.5 M, 28 mmol)으로 처리하고 16 시간 동안 교반했다. 펜坦(50 mL)을 첨가하고 슬러리를 폐쇄 프럿 깔때기를 통해 여과했다. 갈색 리튬 염을 50 mL의 THF로 재용해하고, -78°C로 냉각하여 50 mL의 THF 중에 용해된 (5-Me-1-Ph-4-히드로시클로펜타[3,2-b]파롤-4-일)SiMe<sub>2</sub>Cl(6.7 g, 24 mmol)로 처리했다. 짙은 갈색 용액을 50°C로 천천히 가온하고, 16시간동안 교반했다. 휘발물을 진공하에 제거하고, 잔류물을 디클로로메탄으로 추출하여 LiCl을 제거했다. 용매를 증발시켜 백색 고체의 생성물을 수득했다. 수득: 8.5 g(81%), 2개의 이성질체.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.5 (m, 8H), 7.25 (m, 2H), 7.05 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.6 (s, 2H), 6.5 (d, 1H), 6.3 (d, 1H), 3.45 (s, 2H), 2.3 (s, 3H), 2.2 (s, 3H), -0.20 (s, 3H), -0.22 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 146.3, 146.2, 141.3, 140.7, 130.3, 129.9, 125.2, 120.9, 120.2, 120.1, 117.0, 106.4, 106.2, 42.8, 42.5, 18.3, 18.25, -6.9, -7.2.

EIMS: m/z (%) 446 (M<sup>+</sup>, 18), 252 (100), 237 (8), 224 (7), 194 (7), 165 (3).

### {Me <sub>2</sub>Si(5-Me-1-Ph-시클로펜토[3.2-b]파롤-4-일) <sub>2</sub>}ZrCl <sub>2</sub>-

100 mL의 에테르 중의 (5-Me-1-Ph-4-히드로시클로펜타[3,2-b]파롤-4-일)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>(4.0 g, 9.0 mmol)의 용액을 -78°C로 냉각하고, 헥산 중 8.0 mL의 부틸리튬(2.5 M, 20 mmol)으로 처리하여 실온으로 하였다. 밤새 교반 후, 감압하여 용매를 증발시켰다. 잔류물을 펜坦(40 mL)으로 세척하고, 진공 하에 건조하여, 자유 유동 갈색 분말을 수득했다. ZrCl<sub>4</sub> (2.09 g, 9.0 mmol)를 플라스크에 첨가하고, 내용물을 펜坦(75 mL)과 에테르(1.5 mL)의 혼합물에서 밤새 교반했다. 고체를 폐쇄 프럿 깔대기 상에서 수집하고, 펜坦으로 세척하며, 진공 하에 건조하여 오렌지색 고체(5.9 g)를 수득했다. 조생성 물의 일부(5.65 g)를 디클로로메탄(75 mL)중에서 교반하고 여과했다. 여과물을 농축하여 부피를 줄이고 펜坦을 첨가하여 착물을 침전시켰다. 수율: 4.1 g(79%, 50/50 rac/meso). rac 이성질체의 결정을, rac/meso 착물의 디클로로메탄/톨루엔 용액의 느린 증발에 의해 수득했다.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 7.3-7.5 (m, 8H, *rac & meso*), 7.38 (d, *j* = 3.5 Hz, 2H, *rac*), 7.15-7.25 (m, 2H, *rac & meso*), 7.12 (d, *j* = 3.5 Hz, 2H, *meso*), 6.45 (s, 2H, *rac*), 6.4 (s, 2H, *meso*), 6.32 (d, *j* = 3.5 Hz, 2H, *rac*), 6.2 (d, *j* = 3.5 Hz, 2H, *meso*), 2.4 (s, 6H, *meso*), 2.2 (s, 6H, *rac*), 1.125 (s, 3H, *meso*), 1.118 (s, 3H, *meso*), 1.10 (s, 6H, *rac*). C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SiZr 의 이론치 : C, 59.38; H, 4.65.      실험치: C, 59.78; H, 4.74.

## 중합

### 일반적인 절차 및 특성

중합 등급 프로필렌을 Matheson Gas Co.로부터 구입하여, 3 Å 분자체 및 알루미나의 컬럼을 통과시켜 더 정제했다. 메틸 알루목산(톨루엔 용액, 10 % MAO, 4.92% Al)을 Witco Corp.으로부터 구입하고 그대로 사용했다. Al(iBu)<sub>3</sub>(헵탄 중 24.5%의 용액)을 Akzo Nobel Chemicals로부터 구입했다. [CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]를 Asahi Glass Co.으로부터 제공받았다.

