(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C07F 17/00

(45) 공고일자 2005년07월11일
(11) 등록번호 10-0500093
(24) 등록일자 2005년06월29일

(21) 출원번호	10-1999-7005558	(65) 공개번호	10-2000-0069586
(22) 출원일자	1999년06월18일	(43) 공개일자	2000년11월25일
번역문 제출일자	1999년06월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/021585	(87) 국제공개번호	WO 1998/27103
국제출원일자	1997년11월21일	국제공개일자	1998년06월25일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

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

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

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

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

(30) 우선권주장

60/034,817	1996년12월19일	미국(US)
08/949,505	1997년10월14일	미국(US)

(73) 특허권자

다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자

매카돈마크에이치
미국미시간주48642미들랜드스틸매도우래인705

닉키아스피터엔
미국미시간주48642미들랜드마운틴베르논드라이브2705

패톤제이슨티
미국미시간주48642미들랜드화이트홀스트리트1302

샨카르래비비
미국미시간주48642미들랜드콘그레스드라이브4300

티머스프란시스제이
미국미시간주48642미들랜드룬드드라이브4605

반더렌드다니엘디
미국텍사스주77479슈가랜드킹스랜드코트5003

콜타머브라이언더블유에스

미국텍사스주77566레이크잭슨로즈우드109

유엘리저스티븐엠
미국텍사스주77515앤글레톤레밍톤2840

(74) 대리인 김창세

심사관 : 이숙주

(54) 축합 고리 치환된 인데닐 금속 착체 및 이를 이용한 중합 방법

요약

축합 고리 인데닐 유도체 리간드를 포함하는 입체적 장애 구조의 4족 금속 착체, 그의 촉매 유도체, 그의 제조 방법 및 올레핀 중합용 촉매의 성분으로서의 용도가 개시되어 있다.

명세서

기술분야

본 발명은, 올레핀 또는 디올레핀의 단독중합체, 및 올레핀 또는 디올레핀의 매공중합체, 예를 들면 모노비닐 방향족 단량체 및 에틸렌을 포함하는 공중합체 또는 에틸렌, 프로필렌 및 공액 디엔을 포함하는 공중합체와 같은 둘 이상의 올레핀 또는 디올레핀을 포함하는 공중합체를 제조하기 위한 중합 반응에 사용되기에 특히 적합한 4족 금속 착체 부류, 및 그로부터 유도된 중합용 촉매에 관한 것이다.

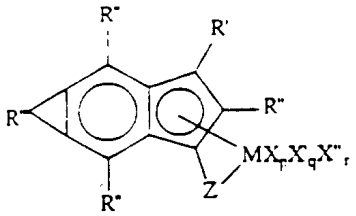
배경기술

입체적 장애 구조의 금속 착체 및 그의 제조방법은 1990년 7월 3일자로 출원된 미국 특허 출원 제 545,403 호(EP-A-416,815 호)에 개시되어 있다. 또한 상기 출원은, 입체적 장애 구조의 비닐 단량체가 공중합체로 슈도-랜덤(Pseudo-random)하게 혼입되어 있는, 에틸렌과 모노비닐 방향족 단량체를 비롯한 입체적 장애 구조의 비닐 단량체의 특정한 신규 공중합체의 제조방법을 교시한다. 입체적 장애 구조의 촉매에 대한 추가의 교시내용은 1990년 7월 3일자로 출원된 미국 특허 출원 제 547,718 호(EP-A-468,651 호); 1991년 5월 20일자로 출원된 미국 특허 출원 제 702,475 호(EP-A-514,828 호); 1992년 5월 1일자로 출원된 미국 특허 출원 제 876,268 호(EP-A-520,732 호) 및 1993년 1월 21일자로 출원된 미국 특허 출원 제 8,003 호(국제 특허 공개 공보 제 93/19104 호), 뿐만 아니라 US-A-5,055,438 호, US-A-5,057,475 호, US-A-5,096,867 호, US-A-5,064,802 호, US-A-5,132,380 호, US-A-5,470,993 호, 국제 특허 공개 공보 제 95-00526 호 및 미국 가특허 출원 제 60-005913 호에서 찾을 수 있다. 다양하게 치환된 인데닐 함유 금속 착체는 1996년 1월 26일자로 출원된 미국 특허 출원 제 592,756 호, 뿐만 아니라 국제 특허 공개 공보 제 95/14024 호에 교시되어 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라 하기 화학식 I에 상응하는 금속 착체가 제공된다:

화학식 I



상기 식에서,

M은 + 2, + 3 또는 + 4 형식 산화 상태인 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

R' 및 R"은 독립적으로 각각의 경우에 하이드리드, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 할라이드, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌실록시, 하이드로카빌실릴아미노, 디(하이드로카빌)아미노, 하이드로카빌렌아미노, 디(하이드로카빌)포스피노, 하이드로카빌렌-포스피노, 하이드로카빌설피도, 할로-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시-치환된 하이드로카빌, 실릴-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실록시-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실릴아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하

이드로카빌)아미노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)포스피노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌-포스피노-치환된 하이드로카빌, 또는 하이드로카빌설피도-치환된 하이드로카빌이고, 이러한 R' 또는 R" 기는 수소 이외의 원자를 40개 이하 갖고, 선택적으로 전술한 기들중 둘 이상은 함께 이가의 유도체를 형성할 수 있으며;

R'''은 금속 착체의 나머지 부분과 축합 고리 시스템을 형성하는 이가의 하이드로카빌렌- 또는 치환된 하이드로카빌렌 기로서, 수소 이외의 원자를 1 내지 30개 함유하고;

Z는 이가의 잔기, 또는 하나의 σ 결합 및 M에 대하여 배위-공유 결합을 형성할 수 있는 중성인 2개의 전자쌍을 포함하는 잔기로서, 붕소, 또는 원소 주기율표의 14족의 일원을 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하며;

X는 환형의 비편재된 π-결합 리간드 기인 리간드 부류를 제외하고 60개 이하의 원자를 갖는 일가의 음이온성 리간드 기이고;

X'은 독립적으로 각각의 경우에 20개 이하의 원자를 갖는 중성의 연결 화합물이며;

X"은 60개 이하의 원자를 갖는 이가의 음이온성 리간드 기이고;

p는 0, 1, 2 또는 3이며;

q는 0, 1 또는 2이며;

r은 0 또는 1이다.

상기 착체는 선택적으로 순수한 형태의 단리된 결정으로서, 또는 선택적으로 용매, 특히 유기 액체중의 용매화된 부가물의 형태 뿐만 아니라 그의 이량체 또는 킬레이트화된 유도체 형태(이때, 킬레이트제는 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)과 같은 유기물이다)의 다른 착체와의 혼합물로서 존재할 수 있다.

또한, 본 발명에 따라 (A) 1) 화학식 I의 금속 착체 및 2) 활성화 조촉매(이 때, 1) 대 2)의 몰비는 1:10,000 내지 100:1이다), 또는 (B) 화학식 I의 금속 착체를 활성화 기술을 사용하여 활성 촉매로 전환시킴으로써 형성된 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매가 제공된다.

추가로, 본 발명에 따라 (A) 1) 화학식 I의 금속 착체 및 2) 활성화 조촉매(이 때, 1) 대 2)의 몰비는 1:10,000 내지 100:1이다), 또는 (B) 화학식 I의 금속 착체를 활성화 기술을 사용하여 활성 촉매로 전환시킴으로써 형성된 반응 생성물을 포함하는 촉매를 중합 조건하에서 하나 이상의 C_{2-20} α-올레핀과 접촉시킴을 포함하는 올레핀의 중합 방법이 제공된다.

본 발명의 촉매 및 중합 방법을 사용하면 광범위한 중합 조건에 대하여, 특히 승온에서 고분자량의 올레핀 중합체를 매우 효율적으로 생성하게 된다. 본 발명의 촉매 및 중합 방법은 에틸렌 단독중합체, 에틸렌 및 하나 이상의 α-올레핀(즉, 3개 이상의 탄소 원자를 갖는 올레핀)의 공중합체, 에틸렌, 프로필렌 및 디엔의 공중합체(EPDM 공중합체), 에틸렌 및 스티렌의 공중합체(ES 중합체), 에틸렌, 스티렌 및 디엔의 공중합체(ESDM 중합체), 및 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌의 공중합체(EPS 중합체)의 형성에 특히 유용하다. 착체, 특히 금속이 연속 용액 중합시에 +2의 형식 산화 상태에 있는 착체를 사용하면 놀랍게도 중합체, 특히 매우 높은 분자량을 갖는 EPDM 삼원공중합체를 형성하게 된다.

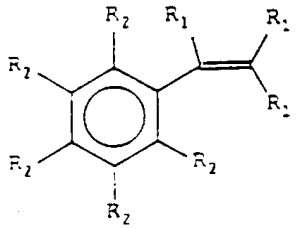
또한, 본 발명의 촉매는 지지 물질상에 지지될 수 있고, 슬러리 또는 기상에서의 올레핀 중합 반응에 사용될 수 있다. 촉매는 중합 반응기내에서 제자리반응으로, 또는 주 중합 반응 이전에 예비 중합된 촉매의 중간체를 회수하는 별도의 반응으로 하나 이상의 올레핀 단량체와 예비 중합될 수 있다.

중성 디엔 착체는 +4 또는 +3 산화 상태인 상응하는 착체를 환원제, 바람직하게는 각 알킬 기에 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 1족 또는 2족 금속 알킬 유도체의 존재하에 중성 디엔과 불활성 희석제중에서 접촉시킴으로써 제조된다. 상기 반응에서 1.0 내지 2.0당량의 디엔을 사용하면 보다 많은 양의 디엔을 사용한 것에 비해 목적하는 디엔 착체의 개선된 수율 및 순도를 나타낸다. 또한, 공액 디엔 반응물을 부가하기 이전에 반응 혼합물을 바람직하게는 50 내지 95℃의 온도로 가열하면 수율 및 순도에서의 추가의 개선을 나타낸다.

본원에서 원소 주기율표는 CRC 프레스 인코포레이티드(CRC Press, Inc., 1995)가 출판하고 저작권을 갖는 원소 주기율표를 일컫는다. 또한 족 또는 족들도 족에 번호를 매기는 IUPAC 시스템을 사용하는 상기 원소 주기율표에 표시된 바와 같은 족 또는 족들을 일컫는다.

본원에 사용되는 올레핀은 비닐성 불포화를 함유하는 $C_{2-100,000}$ 지방족 또는 방향족 화합물 뿐만 아니라 사이클로부텐, 사이클로펜텐, 및 노르보넨(5 및 6위치에 C_{1-20} 하이드로카빌 기로 치환된 노르보넨을 포함)과 같은 환형 화합물이다. 또한 상기 올레핀의 혼합물 뿐만 아니라 상기 올레핀과 C_{4-40} 디올레핀 화합물의 혼합물도 포함된다. C_{4-40} 디올레핀 화합물의 예는 에틸리덴노르보넨, 1,4-헥사디엔, 및 노르보나디엔을 포함한다. 장쇄의 비닐 말단 단량체는 중합 반응동안, 예를 들면 성장하는 중합체 쇄로부터 양성자의 β-하이드리드 제거 현상에 의해 형성될 수 있다. 이 반응은 생성된 중합체로의 상당한 장쇄 혼입, 즉 장쇄 가지화로 귀결된다. 본원의 촉매 및 중합 방법은 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/1-부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/스티렌, 및 에틸렌/1-옥텐 공중합체 뿐만 아니라 EPDM 중합체라 일컫는 에틸렌, 프로필렌 및 비공액 디엔의 삼원공중합체, EPS 중합체라 일컫는 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌의 삼원공중합체, 또는 ESDM 중합체라 일컫는 에틸렌, 스티렌 및 비공액 디엔의 삼원공중합체의 제조용으로 특히 적합하다.

본원에 사용하기 위한 모노비닐 방향족 단량체는 하기 화학식을 갖는 C_{8-20} 아릴 치환된 에틸렌 화합물을 포함한다:



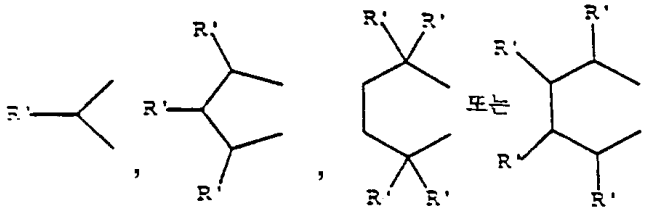
상기 식에서,

R_1은 독립적으로 각각의 경우에 수소 또는 C_{1-4} 알킬이고,

R_2는 독립적으로 각각의 경우에 R_1 또는 할로이다.

금속 착체에서, 바람직한 X' 기는 일산화탄소; 인, 특히 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀 및 비스(1,2-디메틸포스피노)에탄; $P(OR)_3$(이 때 R은 C_{1-20} 하이드로카빌); 에테르, 특히 테트라하이드로퓨란; 아민, 특히 피리딘, 비피리딘, 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA) 및 트리에틸아민; 올레핀; 및 4 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 중성의 공액 디엔이다. 상기 중성 디엔의 X' 기를 포함하는 착체는 금속이 +2의 형식 산화 상태에 있는 착체이다.

바람직한 R'''기는 하기 화학식에 상응하는 것이다:

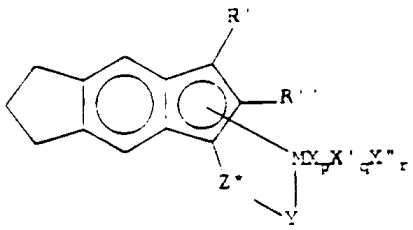


상기 식에서, R'은 앞서 정의된 바와 같고, 가장 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

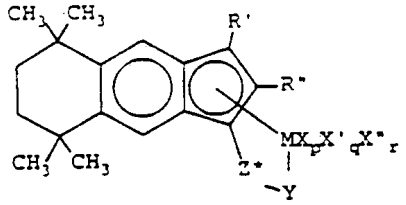
추가로, 금속 착체에 대한 참고로서 X는 바람직하게는 할로, 하이드로카빌, 실릴 및 N,N-디알킬아미노 치환된 하이드로카빌로 구성된 군으로부터 선택된다. X 기의 수는 M의 산화 상태, Z가 이가인지의 여부 및 임의의 중성 디엔 기 또는 이가의 X" 기가 존재하는지의 여부에 따라 달라진다. 당해 분야의 숙련가가면 다양한 치환기의 양 및 Z의 종류는 전하 균형을 제공하도록 선택된다는 것을 이해할 것이다. 예를 들면, Z가 이가이고, r이 0인 경우에는, p는 M의 형식 산화 상태보다 2가 작다. Z가 중성인 2개 전자 배위-공유 결합 위치를 1개 함유하고 M이 +3 형식 산화 상태인 경우에는, p는 0일 수 있고 r은 1일 수 있거나, p는 2일 수 있고 r은 0일 수 있다. 마지막 예로, M이 +2 형식 산화 상태에 있다면, Z는 이가의 리간드 기일 수 있고, p 및 r은 둘다 0일 수 있고 하나의 중성 리간드 기가 존재할 수 있다.

본 발명에 따른 바람직한 배위 착체는 하기 화학식 II 또는 III에 상응하는 착체이다:

화학식 II



화학식 III



상기 식에서,

R'은 하이드로카빌, 디(하이드로카빌아미노), 또는 하이드로카빌렌아미노 기로서, 20개 이하의 탄소 원자를 갖고;

R"은 C_{1-20} 하이드로카빌 또는 수소이며;

M은 티타늄이고;

Y는 -O-, -S-, $-NR^*-$, $-PR^*-$, $-NR^*_2$ 또는 $-PR^*_2$이고;

Z^*는 SiR^*_2, CR^*_2, $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ 또는 GeR^*_2이고,

R^*는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 또는 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 실릴, 할로겐화된 알킬, 할로겐화된 아릴 및 이들의 혼합물로부터 선택된 일원으로서, 수소 이외의 원자를 20개 이하 갖고, 선택적으로 Z로부터의 두개의 R^* 기, 또는 Z로부터의 한개의 R^* 기와 Y로부터의 한개의 R^* 기는 고리 시스템을 형성하며;

X, X' 및 X"은 앞서 정의된 바와 같고;

p는 0, 1 또는 2이며;

q는 0 또는 1이고;

r은 0 또는 1이나;

단 p가 2이고 q 및 r이 0인 경우, M은 +4 형식 산화 상태(또는 Y가 $-NR^*_2$ 또는 $-PR^*_2$이면 M은 +3 형식 산화 상태이다)이고, X는 할라이드, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 디(하이드로카빌)아미도, 디(하이드로카빌)포스피도, 하이드로카빌설피도 및 실릴 기, 및 할로-, 디(하이드로카빌)아미노-, 하이드로카빌옥시- 및 디(하이드로카빌)포스피노-치환된 이들의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 음이온성 리간드로서, 수소 이외의 원자를 30개 이하 갖고,

r이 1이고 p 및 q가 0인 경우, M은 +4 형식 산화 상태이고, X"은 하이드로카바디일, 옥시하이드로카빌 및 하이드로카빌렌디옥시 기로 구성된 군으로부터 선택된 이음이온성 리간드로서, 수소 이외의 원자를 30개 이하 갖고,

p가 1이고 q 및 r이 0인 경우, M은 +3 형식 산화 상태이고, X는 알릴, 2-(N,N-디메틸아미노)페닐, 2-(N,N-디메틸아미노메틸)페닐 및 2-(N,N-디메틸아미노)벤질로 구성된 군으로부터 선택된 안정화 음이온성 리간드 기이며,

p 및 r이 0이고 q가 1인 경우, M은 +2 형식 산화 상태이고, X'은 중성의 공액 또는 비공액 디엔으로서 40개 이하의 탄소 원자를 갖고, 선택적으로는 하나 이상의 하이드로카빌 기로 치환되고, M과 π-착체를 형성한다.

