



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0086021
(43) 공개일자 2017년07월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 19/00 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 2/60 (2006.01) C08F 36/04 (2006.01)
C08F 4/14 (2006.01) C08F 4/76 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 19/00 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7008498
- (22) 출원일자(국제) 2015년11월24일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년03월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2015/059072
- (87) 국제공개번호 WO 2016/128812
국제공개일자 2016년08월18일
- (30) 우선권주장
MI2014A002028 2014년11월25일 이탈리아(IT)

- (71) 출원인
베르살리스 에스.피.에이.
이탈리아, 20097 산 도나토 밀라네제 (밀라노),
피아자 볼드리니 1
- (72) 발명자
리치, 지오반니
이탈리아 아이 - 43126 파르마 비아 이. 사토리
11/1
레오네, 주세페
이탈리아 아이 - 20133 밀라노 비아 세사르 살디
니 38
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 6 항

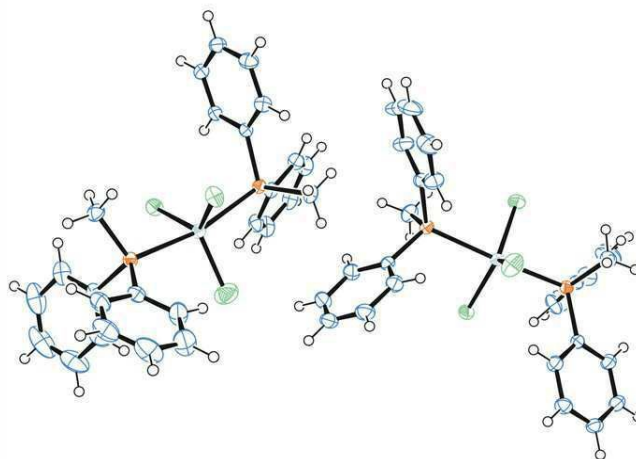
(54) 발명의 명칭 포스핀 바나듐 착물, 포스핀 바나듐 착물을 포함하는 촉매 시스템, 및 콘주게이트된 디엔을 (공)중합시키는 방법

(57) 요약

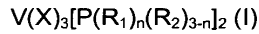
본 발명은 하기 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



착물 $VCl_5(PMePh_2)_2$ (실시예 1)의 XRD 구조



상기 식에서,

- X는 할로겐, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게, 염소로부터 선택된 음이온을 나타내거나, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 설페이트, 산 설페이트, 포스페이트, 산 포스페이트, 카복실레이트, 디카복실레이트로부터 선택되며;
- R₁은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 알킬 기(CH₂=CH-CH₂-)를 나타내거나, 선형 또는 분지형 알킬 기 C₁-C₂₀, 바람직하게, C₁-C₁₅, 임의적으로 할로겐화된, 임의적으로 치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되며;
- n은 0 내지 3 범위의 정수이며;
- R₂는 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 임의적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되며;
- R₃은 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 알킬 기(CH₂=CH-CH₂-)를 나타내거나, 선형 또는 분지형, 알킬 기 C₁-C₂₀, 바람직하게, C₁-C₁₅, 임의적으로 할로겐화된, 임의적으로 치환된 사이클로알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기로부터 선택되며;
- R₄는 기 -NR₅를 나타내며, 여기서, R₅는 수소 원자를 나타내거나, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 바람직하게, C₁-C₁₅로부터 선택되거나; R₄는 알킬렌 기 -(CH₂)_p-를 나타내며, 여기서, p는 1 내지 5 범위의 정수를 나타내며,

단, 일반식 (I)에서, n이 1이며 R₁이 메틸인 경우에, R₂는 페닐과 상이하다.