## NMR

중합체 NMR 분석을 위해,  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트라 용액을 Varian UNITY-300 NMR 분광기 상에서 75.4 MHz로 흘려보낸다. 샘플을 130°C에서 오르토디클로로벤젠-d<sub>4</sub>중의 10%(w/v) 용액으로 흘려보냈다. 2차 참조를 사용한 TMS를 기준으로 화학적 이동을 잡았을 때, 폴리프로필렌의 CH<sub>3</sub> 메틸 피크가 21.8 ppm 이었다. 펠스 사이에서 10 초의 지연으로 각각의 스펙트럼에 대해 5000 트랜지언트가 측정되었다. 완화가 항상 포착되어 핵 Overhauser 강화가 존재한다.

중합체 샘플의 용액 고유 용액 점도  $[\eta]_0$ 를 135°C의 Decalin에서 측정했다. 메탈로센 촉매화된 폴리프로필렌 단독중합체에 대한 중량 평균 분자량(Mw) 및  $[\eta]_0$ 의 실험적인 관계( $\log_{10}[\eta]_0 = -3.8996 + (0.7748 * \log_{10}\{M_w\})$ )를 이용하여, 겔 여과 크로마토그래피(GPC)에 의해 고유 점도를 Mw으로 전환했다.

실시예 49-56에서, 120 °C, 100.61 MHz에서 Fourier 트랜스폼에서 작동하는 Bruker DPX-400 분광기에서 NMR 탄소 스펙트럼을 수득했다. 샘플을 8% w/v의 농도로 C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>에 용해시켰다.

90°펠스 및 펠스 사이의 15 초의 지연으로 스펙트럼을 수득했다. 약 1500(또는, 폴리프로필렌과 폴리부텐의 경우는 3000) 트랜지언트가 각 스펙트럼에 대해 저장되었다.

PPP 메틸 카본 또는 폴리부텐의 CH<sub>2</sub> 분자의 피크를, 21.80 ppm 및 27.73 ppm에서 각각의 내부 표준으로 사용했다. [H.N.Cheng, J.Polym.Science:Polymer Physics edition 21, 573(1983) 및 J.C.Randall, Macromolecules 11, 592 (1978)]에 따라 정했다.

## 고유 점도(I.V.)

메탈로센 촉매화된 폴리프로필렌 단독중합체에 대한 Mw와  $[\eta]_0$ 의 실험적인 관계를 이용하여, 겔 여과 크로마토그래피(GPC)에 의해 고유 점도를 중량 평균 분자량으로 전환했다.

## DSC

전력-보상 모드 Perkin Elmer (PE) DSC-7 및 PE PYRIS(3.03 개정판) 소프트웨어를 사용하여 중합체 샘플의 전이 온도 및 용융 엔탈피 및 결정화도를 측정했다. 냉각을 위해 PE Intercooler II(Model FC100PEA)를 사용했다. 보정된 (1) Teim=156.60°C; H<sub>f</sub>=28.71J/g 의 인듐 및 (2) Teim=231.88°C; H<sub>f</sub>=60.46J/g 의 주석에 대해 기구를 검량했다. 역학적 가열/냉각 속도는 20°C/min 이었다. 퍼지 가스(purge gas)로서 질소를 20±2cc/min으로 흘려보냈다. 세 개의 램프(가열-냉각-재가열) 절차에서 상한 및 하한 온도가 각각 25°C 및 235°C으로 사용되었다. 램프 사이의 등온 유지 시간은 3분이었다. 두 번째 가열의 결과를 보고하였다.

GPC 분석(실시예 41 - 48): 고온 GPC 분석을, 유동 크로마토그래피 조건을 사용하여 실시하였다:

칼럼: PLgel 2 × 혼합층-B, 30 cm, 10 미크론

용매: 1,2-디클로로벤젠 및 항산화제

유동 속도: 1.0 ml/분

온도: 140°C

탑지: 굴절지수

검량: 폴리스티렌

실시예 8 - 31

공기-운전 자석 교반기 및 스텀/물 온도 조절 쟈켓이 장치된 4 l용 스테인레스 반응기에서 중합을 수행했다. 중합하기 전, 90°C에서 한 시간 동안 건조 아르곤으로 오토클레이브를 일소했다. 지르코센을, MAO의 10 중량% 용액 중에 용해하여, 10분 간 진탕하고, 15°C에서 반응기에 첨가했다. 프로필렌(2.2 L)을 첨가하고, 교반을 시작하여(500 rpm), 반응기 및 내용물을 5 - 7 분 안에 중합 온도까지 가열했다. 모든 중합 시험에서, 중합 온도에 이르고 1시간 후, 일산화탄소를 반응기에 채웠다. 잔류 단량체를 제거하고, 반응기를 상온으로 냉각했다. 중합체를 제거하고, 무게 측정 전 1 시간 동안 50°C에서 진공 오븐 중에 건조했다. 기록된 활성은, 중합체 및 지르코센 중량으로부터 계산했다. 수득한 중합체의 특징에 대한 자료는 표 1에 나타내었다.

### 실시예 32 – 34(비교)

표 1에 나와있는 메탈로센을 사용하여, 상기에 기재된대로 중합을 수행하였다. 수득한 중합체의 특징에 대한 자료는, 표 1에 나타내었다.

### 실시예 35

공기-운전 자석 교반기 및 스텀/물 온도 조절 쟈켓이 장치된 4 l용 스테인레스 반응기 중에, 중합을 수행했다. 중합하기 전에, 90°C에서 한 시간 동안 건조 아르곤으로 오토클레이브를 일소했다. C3(0.05 mg)을, 툴루엔(10 ml) 중 10 중량%의 MAO의 용액을 용해하고, 10분동안 진탕하고, 반응기에 부착된 스테인레스 스틸 시료 봄(bomb)에 옮겼다. 냉각한 반응기(20°C)에 프로펜(2.2 L)을 첨가하고, 교반했다(500 rpm). 반응기의 프로펜의 수증기압보다 100 psig 과압으로, 촉매를 에텐과 함께 반응기에 채웠다. 반응기 및 내용물을 5 - 7 분 내에 50°C까지 가열하고, 프로펜의 수증기압보다 100 psig 높은 압력을 유지하도록, 에텐 공급을 조정했다. 한 시간 후, 일산화탄소를 반응기에 채워 진행을 멈추어, 잔류 단량체를 배출시켰다. 반응기를 상온으로 냉각하고, 열기 전에 수 분 동안 아르곤 대류로 행정했다. 중합체를 제거하고, 무게 측정 전, 진공오븐에서 1시간 동안 80°C로 건조했다. 수율: 중합체 254 g(IR 분석으로, 19.9 에텐 중량%)

### 실시예 36 – 40

공기-운전 자석 교반기 및 스텀/물 온도 조절 쟈켓이 장치된 4 l용 스테인레스 반응기 중에, 중합을 수행했다. 중합하기 전에, 90°C에서 한 시간 동안 건조 아르곤으로 오토클레이브를 일소했다. 지르코센의 툴루엔 용액 및 Al(iBu)<sub>3</sub>를 15°C의 반응기에 첨가하고, 이어서 2.2 L의 프로필렌을 첨가했다. 교반을 시작하고(500rpm), [CPh<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]의 툴루엔 용액을, 프로판 100 mL과 함께 반응기에 첨가하며, 5 - 7 분 내에 내용물을 중합 온도까지 가열했다. 중합 시험에서, 중합 온도에 이르고 1 시간 후, 일산화탄소를 반응기에 채웠다. 잔류 단량체를 제거하고, 반응기를 상온으로 냉각했다. 중합체를 제거하고, 무게 측정 1시간 전, 진공 오븐에서 50°C로 건조했다. 기록된 질량은, 중합체 및 지르코센의 무게로부터 계산했다. 수득한 중합체의 특징 있는 자료는, 표 2에 나타내었다.

### 실시예 41

터빈 교반기, 스텀/물 온도 조절 쟈켓 및 촉매 주입 시스템이 장치된 5 리터용 반응기를 밤새 150 - 160 °C로 가열하며, 질소로 정화하고, 냉각하여, 70°C의 TIBA(0.25 g), 툴루엔(20 mL) 및 프로필렌(500 g) 혼합물에 침침시켰다. 침침 혼합물을 제거하고, 이어서, 반응기를 1650 g의 액체 프로필렌으로 채우고, 온도를 20°C부터 30°C까지 상승시켰다. 이어서, 4 - 5%의 수소를 가스캡에 첨가하여, 70°C의 가스캡 중 1 - 1.5%의 수소가 되게 했다. 수소 첨가 2분 후, 툴루엔 20 mL을 사용하여 TIBA(198 mg) 1 mmol을 반응기에 주입했다.