가장 바람직한 금속 착체는 상기 화학식 II 또는 III에 상응하는 것이고, 이 때 M, X, X', X", R', R", Z^*, Y, p, q 및 r은 상기 정의된 바와 같지만 하기의 조건을 갖는다:

p가 2이고 q 및 r이 0인 경우, M은 +4 형식 산화 상태이고, X는 독립적으로 각각의 경우에 메틸, 벤질 또는 할라이드이고;

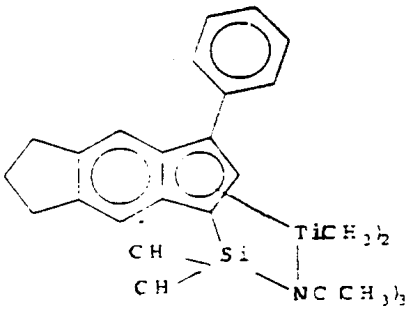
p 및 q가 0이고 r이 1인 경우, M은 +4 형식 산화 상태이고, X"는 M과 메탈로사이클로펜텐 고리를 형성하는 1,4-부타디에닐 기이며;

p가 1이고 q 및 r이 0인 경우, M은 +3 형식 산화 상태이고, X는 2-(N,N-디메틸아미노)벤질이고;

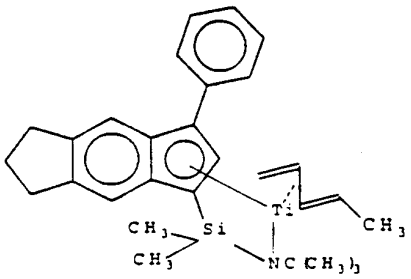
p 및 r이 0이고, q가 1인 경우, M은 +2 형식 산화 상태이고, X'는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔 또는 1,3-펜타디엔이다.

상기 화학식 II 및 III에 상응하는 특히 바람직한 배위 착체는 그의 특정 목적 용도에 따라 특이하게 치환된다. 특히, 에틸렌, 하나 이상의 모노비닐 방향족 단량체, 및 선택적으로 α-올레핀 또는 디올레핀의 공중합용 촉매 조성물에 사용하기에 매우 유용한 금속 착체는 R'이 C_{6-20} 아릴, 특히 페닐, 비페닐 또는 나프틸이고, R"이 수소 또는 메틸, 특히 수소인 상기 착체 II 또는 III을 포함한다. 더욱 바람직한 이러한 착체는 하기 화학식 IV 또는 V에 상응하는 3-페닐 치환된 s-인다세닐 착체이다:

화학식 IV

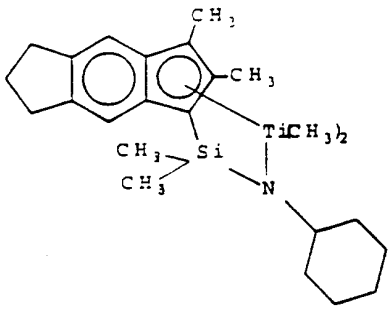


화학식 V

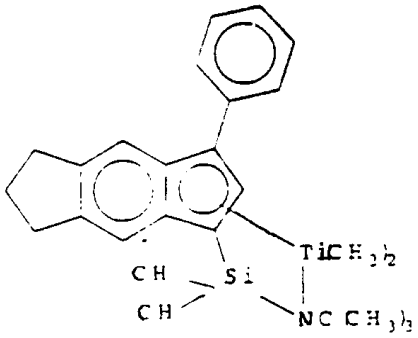


에틸렌의 단독중합 또는 에틸렌 및 하나 이상의 α-올레핀, 특히 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐의 공중합을 위한 촉매 조성물에 사용하기에 매우 유용한 금속 착체는 R'이 C_{1-4} 알킬, N,N-디메틸아미노 또는 1-피롤리디닐이고, R"이 수소 또는 C_{1-4} 알킬인 상기 착체 (II) 또는 (III)을 포함한다. 무엇보다도 이러한 착체에 있어서, Y는 바람직하게는 사이클로헥실아미도 기이고, X는 메틸이고, p는 2이며, q 및 r은 0이다. 가장 바람직하게는, 이러한 착체는 하기 화학식 VI 또는 VII에 상응하는, 2,3-디메틸-치환된 s-인다세닐 착체이다:

화학식 VI

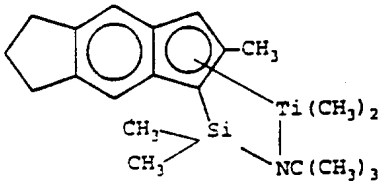


화학식 VII

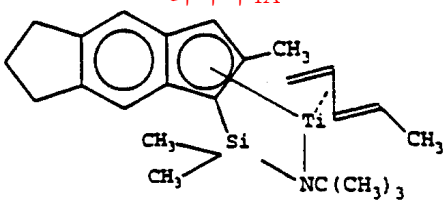


마지막으로, 에틸렌, α-올레핀 및 디엔, 특히 에틸렌, 프로필렌 및 에틸리덴노르보넨 또는 1,4-헥사디엔과 같은 비공액 디엔의 공중합용 촉매 조성물에 사용하기에 매우 유용한 금속 착체는 R'이 수소이고, R"이 C_{1-4} 알킬, 특히 메틸인 상기 화학식 II 또는 III을 포함한다. 가장 바람직한 것은 하기 화학식 VIII 또는 IX에 상응하는 2-메틸-치환된 s-인다세닐 착체이다:

화학식 VIII



화학식 IX



본 발명의 실시에 사용될 수 있는 금속 착체의 예는 하기와 같다:

3-페닐-s-인다센-1-일 착체(다르게는 [(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]착체라고 함):

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(i-프로필아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(벤질아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

3-나프틸-s-인다세닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(i-프로필아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(벤질아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸.

3-비페닐-s-인다세닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(i-프로필아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(벤질아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸.

2-메틸-3-페닐-s-인다세닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(IV) 디벤질,

(i-프로필아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(IV) 디메틸,

(벤질아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(IV) 디메틸, 및

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-비페닐-s-인다세닐)실란-티타늄(IV) 디메틸.

2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-나프틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

<u>2-메틸-s-인다세닐 착체:</u>

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

<u>2,3-디메틸-s-인다세닐 착체:</u>

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(사이클로헥실아미도)디메틸(η^5-2,3-디메틸-s-인다세닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

3-페닐-겜-디메틸아세나프탈레닐 착체[(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)착체라고도 함]:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(n-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(사이클로도데실아미도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸,

(2,4,6-트리메틸아닐리도)디메틸(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(t-부틸아미도)디메톡시(η^5-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

3-나프틸-겜-디메틸아세나프탈레닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-나프틸-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

3-비페닐-겜-디메틸아세나프탈레닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-비페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

2-메틸-3-페닐-겜-디메틸아세나프탈레닐 착체:

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,4-디페닐-1,3-부타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(II) 1,3-펜타디엔,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(III) 2-(N,N-디메틸아미노)벤질,

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디메틸, 및

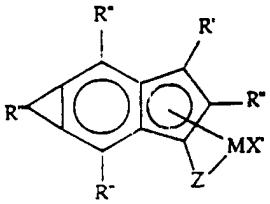
(t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-3-페닐-겜-디메틸아세나프트-알레닐)실란티타늄(IV) 디벤질.

착체들은 잘 알려진 합성 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 선택적으로 환원제를 사용하여 더욱 낮은 산화 상태의 착체를 제조할 수 있다. 이러한 방법은 국제 특허 공개 공보 제 95-00526 호에 개시되어 있다. 이 합성은 적합한 비간섭 용매중 -100 내지 300℃, 바람직하게는 -78 내지 100℃, 가장 바람직하게는 0 내지 50℃의 온도에서 수행된다. 본원에서 "환원제"라는 용어는 환원 조건하에서 금속 M을 높은 산화 상태에서 낮은 산화 상태로 환원되도록 하는 금속 또는 화합물을 의미한다. 적합한 금속 환원제의 예는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알루미늄 및 아연, 나트륨/수은 아말감과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 합금 및 나트륨/칼륨 합금이다. 적합한 환원제 화합물의 예는 각 하이드로카빌 기에 1 내지 20개의 탄소를 갖는 1족 또는 2족 금속 하이드로카빌 화합물, 예컨대 나트륨 나프탈레나이드, 칼륨 그라파이트, 리튬 알킬, 리튬 또는 칼륨 알카디에닐; 및 그리나드 시약이다. 가장 바람직한 환원제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 특히 리튬 및 마그네슘 금속이다.

착체를 형성하기 위한 적합한 반응 매질은 지방족 및 방향족 탄화수소, 에테르 및 환형 에테르이고, 이소부탄, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 그의 혼합물과 같은 분지쇄 탄화수소; 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로헵탄 및 그의 혼합물과 같은 환형 및 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 및 하이드로카빌-치환된 방향족 화합물; C_{1-4} 디알킬 에테르, (폴리)알킬렌 글리콜의 C_{1-4} 디알킬 에테르 유도체, 및 테트라하이드로퓨란을 포함한다. 또한, 상기 물질의 혼합물도 적합하다.

상기에 나타낸 바와 같이, 금속이 +2 형식 산화 상태에 있는 디엔 착체는 환원제의 존재하에서 금속이 +3 또는 +4 형식 산화 상태에 있는 상응하는 금속 착체, 특히 디할라이드 착체와 중성 디엔의 반응에 의해 편리하게 제조될 수 있다. 바람직한 태양에서, 과량의 디엔 반응물은 본 반응에 불리하다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 바람직한 태양에서 하기 화학식 b에 상응하는 금속 착체를 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 중성의 공액 디엔 1 내지 2당량과 불활성 희석제내에서 환원제의 존재하에 접촉시키고, 산출된 생성물을 회수함을 포함하는, 하기 화학식 a에 상응하는 중성 디엔 착체를 제조하기 위한 방법이 제공된다:

화학식 a



[상기 식에서,

M은 +2 형식 산화 상태의 티타늄이고;

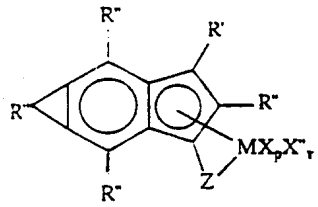
R' 및 R"은 독립적으로 각각의 경우에 하이드리드, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 할라이드, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌실록시, 하이드로카빌실릴아미노, 디(하이드로카빌)아미노, 하이드로카빌렌아미노, 디(하이드로카빌)포스피노, 하이드로카빌렌-포스피노, 하이드로카빌설피도, 할로-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시-치환된 하이드로카빌, 실릴-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실록시-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실릴아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)아미노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)포스피노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌-포스피노-치환된 하이드로카빌, 또는 하이드로카빌설피도-치환된 하이드로카빌이고, 이러한 R' 또는 R" 기는 수소 이외의 원자를 40개 이하 갖고, 선택적으로 전술한 기들중 둘 이상은 함께 이가의 유도체를 형성할 수 있으며;

R'''은 금속 착체의 나머지 부분과 축합 시스템을 형성하는 이가의 하이드로카빌렌- 또는 치환된 하이드로카빌렌 기로서, 수소 이외의 원자를 1 내지 30개 함유하고;

Z는 이가의 잔기, 또는 하나의 σ 결합 및 M에 대하여 배위-공유 결합을 형성할 수 있는 중성인 2개의 전자쌍을 포함하는 잔기로서, 붕소, 또는 원소 주기율표의 14족의 일원을 포함하며, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하며;

X'은 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 중성의 공액 디엔이다]

화학식 b



[상기 식에서,

M은 +3 또는 +4 형식 산화 상태인 티타늄이고;

R', R", R''' 및 Z는 앞서 정의된 바와 같으며;

X는 환형의 비편재된 π-결합 리간드 기인 리간드 부류를 제외하고 60개 이하의 원자를 갖는 일가의 음이온성 리간드 기이고;

X"은 60개 이하의 원자를 갖는 이가의 음이온성 리간드 기이며;

p는 1 또는 2이며;

r은 0 또는 1이다]

본 방법의 다른 바람직한 태양에 있어서, 우선 낮은 온도에서 시약을 접촉시키고 나서 반응 온도를 증가시키는 것이 아니라, 50 내지 95℃의 승온에서 시약을 접촉시킨다. 더욱 특히, 금속 착체 및 환원제를 포함하는 반응 혼합물을 공액 디엔을 부가하기 이전에 50 내지 95℃의 온도로 가열된 조건하에 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

착체는 활성화 조촉매와의 혼합 또는 활성화 기술의 사용에 의해 촉매적으로 활성화된다. 본원에 사용하기에 적합한 활성화 조촉매 및 활성화 기술은 중합체성 또는 올리고머성 알룸옥산, 특히 메틸알룸옥산, 트리이소부틸 알루미늄 개질된 메

틸알룸옥산 또는 이소부틸알룸옥산; C_{1-30} 하이드로카빌-치환된 13족 화합물, 특히 각 하이드로카빌 또는 할로겐화된 하이드로카빌 기에 1 내지 10개의 탄소를 갖는 트리(하이드로카빌)알루미늄- 또는 트리(하이드로카빌)보론 화합물 및 그의 할로겐화된(과할로겐화된 것을 포함) 유도체, 더욱 특히 과할로겐화된 트리(아릴)보론 화합물, 및 가장 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 같은 중성의 루이스산; 비중합체성이고, 양립성이며, 비배위성인 이온 형성 화합물(산화 조건하에서 이러한 화합물의 사용을 포함), 특히 양립성이고, 비배위성인 음이온의 암모늄-, 포스포늄-, 옥소늄-, 카보늄-, 실릴륨- 또는 설포늄 염, 또는 양립성이고, 비배위성인 음이온의 페로세늄 염의 사용; 벌크(bulk) 전기분해(본원의 하기에 더욱 자세히 설명됨); 및 전술한 활성화 조촉매와 기술의 조합을 포함한다. 전술한 활성화 조촉매 및 활성화 기술은 상이한 금속 착체들에 대하여 하기 참고문헌에 교시되어 있다: EP-A-277,003 호, US-A-5,153,157 호, US-A-5,064,802 호, EP-A-468,651 호, EP-A-520,732 호 및 EP-A-520,732 호.

중성 루이스산들의 배합물, 특히 각 알킬 기에 1 내지 4개의 탄소를 갖는 트리알킬알루미늄 화합물과 각 하이드로카빌 기에 1 내지 20개의 탄소를 갖는 할로겐화된 트리(하이드로카빌)보론 화합물, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 배합물, 추가로 상기 중성 루이스산 혼합물과 중합체성 또는 올리고머성 알룸옥산의 배합물, 및 단일한 루이스산, 특히 트리스(펜타플루오로페닐)보란과 중합체성 또는 올리고머성 알룸옥산과의 배합물이 특히 바람직한 활성화 조촉매이다. 바람직한 4족 금속 대 트리스(펜타플루오로-페닐)보란 대 알룸옥산의 몰비는 1:1:1 내지 1:10:30이고, 더욱 바람직하게는 1:1:1.5 내지 1:5:10이다.

본 발명의 한 태양에서 조촉매로 유용한 적합한 이온 형성 화합물은 양성자를 내어줄 수 있는 브론스테드 산인 양이온 및 양립성이고 비배위성인 음이온 A^-를 포함한다. 본원에서 사용한 "비배위성"이라는 용어는 4족 금속 함유 전구체 착체 및 그로부터 유도된 촉매적 유도체와 배위결합하지 않거나 단지 그와 같은 착체에 약하게 배위결합하여 중성의 루이스 염기로 치환될 수 있을 정도로 상당히 불안정한 상태로 존재하는 음이온 또는 물질을 의미한다. 비배위성 음이온은 양이온성 금속 착체에서 전하 균형 음이온으로서 작용하는 경우 그의 음이온성 치환체 또는 분절을 상기 양이온에 전달하여 중성의 착체를 형성하지 않는 음이온을 특정적으로 나타낸다. "양립성 음이온"은 초기에 형성된 착체가 분해되는 경우 중성으로 열화되지 않고, 요구되는 후속 중합반응 및 착체의 다른 용도에서의 사용을 방해하지 않는 음이온이다.