상기 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 포스핀 바나듐 착물은 콘주게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에서 유리하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

- C08F 2/60* (2013.01)
- C08F 36/04* (2013.01)
- C08F 4/14* (2013.01)
- C08F 4/76* (2013.01)

마시, 프란세스코

이탈리아 아이 - 26866 에스. 안젤로 로디자노 (엘 오) 비아 갈바니 7

(72) 발명자

소마치, 안나

이탈리아 아이 - 16038 산타 마르케리타 리구레 (지이) 피자 마치니 10

포르니, 알레산드라

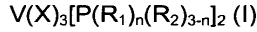
이탈리아 아이 - 20066 멜조 (엠아이) 비아 알도 모로 14

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물:



상기 식에서,

- X는 할로젠, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게, 염소로부터 선택된 음이온을 나타내거나, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 설페이트, 산 설페이트, 포스페이트, 산 포스페이트, 카복실레이트, 디카복실레이트로부터 선택되며;
- R₁은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 알릴 기(CH₂=CH-CH₂-)를 나타내거나, 선형 또는 분지형 알킬 기 C₁-C₂₀, 바람직하게, C₁-C₁₅, 할로겐화되거나 비할로겐화된, 치환되거나 비치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되며;
- n은 0 내지 3 범위의 정수이며;
- R₂는 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 치환되거나 비치환된 아릴 기로부터 선택되며;
- R₃은 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 알릴 기(CH₂=CH-CH₂-)를 나타내거나, 선형 또는 분지형 알킬 기 C₁-C₂₀, 바람직하게, C₁-C₁₅, 할로겐화되거나 비할로겐화된, 치환되거나 비치환된 사이클로알킬 기, 치환되거나 비치환된 아릴 기로부터 선택되며;
- R₄는 기 -NR₅를 나타내거나(여기서, R₅는 수소 원자를 나타냄), 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 바람직하게, C₁-C₁₅ 알킬 기로부터 선택되거나; R₄는 알킬렌 기 -(CH₂)_p-를 나타내며, 여기서, p는 1 내지 5 범위의 정수를 나타내며;

단, 일반식 (I)에서, n이 1이며 R₁이 메틸인 경우에, R₂는 페닐과 상이하다.

청구항 2

제1항에 있어서,

- X가 할로젠, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게, 염소로부터 선택된 음이온이며;
- R₁이, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자이거나, 선형 또는 분지된, C₁-C₂₀ 알킬 기, 바람직하게, C₁-C₁₅ 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게, 메틸, 에틸, 이소-프로필, 3차-부틸이거나, 치환되거나 비치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되며, 바람직하게, 사이클로펜틸, 사이클로헥실이며;
- n이 0 내지 3 범위의 정수이며;
- R²가, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 치환되거나 비치환된 아릴 기로부터 선택되며, 바람직하게, 페닐이며;
- R₃이, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 바람직하게, C₁-C₁₅ 알킬 기로부터 선택되며, 바람직하게, 메틸, 에틸이거나, 치환되거나 비치환된 아릴 기로부터 선택되며, 바람직하게, 페닐이며;
- R₄가 기 -NR₅를 나타내며, 여기서, R₅는 수소 원자이거나; R₄가 기 -(CH₂)_p-이며, 여기서, p는 2인, 일반식 (I)

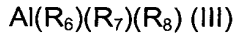
또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물.

청구항 3

(a) 하나 이상의 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 포스핀 바나듐 착물;

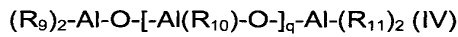
(b) 알루미늄의 오가노-유도체로부터, 바람직하게, 하기 (b₁) 내지 하기 (b₄) 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공촉매를 포함하는, 콘주게이트된 디엔(conjugated diene)의 (공)중합을 위한 촉매 시스템:

(b₁) 하기 일반식 (III)을 갖는 알루미늄 화합물:



[상기 식에서, R₆은 수소 원자, 또는 불소 원자를 나타내거나, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기, 알콕시 기로부터 선택되며; R₇ 및 R₈은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택 됨];

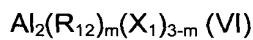
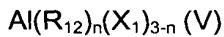
(b₂) 하기 일반식 (IV)를 갖는 알루미늄산:



[상기 식에서, R₈, R₉ 및 R₁₀은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 할로젠 원자, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 불소를 나타내거나, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되며, 상기 기는 귀소 또는 게르마늄 중 하나 이상의 원자로 치환되거나 비치환되며; q는 0 내지 1000 범위의 정수임];

(b₃) 일부 가수분해된 알루미늄의 오가노-유도체 화합물;

(b₄) 하기 일반식 (V) 또는 일반식 (VI)을 갖는 할로젠 알루미늄 알킬:



[상기 식에서, n은 1 또는 2이며; m은 1 내지 5 범위의 정수이며; R₁₂는 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로부터 선택되며; X₁은 염소 원자 또는 브롬, 바람직하게, 염소를 나타냄].