따로, 2.00 g의 트리스{2-페닐-프로필} Al[CH<sub>2</sub>CHMe(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>3</sub>(5.20 mmol)을 격막 마개가 있는 병 중의 툴루엔 20 g에 용해했다. 용액을 얼음 조를 사용하여 0 - 4 °C로 냉각하고, 100 μl 용 주사기를 사용하여, 두 번에 47 μl의 물(2.61 mmol)을 첨가하며, 온도는 15°C 미만으로 유지했다.

한편, 13.1 mg의 rac-C3(19.4 마이크로몰)을 23.3 g의 툴루엔에 용해하고, 지르코늄 착물을 0.75 마이크로몰을 함유하는 수득된 용액 0.717 g을, 28 mg의 TIOA(76.5 마이크로몰)과 반응시켜, 황색에서 옅은 황색으로 색이 변했다. 5분 후, 알루미녹산 0.38 mmol을 함유하는 1.59 g의 가수분해 알킬암모늄 혼합물을 상기 용액에 첨가했다. TIBA를 반응기에 도입하고 20분 후, 알킬화 지르코노센 용액(5분 간 에이징)을 30°C의 온도에서 반응기(20 ml의 툴루엔을 사용)에 주입하였다. 0.5 분 후, 6 - 7분 내에 온도를 70°C까지 상승시켜, 840 - 1100 rpm 의 교반을 하고, 가스캡 내 수소 농도를 1%로 유지하며, 1시간 동안 중합을 지속하였다. 이어서 메탄올 5 - 10 mL를 주입하여, 반응을 정지시켰다. 가열을 중지하며, 재빨

리 프로필렌을 배출하고, 분말 폴리프로필렌을 수집했다. 오물은 고온 자일렌을 사용하여 제거하고, 메탄올로 침전시켰다. 폴리프로필렌 분획을 건조하고(70 – 80°C, 200 밀리바, 질소 정화) 조합하여, 폴리프로필렌의 총 수율을 수득한다. 수득한 중합체의 중합 조건 및 중합체에 관한 자료를 표 3에 나타내었다.

#### 실시예 42

실시예 39와 유사하게 실험을 진행하나, 트리스{2,3-디메틸-부틸}알루미늄  $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMeCHMe}_2]_3$  및 물의 반응으로부터 수득한 알루미녹산을 사용한다. TIOA(76.5  $\mu\text{mol}$ ) 및 이어서 알루미녹산(0.38 mmol)로 예처리한 촉매 *rac*-C3(0.72  $\mu\text{mol}$ )를, TIBA 제거제(1 mmol)를 포함한 반응기에 첨가한다. 중합 조건 및 수득한 중합체에 관한 자료를 표 3에 나타내었다.

#### 실시예 43

터빈 교반기, 스팀/물 온도 조절기 및 촉매 주입 시스템이 장치된 5 리터용 반응기를 밤새 150 – 160 °C로 가열하고, 이어서, 질소로 정화하고 냉각하면서, 70°C에서 TIBA(0.25 g), 툴루엔(20 mL) 및 프로필렌(500 g) 혼합물을 사용하여 침잠시켰다. 침잠용 혼합물을 제거하고, 이어서 반응기를 1650 g의 액체 프로필렌으로 채우며, 온도를 20°C에서 30°C로 상승시켰다. 이어서, 4 – 5%의 수소를 가스캡에 첨가하여, 70°C의 가스캡에서 1 – 1.5 수소%가 되게 했다. 수소 첨가 2분 후, 툴루엔 20 mL을 사용하여 TIBA(198 mg) 1 mmol을 반응기에 주입했다.

따로, 1.98 g의 트리스{2-(*p*-플루오로페닐)-프로필}  $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMe}(4-\text{F-C}_6\text{H}_4)]_3$  (4.5 mmol)을, 격막 마개가 있는 병 중 20 ml의 툴루엔에 용해한다. 용액을, 얼음 조를 사용하여 0 – 4°C로 냉각하고, 물 41  $\mu\ell$ (2.28 mmol)을, 100  $\mu\ell$  용 주사기를 사용하여, 두 번에 첨가하며, 온도는 15°C 미만으로 유지했다. 수득된 용액을, 주입 시스템을 사용하여 반응기로 도입하며, 툴루엔 20 ml로 세척했다.