바람직한 음이온은, 두 개의 성분이 결합할 때 형성될 수 있는 활성화 촉매 종(금속 양이온)의 전하의 균형을 맞출 수 있는, 전하를 갖는 금속 또는 메탈로이드 코어를 포함하는 단일 배위 착체를 함유하는 것이다. 또한 상기 음이온은 올레핀성, 디올레핀성 및 아세틸렌성의 불포화 화합물, 또는 에테르나 니트릴과 같은 다른 중성 루이스 염기에 의해 치환되도록 상당히 불안정해야 한다. 적합한 금속은 알루미늄, 금 및 백금을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 적합한 메탈로이드는 붕소, 인 및 규소를 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 단일 금속 또는 메탈로이드 원자를 함유하는 배위 착체를 포함하는 음이온 함유 화합물은 물론 잘 알려져 있고, 다수의 화합물, 특히 음이온 부분에 단일 붕소 원자를 함유하는 이러한 화합물은 시판중이다.

바람직하게는, 이러한 조촉매는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

$(L^*-H)^+_d(A)^{d-}$

상기 식에서,

L^*는 중성 루이스 염기이고;

$(L^*-H)^+$는 L^*의 공액 브론스테드산이고;

A^{d-}는 d- 전하를 갖는 비배위성 양립성 음이온이고;

d는 1 내지 3의 정수이다.

더 바람직하게는 A^{d-}는 하기 화학식에 상응한다:

$[M'Q_4]^-$

상기 식에서,

M'는 +3 형식 산화 상태에 있는 붕소 또는 알루미늄이고;

Q는 독립적으로 각각의 경우 하이드리드, 디알킬아미도, 할라이드, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥사이드, 할로-치환된 하이드로카빌, 할로-치환된 하이드로카빌옥시 및 할로-치환된 실릴하이드로카빌 라디칼(과할로겐화된 하이드로카빌-, 과할로겐화된 하이드로카빌옥시- 및 과할로겐화된 실릴하이드로카빌 라디칼을 포함)로부터 선택되고, 이 때 Q는 20개 이하의 탄소를 가지나, 단, 하나 이하의 Q만이 할라이드이어야 한다. 적합한 하이드로카빌옥사이드인 Q 기는 미국 특허 제5,296,433 호에 개시되어 있다.

보다 바람직한 실시 태양에서, d는 1이다. 즉, 대이온이 단일 음전하를 갖고, A^-이다. 본 발명의 촉매 제조에 특히 유용한 붕소를 포함하는 활성화 조촉매는 하기 화학식으로 나타낼 수 있다:

$(L^*-H)^+(BQ_4)^-$

상기 식에서,

L^*는 앞서 정의한 바와 같고;

B는 3의 형식 산화 상태에 있는 붕소이고;

Q는 20개 이하의 수소 이외의 원자를 갖는 하이드로카빌-, 하이드로카빌옥시-, 플루오르화된 하이드로카빌-, 플루오르화된 하이드로카빌옥시 또는 플루오르화된 실릴하이드로카빌 기이나, 단, 하나 이하의 Q만이 하이드로카빌이어야 한다.

바람직한 루이스 염기 염은 암모늄 염, 더욱 바람직하게는 하나 이상의 C_{12-40} 알킬 기를 함유하는 트리알킬암모늄 염이다. 가장 바람직하게는 Q는 각각의 경우에 플루오르화된 아릴 기, 특히 펜타플루오로페닐 기이다.

본 발명의 개선된 촉매의 제조에 활성화 조촉매로 사용될 수 있는 붕소 화합물의 예는 다음과 같은 것들이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다:

트리메틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

트리에틸암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

트리프로필암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

트리(n-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

트리(2급-부틸)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄 n-부틸트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄 벤질트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(t-부틸디메틸실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(4-(트리이소프로필실릴)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디메틸아닐리늄 펜타플루오로페녹시트리스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디에틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

N,N-디메틸-2,4,6-트리메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

디메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및

메틸디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트와 같은 삼치환된 암모늄 염;

디-(i-프로필)암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

메틸옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

메틸옥타도데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 및

디옥타데실암모늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트와 같은 디알킬 암모늄 염;

트리페닐포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

메틸디옥타데실포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 및

트리(2,6-디메틸페닐)포스포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트와 같은 삼치환된 포스포늄 염;

디페닐옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트,

디(o-톨릴)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 및

디(옥타데실)옥소늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트와 같은 이치환된 옥소늄 염; 및

디(o-톨릴)설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트 및

메틸옥타데실설포늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트와 같은 이치환된 설포늄 염.

바람직한 $(L^*-H)^+$ 양이온은 메틸디옥타데실암모늄 및 디메틸옥타데실암모늄이다.

또다른 적합한 이온 형성, 활성화 조촉매는 하기 화학식으로 나타내어지는 양이온성 산화제 및 비배위성, 양립성 음이온의 염을 포함한다:

$(Ox^{e+})_d(A^{d-})_e$

상기 식에서,

Ox^{e+}는 e+ 의 전하를 갖는 양이온성 산화제이고;

e는 1 내지 3의 정수이고;

A^{d-}및 d는 앞서 정의한 바와 같다.

양이온성 산화제의 예는 페로세늄, 하이드로카빌-치환된 페로세늄, Ag^+ 또는 Pb^{+2}를 포함한다. 바람직한 A^{d-}의 실시 태양은 브론스테드 산을 함유하는 활성화 조촉매, 특히 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트에 관해서 앞서 정의한 음이온이다.

또다른 적합한 이온 형성, 활성화 조촉매는 하기 화학식으로 나타내어지는 카베늄 이온과 비배위성 양립성 음이온의 염인 화합물을 포함한다:

$ⓒ^+A^-$

상기 식에서,

$ⓒ^+$는 C_{1-20}의 카베늄 이온이고;

A^-는 앞서 정의한 바와 같다.

바람직한 카베늄 이온은 트리틸 양이온, 즉 트리페닐메틸륨이다.

더욱 적합한 이온 형성, 활성화 조촉매는 하기 화학식으로 표시되는 실릴륨 이온과 비배위성 양립성 음이온의 염인 화합물을 포함한다.

$R'_3Si(X')_q{}^+A^-$

상기 식에서,

R은 C_{1-10} 하이드로카빌이고, X', q 및 A^-는 앞서 정의한 바와 같다.

바람직한 실릴륨 염 활성화 조촉매는 트리메틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트, 트리에틸실릴륨 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트 및 그의 에테르 치환된 부가물이다. 실릴륨 염은 이미 문헌["J. Chem Soc. Chem. Comm., p383-384 (1993)" 및 람버트(Lambert) 등의 "Organometallics, vol 13, p2430-2443 (1994)"]에 총괄적으로 개시되어 있다. 상기 실릴륨 염의 부가 중합용 촉매에 대한 활성화 조촉매로서의 용도는 1996년 3월 21일자로 출원된 국제 특허 공개 공보 제 96/08519 호에 개시되어 있다.

알콜, 메르캅탄, 실라놀 및 옥심과 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 특정한 착체는 또한 효과적인 촉매 활성화제이고, 본 발명에 따라 사용되어질 수 있다. 그와 같은 조촉매는 미국 특허 제 5,296,433 호에 개시되어 있다.

벌크 전기 분해 기술은 비배위성, 불활성 음이온을 포함하는 지지 전해질의 존재하에 전기 분해 조건에서 금속 착체를 전기 화학적으로 산화시킴을 포함한다. 이 기술에서는, 금속 착체를 촉매적으로 불활성이 되도록 하는 전기 분해 부산물이 반응 동안 실질적으로 형성되지 않도록 하는 전기 분해용 용매, 지지 전해질 및 전해 전압을 사용한다. 보다 구체적으로, 적합한 용매는 지지 전해질을 용해시킬 수 있는 전기 분해의 조건(일반적으로 0 내지 100℃)하에 액체이고 불활성인 물질이다. "불활성 용매"는 전기분해에 사용되는 반응 조건하에서 환원되거나 산화되지 않는 것이다. 일반적으로, 목적하는 전기분해 반응을 참작하여, 목적하는 전기분해에 사용되는 전압에 의해 영향받지 않는 용매 및 지지 전해질을 선택할 수 있다. 바람직한 용매는 디플루오로벤젠(모든 이성체), 디메톡시에탄(DME) 및 이의 혼합물을 포함한다.

전기분해는 양극 및 음극(또한 각각 작업 전극 및 대전극으로 지칭됨)을 함유하는 표준 전기분해 셀내에서 수행될 수 있다. 셀에 적합한 구조 물질은 유리, 플라스틱, 세라믹 및 유리로 코팅된 금속이다. 전극은 불활성 전도성 물질로부터 제조되고, 이는 전도성 물질이 반응 혼합물 또는 반응 조건에 의해 영향받지 않음을 의미한다. 백금 또는 팔라듐이 바람직한 불활성 전도성 물질이다. 일반적으로, 미세한 유리 프릿트(frit)와 같은 이온 투과성 막이 셀을 개별적인 구획, 즉 작업 전극 구획 및 대전극 구획으로 분리시킨다. 활성화될 금속 착체, 용매, 지지 전해질, 및 전기분해가 잘 이루어지도록 도와주거나 최종 착체를 안정화하기 위해 요구되는 임의의 다른 물질을 포함하는 반응 매질내에 작업 전극을 침지시킨다. 대전극을 용매와 지지 전해질의 혼합물내에 침지시킨다. 셀 전해질내에 침지된 은 전극같은 기준 전극을 사용하여 셀을 스위핑함으로써 실험적으로, 또는 이론적으로 계산하여 요구되는 전압을 결정할 수 있다. 기본 셀 전류, 즉 목적하는 전기분해가 이루어지지 않는 상태에서 흐르는 전류도 또한 결정한다. 전류가 요구되는 수준으로부터 기본 수준으로 떨어질 때 전기분해를 종결시킨다. 이러한 방식으로, 초기 금속 착체의 완전한 전환을 쉽게 검출할 수 있다.

적합한 지지 전해질은 양이온 및 양립성 비배위성 음이온 A^-를 포함하는 염이다. 바람직한 지지 전해질은 하기 화학식에 상응하는 염이다:

G^+A^-

상기 식에서,

G^+는 출발 착체 및 최종 착체에 대해 비반응성인 양이온이고;

A^-는 앞서 정의한 바와 같다.

양이온 G^+의 예는 수소 이외의 원자를 40개 이하 갖는 테트라하이드로카빌 치환된 암모늄 또는 포스포늄 양이온을 포함한다. 바람직한 양이온은 테트라(n-부틸암모늄) 및 테트라에틸암모늄 양이온이다.

본 발명의 착체가 벌크 전기분해에 의해 활성화되는 동안, 지지 전해질의 양이온은 대전극으로 이동하고, A^-는 작업 전극으로 이동하여 최종 산화된 생성물의 음이온이 된다. 용매 또는 지지 전해질의 양이온은 작업 전극에서 형성된 산화된 금속 착체의 양과 동일한 몰량으로 대전극에서 환원된다. 바람직한 지지 전해질은 각 하이드로카빌 또는 퍼플루오로아릴 기내에 1 내지 10개의 탄소를 갖는 테트라키스(퍼플루오로아릴)보레이트의 테트라하이드로카빌암모늄염, 특히 테트라(n-부틸암모늄)테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

활성화 조촉매를 생성시키기 위한 더욱 최근에 발견된 전기 화학적 기술은 비배위성 양립성 음이온의 공급원의 존재하에 디실란 화합물을 전기 분해하는 것이다. 이러한 기술은 국제 특허 공개 공보 제 96/08519 호와 동일한 형태로 공개된 앞서 언급한 미국 특허 출원 제 304,314 호에 더욱 자세히 개시 및 청구되어 있다.

또한, 상기 전기 화학적 활성 기술과 활성화 조촉매는 조합하여 사용될 수 있다. 특히 바람직한 조합은 각 하이드로카빌기에 1 내지 4개의 탄소를 갖는 트리(하이드로카빌)알루미늄 또는 트리(하이드로카빌)보란 화합물과 올리고머성 또는 중합체성 알룸옥산 화합물의 혼합물이다.

사용되는 촉매 대 조촉매의 몰비는 바람직하게는 1:10,000 내지 100:1, 더욱 바람직하게는 1:5000 내지 10:1, 가장 바람직하게는 1:1000 내지 1:1의 범위이다. 알룸옥산은, 활성화 조촉매로서 사용되는 경우 다량으로, 일반적으로는 몰을 기준으로 금속 착체량의 100배 이상 사용된다. 트리스(펜타플루오로페닐)보란은, 활성화 조촉매로서 사용되는 경우 0.5:1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 6:1, 가장 바람직하게는 1:1 내지 5:1의 금속 착체에 대한 몰비로 사용된다. 나머지 활성화 조촉매는 일반적으로 금속 착체에 대하여 거의 동일 몰량으로 사용된다.

전술한 방법들중 어느 방법에 의해 보조되는 지와 상관 없이 촉매는 2 내지 100,000개의 탄소 원자를 갖는 에틸렌성 및/또는 아세틸렌성 불포화 단량체를 단독으로 또는 조합하여 중합시키는 데에 사용될 수 있다. 바람직한 단량체는 C_{2-20} α-올레핀, 특히 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 장쇄 거대분자성 α-올레핀, 및 그의 혼합물을 포함한다. 다른 바람직한 단량체는 스티렌, C_{1-4} 알킬 치환된 스티렌, 테트라플루오로에틸렌, 비닐벤조사이클로부탄, 에틸리덴노르보넨, 1,4-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 비닐사이클로헥산, 4-비닐사이클로헥산, 디비닐벤젠, 및 에틸렌과의 그의 혼합물을 포함한다. 장쇄 거대분자 α-올레핀은 연속 용액 중합 반응동안 제자리 반응으로 형성된 비닐 말단의 중합체성 잔여물이다. 적합한 가공 조건하에서 상기 장쇄 거대분자 단위는 에틸렌 및 다른 단쇄 올레핀 단량체와 쉽게 중합 생성물로 중합되어 최종 중합체에 소량의 장쇄 분지를 제공한다.

바람직한 단량체는 에틸렌, 및 모노비닐 방향족 단량체, 4-비닐사이클로헥센, 비닐사이클로헥산, 노르보나디엔, 에틸리덴-노르보넨, C_{3-10} 지방족 α-올레핀(특히, 프로필렌, 이소부틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 3-메틸-1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐 및

1-옥텐) 및 C_{4-40} 디엔으로부터 선택되는 하나 이상의 공단량체의 혼합물을 포함한다. 가장 바람직한 단량체는 에틸렌 및 스티렌의 혼합물; 에틸렌, 프로필렌 및 스티렌의 혼합물; 에틸렌, 스티렌 및 비공액 디엔, 특히 에틸리덴노르보넨 또는 1,4-헥사디엔의 혼합물; 및 에틸렌, 프로필렌 및 비공액 디엔, 특히 에틸리덴노르보넨 또는 1,4-헥사디엔의 혼합물이다.

일반적으로 중합은 지글러-나타(Ziegler-Natta) 또는 카민스키-신(Kaminsky-Sinn) 유형의 중합 반응에 대한 종래 기술에서 잘 알려진 조건, 즉 0 내지 250℃, 바람직하게는 30 내지 200℃의 온도 및 1 내지 10,000 기압의 압력하에 이루어질 수 있다. 현탁액, 용액, 슬러리, 기상, 고상 분말 중합 반응 또는 다른 공정 조건은 요구된다면 사용될 수 있다. 특히 실리카, 알루미나 또는 중합체(특히 폴리(테트라플루오로에틸렌) 또는 폴리올레핀)와 같은 지지체가 사용될 수 있고, 바람직하게는 촉매가 기상 중합 반응 공정에 이용될 때 사용될 수 있다. 지지체는 바람직하게는 1:100,000 내지 1:10, 더 바람직하게는 1:50,000 내지 1:20 및 가장 바람직하게는 1:10,000 내지 1:30의 촉매(금속 기준) 대 지지체의 중량비를 제공하는 양으로 사용된다.

대부분의 중합 반응에서, 사용된 촉매 대 중합성 화합물의 몰비는 10^{-12}:1 내지 10^{-1}:1, 보다 바람직하게는 10^{-9}:1 내지 10^{-5}:1이다.

용액 중합에 적합한 용매는 불활성 액체이다. 예로는 이소부탄, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄 및 이의 혼합물과 같은 직쇄 및 분지쇄 탄화수소; 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로헵탄 및 이의 혼합물과 같은 환형 및 지환족 탄화수소; 퍼플루오르화된 C_{4-10} 알칸과 같은 퍼플루오르화된 탄화수소, 및 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 에틸벤젠과 같은 알킬-치환된 방향족 화합물을 포함한다. 적합한 용매는 또한 단량체 또는 공단량체로서 작용할 수 있는 액체 올레핀을 포함한다.