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 공촉매가 일반식 (IV)를 갖는 알루미늄산(b₂), 바람직하게, 메틸알루미늄산(MAO) 그 자체 또는 "건조" 형태(MAO-건조(dry))의 메틸알루미늄산으로부터 선택되는, 콘주게이트된 디엔을 (공)중합시키기 위한 촉매 시스템.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 따른 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는, 콘주게이트된 디엔을 (공)중합시키는 방법.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 따른 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌을 중합시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 포스핀 바나듐 착물에 관한 것이다.
- [0002] 보다 특히, 본 발명은 포스핀 바나듐 착물, 및 콘주게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에서의 이의 용도에 관한 것이다.
- [0003] 본 발명은 또한, 상기 포스핀 바나듐 착물을 포함하는 콘주게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에 관한 것이다.
- [0004] 또한, 본 발명은 상기 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는, 콘주게이트된 디엔의 (공)중합 방법, 특히 1-3-부타디엔 또는 이소프렌을 중합시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

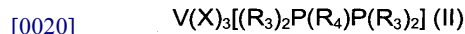
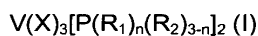
- [0005] 콘주게이트된 디엔의 입체특이적 (공)중합이 가장 널리 사용되는 고무인 생성물을 수득하기 위해 화학 산업에서의 매우 중요한 공정이라는 것이 알려져 있다.
- [0006] 상기 입체특이적 (공)중합은 상이한 구조를 갖는 폴리머, 즉, 1,4-트랜스 구조, 1,4-시스 구조, 1,2-구조, 및 비대칭 콘주게이트된 디엔(예를 들어, 이소프렌)의 경우에, 3,4-구조를 갖는 폴리머를 제공할 수 있다.
- [0007] 바나듐을 기반으로 한 촉매 시스템은 1,4-트랜스 구조를 갖는 디엔 (코)폴리머를 제공하는 이의 능력에 대해 콘주게이트된 디엔의 (공)중합 분야에서 얼마 전부터 알려졌고, 예를 들어, 문헌[Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, pag. 53-108]에 기술된 바와 같은 1,4-트랜스 폴리부타디엔을 제조하기 위한 지금까지 가장 중요한 시스템이다. 알루미늄-알킬[예를 들어, 트리-에틸-알루미늄(AlEt₃), 디-에틸-알루미늄 클로라이드(AlEt₂Cl)]과 바나듐의 할라이드[예를 들어, 바나듐(III)클로라이드(VCl₃), 바나듐(IV)클로라이드(VCl₄)]의 조합을 통해 얻어진 균일 촉매 시스템은 고분자량을 지니고 약 145°C의 용점(T_m)을 갖는 결정질의 1,4-트랜스 폴리부타디엔 (1,4-트랜스 단위 함량은 97% 내지 100%)을 제공한다. 상기 촉매 시스템에 대한 추가 세부사항들은 예를 들어, 문헌[Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1958), Vol. 40, pag. 362 and "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, pag. 195; Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, pag. 116 및 "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, pag. 15619]에서 확인될 수 있다.
- [0008] 높은 1,4-트랜스 단위 함량을 갖지만 저분자량을 갖는 폴리부타디엔은 균질 촉매 시스템, 예를 들어, 바나듐(III)클로라이드(트리-테트라하이드로푸란)/디-에틸-알루미늄 클로라이드(VCl₃(THF)₃/AlEt₂Cl), 바나듐(III)아세틸아세토네이트/디-에틸-알루미늄 클로라이드[V(acac)₃/AlEt₂Cl] 및 바나듐(III)아세틸아세토네이트/메틸알루미늄 옥산[V(acac)₃/MAO]으로 제조될 수 있다. 상기 촉매 시스템에 대한 추가 세부사항들은 예를 들어, 문헌[Natta G. et al., "Atti Accademia Nazionale dei Lincei - Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali" (1961), Vol. 31(5), pag. 189 and "Chemical Abstract" (1962), Vol. 57, pag. 4848; Porri L. et al., "Die Makromolekulare Chemie" (1963), Vol. 61(1), pag. 90-103; Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, pag. 514-517; Ricci G. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2007), Vol. 45(20), pag. 4635-4646]에서 확인될 수 있다.
- [0009] 상술된 균일 촉매 시스템 중 일부, 예를 들어, 바나듐(III)아세틸아세토네이트/트리-에틸-알루미늄 [V(acac)₃/AlEt₃]은 예를 들어, 문헌[Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, pag. 526 및 "Chemical Abstract" (1960), Vol. 54, pag. 1258]에 기술된 바와 같이, 1,2-폴리부타디엔의 제조를 위해 어느 정도 고려되고 있다.
- [0010] 사이클로펜타디에닐 바나듐 유도체, 예를 들어, 비스(사이클로펜타디에닐)바나듐 클로라이드/메틸알루미늄 옥산 (Cp₂VCl/MAO) 및 사이클로펜타디에닐바나듐 트리-클로라이드 트리-트리에틸포스핀/메틸알루미늄 옥산 [CpVCl₃(PEt₃)₃/MAO]을 조합함으로써 얻어진 촉매 시스템은 일반적으로 1,4-시스 구조(1,4-시스 단위 함량은 약 85%)를 갖는 폴리부타디엔을 제공할 수 있다. 상기 촉매 시스템에 대한 추가 세부사항들은 예를 들어, 문헌[Ricci G. et al., "Polymer" (1996), Vol. 37(2), pag. 363-365; Porri L. et al., "Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization" (1999), Kaminsky W. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pag.