한편, 13.3 mg(19  $\mu\text{mol}$ )의 *rac*-C4를 툴루엔 24.34 g에 용해하며, 0.24  $\mu\text{mol}$ 의 지르코늄 착물을 함유하는 수득된 용액 0.304 g을, 0.11 g(0.3 mmol)의 TIOA와 반응시켜, 황색에서 옅은 황색으로 변화하였다. 4.5 mmol의 알루미녹산을 함유하는 가수분해된 알킬암모늄 혼합물을 반응기에 도입하고 10분 후, 알킬화 지르코노센 용액(5분 간 에이징)을 30°C의 온도에서 반응기(툴루엔 20 ml 사용)에 주입한다. 0.5분 후, 6 – 7분 내에 온도를 70°C로 가온하고, 840 – 1100 rpm로 교반하여, 가스캡 내의 수소 농도를 1%로 유지하며, 중합을 26분 동안 지속했다. 5 – 10 ml의 메탄올을 첨가하여 반응을 중지시켰다. 이어서 가열을 중지하고, 프로필렌을 빨리 제거하여, 분말 폴리프로필렌을 수집했다. 고온 자일렌을 사용하여 오물을 제거하고, 메탄올로 침전시켰다. 폴리프로필렌 분획을 건조하고(70 – 80°C, 200 밀리바, 질소 정화), 조합하여 폴리프로필렌의 총 수율을 수득했다. 중합 조건 및 수득한 중합체에 관한 자료를 표 3에 나타내었다.

#### 실시예 44

실험을 실시예 41과 유사하게 실시하였으나, 트리스{2,3-디메틸-부틸}알루미늄  $\text{Al}[\text{CH}_2\text{CHMe}(4-\text{F-C}_6\text{H}_4)]_3$ 과 물의 반응으로부터 수득한 알루미녹산을 사용하였다. TIOA(76.5  $\mu\text{mol}$ )에 이어 알루미녹산(0.38 mmol)으로 예처리된 촉매 *rac*-C4(0.72  $\mu\text{mol}$ )를 TIBA 제거제(1 mmol)를 포함하는 반응기에 첨가했다. 수율 및 특성을 표 3에 나타내었다. 중합 조건 및 수득한 중합체에 관한 자료를 표 3에 나타내었다.

#### 실시예 45

이 중합 예는 실시예 41과 동일하게 수행하였으나, 화합물 C4 대신 화합물 C5를 사용하였다.

#### 실시예 46

이 중합 예는 실시예 42와 동일하게 수행하였으나, 화합물 C4 대신 화합물 C5를 사용하였다.

#### 실시예 47

이 중합 예는 실시예 42와 동일하게 수행되었으나, 화합물 C4 대신 화합물 C5를 사용하였으며, 알루미늄/지르코늄 비율이 250이었다.

## 실시예 48

이 중합 예는 실시예 42와 동일하게 수행되었으나, 화합물 C4 대신 화합물 C5를 사용하였으며, TFPPA 대신 MAO를 사용하였다.

## 실시예 49

### 폴리에틸렌 중합체(PE) 상에 지지된 C3 및 MAO를 함유하는 지지 촉매 시스템의 제조

지지촉매 A 및 B를 제조하기 위해, 하기의 물리적 성질을 갖는 PE중합체를 사용하였다:

평균 입자 크기:  $151 \mu\text{m}$

다공성:  $0.357 \text{ cc/g}$ ( $24.2\% \text{ v/v}$ )

표면적:  $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$

평균 입자 지름:  $1.5 \mu\text{m}$

## 지지 장치

촉매의 지지를 위한 장치는 두 구역으로 구성된다. 첫 번째 구역은, 초매 용액이 끓임없이 공급되며, 침착될 예중합체를 포함하는 기계 장치가 장치된 침지 컬럼을 포함하며, 두 번째 구역은, 용매의 증발을 위해 가열된다. 반연속적인 공정으로, 담체를 로오딩한 후, 침지된 예중합체가 용매의 증발을 위한 구역을 공기처럼 통과하는, 침착된 칼럼 내의 예중합체로 촉매 용액이 끓임없이 공급되며, 이어서, 싸이클론("Perry's Chemical engineers' handbook", 6판, 18 - 73쪽)에 의해 공기 대류로부터 분리된 후, 첫 번째 구역으로 다시 재순환된다. 루프 반응기의 두 구역은 샤크으로 쌓여, 각 구역에서 일어나는 작용(침착 또는 증발)을 최적화할 서로 다른 온도를 유지했다. 침지 컬럼은 교반하여, 촉매 용액을 빠르고 균일하게 흡수할 수 있게 했다.