촉매는 직렬 또는 병렬 연결된 동일한 반응기에서 또는 별도의 반응기 내에서 하나 이상의 부가적인 균질 또는 비균질 중합용 촉매와 함께 사용되어 목적하는 특성을 갖는 중합체 블렌드를 제조할 수 있다. 상기 방법의 예는 국제 특허 공개 공보 제 94/00500 호에 개시되어 있다.

본 발명의 촉매를 사용하여, 0.85g/cm^3 내지 0.96g/cm^3의 밀도 및 0.001 내지 1000.0dg/분의 용융 유속을 갖는 α-올레핀 단독중합체 및 공중합체가 매우 효율적인 방법으로 쉽게 수득된다.

본 발명의 촉매는 높은 수준의 장쇄 분지를 갖는 에틸렌 단독중합체 및 에틸렌/α-올레핀 공중합체의 생산에 특히 유리하다. 연속 중합 방법, 특히 연속 용액 중합 방법에 본 발명의 촉매를 사용하면 반응기 온도를 높일 수 있는데, 이는 성장중인 중합체내로 혼입될 수 있는 비닐 말단 중합체 쇄의 형성에 유리하여 결국 장쇄 분지를 얻게 될 수 있다. 본 촉매 조성물을 사용하면 높은 압력하에 자유 라디칼에 의해 생성된 저밀도 폴리에틸렌과 유사한 가공성을 갖는 에틸렌/α-올레핀 공중합체를 경제적으로 유리하게 생산할 수 있다.

본 촉매 조성물은 에틸렌만 단독으로, 또는 노르보나디엔, 1,7-옥타디엔 또는 1,9-데카디엔과 같은 소량의 "H" 분지 유도 디엔을 소량 함유하는 에틸렌/α-올레핀 혼합물을 중합시킴으로써, 개선된 가공성을 갖는 올레핀 중합체를 제조하는 데에 유리하게 사용될 수 있다. 높아진 반응기 온도, 높은 반응기 온도에서의 고분자량(또는 낮은 용융 지수) 및 높은 공단량체 반응성의 독특한 조합으로 인해, 뛰어난 물성 및 가공성을 갖는 중합체를 경제적으로 생산할 수 있다. 바람직하게는 그러한 중합체는 에틸렌, C_{3-20} α-올레핀 및 "H"-분지 공단량체를 포함한다. 바람직하게는 용액 방법에서, 더 바람직하게는 연속 용액 방법에서 그러한 중합체를 생산한다.

본 촉매 조성물은 용액 중합 절차에 의해 중합이 진행될 용매에 필요한 성분을 첨가하여 균질 촉매로서 제조될 수 있다. 또한 본 촉매 조성물은 불활성의 무기적 또는 유기적 입자화된 고체에 필요한 성분을 흡착시켜 불균질 촉매로서 제조되고 사용될 수 있다. 상기 고체의 예는 실리카, 실리카 겔, 알루미나, 트리알킬알루미늄 화합물, 및 유기적 또는 무기적 중합체성 물질, 특히 폴리올레핀을 포함한다. 바람직한 태양에서, 비균질 촉매는 금속 착체, 불활성의 무기 화합물 및 활성화제, 특히 히드록시아릴(트리스펜타플루오로페닐)보레이트의 암모늄 염[예컨대, (4-히드록시-3,5-디-3급-부틸페닐)(트리스펜타플루오로페닐보레이트)의 암모늄 염]을 동시침전시켜 제조된다. 본 태양에 사용하기에 바람직한 불활성의 무기 화합물은 트리(C_{1-4} 알킬)알루미늄 화합물이다.

비균질 또는 지지된 형태로 제조된 경우, 촉매 조성물은 슬러리 또는 기상 중합에 사용된다. 실제적인 제한점으로서, 슬러리 중합은 중합 생성물이 실질적으로 불용성인 액체 희석제에서 수행된다. 바람직하게는, 슬러리 중합을 위한 희석제는 5개 미만의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 탄화수소이다. 필요한 경우, 에탄, 프로판 또는 부탄과 같은 포화 탄화수소를 희석제 전체 또는 일부로서 사용할 수 있다. 마찬가지로, α-올레핀 단량체 또는 상이한 α-올레핀 단량체의 혼합물도 희석제 전체 또는 일부로서 사용할 수 있다. 가장 바람직하게는, 적어도 희석제의 주요 부분은 중합될 α-올레핀 단량체 또는 단량체들을 포함한다.

항상, 회수되는 촉매 성분 뿐 아니라 개별적인 성분들은 산소 및 수분으로부터 보호되어야 한다. 결과적으로, 촉매 성분과 촉매는 산소 및 수분을 함유하지 않는 대기에서 제조하고 회수해야 한다. 바람직하게는, 반응을 예를 들면 질소 같은 무수 불활성 기체의 존재하에서 수행한다.

중합은 회분식 또는 연속 중합 방법으로 진행할 수 있다. 연속 방법이 바람직한데, 이 경우에는 촉매, 에틸렌, 공단량체 및 임의적으로 용매를 반응 대역에 연속적으로 공급하고 그곳에서 중합체 생성물을 연속적으로 제거한다.

본 발명의 범위를 임의의 방식으로 제한함이 없이, 상기 중합 방법을 수행하기 위한 수단은 다음와 같다: 교반되는 탱크 반응기에 중합될 단량체를 용매 및 선택적인 연쇄 전달제와 함께 연속적으로 도입한다. 반응기는 임의의 용매 또는 추가의 희석제와 함께 단량체 및 용해된 중합체로 실질적으로 구성된 액상을 함유한다. 원한다면, 노르보나디엔, 1,7-옥타디엔 또는 1,9-데카디엔과 같은 소량의 "H" 분지 유도 디엔을 또한 첨가할 수 있다. 촉매 및 조촉매를 반응기 액상에 연속적으로 도입한다. 용매/단량체 비율, 촉매 첨가 속도를 조정함으로써, 뿐만 아니라 코일, 자켓 또는 둘다를 냉각하거나 가열함으로

써 반응기 온도 및 압력을 조절할 수 있다. 중합 속도를 촉매 첨가 속도에 의해 조절한다. 중합 생성물의 에틸렌 함량은 반응기에서의 에틸렌 대 공단량체의 비율에 의해 결정되고, 이러한 성분의 반응기로의 각 공급 속도를 조정함으로써 조절된다. 중합 생성물의 분자량은 당해 분야에 잘 알려진 바와 같이 선택적으로 온도 및 단량체 농도와 같은 다른 중합 변수의 조절에 의하거나, 또는 앞서 언급한 반응기에 도입된 수소 스트림과 같은 연쇄 전달제에 의해 조절된다. 반응기 배출액을 물과 같은 촉매 소거제와 접촉시킨다. 중합체 용액을 선택적으로 가열하고, 중합체 생성물을 감압하에 기체성 단량체 뿐만 아니라 잔여 용매 또는 희석제에 통과시킴으로써, 필요하면 휘발물 제거 압출기와 같은 장치에서의 추가의 휘발물 제거를 수행함으로써 회수한다. 연속 방법에 있어서, 반응기중 촉매 및 중합체의 평균 체류 시간은 일반적으로 5분 내지 8시간이고, 바람직하게는 10분 내지 6시간이다. 다량의 입체적 장애 구조의 모노비닐 단량체를 혼입시키는 촉매를 사용함으로써, 단량체 잔량으로부터 형성된 입체적 장애 구조의 모노비닐 단독중합체는 실질적으로 감소된다.

본 발명의 방법은 올레핀의 기상 공중합에 유리하게 사용될 수 있다. 올레핀의 중합, 특히 에틸렌 및 프로필렌의 단독중합 및 공중합, 및 에틸렌과 보다 큰 α-올레핀(예컨대, 1-부텐, 1-헥센 및 4-메틸-1-펜텐)의 공중합을 위한 기상 방법이 당해 분야에 잘 알려져 있다. 상기 방법에서, 반응기는 휘발성 액체로서 층에 공급되어 증발 냉각 효과를 제공하는 재순환 기체를 사용하여 냉각될 수 있다. 이 경우에 사용된 휘발성 액체는 예를 들면 휘발성 불활성 액체, 예를 들면 3 내지 8, 바람직하게는 4 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 포화된 탄화수소일 수 있다. 단량체 또는 공단량체 자신이 휘발성 액체인 경우에(또는 응축되어 이러한 액체를 제공할 수 있는 경우에), 이는 층으로 공급되어 증발 냉각 효과를 제공할 수 있다. 이러한 방식으로 사용될 수 있는 올레핀 단량체의 예는 3 내지 8, 바람직하게는 3 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 올레핀이다. 휘발성 액체는 고온 유동층에서 증발하여 기체를 형성하고 유동성 기체와 혼합된다. 휘발성 액체가 단량체 또는 공단량체이면, 층에서 약간의 중합을 수행할 것이다. 이어서, 증발된 액체는 고온의 재순환 기체의 일부로서 반응기로부터 벗어나고, 재순환 루프(loop)의 압축/열 교환부로 들어간다. 재순환 기체는 열 교환기에서 냉각되고 기체가 냉각되는 온도가 이슬점 아래이면, 액체는 기체로부터 응축될 것이다. 바람직하게 이러한 액체는 유동층으로 연속적으로 재순환된다. 재순환 기체 스트림으로 운반되는 액체 소적과 같이 응축된 액체를 층으로 재순환시키는 것은 가능하다. 이러한 방법의 유형은 예를 들면 유럽 특허 제 89691 호; 미국 특허 제 4,543,399 호; 국제 특허 공개 공보 제 94/25495 호 및 미국 특허 제 5,352,749 호에 기재되어 있다. 액체를 층으로 재순환시키는 특히 바람직한 방법은 액체를 재순환 기체 스트림으로부터 분리시키고 이 액체를 곧바로 층으로 재주입하는 것이고, 바람직하게는 층내에서 액체의 미세한 소적을 생성시키는 방법을 사용한다. 이러한 방법의 유형은 비피 케미칼즈(BP Chemicals')의 국제 특허 공개 공보 제 94/28032 호에 기재되어 있다.

기체 유동층에서 발생하는 중합 반응은 촉매의 연속 또는 반-연속 부가에 의해 촉매화된다. 이러한 촉매는 상기 기재된 바와 같이 무기적 또는 유기적 지지 물질상에 지지될 수 있다.

중합체는 촉매의 유동화된 입자상에서, 지지된 촉매상에서, 또는 층내의 예비중합체상에서의 단량체 및 하나 이상의 공단량체의 촉매화된 공중합에 의해 유동층에서 직접 제조된다. 중합 반응의 개시는 바람직하게는 목적 폴리올레핀과 유사한 예비형성된 중합체 입자의 층을 사용하고, 당해 분야에 잘 알려진 기술에 따라 층을 조건화하여 수득된다. 이러한 방법은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 중밀도 폴리에틸렌(MDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE) 및 폴리프로필렌의 제조를 위한 큰 규모에 상업적으로 사용된다.

이용된 기상 방법은 예를 들면 중합 반응 대역으로서 기계적으로 교반된 층 또는 기체 유동층을 사용하는 유형일 수 있다. 바람직한 방법은 다공판 위의 지지된 중합체 입자의 유동층 및 유동화 기체의 흐름에 의한 유동화 격자를 함유하는 수직 원통형 중합 반응기에서의 중합 반응이다.

층을 유동화시키기 위해 사용된 기체는 중합될 단량체 또는 단량체들을 포함하고, 또한 열 교환기 매질로서 제공되어 층으로부터 반응열을 제거한다. 고온의 기체는, 유동층에 비해 더 큰 교차 영역을 갖고 기체 스트림에 담긴 미세한 입자가 층으로 다시 가라앉을 수 있는 기회를 갖는 감속 대역으로 공지된 정온(靜穩) 대역을 통해 반응기 상부로부터 통상적으로 배출된다. 또한, 사이클론을 사용하여 초미세 입자를 고온 기체 스트림에서 제거하는 것이 유리할 수 있다. 이어서, 기체는 그의 중합 열을 제거하는 송풍기 또는 압축기 및 하나 이상의 열 교환기를 통하여 층으로 평범하게 재순환된다. 제조된 중합체는 원하는 대로 유동층으로부터 연속적으로 또는 불연속적으로 제거된다.

바람직하게는 본 발명의 실시에 적합한 기상 방법은 반응기의 반응 대역에 대한 반응물의 연속 공급 및 반응기의 반응 대역으로부터 생성물의 제거를 제공하고, 그에 의해 반응기의 반응 대역에 거대 규모로 정지상 환경을 제공하는 연속 방법이다.

전형적으로, 기상 방법의 유동층은 50℃보다 큰, 바람직하게는 60℃ 내지 110℃, 더욱 바람직하게는 70℃ 내지 110℃의 온도에서 조작된다.

전형적으로 중합에 사용되는 공단량체 대 단량체의 몰비는 제조되는 조성물의 원하는 밀도에 따라 달라지고, 0.5 이하이다. 바람직하게는 0.91 내지 0.93의 밀도 범위를 갖는 물질을 제조하는 경우, 공단량체 대 단량체의 몰비는 0.2 미만, 바람직하게는 0.05 미만, 더욱 바람직하게는 0.02 미만이고, 0.01 미만일 수도 있다. 전형적으로, 수소 대 단량체의 비율은 0.5 미만, 바람직하게는 0.2 미만, 더욱 바람직하게는 0.05 미만, 더더욱 바람직하게는 0.02 미만이고 0.01 미만일 수 있다.

공정 변수의 상기 기재된 범위는 본 발명의 기상 방법에 적절하고 본 발명의 실시에 적용가능한 다른 방법에 적합할 수 있다.

다수의 특허 및 특허원, 특히 미국 특허 제 4,588,790 호; 제 4,543,399 호; 제 5,352,749 호; 제 5,436,304 호; 제 5,405,922 호; 제 5,462,999 호; 제 5,461,123 호; 제 5,453,471 호; 제 5,032,562 호; 제 5,028,670 호; 제 5,473,028 호; 제 5,106,804 호; 제 5,541,270 호 및 유럽 특허 출원 제 659,773 호; 제 692,500 호; 및 PCT 출원 국제 특허 공개 공보 제 94/29032 호; 제 94/25497 호; 제 94/25495 호; 제 94/28032 호; 제 95/13305 호; 제 94/26793 호 및 제 95/07942 호에는 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 기상 방법이 기재되어 있다.

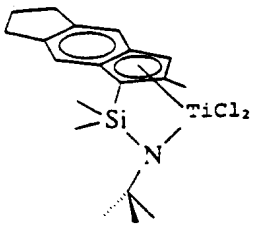
실시예

숙련가라면 본원에 개시된 발명이 구체적으로 개시되어 있지 않은 임의의 성분 없이 수행될 수 있음을 이해할 것이다. 하기 실시예는 본 발명의 추가의 설명으로서 제공되고, 본 발명을 제한하는 것은 아니다. 다르게 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 나타낸다.

모든 생성물을 결정하기 위해 베리안(Varian) XL(300MHz) 분광계로 기록된 ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 사용하였다. 두개 구조의 결정 구조를 또한 수득하였다. 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸에테르, 톨루엔 및 헥산을 사용하여 활성화된 알루미나 및 구리/망간 혼합된 금속 산화물 촉매[엔겔하드 코포레이션(Engelhard Corp.)에서 시판중]로 충전된 이중 컬럼을 통과시켰다. n-BuLi, 디메틸디클로로실란 및 인단 화합물을 알드리치 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Company)로부터 구입하여 사용하였다. 모든 합성을 건조 질소 분위기하에서 글로브 상자(glove box) 및 고진공 기술을 조합하여 수행하였다.

실시예 1

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



1a) 5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-온의 제조

인단(59.0876g, 0.5000몰) 및 2-브로모이소부티릴 브로마이드(114.9493g, 0.5000몰)를 0℃에서 CH_2Cl_2(500mL)중에서 교반시키면서, $AlCl_3$(201.36g, 1.5101몰)을 질소 기류하에 고체로서 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 6시간동안 20 내지 25℃에서 교반시켰다. 반응 기간 후에, 혼합물을 얼음에 붓고, 16시간동안 정치시켰다. 이어서, 혼합물을 분별 깔대기에 따르고, 남은 염을 CH_2Cl_2로 잘 세척하였다. 이어서, 유기층을 분리하였고, 휘발물을 제거하여 어두운 색 오일을 단리하였다. 진공 증류하여 황색 오일로서 목적하는 생성물을 단리하였다(82.43g, 88.5%).

1b) s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6-메틸의 제조

5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-온(40.00g, 0.2148몰)을 0℃에서 디에틸에테르(150mL)중에서 질소하에 교반시키면서, EtOH(100mL)중 $NaBH_4$(8.12g, 0.2148몰)를 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 20 내지 25℃에서 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 얼음에 붓고, 1M HCl 수용액을 사용하여 혼합물을 산성화시켰다. 이어서, 유기 분획물을 1M HCl(2×100mL)로 세척하였다. 휘발물을 용액으로부터 제거하고 잔류물을 벤젠에 재용해시켜 딘-스탁(Dean-Stark) 장치를 사용하여 5시간동안 p-톨루엔설폰산(0.11g)과 함께 환류시켰다. 이어서, 혼합물을 1M $NaHCO_3$(2×100mL)를 사용하여 추출하였다. 유기층을 분리하고 휘발물을 제거하여 목적하는 생성물을 백색 결정질 고체로서 단리하였다(28.36g, 77.6%).