519-530]에서 확인될 수 있다.

- [0011] 또한, 바나듐을 기반으로 한 촉매 시스템이 또한, 이소프렌의 중합을 위해 활성적인 것으로 알려져 있다. 특히, 트리-알킬 알루미늄/바나듐(III)클로라이드 촉매 시스템(AIR₃/VC1₃, 여기서, R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게, 에틸임)은 활성 수준이 매우 낮음에도 불구하고, 높은 1,4-트랜스 단위 함량을 갖는 폴리이소프렌을 제공한다. 바람직하게, 상기 중합은 비교적 저온에서, 바람직하게, 20℃ 내지 50℃ 범위의 온도에서 지방족 용매(예를 들어, n-헵탄)의 존재 하에, 바람직하게, 3 내지 6 범위의 AI/V 몰 비율에서 조작하여 수행된다.
- [0012] 포스핀을 갖는 바나듐 착물이 또한 문헌에 알려져 있다.
- [0013] 예를 들어, 문헌[Bansemmer R. L. et al., "Inorganic Chemistry" (1985), Vol. 24(19), pag. 3003-3006]에는 착물 VC1₃(PMePh₂)₂ (여기서, Me은 메틸이며, Ph는 페닐임)의 합성 및 특징분석이 보고되어 있다.
- [0014] 문헌[Bultitude G. et al., in "Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions" (1986), Issue 10, pag. 2253-2258]에는 착물 VC1₃(PMePh₂)₂ (여기서, Me는 메틸이며, Ph는 페닐임) 및 아세토니트릴로부터의 이의 부가물의 합성 및 특징분석이 보고되어 있다.
- [0015] 문헌[Girolami S. G. et al., in "Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions" (1985), Issue 7, pag. 1339-1348]에는 1,2-비스(디메틸포스피노)에탄(dmpe), 예를 들어, MCl₂(dmpe)₂ 및 MMe₂(dmpe)₂의 이가 착물 (여기서, M은 Ti, V, Cr, Mn, 또는 Fe임)의 합성 및 성질들이 보고되어 있다.
- [0016] 일반적인 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는, 콘주게이트된 디엔, 특히 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌의 (코)폴리머가 타이어를 생산하기 위해, 특히 타이어 자국(tire tread)을 위해, 뿐만 아니라, 신발 산업 (footwear industry)에서(예를 들어, 신발용 밑창(sole)을 생산하기 위해) 유리하게 사용될 수 있기 때문에, 상기 (코)폴리머를 제공하기 위한 신규한 촉매 시스템의 연구가 여전히 큰 관심을 가지고 있다.
- [0017] 본 출원인은 일반적인 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는, 즉, 60% 이상, 바람직하게, 70% 내지 99% 범위의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는, 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 또는 선형 또는 분지형 폴리이소프렌과 같은 콘주게이트된 디엔의 (코)폴리머를 제공하기 위해 촉매 시스템에서 사용될 수 있는 신규한 바나듐 포스핀 착물을 찾는 문제점을 해소하는 것을 제시한다.
- [0018] 본 출원인은 일반적인 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는, 즉, 60% 이상, 바람직하게, 70% 내지 99% 범위의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는, 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌과 같은 콘주게이트된 디엔의 (코)폴리머를 제공하기 위한, 하기에서 규정된 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 신규한 바나듐 포스핀 착물을 발견하였다.