## 촉매 A의 제조

40.8 g의 PE 예중합체를 상기 기재한 장치에 로오드하고, 침지 컬럼 및 플래싱 구역의 샤크 온도를 각각  $45$  및  $90^\circ\text{C}$ 로 맞추었다. 루프 반응기 중 고체의 재순환은, 유출용 칼럼을 통해 질소를 유동함으로써 개시된다. 두 구역의 온도가 맞춰지면, 톨루엔 중의  $100 \text{ g/L}$  MAO 용액(Witco)  $20 \text{ mL}$ 을 계량펌프를 사용하여 15분 동안 계량했다. 상기 반응 개시량의 MAO 가, 지지체(일반적으로  $300$  -  $400 \text{ ppm}$ )에 잔류하는 물과 반응하여, 지지하는 동안 활성 촉매가 파괴되는 것을 방지한다. MAO 용액  $60 \text{ mL}$ 에  $173 \text{ mg}$ 의 C3을 용해함으로써 질소 하에 촉매 용액을 제조했다. 1 시간 내에, 밝은 오렌지색 촉매 용액을 담체 상에 계량했다. 침착된 지지체는 이어서, 임의의 다른 성분의 침가없이, 15분 동안 재순환하여, 최후 미량 잔류 용매를 제거한다. 수득한 지지촉매의 분석 결과는 하기와 같다: Al/Zr 몰 비가  $412$  인,  $5.75$  중량%의 Al 및  $470 \text{ ppm}$ 의 Zr.

## 촉매 B의 제조

PE 예중합체  $43.7 \text{ g}$ 을 장치에 로오딩하고, 내부 온도를 원하는 정도(이전 제조에 대한 것과 동일)까지 가온하며 루프 반응기 중 고체를 재순환시켰다. 또한, 제조를 위해, 담체에 MAO 용액을 총  $80 \text{ mL}$  첨가했는데, 세 연속 첨가 단계로 실시했다: 첫째, 담체 상에 잔존하는 물을 제거할  $15 \text{ mL}$ , 예비접촉 용액( $180 \text{ mg}$ 의 C3를 용해하여 수득)에  $50 \text{ mL}$ , 마지막으로 모든 촉매 용액을 주입시키고 난 후, MAO만  $15 \text{ mL}$ . 세 용액을, 일정한 주입 속도를 사용하여  $1.5$  시간 동안 지지체에 계량했다. 지지촉매를 채우기 전에, 고체를 15분 동안 재순환하도록 하여, 완전히 건조시켰다. 최종 촉매의 조성은 하기와 같다: 몰 비 Al/Zr가  $538$ 인,  $6.5$  중량%의 Al 및  $407 \text{ ppm}$ 의 Zr.

## 실시예 50 - 53

### 지지된 C3/MAO 촉매를 이용한, 프로필렌 및 1 부텐의 공중합

TIBA의 0.5 M 헥산 용액의 4 mL(2 mmol) 및 표 4(70°C에서의 2.5 L 액체 단량체에 상응)에 기재된 양의 프로필렌 및 부텐을, 30°C에서, 4.25-L 스테인레스-스틸 교반 반응기에 로오딩했다. 이어서, 고체 지지체를, 스테인레스-스틸 바이알을 통해 질소 과압으로써 반응기에 침착하는데, 이어서 5 mL의 헥산으로 헹구어 내고, 반응기의 온도를 10분 내에 70°C로 상승시켰다. 60분 동안 70°C에서 중합을 실시하고, 이어서, 1 L의 CO로 반응을 중단하며, 최종적으로 반응기를 제거하여 냉각하며, 유리-유동, 균질 생산물을 수집하여 건조했다(진공 오븐, 2시간, 70°C).

촉매 활성 및 수득된 중합체의 특성을 표 4에 요약하였다.

#### 실시예 54

##### 지지된 C3/MAO 촉매를 이용한 1-부텐의 중합

TIBA의 0.5M 헥산 용액의 4 mL(2 mmol) 및, 850 g의 1-부텐을 30°C에서 4.25 L용 스테인레스-스틸 교반 반응기에 로오딩하고, 이어서, 스테인레스-스틸 바이알을 통해 질소 과압으로써 반응기에 주입하고, 이어서 헥산 5 mL로 헹구며, 반응기의 온도를 10분 내에 70°C로 상승시켰다. 60분 동안 70°C에서 중합을 실시하며, 1 L의 CO로 반응을 중단하며, 최종적으로 반응기를 비우고, 냉각했다. 등압 폴리부텐 7g을 수집하여 건조한다(진공 오븐, 2시간, 70°C). 상기 생성물은 하기와 같은 특성을 가진다: I.V. 1.12 dl/g, Tm = 101°C, ΔH = 82 J/g.