1c) (1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)리튬의 제조

s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6-메틸(25.000g, 0.14684몰)을 헥산(400mL)중에서 교반시키면서, n-BuLi(0.17621몰, 헥산중 2.5M 용액 70.48mL)를 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰고, 이 때 고체가 침전되었다. 반응 기간 후에, 혼합물을 여과하여 목적하는 생성물을 옅은 황색 고체로서 단리하였고(24.3690g, 94.2%), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

1d) N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

THF(200mL)중 (1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)리튬(25.0g, 0.1419몰)을 THF(250mL)중 디메틸실릴(t-부틸아미노)클로라이드(23.158g, 0.1419몰) 용액에 적가하였다. 이어서, 이 혼합물을 20시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하고, 헥산을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 적황색 오일로서 단리하였다(37.55g, 88.0%).

1e) 디리티오 N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)실란아미드의 제조

N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)실란아민(8.00g, 0.2671몰)을 헥산(110mL)중에서 교반하면서 nBuLi(0.05876몰, 헥산중 2.5M 용액 23.5mL)를 적가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 여과를 통해 담황색 고체를 단리하였고(6.22g, 75%), 이는 추가의 정제 또는 분석없이 사용되었다.

1f) 디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아미도(2-)-N]티타늄의 제조

THF(40mL)중 디리티오 N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)실란아미드(4.504g, 0.01446몰)을 THF(100mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(5.359g, 0.001446몰)의 슬러리에 적가하였다. 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(2.614g, 0.000940몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서 이 잔류물을 헥산중에 슬러리화하였고, 목적하는 생성물을 여과를 통해 적색 고체로서 단리하였다(3.935g, 65.0%). 도 1은 본 착체의 X-선 결정 구조이다.

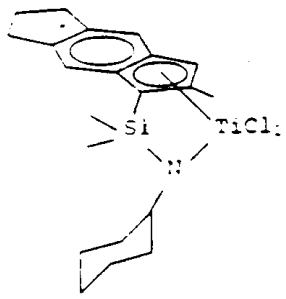
실시예 2

디메틸[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(1f)(0.450g, 0.00108몰)을 디에틸에테르(30mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.00324몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 1.08mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 30분동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 헥산을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 고체로서 단리하였다(0.368g, 90.6%).

실시예 3

디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-s-인다세닐)(사이클로헥실-아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



3a) 클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)실란의 제조

THF(100mL)중 (1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)리튬(1c)(24.369g, 0.13831몰)을 THF(150mL)중 Me_2SiCl_2(89.252g, 0.69155몰)의 용액에 적가하였다. 이 혼합물을 5시간동안 20 내지 25℃에서 교반시켰다. 반응 기간후에, 휘발물을 제거하고, 헥산을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 회백색 결정질 고체로서 목적하는 생성물을 단리하였다(31.1451g, 85.7%).

3b) N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일)실란(5.67g, 0.0216몰)을 헥산(50mL)중에서 교반시키면서, NEt_3(2.18g, 0.0216몰) 및 사이클로헥실아민(2.13g, 0.0216몰)을 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 여과하고, 휘발물을 제거하여 목적하는 생성물을 황색 오일로서 단리하였다(6.62g, 94.3%).

3c) [N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬의 제조

N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1일)실란아민(6.67g, 0.02048몰)을 헥산(100mL)중에서 교반시키면서, n-BuLi(0.04302몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 21.51mL)을 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에, 목적하는 생성물을 고체로서 단리하였고(7.23g, 생성물은 잔류 헥산을 여전히 함유함), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

3d) 디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄의 제조

[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬(7.23g, 0.0214몰)을 THF(50mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(7.93g, 0.0214몰)의 슬러리에 고체로서 천천히 적가하였다. 이 혼합물을 30분동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(3.80g, 0.0136몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서 이러한 잔류물을 헥산중에 슬러리화하였고, 목적하는 생성물을 여과를 통해 고체로서 단리하였다(3.71g, 39.2%).

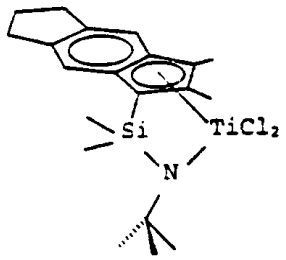
실시예 4

디메틸[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-s-인다세닐)(사이클로헥실-아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성

디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(0.400g, 0.00904몰)을 디에틸에테르(50mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.0181몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.60mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 고체로서 단리하였다(0.309g, 85.1%).

실시예 5

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2,3-디메틸-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



5a) s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6,7-디메틸의 제조

s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6-메틸(36.0647g, 0.2118몰)을 헥산중에서 교반시키면서, n-BuLi(0.230몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 115.0mL)를 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 제거하였고, 백색 고체를 THF(100mL)에 재용해시키고 0℃에서 THF(75mL)중 MeI(51.3673g, 0.3619몰)의 혼합물에 첨가하였다. 이 혼합물을 20 내지 25℃에서 16시간동안 교반하였다. 이어서, 휘발물을 제거하고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 옅은 황색 오일로서 단리하였다(36.8503g, 94.4%).

5b) (1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)리튬의 제조

s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6,7-디메틸(15.00g, 0.08140몰)을 헥산(100mL)중에서 교반시키면서, n-BuLi(0.0895몰, 헥산중 2.5M 용액 35.800mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에, 감압 여과를 통해 옅은 황갈색 분말로서 고체를 단리하였고(9.27g, 60.0%), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

5c) 클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)실란의 제조

THF(90mL)중 (1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)리튬(9.27g, 0.04874몰)을 THF(50mL)중 Me_2SiCl_2(18.90g, 0.1463몰)의 용액에 적가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 20 내지 25℃에서 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 오렌지/갈색 오일(10.35g, 76.7%)로서 목적하는 생성물을 단리하였다(10.35g, 76.7%).

5d) N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)실란(3.537g, 0.01217몰)을 헥산(50mL)중에서 교반하면서, NEt_3(1.94g, 0.01916몰) 및 t-부틸아민(1.12g, 0.01533몰)을 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 혼합물을 여과하고 휘발물을 제거하여 옅은 황색 오일로서 단리하였다(3.537g, 88.6%).

5e) [N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N 디리튬의 제조

N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)실란아민(3.461g, 0.01107몰)을 헥산(100mL)중에서 교반하면서, n-BuLi(0.02325몰, 헥산중 1.6M 용액 14.5mL)을 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하여 목적하는 생성물을 오렌지색의 투명한 고체로서 단리하였고(3.853g, 생성물은 여전히 헥산을 함유함), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

5f) 디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-3-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄의 제조

[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N 디리튬(0.500g, 0.01536몰)을 THF(50mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(0.455g, 0.001229몰)의 슬러리에 고체로서 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(0.205g, 0.0007374몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서 이 잔류물을 헥산중에 슬러리화하고, 냉장고에서 72시간동안 냉각시켰다. 목적하는 생성물을 여과를 통해 고체로서 단리하였다(0.196g, 49.1%).

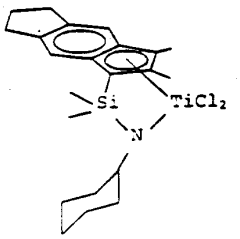
실시예 6

디메틸[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2,3-디메틸-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(0.433g, 0.001006몰)을 디에틸에테르(50mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.002012몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.67mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 오렌지-적색 고체로서 단리하였다(0.347g, 88.5%).

실시예 7

디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2,3-디메틸-s-인다세닐)(사이클로헥실아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



7a) N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일)실란(5.00g, 0.01806몰)을 헥산(80mL)중에서 교반시키면서, NEt_3(3.29g, 0.03251몰) 및 t-사이클로헥실아민(1.81g, 0.01824몰)을 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 여과하고, 휘발물을 제거하여 목적하는 생성물을 황색 오일로서 단리하였다(5.55g, 90.9%).

7b) [N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬의 제조

N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1일)실란아민(5.30g, 0.01570몰)을 헥산(75mL)중에서 교반시키면서, n-BuLi(0.03454몰, 헥산중 2.5M 용액 13.8mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 72시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에, 목적하는 생성물을 오렌지색의 투명한 고체로서 단리하였고(5.56g, 99.9%), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

7c) 디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄의 제조

[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬(0.500g, 0.01428몰)을 THF(50mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(0.529g, 0.001428몰)의 슬러리에 고체로서 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(0.317g, 0.001142몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서 이 잔류물을 헥산중에 슬러리화하였고, 72시간동안 냉장고에서 냉각시켰다. 이어서, 목적하는 생성물을 여과를 통해 고체로서 단리하였다(0.259g, 43.8%).

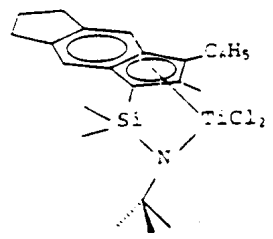
실시예 8

디메틸[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2,3-디메틸-s-인다세닐)(사이클로헥실아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성

디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2,3-디메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(0.300g, 0.0006588몰)을 디에틸에테르(50mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.001447몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.48mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 오렌지색 고체로서 단리하였다(0.249g, 91.2%).

실시예 9

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



9a) s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6-메틸-7-페닐의 제조

s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6-메틸(1b)(20.00g, 0.0174몰)을 0℃에서 디에틸에테르(200mL)중에서 질소하에 교반시키면서, PhMgBr(0.150몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 50.00mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 3시간동안 20 내지 25℃에서 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 얼음에 부어 급냉시켰다. HCl 수용액(pH=1)을 사용하여 혼합물을 산성화시키고 30분동안 격렬하게 교반하였다. 이어서, 유기층을 분리하고, H_2O로(2×100mL)로 세척하여 $MgSO_4$로 건조시켰다. 여과한 후 휘발물을 제거하여 옅은 황색 오일을 단리하였다. 0℃에서 황색 오일을 헥산으로부터 재결정하여 목적하는 생성물을 백색 고체로서 단리하였다(18.90g, 71.4%).

9b) (6-메틸-7-페닐-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다센닐)리튬의 제조

s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-6-메틸-7페닐(18.90g, 0.07672몰)을 헥산(200mL)에서 교반시키면서, n-BuLi(0.10몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 50.00mL)를 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에, 감압여과를 통하여 회백색 분말로서 고체를 수집하였고(17.8305g, 92.1%), 이는 추가의 정제 또는 분석없이 사용되었다.

9c) 클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일)실란의 제조

THF(50mL)중 (6-메틸-7-페닐-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다세닐)리튬(17.8305g, 0.07068몰)을 0℃에서 THF(100mL)중 Me_2SiCl_2(21.3694g, 0.1656몰) 용액에 적가하였다. 이어서, 이 혼합물을 20 내지 25℃에서 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하고, 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 점성의 황색 오일로서 단리하였다(23.0231g, 96.1%).

9d) N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일)실란(5.3483g, 0.01578몰)을 헥산(100mL)중에서 교반하면서, NEt_3(2.2579g, 0.02231몰) 및 t-부틸아민(1.9898g, 0.02721몰)을 첨가하였다. 이 혼합물을 24시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 혼합물을 여과하고 휘발물을 제거하여 황색 오일로서 목적하는 생성물을 단리하였다(5.4118g, 91.3%).

9e) [N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민토(2-)-N] 디리튬의 제조

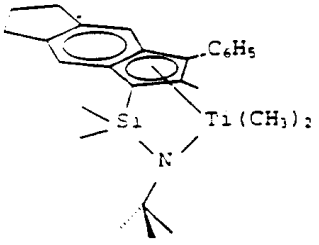
N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민(5.4118g, 0.01441몰)을 헥산(100mL)중에서 교반하면서, n-BuLi(0.032몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 16.00mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 목적하는 생성물을 여과를 통해 옅은 황색 고체로서 단리하였고(5.2255g, 93.6%), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

9f) 디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄의 제조

THF(50mL)중의 [N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬(5.2255g, 0.01349몰)을 THF(100mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(4.9975g, 0.01349몰)의 슬러리에 적가하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(1.9286g, 0.006935몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서, 이 잔류물을 헥산중에 슬러리화하고, -10℃로 냉각시켰다. 이어서, 목적하는 생성물을 여과를 통해 적색 결정질 고체로서 단리하였다(2.7804g, 41.9%).

실시예 10

디메틸[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성

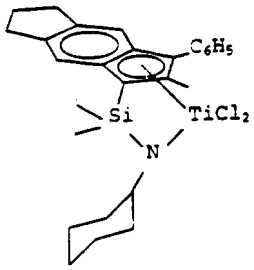


디메틸[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄의 제조

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(0.6774g, 0.001376몰)을 디에틸에테르(50mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.002760몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.92mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 헥산을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 끈끈한 황적색 잔류물로서 단리하였다(0.4965g, 79.9%).

실시예 11

디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)(사이클로헥실아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



11a) N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일)실란(9c)(5.5340g, 0.01633몰)을 헥산(100mL)중에서 교반시키면서, NEt_3(2.9673g, 0.02932몰) 및 사이클로헥실아민(1.6373g, 0.01651몰)을 첨가하였다. 이 혼합물을 24시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 여과하고, 휘발물을 제거하여 목적하는 생성물을 황색 오일로서 단리하였다(5.8969g, 89.9%).

11b) [N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬의 제조

N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1일)실란아민(5.8969g, 0.01468몰)을 헥산(100mL)중에서 교반시키면서, n-BuLi(0.032몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 16.00mL)을 천천히 첨가

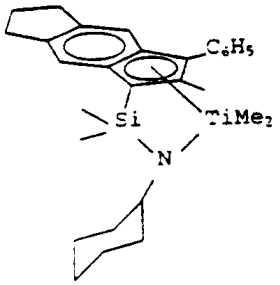
하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰고, 이 시간동안 점성의 침전물이 형성되었다. 휘발물을 제거하고 생성된 옅은 황색 고체를 차가운 헥산중에 슬러리화하였다. 반응 기간 후에, 고체를 감압 여과를 통해 황색 분말로서 수집하였고(5.3101g, 87.5%), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

11c) 디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄의 제조

THF(50mL)중 [N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬(5.3103g, 0.01284몰)을 THF(100mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(4.7570g, 0.01284몰)의 슬러리에 적가하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(1.8896g, 0.006795몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서 이 잔류물을 헥산중에 슬러리화하였고, -10℃로 냉각하였다. 이어서, 목적하는 생성물을 여과를 통해 적색 결정질 고체로서 단리하였다(3.0765g, 46.2%).

실시예 12

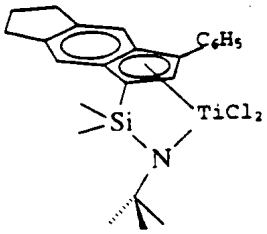
디메틸[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-3-페닐-s-인다세닐)(사이클로헥실아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성



디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(0.7164g, 0.001382몰)을 디에틸에테르(50mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.002760몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.92mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 끈끈한 황적색 잔류물로서 단리하였다(0.5102g, 77.3%).

실시예 13

디클로로[N-(1,2-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(3-페닐-s-인다센-1-일)(t-부틸아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



13a) s-하이드로인다센-1(2H)-온-3,5,6,7-테트라하이드로의 제조

인단(94.00g, 0.7954몰) 및 3-클로로프로피오닐 클로라이드(100.99g, 0.7954몰)을 0℃에서 CH_2Cl_2(300mL)중에서 교반시키면서, $AlCl_3$(130.00g, 0.9750몰)을 질소 기류하에 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 2시간동안 20 내지 25℃에서 교반시켰다. 이어서, 휘발물을 제거하였다. 혼합물을 0℃로 냉각시키고, 진한 H_2SO_4(500mL)를 천천히 첨가하여 침전물을 형성시켰다. 혼합물을 질소 기류하에 16시간동안 20 내지 25℃에 방치하였다. 혼합물을 교반하면서 90℃로 가열하였다. 2시간 후에 잘게 부순 얼음을 첨가하고 혼합물을 진탕하였다. 혼합물을 비이커로 옮기고 H_2O 및 디에틸에테르로 세척하였다. 분획물을 여과하고 합하였다. 혼합물을 H_2O(2×200mL)로 추출하였다. 유기층을 분리하였고, 휘발물을 제거하였다. 목적하는 생성물을 0℃에서 헥산으로부터의 재결정을 통하여 옅은 황색 결정으로서 단리하였다(22.36g, 16.3%).