발명의 내용

[0019] 이에 따라, 본 발명의 대상은 하기 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물이다:



[0021] 상기 식에서,

[0022] - X는 할로젠, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게, 염소로부터 선택된 음이온을 나타내거나, 티오시아네이트, 이소시아네이트, 설페이트, 산 설페이트, 포스페이트, 산 포스페이트, 카복실레이트, 디카복실레이트로부터 선택되며;

[0023] - R₁은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 알릴 기(CH₂=CH-CH₂-)를 나타내거나, 선형 또는 분지형 알킬 기 C₁-C₂₀, 바람직하게, C₁-C₁₅, 임의적으로 할로젠화된, 임의적으로 치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되며;

[0024] - n은 0 내지 3 범위의 정수이며;

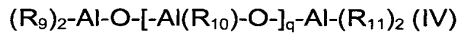
[0025] - R₂는 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 임의적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되며;

- [0026] - R₃은 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 알킬 기(CH₂=CH-CH₂-)를 나타내거나, 선형 또는 분지된, 알킬 기 C₁-C₂₀, 바람직하게, C₁-C₁₅, 임의적으로 할로겐화된, 임의적으로 치환된 사이클로알킬 기, 임의적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되며;
- [0027] - R₄는 기 -NR₅를 나타내며, 여기서, R₅는 수소 원자를 나타내거나, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 바람직하게, C₁-C₁₅로부터 선택되거나; R₄는 알킬렌 기 -(CH₂)_p-를 나타내며, 여기서, p는 1 내지 5 범위의 정수를 나타내며,
- [0028] 단, 일반식 (I)에서, n이 1이며 R₁이 메틸인 경우에, R₂는 페닐과 상이하다.
- [0029] 본 설명 및 하기 청구항들의 목적을 위하여, 수치 범위의 정의들은 달리 명시하지 않는 한, 극단값들(extreme s)을 항상 포함한다.
- [0030] 본 설명 및 하기 청구항들의 목적을 위하여, 용어 "포함하는"은 또한, 용어 "~를 필수적으로 포함하는(which consists essentially of)" 또는 "~로 이루어진(which consists of)"을 포함한다.
- [0031] 용어 "C₁-C₂₀ 알킬 기"는 선형 또는 분지된, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 의미한다. C₁-C₂₀ 알킬 기의 특정 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, s-부틸, 이소-부틸, 3차-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, n-노닐, n-데실, 2-부틸옥틸, 5-메틸헥실, 4-에틸헥실, 2-에틸헵틸, 2-에틸헥실이 있다.
- [0032] 용어 "임의적으로 할로겐화된 C₁-C₂₀ 알킬 기"는 선형 또는 분지된, 포화되거나 불포화된, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 의미하며, 여기서, 수소 원자들 중 적어도 하나는 할로겐 원자, 예를 들어, 불소, 염소, 브롬, 바람직하게, 불소, 염소로 치환된다. 헤테로원자를 임의적으로 함유하는 C₁-C₂₀ 알킬 기의 특정 예에는 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필, 퍼플루오로펜틸, 퍼플루오로옥틸, 퍼플루오로데실이 있다.
- [0033] 용어 "사이클로알킬 기"는 3개 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬 기를 의미한다. 상기 사이클로알킬 기는 할로겐 원자, 하이드록실 기; C₁-C₁₂ 알킬 기; C₁-C₁₂ 알콕시 기; 시아노 기; 아민 기; 니트로 기로부터 선택된, 동일하거나 서로 상이한, 하나 이상의 기로 임의적으로 치환될 수 있다. 사이클로알킬 기의 특정 예에는 사이클로프로필, 2,2-디플루오로사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 헥사메틸사이클로헥실, 펜타메틸사이클로펜틸, 2-사이클로옥틸에틸, 메틸사이클로헥실, 메톡시사이클로헥실, 플루오로사이클로헥실, 페닐사이클로헥실이 있다.
- [0034] 용어 "아릴 기"는 카보시클릭 방향족 기를 의미한다. 상기 카보시클릭 방향족 기는 할로겐 원자, 예를 들어, 불소, 염소, 브롬; 하이드록실 기; C₁-C₁₂ 알킬 기; C₁-C₁₂ 알콕시 기; 시아노 기; 아민 기; 니트로 기로부터 선택된, 동일하거나 서로 상이한, 하나 이상의 기로 임의적으로 치환될 수 있다. 아릴 기의 특정 예에는 페닐, 메틸페닐, 트리메틸페닐, 메톡시페닐, 하이드록시페닐, 페닐옥시페닐, 플루오로페닐, 펜타플루오로페닐, 클로로페닐, 브로모페닐, 니트로페닐, 디메틸아미노페닐, 나프틸, 페닐나프틸, 페난트렌, 안트라센이 있다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 상기 포스핀 바나듐 착물에서,
- [0036] - X는 할로겐, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게, 염소로부터 선택된 음이온이며;
- [0037] - R₁은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자이거나, 선형 또는 분지된, C₁-C₂₀ 알킬 기, 바람직하게, C₁-C₁₅로부터 선택되고, 바람직하게, 메틸, 에틸, 이소-프로필, 3차-부틸이거나, 임의적으로 치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되며, 바람직하게, 사이클로펜틸, 사이클로헥실이며;
- [0038] - n은 0 내지 3 범위의 정수이며;
- [0039] - R₂는, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 임의적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되며, 바람직하게, 페닐이며;
- [0040] - R₃은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 바람직하게, C₁-C₁₅로부터 선택되며, 바람직하게, 메틸, 에틸이거나, 임의적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되며, 바람직하게, 페닐이며;