#### 실시예 55 – 57

##### 지지된 C3/MAO 촉매를 이용한, 프로필렌 및 에틸렌의 공중합

TIBA의 0.5M 헥산 용액의 4 mL(2 mmol) 및, 표 5에 기재된 양의 프로필렌(70°C에서 액체 단량체의 3 L에 대응)을 30°C에서 4.25 L용 스테인레스-스틸 교반 반응기에 로오딩하였다. 이어서, 스테인레스-스틸 바이알을 통해 질소 과압으로써 고체 촉매(표 5 참조)를 반응기에 주입하고, 이어서 헥산 5 mL로 헹구며, 반응기의 온도를 10분 내에 중합 온도로 상승시켰다. 에틸렌을, 중합 시험을 통해 일정한 과압을 유지함으로써 주입했다. 중합을 일정한 온도에서 60분 동안 수행하며, 이어서, 1 L의 CO로 반응을 중지시켜, 최종적으로 반응기를 비우고 냉각하여, 유리-유동의, 균일한 생성물을 수집하여 건조했다(진공 오븐, 2 시간, 70°C).

촉매 활성 및 수득한 중합체의 특성을 표 5에 요약하였다.

### [표 1]

알루목산 조촉매를 이용한 벌크 프로펜 중합 결과

실험 번호	지르코노센 (mg)	MAO (10%) mL	T <sub>p</sub> , °C	H <sub>2</sub> , Mmol	수득량 g	활성 Kg <sub>η</sub> ·ppr g/시간	T <sub>m</sub> , °C	IV, DL/g	P <sub>2,1</sub> , 물 %	mrrm, 물 %
8	C3 (0.20)	10	50	0	212	1060	160	3.9	n.d.	n.d.
9	C3 (0.05)	10	50	55*	399	7980	157	2.7	n.d.	n.d.
10	C3 (0.05)	10	70	0	146	2920	156	3.0	0.54	0.40
11	C3 (0.05)	10	70	55	513	10260	155	2.2	n.d.	n.d.
12	C3 (0.05)	10	70	55	516	10320	156	1.3	n.d.	n.d.
13	C3 (0.05)	5	70	55	374	7480	157	1.1	0.25	0.43
14	C4 (0.05)	5	50	55	155	3100	160	1.4	n.d.	n.d.
15	C4 (0.10)	5	50	0	74	740	161	5.8	n.d.	n.d.
16	C4 (0.05)	5	50	55	155	3100	161	1.8	n.d.	n.d.
17	C4 (0.10)	5	70	0	122	1220	160	3.4	n.d.	n.d.
18	C4 (0.05)	5	70	55	334	6680	157	1.4	n.d.	n.d.
19	C4 (0.05)	5	70	55	238	4760	160	1.5	n.d.	n.d.
20	C4 (0.20)	10	50	0	46	230	159	5.3	n.d.	n.d.
21	C4 (0.20)	10	50	55	418	2,090	160	3.3	n.d.	n.d.
22	C4 (0.20)	10	70	0	144	720	160	3.3	0.21	0.37
23	C4 (0.10)	10	70	55	522	5220	159	1.7	n.d.	n.d.
24	C5 (0.10)	5	50	55	136	1360	163	1.9	n.d.	n.d.
25	C5 (0.20)	5	50	0	77	385	162	7.3	n.d.	n.d.
26	C5 (0.10)	5	50	55	94	940	162	2.6	n.d.	n.d.
27	C5 (0.40)	5	70	0	105	262.5	160	5.5	0.27	0.26
28	C5 (0.10)	5	70	55	419	4190	161	1.4	0.24	0.21
29	C5 (0.10)	5	70	55	188	1880	161	2.2	n.d.	n.d.
30	C5 (0.20)	5	70	0	132	660	160	4.7	n.d.	n.d.
31	C6 (0.40)	10	50	0	100	250	149	1.9	n.d.	n.d.
32	N1 (0.40) (비교용)	10	50	0	35	88	155	1.7	n.d.	n.d.
33	N1 (0.40) (비교용)	10	70	0	102	255	152	1.0	0.09	1.43
34	N2 (0.40) (비교용)	10	50	0	146	730	146	1.26	n.d.	2.1

a) 반응기에 첨가된 수소의 mmol, n.d.: 측정되지 않음

N1: 50/50 rac/meso-{Me<sub>2</sub>Si(2,5-Me<sub>2</sub>-1-Ph-시클로펜토[3,2-b]파롤-4-일)<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub>