13b) s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-7-페닐의 제조

s-하이드로인다센-1(2H)-온-3,5,6,7-테트라하이드로(12.00g, 0.06967몰)을 0℃에서 디에틸에테르(200mL)중에서 교반시키면서, PhMgBr(0.105몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 35.00mL)을 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 20 내지 25℃에서 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 얼음에 부어 급냉시켰다. HCl 수용액(pH=1)을 사용하여 혼합물을 산성화시키고 2시간동안 격렬하게 교반하였다. 이어서, 유기층을 분리하고, H_2O로(2×100mL)로 세척하여 $MgSO_4$로 건조시켰다. 여과한 후 휘발물을 제거하여 목적하는 생성물을 어두운 색 오일로서 단리하였다(14.68g, 90.3%).

13c) (7-페닐-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다세닐)리튬의 제조

s-인다센-1,2,3,5-테트라하이드로-7-페닐(14.68g, 0.06291몰)을 헥산(150mL)중에 교반시키면서, n-BuLi(0.080몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 40.00mL)를 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에, 감압 여과를 통해 목적하는 생성물을 황색 고체로서 수집하였고(12.2075g, 81.1%), 이는 추가의 정제 또는 분석 없이 사용되었다.

13d) 클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일)실란의 제조

THF(50mL)중 (7-페닐-1,2,3,5-테트라하이드로-s-인다세닐)리튬(12.2075g, 0.05102몰)을 0℃에서 THF(100mL)중 Me_2SiCl_2(19.5010g, 0.1511몰) 용액에 적가하였다. 이어서, 이 혼합물을 20 내지 25℃에서 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하고, 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 황색 오일로서 단리하였다(15.1492g, 91.1%).

13e) N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일)실란(10.8277g, 0.03322몰)을 헥산(150mL)중에서 교반하면서, NEt_3(3.5123g, 0.03471몰) 및 t-부틸아민(2.6074g, 0.03565몰)을 첨가하였다. 이 혼합물을 24시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 혼합물을 여과하고 휘발물을 제거하여 진한 적황색 오일로서 목적하는 생성물을 단리하였다(10.6551g, 88.7%).

13f) [N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬의 제조

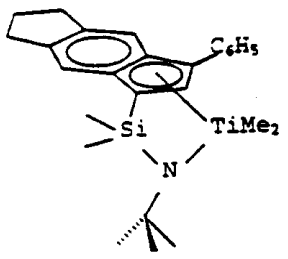
N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민(10.6551g, 0.02947몰)을 헥산(100mL)중에서 교반하면서, n-BuLi(0.070몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 35.00mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰고, 이 시간동안 염은 암적색 용액으로부터 전혀 석출되지 않았다. 반응 기간 후에, 휘발물을 제거하고 잔류물을 빠르게 헥산(2×50mL)으로 세척하였다. 이어서, 암적색 잔류물을 펌핑 건조하였고, 추가의 정제 또는 분석없이 사용하였다(9.6517g, 87.7%).

13g) 디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아미네이토(2-)-N]티타늄의 제조

THF(50mL)중 [N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬(4.5355g, 0.01214몰)을 THF(100mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(4.5005g, 0.01214몰)의 슬러리에 적가하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(1.7136g, 0.006162몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서, 이 잔류물을 헥산중에 슬러리화하고, 0℃로 냉각시켰다. 이어서, 목적하는 생성물을 여과를 통해 적갈색 결정질 고체로서 단리하였다(2.5280g, 43.5%). 도 2는 착체의 X-선 결정 구조이다.

실시예 14

디메틸[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(3-페닐-s-인다센-1-일)(t-부틸아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성

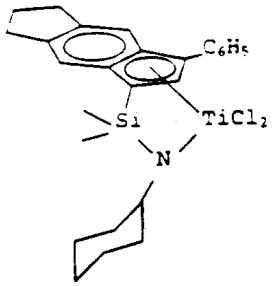


디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아미네이토(2-)-N]티타늄(0.4970g, 0.001039몰)을 디에틸에테르(50mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.0021몰, 디

에틸에테르중 3.0M 용액 0.70mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 헥산을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 황금색 고체로서 단리하였다(0.4546g, 66.7%).

실시예 15

디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(3-페닐-s-인다센-1-일)(사이클로헥실아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 합성



15a) N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민의 제조

클로로디메틸(1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일)실란(3.8523g, 0.01182몰)을 헥산(100mL)중에서 교반하면서, NEt_3(1.5136g, 0.01496몰) 및 사이클로헥실아민(1.2107g, 0.01221몰)을 첨가하였다. 이 혼합물을 24시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 혼합물을 여과하고 휘발물을 제거하여 황색 오일로서 목적하는 생성물을 단리하였다(4.3313g, 94.5%).

15b) [N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬의 제조

N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-(1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일)실란아민(4.3313g, 0.01117몰)을 헥산(100mL)중에서 교반하면서, n-BuLi(0.024몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 12.00mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 16시간동안 교반시키고 이 시간동안 끈끈한 침전물이 형성되었다. 휘발물을 제거하였고, 생성된 옅은 황색 고체를 차가운 헥산중에 슬러리화하였다. 반응후에 감압 여과를 통하여 적색 결정질 분말로서 고체를 수집하였고(5.3101g, 87.5%), 이는 추가의 정제 또는 분석없이 사용되었다.

15c) 디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아미네이토(2-)-N]티타늄의 제조

THF(50mL)중 [N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]디리튬(4.2135g, 0.01055몰)을 THF(100mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(3.9085g, 0.01055몰)의 슬러리에 적가하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(1.5373g, 0.005529몰)를 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간후, 휘발물을 제거하고, 톨루엔을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이어서, 이 잔류물을 헥산중에 슬러리화하고, 0℃로 냉각시켰다. 이어서, 목적하는 생성물을 여과를 통해 적갈색 결정질 고체로서 단리하였다(2.7655g, 52.0%).

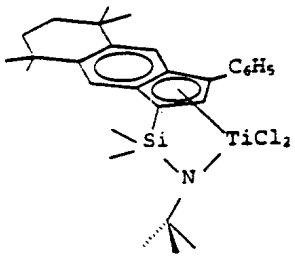
실시예 16

디메틸[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(3-페닐-s-인다센-1-일)(사이클로헥실아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 합성

디클로로[N-(사이클로헥실)-1,1-디메틸-1-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아미네이토(2-)-N]티타늄(0.5581g, 0.001106몰)을 디에틸에테르(50mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.0022몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.74mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 헥산을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 황적색 잔류물로서 단리하였다(0.2118g, 41.3%).

실시예 17

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(η^5-3-페닐-s-5,5,8,8-테트라메틸아세나프탈레닐-1-일)(t-부틸아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 제조



17a) 2,3,5,7-테트라하이드로-5,5,7,7-테트라메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-온의 제조

메틸렌 클로라이드(50mL)중 5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸 나프탈렌(56g, 0.29몰) 및 3-클로로프로피오닐 클로라이드(37.5g, 0.29몰)의 용액을 메틸렌 클로라이드(200mL)중 알루미늄 클로라이드(39.9g, 0.3몰)의 교반 용액에 첨가하였다. 혼합물을 2시간동안 20 내지 25℃에서 교반하였고, 빙수에 부었다. 메틸렌 클로라이드 층을 분리하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 휘발물을 제거하여 오일을 수득하였다(80g). 오일을 교반되는 진한 황산 용액(300mL)에 첨가하여 70℃에서 5시간동안 가열하고, 이어서 80℃에서 5시간동안 가열하였다. 반응 혼합물을 물에 붓고 메틸렌 클로라이드(200mL)로 추출하였다. 메틸렌 클로라이드 층을 황산 마그네슘으로 건조시키고 휘발물을 제거하였다. 잔류물을 고온 헥산중에 슬러리화하고 여과하여 황색 고체로서 생성물을 수득하였다(수율 2g, 3%).

17b) 5,6,7,8-테트라하이드로-5,6,7,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴의 제조

2,3,5,7-테트라하이드로-5,5,7,7-테트라메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-온(1.74g, 0.09몰)을 테트라하이드로퓨란(50mL)에 용해시키고 페닐마그네슘 브로마이드 용액(THF중 1M 용액 10mL)으로 처리하여 1시간동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물을 물에 붓고 벤젠으로 추출하였다. 벤젠 층을 분리하여 황산 마그네슘으로 건조시켰다. p-톨루엔 설폰산(0.05g)을 벤젠 용액에 첨가하고 2시간동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 5%의 중탄산 나트륨 수용액과 접촉시켰다. 벤젠 층을 분리시켜 황산 마그네슘으로 건조하였고, 휘발물을 제거하여 오일로서 생성물을 수득하였다(1.8g, 62%).

17c) N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아민의 제조

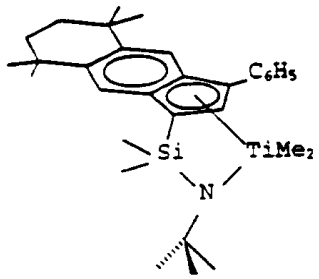
5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴(0.7270g, 0.002404몰)을 헥산(50mL)중에서 교반시키면서, nBuLi(0.0026몰, 헥산중 2.5M 용액 1.04mL)을 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 6시간동안 교반시켰다. 휘발물을 제거하고, 잔류물을 THF(30mL)에 재용해시켜 THF(50mL)중 디메틸실릴(t-부틸아미노)클로라이드(0.4917g, 0.002967몰)의 용액에 적가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 옅은 황색 오일로서 단리하였고(1.0037g, 96.7%), 이는 추가의 정제 또는 분석없이 사용되었다.

17d) 디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄의 제조

N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아민(1.0037g, 0.002325몰)을 헥산(50mL)중에서 교반시키면서, n-BuLi(0.00475몰, 헥산중 2.5M 용액 1.90mL)를 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 16시간동안 교반하였다. 휘발물을 혼합물로부터 제거하고, 황색 잔류물을 THF(25mL)중에 용해시켜 $TiCl_3(THF)_3$(0.8616g, 0.002325몰)의 슬러리에 적가하였다. 이 혼합물을 2시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(0.3678g)을 첨가하였다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하고 잔류물을 톨루엔을 사용하여 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하여 어두운 색의 잔류물을 단리하였다. 이러한 잔류물을 헥산중에 재용해시켜 재여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 어두운 색의 잔류물로서 단리하였다(0.7400g, 58.0%).

실시예 18

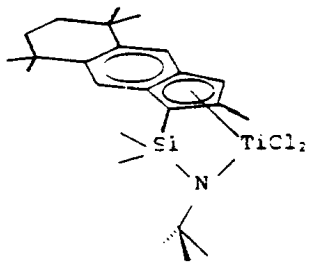
디메틸[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(η^5-3-페닐-s-5,5,8,8-테트라메틸아세나프탈레닐-1-일)(t-부틸아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 제조



디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄(0.7400g, 0.001349몰)을 디에틸에테르(75mL)중에서 교반하면서 MeMgBr(0.0027몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.90mL)을 천천히 첨가하였다. 이어서, 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후에 휘발물을 제거하였고 헥산을 사용하여 잔류물을 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 어두운 색의 고체로서 단리하였다(0.5568g, 81.3%).

실시예 19

디클로로[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(η^5-s-2,5,5,8,8-펜타메틸아세나프탈레닐-1-일)(t-부틸아미도)티타늄디클로라이드라고도 함)의 제조



19a) 1,1',4,4'-테트라메틸-2,3-디하이드로나프탈렌의 제조

벤젠(500mL) 및 2,3-디메틸-2,3-부탄디올(50.00g, 341.9밀리몰)을 빙욕에서 냉각시키면서 고체 $AlCl_3$(100.30g, 752.24밀리몰)을 30분에 걸쳐 질소 기류하에 25℃에서 천천히 첨가하였다. 혼합물을 25℃에서 30분간 교반시키고 이어서 50℃에서 1시간 가열하였다. 기체 크로마토그래피를 사용하여 반응의 완결을 관측하였다. 반응 완결 후에 혼합물을 잘게 부순 얼음에 따르고 소량의 조밀한 오일 상을 남겼다. 따른 부분을 추출 깔대기에 옮기고 1M HCl(1×200mL), 포화된 $NaHCO_3$(2×200mL) 및 H_2O(1×200mL)로 세척하였다. 이어서, 유기 분획물을 $MgSO_4$로 건조시켰다. 이어서, 혼합물을 여과하고, 증발물을 여과물로부터 제거하여 목적하는 생성물을 깨끗한 무색 오일로서 단리하였다(53.10g, 82.5% 수율).

^{1}H NMR ($CDCl_3$): d 1.31 (s, 12 H), 1.71 (s, 4 H), 7.1-7.4 (m, 4 H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): d 31.67, 34.19, 35.09, 125.50, 126.45, 144.76.

GC-MS: $C_{14}H_{20}$의 계산값 188.16, 측정값188.10.

19b) 2,3,5,7-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-온의 제조

1,1',4,4'-테트라메틸-2,3-디하이드로나프탈렌(30.00g, 159.3밀리몰) 및 2-브로모이소부티릴 브로마이드(36.62g, 159.3밀리몰)을 CH_2Cl_2(500mL)중 0℃에서 교반하면서 고체 $AlCl_3$(48.86g, 366.4밀리몰)을 질소 기류하에 30분에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 혼합물을 20℃에서 16시간 교반시켰다. 반응 완결 후에 혼합물을 잘게 부순 얼음에 부었다. 유기층을 분리하고 1M HCl(1×200mL), 포화된 $NaHCO_3$(1×200mL) 및 H_2O(1×200mL)로 세척하였다. 이어서, 유기 분획물을 $MgSO_4$로 건조시켜 여과하고, 증발물을 제거하여 어두운 색의 결정성 잔류물을 단리하였다. 디에틸에테르(0℃)로부터 재결정하여 목적하는 생성물을 수득하였다.

^{1}H NMR ($CDCl_3$): d 1.2-1.4 (m, 15 H), 1.71 (s, 4 H), 2.6-2.7 (m, 2 H), 3.34 (dd, $^2J_{H-H}$ = 17.6 Hz, $^3J_{H-H}$ = 8.7 Hz, 1 H), 7.41 (s, 1 H), 7.76 (s, 1 H).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): d 16.50, 31.98, 32.09, 32.14, 34.58, 34.84, 35.25, 42.30, 121.92, 124.18, 133.85, 144.77, 149.94, 152.94, 209.05.

GC-MS: $C_{18}H_{24}O$의 계산값 256.18, 측정값 256.15.

19c) 5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴의 제조

(2,3,5,7-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-온(14.89g, 58.08밀리몰) 및 $NaBH_4$(2.21g, 58.5밀리몰)을 디에틸에테르(200mL)중 0℃에서 교반하면서 에탄올(100mL)을 천천히 첨가하였다. 이 혼합물을 천천히 실온으로 가온시키고, 이어서 하룻밤 실온에서 교반하였다. 반응 기간 후에, 혼합물을 잘게 부순 얼음에 붓고 HCl로 산성으로 만들었다. 유기층을 분리하고 1M HCl(1×100mL)로 세척하였다. 휘발물을 유기층으로부터 제거하고, 딘-스탁 장치를 사용

하여 더 이상 H_2O가 생성되지 않을 때까지 잔류물을 벤젠(300mL)에서 p-톨루엔설폰산(0.12g)과 함께 환류시켰다. 혼합물을 1M $NaCO_3$(2×100mL)로 세척하고 휘발물을 유기층으로부터 제거하여 황색 오일을 단리하였다. MeOH(0℃)로 재결정하여 목적하는 생성물을 회백색 결정으로 수득하였다(10.37g, 74.3% 수율).

^{1}H NMR ($CDCl_3$): d 1.43 (s, 12 H), 1.82 (s, 4 H), 2.24 (s, 3 H), 3.36 (s, 2 H), 6.54 (s, 1 H), 7.33 (s, 1 H), 7.45 (s, 1 H)

^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$): d 16.94, 32.25, 34.44, 35.46, 42.44, 117.33, 121.21, 126.80, 139.89, 140.52, 142.55, 143.46, 145.20

GC-MS: $C_{18}H_{24}$ 의 계산값 240.19, 측정값240.15

19d) 5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴, 리튬 염의 제조

5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴(3.103g, 12.91밀리몰)을 헥산(75mL)중에서 교반시키면서 n-BuLi(12.91밀리몰, 헥산중 2.5M 용액 5.16mL)을 적가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰고, 이 시간동안 침전물이 형성되었다. 침전물을 여과로 수집하고 헥산으로 세척하여 진공하에 건조시켰다. 이 생성물을 추가의 정제 또는 분석 없이 사용하였다(2.087g, 65.6% 수율).

19e) N-(1,1-디메틸에틸)-5,6,7,8-테트라하이드로-1,1-디메틸-1-(2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아민의 제조

THF(25mL)중 5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴, 리튬 염(3.372g, 13.69밀리몰) 용액을 THF(50mL)중 N-(3급-부틸)-N-(1-클로로-1,1-디메틸실릴)아민(3.403g, 20.53밀리몰) 용액에 적가하였다. 이 혼합물을 16시간동안 교반시켰다. 휘발물을 제거한 후 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 황색 오일로서 단리하였다(5.049g, 99.8% 수율).