- [0041] - R₄는 기 -NR₅를 나타내며, 여기서, R₅는 수소 원자이거나; R₄가 기 -(CH₂)_p-이며, 여기서, p는 2이다.
- [0042] 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 포스핀 바나듐 착물은 본 발명에 따르면, 임의 물리적 형태, 예를 들어, 단리되고 정제된 고체 형태, 적절한 용매를 갖는 용매화된 형태, 또는 적합한 유기 또는 무기 고체 상에 지지된 형태, 바람직하게, 과립 또는 분말화된 물리적 형태를 갖는 형태로 고려될 수 있다.
- [0043] 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 포스핀 바나듐 착물은 당해 분야에 공지된 공정들에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 포스핀 바나듐 착물은 일반식 V(X)₃ (여기서, X는 할로젠 원자, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게, 염소임)을 갖는 바나듐 화합물 그 자체 또는 에테르[예를 들어, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란(THF), 디메톡시에탄]으로 착화된, 바람직하게, 테트라하이드로푸란(THF)으로 착화된 바나듐 화합물과, 예를 들어, 트리-페닐포스핀, 트리스(펜타-플루오로페닐)포스핀, 트리스(p-트리-플루오로메틸페닐)포스핀, 트리스(2,4,6-트리-메톡시페닐)-포스핀, 트리스(2,4,6-트리-메틸페닐)포스핀, 디페닐포스핀, 트리스(o-톨릴)포스핀, 트리스(m-톨릴)포스핀, 트리스(p-톨릴)포스핀, 트리스(o-메톡시페닐)포스핀, 트리스(m-메톡시페닐)포스핀, 트리스(p-메톡시페닐)포스핀, 트리스(2,4-디메틸페닐)포스핀, 트리-1-나프틸포스핀, (o-톨릴)디페닐포스핀, (메틸)디-페닐포스핀, (에틸)디페닐포스핀, (n-프로필)디페닐포스핀, (이소-프로필)디페닐포스핀, (알릴)디페닐포스핀, (3차-부틸)디페닐포스핀, (사이클로헥실)디페닐포스핀, (트리-메틸실릴)디페닐포스핀, 디(메틸)페닐포스핀, 디(에틸)페닐포스핀, 디(n-프로필)페닐포스핀, 디(3차-부틸)페닐포스핀, 디(사이클로헥실)페닐포스핀, 트리에틸포스핀, 트리(n-프로필)포스핀, 트리(이소-프로필)포스핀, 트리(n-부틸)포스핀, 트리(알릴)포스핀, 트리(이소-부틸)포스핀, 트리(3차-부틸)포스핀, 트리(사이클로펜틸)포스핀, 트리(사이클로헥실)포스핀, 트리스(트리메틸실릴)포스핀, 디(3차-부틸)포스핀, 메틸디(tert부틸)포스핀, 디(3차-부틸)이소-프로필포스핀, 디(3차-부틸)네오펜틸포스핀, 디(사이클로펜틸)포스핀, 디(사이클로헥실)포스핀, 디(2-노르보르닐)포스핀, 디(이소-부틸)포스핀, 3차-부틸디(사이클로헥실)포스핀, 디(3차-부틸)사이클로헥실포스핀, 비스(디메틸포스피노)메탄, 1,2-비스(디메틸포스피노)에탄, 1,2-비스(디에틸포스피노)에탄, 1,3-비스(디에틸포스피노)프로판, 1,3-비스(다이소프로필포스피노)프로판, 비스(디사이클로헥실포스피노)메탄, 1,2-비스(디사이클로헥실포스피노)에탄, 