N2: 50/50 rac/meso-{Me<sub>2</sub>Si(5-Me-1-Ph-시클로펜토[3,2-b]파롤-4-일)<sub>2</sub>}ZrCl<sub>2</sub>

### [표 2]

봉소 조촉매를 이용한 벌크 프로펜 중합 결과

실시예	조촉매 <sup>b)</sup>	촉매	Al(iBu) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	T	수득량	활성	IV-DEc	DSC T <sub>m</sub>	P-2,1	mrrm
	mg	mg	mmol	mmol	°C	G	Kg · g-met-시간	dL/g	°C	몰%	몰%
36	1.4	C3 (0.10)	1	10	70	314	3140	3.2	160	0.15	0.39
37	1.4	C4 (0.20)	1	0	70	126	630	5.5	162	-	-
38	1.4	C4 (0.10)	1	10	70	93	930	3.1	164	0.09	0.06
39	1.3	C4 (0.10)	1	10	50	77	770	3.8	165	-	-
40	1.2	C3 (0.20)	1	0	70	205	1025	3.6	157	-	-

a) 반응기에 첨가된 수소의 mmol; b) [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>].

[표 3]  
프로펜 중합

실시예	촉매	umol	조촉매 전구체	Al/Zr (알루미 늄산)	수득 량 g	시간 분	활성 tons PP/ gZr · 시간	Mw	Mn	I.V. dL/g	이성질 이상(% 2,1-& 1,3)	mmmm %	mrrm %	T <sub>m2</sub> * °C	ΔH J/g*	XS %
41	C3	0.72	AK	530	19	60	0.29	54.2	26.9	0.54	0.21	96.3	0.4	156.4	112.5	1.4
42	C3	0.72	Q	520	80	60	1.22	73.8	36.5	0.74	0.32	96.6	0.4	157.1	102.0	0.7
43	C4	0.24	A0	18970	315	26	33.5	89.6	35.1	0.85	0.29	96.9	0.3	156.2	108.1	1.22
44	C4	0.72	A0	530	270	60	4.14	73.3	28.0	0.75	0.27	95.6	0.4	156.6	105.2	2.4
45	C5	0.25	AK	18020	568	29	51.5	68.5	30.2	-	0.23	97.7	0.2	159.6	111.1	-
46	C5	0.5	A0	500	226	21	14.2	93.8	39	-	0.16	96.6	0.3	161.3	109.2	-
47	C5	0.5	A0	250	183	60	4.0	62.8	17	-	0.17	94.8	0.4	160.1	109.9	-
48	C5	0.5	MAO	500	341 (계 산 치)	60	7.5	105	32	-	0.21	98.0	0.2	161.7	110.3	-

[표 4]  
지지된 C3/MAO 촉매를 사용한, 프로필렌 및 1-부텐의 공중합

실시예	50	51	52	53
(gC3+gC4)총량	1129+52	1000+78	1000+134	1000+196
(gC3+gC4)액체	1005+48.4	968+76.5	942+130	907+186
촉매	B	A	A	B
Mg	191	226	259	570
kg/(g × 시간)	1.47	0.93	0.52	0.72
I.V.	1.82	1.87	1.77	1.62
T <sub>m</sub>	141	137	134	119
ΔH	92	89	88	78

2,1(NMR)	0.5	0.5	0.5	n.d.
XS 종량%	-	-	1.4	-
Comon.%(NMR)	3.5	5.7	7.5	14.0

a) 4,1 만 삽입

**[표 5]**  
지지된 C3/MAO 촉매를 사용한, 프로필렌 및 에틸렌의 공중합

실시예	55	56	57
(gC3) 총량	1289	1281	1367
(gC3) 액체	1192	1184	1294
$\Delta P_{\text{에틸렌}}$ , 바	0.5	1.0	0.9
(gC <sub>2</sub> ) 계산치, 액체상	6.1	12.1	13.1
촉매	A	A	B
Mg	228	213	350
Tp	70	70	60
Kg/(g × 시간)	1.8	2.3	1.55
I.V.	1.62	1.31	1.32
comon. 종량%(NMR)	0.7	1	0.6