^{1}H NMR (C_6D_6): d -0.30 (s, 3 H), 0.19 (s, 3 H), 1.05 (s, 9 H), 1.32 (s, 3 H), 1.34 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H), 1.46 (s, 3 H), 1.70 (m, 4 H), 2.16 (s, 3 H), 3.19 (s, 1 H), 6.57 (s, 1 H), 7.41 (s, 1 H), 7.53 (s, 1 H)

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6): δ -0.32, 1.45, 18.15, 32.53, 32.75, 33.77, 34.50, 34.60, 35.91, 49.44, 50.28, 117.60, 121.53, 126.06, 139.00, 141.47, 143.18, 143.61, 147.13

19f) N-(1,1-디메틸에틸)-5,6,7,8-테트라하이드로-1,1-디메틸-1-(2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아민, 디리튬의 제조

N-(1,1-디메틸에틸)-5,6,7,8-테트라하이드로-1,1-디메틸-1-(2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아민(5.049g, 13.66밀리몰)을 헥산(75mL)중에서 교반시키면서 n-BuLi(29.08밀리몰, 사이클로헥산중 2.0M 용액 14.54mL) 용액에 적가하였다. 2시간 후에, 이 혼합물은 깨끗하고 황색이었지만, 매우 점성이되었다. 디에틸에테르(10mL)를 이 혼합물에 첨가하여 용액의 점도를 감소시키고 황색 고체를 침전시켰다. 이 혼합물을 하룻밤 교반시켰다. 반응 기간 후에 혼합물을 여과하여 목적하는 생성물을 미세한 황색 분말로서 단리하였고, 이를 헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켜 추가의 정제 또는 분석 없이 사용하였다.(4.135g, 79.3% 수율).

19g) 디클로로(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-((1,2,3,3a,9a-η)-5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N)티타늄의 제조

THF(25mL)중 N-(1,1-디메틸에틸)-5,6,7,8-테트라하이드로-1,1-디메틸-1-(2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아민, 디리튬 염(4.135g, 10.84밀리몰)을 THF(75mL)중 $TiCl_3(THF)_3$(4.016g, 10.84밀리몰)의 슬러리에 적가하였다. 이 혼합물을 1시간동안 교반시켰다. 이어서, $PbCl_2$(1.507g, 5.420밀리몰)를 고체로서 첨가하고 혼합물을 추가로 1시간동안 교반시켰다. 반응 기간 후, 휘발물을 제거하고, 잔류물을 톨루엔을 사용하여 추출 및 여과하였다. 톨루엔을 제거하고, 잔류물을 헥산중에 슬러리화하여 여과하였다. 고체를 진공하에 건조시켜 목적하는 생성물을 진한 적색 미세결정성 고체로서 단리하였다(4.184g, 79.0% 수율).

^{1}H NMR (C_6D_6): d 0.47 (s, 3 H), 0.71 (s, 3 H), 1.21 (s, 3 H), 1.25 (s, 3 H), 1.28 (s, 3 H), 1.33 (s, 3 H), 1.36 (s, 3 H), 1.56 (m, 4 H), 2.21 (s, 3 H), 6.78 (s, 1 H), 7.46 (s, 1 H), 7.78 (s, 1 H)

^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6): d 4.92, 5.35, 19.40, 32.35, 32.71, 32.97, 34.89, 35.04, 61.88, 149.76, 121.52, 123.39, 124.76, 133.43, 135.38, 144.75, 146.87, 148.74

HRMS (EI, M$^+$): $C_{24}H_{37}Cl_2NSiTi$ 의 계산값 485.15518, 측정값 485.1552

실시예 20

[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄 디메틸(또한 디메틸실릴(η^5-s-2,5,5,8,8-펜타메틸아세나프탈레닐-1-일)(t-부틸아미도)티타늄디메틸이라고도 함)의 제조

MeMgBr(1.98밀리몰, 디에틸에테르중 3.0M 용액 0.66mL)를 디에틸에테르(50mL)중 디클로로(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-((1,2,3,3a,9a-η)-5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N)티타늄(0.439g, 0.900밀리몰) 용액에 적가하였다. 이 혼합물을 1시간동안 교반하였다. 반응 기간 후에, 휘발물을 제거하고 잔류물을 헥산을 사용하여 추출 및 여과하였다. 헥산을 제거하여 목적하는 생성물을 황색 오일로서 단리하였다(0.326g, 81.2% 수율).

실시예 21

1,3-펜타디엔[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(η^5-s-2,5,5,8,8-펜타메틸아세나프탈레닐-1-일)(t-부틸아미도)티타늄 1,3-펜타디엔이라고도 함)의 제조

디클로로(N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-((1,2,3,3a,9a-η)-5,6,7,8-테트라하이드로-2,5,5,8,8-펜타메틸-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N)티타늄(0.600g, 1.24밀리몰)을 헥산 50mL에 용해시켰다. 이 반응 혼합물을 온화하게 환류시켰다. 이 혼합물에 피페릴렌 0.62mL(6.2밀리몰)을 첨가하고 동시에 n-BuMgCl(2.60밀리몰, 디에틸에테르중 2.0M 용액 1.3mL)을 첨가하였다. 이 혼합물을 1.5시간동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시켜 반응 혼합물을 중간 크기의 프릿을 통해 여과하고 용매를 감압하에 제거하여 목적하는 생성물을 0.401g의 암녹색 점성 고체로서 수득하였다. 수율은 68%이었다.

실시예 22

2,4-헥사디엔[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄 2,4-헥사디엔이라고도 함)의 제조

100mL 둥근 바닥 플라스크에서 (t-부틸아미도)디메틸(η^5-2-메틸-s-인다센-1-일)실란티타늄 디클로라이드(실시예 1)(0.300g, 0.72밀리몰)을 사이클로헥산 50mL에 현탁시켰다. 2,4-헥사디엔(0.822mL, 7.21밀리몰) 10당량을 플라스크 내용물에 첨가하고, 이어서 n-BuMgCl(0.81mL, 1.62밀리몰)의 2.0M Et_2O 용액 2.25당량을 첨가하였다. 플라스크를 응축기에 장치하고 반응 혼합물을 가열하여 1시간동안 환류시켰다. 냉각하여, 휘발물을 감압하에 제거하고 남은 잔류물을 헥산으로 추출하고 10 내지 15mm 유리 프릿의 규조토 여과기 보조제[셀라이트(Celite: 등록상표)]를 통해 여과하였다. 헥산을 감압하에 제거하여 목적하는 생성물을 0.29g의 갈색 오일성 고체를 수득하였다(94% 수율 상당).

실시예 23

1,3-펜타디엔[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-2-메틸-s-인다센-1-일]실란아민토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(2-메틸-s-인다세닐)(t-부틸아미도)티타늄 1,3-펜타디엔이라고도 함)의 제조

10당량의 헥사디엔 대신 15당량의 1,3-펜타디엔(1.08mL, 10.81밀리몰) 및 2.25당량의 n-BuMgCl의 2.0M Et_2O 용액 대신 2당량의 n-BuLi(0.58mL, 1.44밀리몰)의 2.5M 헥산 용액을 사용한 것을 제외하고 실시예 22의 반응 조건을 본질적으로 반복하였다. 또한, 환류 시간을 3시간으로 증가시켰다. 결과적으로 목적하는 생성물을 0.257g의 갈색 오일성 고체(86% 수율)로서 수득하였다. 생성물은 1,3-펜타디엔의 배향으로부터 기인된 프론(prone) 및 수핀(supine) 이성체의 혼합물로서 단리된다.

실시예 24

1,4-디페닐-1,3-부타디엔[N-(1,2-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아미토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(3-페닐-s-인다센-1-일)(t-부틸아미도)티타늄 1,4-디페닐-1,3-부타디엔이라고도 함)의 합성

100mL 둥근 바닥 플라스크에서 (t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다센-1-일)실란티타늄 디클로라이드(실시예 13)(0.478g, 1.00밀리몰)을 혼합된 헥산 40mL에 현탁시켰다. 1,4-디페닐-1,3-부타디엔 1당량(0.206g)을 플라스크 내용물에 첨가하고, 이어서 n-부틸리튬 2.1 당량(헥산중 1.60M 용액 1.3mL)을 첨가하였다. 플라스크를 응축기에 장치하여 20℃에서 40분동안 교반하고, 가열하여 2.5시간동안 환류시켰다. 냉각하여 혼합물을 0.45μM 공극 크기의 폴리테트라플루오로에틸렌 여과기를 사용하여 여과하였다. 휘발물을 감압하에 제거하여 0.606g의 생성물을 흑색 오일성 고체로서 99% 수율로 수득하였다.

실시예 25

1,3-펜타디엔[N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-(1,2,3,4,5-η)(5,6,7,8-테트라하이드로-5,5,8,8-테트라메틸-3-페닐-1H-벤즈(f)인덴-1-일)실란아미네이토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(η^5-3-페닐-s-5,5,8,8-테트라메틸아세나프탈레닐-1-일)(t-부틸아미도)티타늄 1,3-펜타디엔이라고도 함)의 제조

100mL 둥근 바닥 플라스크에서 (t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다센-1-일)실란티타늄 디클로라이드(실시예 13)(0.177g, 0.37밀리몰)를 혼합된 헥산 50mL에 현탁시켰다. 1,3-펜타디엔 15몰당량(0.55mL)을 플라스크 내용물에 첨가하고, 이어서 n-부틸리튬 2.1몰당량(헥산중 1.60M 용액 1.5mL)을 첨가하였다. 플라스크를 응축기에 장치하고, 가열하여 4시간동안 환류시켰다. 냉각하여 혼합물을 규조토 여과기 보조제 및 유리 프릿 여과기를 사용하여 여과하였다. 휘발물을 감압하에 제거하여 0.197g의 순수하지 않고 어두운 올리브 그린색의 고체 생성물을, 이 금속 착체와 쉽게 분리되지 않는 저분자량의 폴리-1,3-펜타디엔이라고 생각되는 물질과 함께 수득하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼은 금속 착체의 수핀 및 프론 이성체가 모두 존재함을 나타냈다.

실시예 26

1,3-펜타디엔[N-(1,2-디메틸에틸)-1,1-디메틸-[(1,2,3,4,5-η)-1,5,6,7-테트라하이드로-3-페닐-s-인다센-1-일]실란아미토(2-)-N]티타늄(또한 디메틸실릴(3-페닐-s-인다센 -1-일)(t-부틸아미도)티타늄 1,3-펜타디엔이라고도 함)의 합성

(t-부틸아미도)디메틸(η^5-3-페닐-s-인다센-1-일)실란티타늄 디클로라이드 0.9g(1.88밀리몰), 1,3-펜타디엔 1.5몰당량(0.3mL), 및 n-부틸리튬 2.1몰당량(헥산중 1.60M 용액 2.5mL)을 사용하여 실시예 25의 조건을 본질적으로 반복하였다. 플라스크를 또한 응축기에 장치하고, 가열하여 4시간동안 환류시켰다. 냉각하여, 혼합물을 규조토 여과기 보조제 및 유리 프릿 여과기를 사용하여 여과하였고 잔류물을 혼합된 헥산 10mL로 2회 세척하였다. 휘발물을 감압하에 혼합된 여과액으로부터 제거하여 0.777g의 생성물을 목적하는 금속 착체 48몰%를 함유하는 어두운 올리브 그린색의 고체로서 수득하였다(85% 수율). 생성물의 순도는 실시예 25에서 수득된 생성물보다 높았다.

중합

에틸렌/스티렌 공중합

2-리터의 파르(Parr) 반응기에 알칸 용매와 혼합된 이소파-E(Isopar-E: 등록상표)[엑손 케미칼 인코포레이티트(Exxon Chemicals Inc.)에서 시판중] 약 360g 및 스티렌 공단량체 460g을 투입하였다. 수소를 분자량 조절제로서 25psid(2070kPa)하에 75mL 부가 탱크로부터 차압(differential pressure) 팽창에 의해 첨가하였다. 반응기를 90℃로 가열하였고 200psig(1.4MPa)의 에틸렌으로 포화시켰다. 적절한 양의 촉매 및 톨루엔중 0.005M 용액으로서의 조촉매(트리스펜타플루오로보란)(약 2μ몰)를 건조 상자에서 촉매 및 조촉매의 몰비가 1:1이도록 예비 혼합하였다(조촉매가 1000:1의 Al:Ti 비율의 메틸알룸옥산인 수행번호 3을 제외). 바람직한 예비 혼합 시간후에, 용액을 촉매 첨가 탱크로 전달하여 반응기에 주입하였다. 중합 조건을 필요에 따라 에틸렌과 함께 30분동안 유지시켰다. 예비 혼합된 촉매의 첨가량을 주기적으로 가하였다. 생성된 용액을 반응기로부터 제거하여 이소프로필 알콜로 급냉시키고 입체적 장애 구조의 페놀 산화 방지제[시바 가이기 코포레이션(Ciba Geigy Corporation)의 이르가녹스(Irganox) 1010]를 생성된 혼합물에 첨가하였다. 형성된 중합체를 20시간동안 135℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 본 발명의 촉매를 사용한 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1.

수행 번호	착체	효율[1]	스티렌[2]
1	실시예 10	102	8.5
2	실시예 14	283	19.9
3*	실시예 16	90	18.6

[1] Ti의 g당 중합체의 g
[2] 스티렌의 몰%
* MAO 조촉매

에틸렌/1-옥텐 공중합

교반되는 3.8리터 반응기에 알칸 용매와 혼합된 이소파-E(엑손 케미칼 인코포레이티트에서 시판중) 약 1440g 및 1-옥텐 공단량체 126g을 투입하였다. 수소를 분자량 조절제로서 25psid(2070kPa)하에 75mL 부가 탱크로부터 차압 팽창에 의해 첨가하였다. 반응기를 130℃의 중합 온도로 가열하였고 450psig(3.1MPa)의 에틸렌으로 포화시켰다. 촉매 및 톨루엔중 0.005M 용액으로서의 트리스펜타플루오로페닐보란 조촉매 각각을 약 2.0μ몰씩 건조 상자에서 예비 혼합하고, 용액을 촉매 첨가 탱크로 전달하여 약 4분에 걸쳐 반응기로 주입하였다. 중합 조건을 필요에 따라 에틸렌과 함께 10분동안 유지시켰다. 생성된 용액을 반응기로부터 제거하고 입체적 장애 구조의 페놀 산화 방지제(시바 가이기 코포레이션의 이르가녹스 1010)를 생성된 용액에 첨가하였다. 형성된 중합체를 20시간동안 120℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2.

수행 번호	착체	효율[1]	MI[2]
4	실시예 2	1,800	0.44
5	실시예 6	3,500	0.43
6	실시예 8	700	0.3

[1] Ti의 g당 중합체의 g
[2] 용융 지수 I_2 dg/분

에틸렌/1-옥텐 공중합

2.0리터 파르 반응기에 알칸 용매와 혼합된 이소파-E(엑손 케미칼 인코포레이티트에서 시판중) 약 740g 및 1-옥텐 공단량체 118g을 투입하였다. 수소를 분자량 조절제로서 25psid(2070kPa)하에 75mL 부가 탱크로부터 차압 팽창에 의해 첨가하였다. 반응기를 140℃의 중합 온도로 가열하였고 500psig의 에틸렌으로 포화시켰다. 이어서, 촉매 및 톨루엔중 0.005M 용액으로서의 $B(C_6F_5)_3$ 조촉매 각각을 약 5.0μ몰씩 건조 상자에서 예비 혼합하고, 용액을 촉매 첨가 탱크로 전달하여 반응기로 주입하였다. 중합 조건을 필요에 따라 에틸렌과 함께 15분동안 유지시켰다. 생성된 용액을 반응기로부터 제거하고, 입체적 장애 구조의 페놀 산화 방지제[시바 가이기 코포레이션의 이르가녹스 1010 67mg + 이르가포스(Irgafos: 등록 상표) 168 133mg]를 생성된 용액에 첨가하였다. 형성된 중합체를 20시간동안 140℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3.