1,3-비스(디사이클로헥실포스피노)프로판, 비스(디페닐-포스피노)메탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, N,N-비스(디페닐포스피노)아민, 1,2-비스(페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(페닐-포스피노)프로판으로부터 선택된 포스핀의 반응에 의해 제조될 수 있으며, 상기 포스핀은 실온 내지 110°C 범위의 온도에서, 바람직하게, 용매 환류 용매에서, 예를 들어, 탄화수소 용매(예를 들어, 톨루엔), 염소화된 용매(예를 들어, 디클로로메탄), 에테르-기반 용매[예를 들어, 테트라하이드로푸란(THF)], 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있는 적어도 하나의 용매의 존재 하에 작동하여, 화학양론적 양으로 사용된다. 이에 따라 얻어진 바나듐 포스핀 착물은 후속하여 당해 분야에 공지된 방법들, 예를 들어, 비용매(예를 들어, 펜탄)를 통한 침전, 이후 여과 또는 디켄테이션(decantation)을 통한 분리 및 적절한 용매 중의 임의적인 후속 가용화(solubilization) 이후 저온에서의 결정화를 통해 후속하여 회수될 수 있다.
- [0044] 본 설명 및 하기 청구항들의 목적을 위하여, 표현 "실온"은 20°C 내지 25°C 범위의 온도를 의미한다.
- [0045] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명은 또한, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 상기 포스핀 바나듐 착물을 포함하는 콘주게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에 관한 것이다.
- [0046] 이에 따라, 본 발명은 또한,
- [0047] (a) 하나 이상의 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 포스핀 바나듐 착물;
- [0048] (b) 알루미늄의 오가노-유도체로부터, 바람직하게, 하기 (b₁) 내지 하기 (b₄) 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 공촉매를 포함하는, 콘주게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에 관한 것이다:
- [0049] (b₁) 하기 일반식 (III)을 갖는 알루미늄 화합물:
- Al(R₆)(R₇)(R₈) (III)**
- [0050]
- [0051] [상기 식에서, R₆은 수소 원자, 또는 불소 원자를 나타내거나, 선형 또는 분지된, C₁-C₂₀ 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기, 알콕시 기로부터 선택되며; R₇ 및 R₈은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, C₁-C₂₀ 알킬 기, 선형 또는 분지된, 사이클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택