수행번호	착체	효율[2]	밀도[3]	용융 지수(I2)
7*	TCTP[1]	2.0	0.902	6.4
8	실시예 2	1.5	0.889	0.43
9	실시예 25	1.5	0.889	0.10
10	실시예 26	1.1	0.891	0.095

*비교예이고 본 발명의 실시예는 아님
[1] TCTP=(t-부틸아미도)디메틸실란(테트라메틸사이클로펜타디에닐)티타늄(II) 1,3-펜타디엔
[2] 중합체 Kg/Ti g
[3] g/mL

연속 용액 공중합

에틸렌, 프로필렌, 및 에틸리덴 노르보넨(EPDM)의 삼원공중합체 조성물을 반응물의 연속 첨가, 중합체 용액의 연속 제거, 휘발물 제거 및 중합체 회수를 위해 고안된, 475psig(3.3MPa) 압력 및 90℃의 온도에서 작동하는 23L의 교반되는 오일 자켓된 오토클레이브 반응기를 사용하여 제조하였다. 수행 번호 11 및 12에서 사용된 금속 착체는 실시예 1에 따라 제조되었다. 수행 번호 14에서 사용된 금속 착체는 비교 착체 (t-부틸아미도)디메틸(테트라메틸사이클로펜타디에닐)실란티타늄 1,3-펜타디엔이었다. 모든 중합에 대한 에틸렌 유량은 1.1kg/h이었다. 모든 중합에 대한 프로필렌 유량은 1.6kg/h이었다. 분자량 조절제로서 첨가되는 수소를 26scc/분의 유량으로 첨가하였다. 모든 중합에 대한 조촉매는 트리스펜타플루오로페닐-보란(FBA) 및 개질된 메틸알룸옥산[아크조 노블(Akzo Nobel)에서 시판중인 MMAO]의 혼합물이었다. 이 방법에 있어서, 에틸렌, 프로필렌 및 수소를 혼합된 알칸 용매(이소파-E, 엑손 케미칼 인코포레이티드에서 시판중) 및 에틸리덴 노르보넨(ENB)을 포함하는 희석제 혼합물에 도입하기 전에 단일 스트림으로 혼합하여 연속적으로 반응기에 주입되는 조합된 공급 혼합물을 형성시켰다. 금속 착체 및 조촉매 혼합물을 동일한 희석제에서 유사하게 혼합하였고, 또한 연속적으로 반응기에 주입하였다.

반응기에서 배출되는 스트림을 반응기로부터 연속적으로 제거하고, 촉매 소거제(물) 및 입체적 장애 구조의 비스페놀 산화 방지제를 주입하고, 분리기에 도입하여 용융 중합체를 반응하지 않은 단량체, 수소 및 희석제로부터 연속적으로 분리하였다. 용융 중합체를 압출기에 공급하고 스트랜드를 형성시켜 냉각하고 펠렛화하여 분석을 위해 수집하였다. 가공 조건 및 중합체 특성에 대한 설명은 표 4에 나타낸다.

표 4.

수행 번호	희석제 유동 (kg/h)	ENB 유동 (kg/h)	촉매 유동 (g/h)	FAB 유동 (g/h)	MAO 유동 (g/h)	C_2 전환율 %	생성 속도 (kg/h)	중량% C_3	중량% ENB	효율[1]	중합체 무니 (Moony) 점도[2]
11	17.0	0.3	69	78	68	75.1	1.8	48	7.7	2.2	30
12	17.3	0.3	42	48	40	76.7	1.9	52	4.5	3.6	25
13	17.3	0.2	120	80	90	75.5	1.8	50	5.1	1.9	60
14*	15.9	0.2	340	430	550	77.0	2.0	52	5.1	0.9	2

* 본 발명의 실시예가 아님
1. 중합체 Kg/Ti g
2. (ML_{1+4}@125℃, ASTM D1646-94)

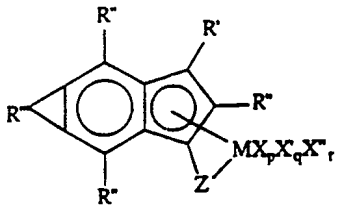
생성된 중합체, 특히 금속이 +2의 형식 산화 상태인 티타늄 촉매를 사용하는 수행 번호 13의 중합체는 대조물에 비해 상당히 증가된 무니 점도를 가질 뿐만 아니라(즉, 분자량이 증가했을 뿐만 아니라), 본질적으로 동일한 공정 속도 및 조건하에서 상기 중합체를 제조하는 본 발명의 촉매 및 이에 대한 조촉매 효율은 상당히 개선되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I에 상응하는 금속 착체:

화학식 I



상기 식에서,

M은 +2, +3 또는 +4 형식 산화 상태인 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄이고;

R' 및 R"은 독립적으로 각각의 경우에 하이드리드, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 할라이드, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌실록시, 하이드로카빌실릴아미노, 디(하이드로카빌)아미노, 하이드로카빌렌아미노, 디(하이드로카빌)포스피노, 하이드로카빌렌-포스피노, 하이드로카빌설피도, 할로-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시-치환된 하이드로카빌, 실릴-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실록시-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실릴아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)아미노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)포스피노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌-포스피노-치환된 하이드로카빌, 또는 하이드로카빌설피도-치환된 하이드로카빌이고, 이러한 R' 또는 R" 기는 수소 이외의 원자를 40개 이하 갖고, 전술한 기들중 둘 이상은 함께 이가의 유도체를 형성하거나 형성하지 않으며;

R"'은 금속 착체의 나머지 부분과 축합 시스템을 형성하는 이가의 하이드로카빌렌- 또는 치환된 하이드로카빌렌 기로서, 수소 이외의 원자를 1 내지 30개 함유하고;

Z는 이가의 잔기, 또는 하나의 σ 결합 및 M에 대하여 배위-공유 결합을 형성할 수 있는 중성인 2개의 전자쌍을 포함하는 잔기로서, 붕소, 또는 원소 주기율표의 14족의 일원을 포함하고, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하며;

X는 환형의 비편재된 π-결합 리간드 기인 리간드 부류를 제외하고 60개 이하의 원자를 갖는 일가의 음이온성 리간드 기이고;

X'은 독립적으로 각각의 경우에 20개 이하의 원자를 갖는 중성의 연결 화합물이며;

X"은 60개 이하의 원자를 갖는 이가의 음이온성 리간드 기이고;

p는 0, 1, 2 또는 3이며;

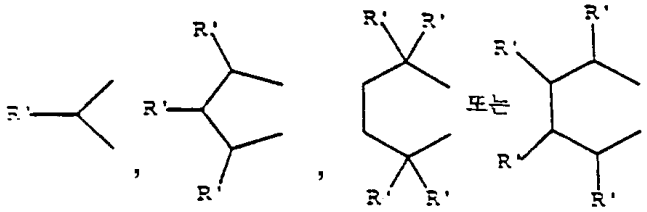
q는 0, 1 또는 2이고;

r은 0 또는 1이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

R'"이 하기 화학식에 상응하는 금속 착체:



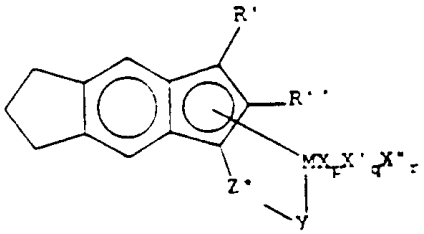
상기 식에서, R'은 제 1 항에서 정의된 바와 같다.

청구항 3.

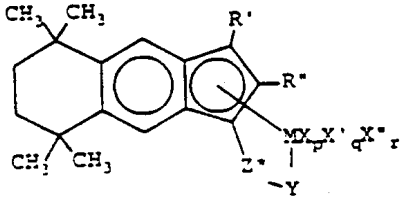
제 1 항에 있어서,

하기 화학식 II 또는 III에 상응하는 금속 착체:

화학식 II



화학식 III



상기 식에서,

R'은 하이드로카빌, 디(하이드로카빌아미노) 또는 하이드로카빌렌아미노 기로서, 20개 이하의 탄소 원자를 갖고;

R"은 C_{1-20} 하이드로카빌 또는 수소이며;

M은 티타늄이고;

Y는 -O-, -S-, $-NR^*-$ 또는 $-PR^*-$이며;

Z^*는 SiR^*_2, CR^*_2, $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ 또는 GeR^*_2 이고;

R^*는 각각의 경우에 독립적으로 수소, 또는 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 실릴, 할로겐화된 알킬, 할로겐화된 아릴 및 이들의 혼합물로부터 선택된 일원으로서, 수소 이외의 원자를 20개 이하 갖고, Z로부터의 두개의 R^* 기(이 때 R^*는 수소가 아니다) 또는 Z로부터의 한개의 R^* 기와 Y로부터의 한개의 R^* 기는 고리 시스템을 형성하거나 형성하지 않으며;

X, X' 및 X"은 제 1 항에서 정의된 바와 같고;

p는 0, 1 또는 2이며;

q는 0 또는 1이고;

r은 0 또는 1이나;

단, p가 2이고 q 및 r이 0인 경우, M은 +4 형식 산화 상태이고(또는 Y가 $-NR^*_2$ 또는 $-PR^*_2$이면 M은 +3 형식 산화 상태이고), X는 할라이드, 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시, 디(하이드로카빌)아미도, 디(하이드로카빌)포스피도, 하이드로카빌설피도 및 실릴 기, 및 할로-, 디(하이드로카빌)아미노-, 하이드로카빌옥시- 및 디(하이드로카빌)포스피노-치환된 이들의 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 음이온성 리간드로서, 수소 이외의 원자를 30개 이하 갖고,

r이 1이고 p 및 q가 0인 경우, M은 +4 형식 산화 상태이고, X"은 하이드로카바디일, 옥시하이드로카빌 및 하이드로카빌렌디옥시 기로 구성된 군으로부터 선택된 이음이온성 리간드로서, 수소 이외의 원자를 30개 이하 가지며,

p가 1이고 q 및 r이 0인 경우, M은 +3 형식 산화 상태이고, X는 알릴, 2-(N,N-디메틸아미노)페닐, 2-(N,N-디메틸아미노메틸)페닐 및 2-(N,N-디메틸아미노)벤질로 구성된 군으로부터 선택된 안정화 음이온성 리간드 기이고,

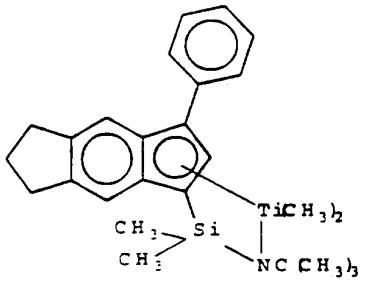
p 및 r이 0이고 q가 1인 경우, M은 +2 형식 산화 상태이고, X'은 중성의 공액 또는 비공액 디엔으로서 40개 이하의 탄소 원자를 갖고, 하나 이상의 하이드로카빌 기로 치환되거나 치환되지 않고, M과 π-착체를 형성한다.

청구항 4.

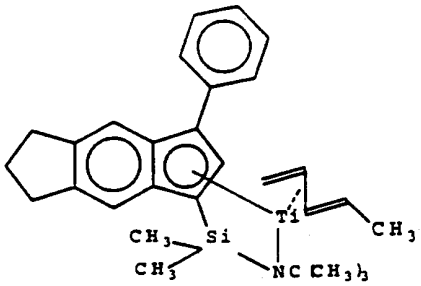
제 1 항에 있어서,

하기 화학식 IV 또는 V에 상응하는 금속 착체:

화학식 IV



화학식 V

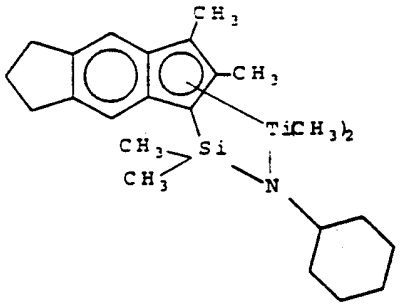


청구항 5.

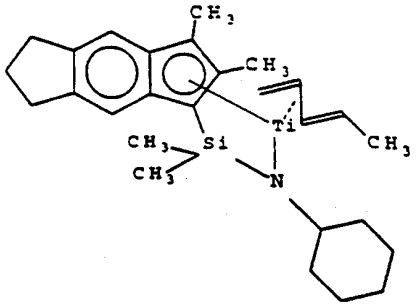
제 1 항에 있어서,

하기 화학식 VI 또는 VII에 상응하는 금속 착체:

화학식 VI



화학식 VII

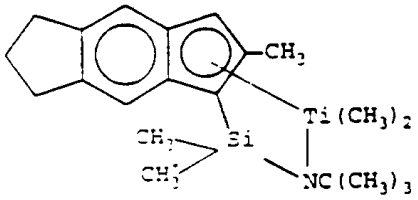


청구항 6.

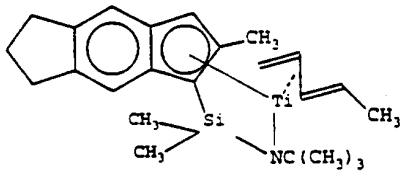
제 1 항에 있어서,

하기 화학식 VIII 또는 IX에 상응하는 금속 착체:

화학식 VIII



화학식 IX



청구항 7.

(A) 1) 제 1 항의 금속 착체 및 2) 활성화 조촉매(이 때, 1) 대 2)의 몰비는 1:10,000 내지 100:1이다), 또는 (B) 제 1 항의 금속 착체를 활성화 기술을 사용하여 활성 촉매로 전환시켜 형성된 반응 생성물을 유일하게 또는 유일하지 않게 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

활성화 조촉매가 트리스펜타플루오로페닐보란을 유일하게 또는 유일하지 않게 추가로 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

활성화 조촉매가 알룸옥산 및 트리스펜타플루오로페닐보란을 1:1 내지 5:1의 몰비로 유일하게 또는 유일하지 않게 추가로 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 10.

하나 이상의 $C_{2-100,000}$ α-올레핀을 중합 조건하에 제 7 항 내지 제 9 항중 어느 한 항의 촉매와 접촉시킴을 포함하는 올레핀 중합 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

용액, 슬러리 또는 기상 중합 조건하에서 수행하는 방법.

청구항 12.

제 4 항의 금속 착체를 포함하는 촉매 조성물의 존재하에 에틸렌과 스티렌을 공중합시키는 방법.

청구항 13.

제 6 항의 금속 착체를 포함하는 촉매 조성물의 존재하에 에틸렌 및 프로필렌을 공중합시키거나, 에틸렌, 프로필렌 및 공액 디엔 또는 스티렌을 공중합시키는 방법.

청구항 14.

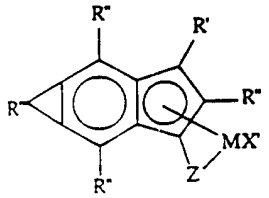
제 13 항에 있어서,

연속 용액 중합 방법인 방법.

청구항 15.

하기 화학식 b에 상응하는 금속 착체를 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 중성의 공액 디엔(X') 1 내지 2당량과 불활성 희석제내에서 환원제의 존재하에 접촉시키고, 산출된 생성물을 회수함을 포함하는, 하기 화학식 a에 상응하는 중성 디엔 착체의 제조 방법:

화학식 a



[상기 식에서,

M은 +2 형식 산화 상태의 티타늄이고;

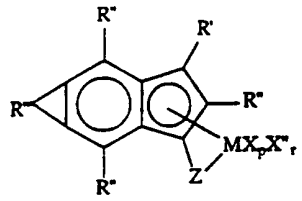
R' 및 R"은 독립적으로 각각의 경우에 하이드리드, 하이드로카빌, 실릴, 게르밀, 할라이드, 하이드로카빌옥시, 하이드로카빌실록시, 하이드로카빌실릴아미노, 디(하이드로카빌)아미노, 하이드로카빌렌아미노, 디(하이드로카빌)포스피노, 하이드로카빌렌-포스피노, 하이드로카빌설피도, 할로-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌옥시-치환된 하이드로카빌, 실릴-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실록시-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌실릴아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)아미노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌아미노-치환된 하이드로카빌, 디(하이드로카빌)포스피노-치환된 하이드로카빌, 하이드로카빌렌-포스피노-치환된 하이드로카빌, 또는 하이드로카빌설피도-치환된 하이드로카빌이고, 이러한 R' 또는 R" 기는 수소 이외의 원자를 40개 이하 갖고, 전술한 기들중 둘 이상은 함께 이가의 유도체를 형성하거나 형성하지 않으며;

R'"은 금속 착체의 나머지 부분과 축합 시스템을 형성하는 이가의 하이드로카빌렌- 또는 치환된 하이드로카빌렌 기로서, 수소 이외의 원자를 1 내지 30개 함유하고;

Z는 이가의 잔기, 또는 하나의 σ 결합 및 M에 대하여 배위-공유 결합을 형성할 수 있는 중성인 2개의 전자쌍을 포함하는 잔기로서, 붕소, 또는 원소 주기율표의 14족의 일원을 포함하며, 또한 질소, 인, 황 또는 산소를 포함하며;

X'은 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자를 갖는 중성의 공액 디엔이다]

화학식 b



[상기 식에서,

M은 +3 또는 +4 형식 산화 상태인 티타늄이고;

R', R", R'" 및 Z는 앞서 정의된 바와 같으며;

X는 환형의 비편재된 π-결합 리간드 기인 리간드 부류를 제외하고 60개 이하의 원자를 갖는 일가의 음이온성 리간드 기이고;

X"은 60개 이하의 원자를 갖는 이가의 음이온성 리간드 기이며;

p는 1 또는 2이고;

r은 0 또는 1이다]

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

금속 착체 및 환원제를 포함하는 반응 혼합물을 공액 디엔을 첨가하기 이전에 50 내지 95℃의 온도로 가열하는 방법.