됨];

[0052] (b₂) 하기 일반식 (IV)를 갖는 알루미늄산:

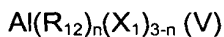


[0053]

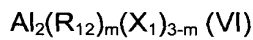
[0054] [상기 식에서, R₈, R₉ 및 R₁₀은, 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 수소 원자, 또는 할로젠 원자, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 불소를 나타내거나, 선형 또는 분지된, C₁-C₂₀ 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되며, 상기 기는 규소 또는 게르마늄 중 하나 이상의 원자로 치환되거나 비치환되며; q는 0 내지 1000 범위의 정수임];

[0055] (b₃) 일부 가수분해된 알루미늄의 오가노-유도체 화합물;

[0056] (b₄) 하기 일반식 (V) 또는 일반식 (VI)을 갖는 할로젠 알루미늄 알킬:



[0057]



[0058] [상기 식에서, n은 1 또는 2이며; m은 1 내지 5 범위의 정수이며; R₁₂는 이러한 것들 간에 동일하거나 상이하게, 선형 또는 분지된, C₁-C₂₀ 알킬 기로부터 선택되며; X₁은 염소 원자 또는 브롬, 바람직하게, 염소를 나타냄]

[0059] 본 발명의 목적을 위해 특히 유용한 일반식 (III)을 갖는 알루미늄 화합물의 특정 예에는 디-에틸-알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필-알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸-알루미늄 하이드라이드, 디-이소-부틸-알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디-페닐-알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨릴-알루미늄 하이드라이드, 디-벤질-알루미늄 하이드라이드, 디-에틸-알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필-알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-에틸-알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-프로필-알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-이소-프로필-알루미늄 하이드라이드, 벤질-에틸-알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필-알루미늄 하이드라이드, 벤질-이소-프로필-알루미늄 하이드라이드, 디-에틸-알루미늄 에톡사이드, 디-이소-부틸-알루미늄 에톡사이드, 디-프로필-알루미늄 에톡사이드, 트리-메틸-알루미늄, 트리-에틸-알루미늄(TEA), 트리-n-프로필-알루미늄, 트리-이소-부틸-알루미늄(TIBA), 트리-n-부틸-알루미늄, 트리-펜틸-알루미늄, 트리-헥실-알루미늄, 트리-사이클로헥실-알루미늄, 트리-옥틸-알루미늄, 트리-페닐-알루미늄, 트리-p-톨릴-알루미늄, 트리-벤질-알루미늄, 에틸-디-페닐-알루미늄, 에틸-디-p-톨릴-알루미늄, 에틸-디-벤질-알루미늄, 디-에틸-페닐-알루미늄, 디-에틸-p-톨릴-알루미늄, 디-에틸-벤질-알루미늄이 있다. 트리-에틸-알루미늄(TEA), 트리-n-프로필-알루미늄, 트리-이소-부틸-알루미늄(TIBA), 트리-헥실-알루미늄, 디-이소-부틸-알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디-에틸-알루미늄 플루오라이드는 특히 바람직하다.

[0060] 공지된 바와 같이, 알루미늄산은 예를 들어, 조절된 조건에서, 알루미늄 알킬 또는 알루미늄 알킬 할로게나이드와 물의, 또는 알루미늄 트리메틸과 알루미늄 설페이트 헥사하이드레이트, 구리 설페이트 펜타하이드레이트, 또는 철 설페이트 펜타하이드레이트의 반응의 경우에, 예를 들어, 사전결정된 양의 이용 가능한 물을 함유한 다른 화합물의 반응에 의해, 당해 분야에 공지된 절차에 따라 수득 가능한, 가변적인 O/Al 비를 갖는, Al-O-Al 결합을 함유한 화합물이다.

[0061] 상기 알루미늄산, 및 특히, 메틸알루미늄산(MAO)은 예를 들어, 트리메틸 알루미늄을 알루미늄 설페이트 헥사하이드레이트의 헥산 현탁액에 첨가함으로써 공지된 유기금속성 화학적 공정들을 통해 수득될 수 있는 화합물이다.

[0062] 본 발명의 목적을 위해 특히 유용한 일반식 (IV)를 갖는 알루미늄산의 특정 예에는 메틸알루미늄산(MAO), 에틸-알루미늄산, n-부틸-알루미늄산, 테트라-이소-부틸-알루미늄산(TIBAO), 3차-부틸-알루미늄산, 테트라-(2,4,4-트리-메틸-펜틸)-알루미늄산(TIOAO), 테트라-(2,3-디-메틸-부틸)-알루미늄산(TDMBAO), 테트라-(2,3,3-트리-메틸-부틸)-알루미늄산(TTMBAO)이 있다. 메틸알루미늄산(MAO) 그 자체 또는 "건조" 형태(MAO-건조)가 특히 바람직하다.

[0063] 일반식 (IV)를 갖는 알루미늄산에 대한 추가 세부사항은 국제특허출원 WO 2011/061151호에서 확인될 수 있다.

[0064] 바람직하게, 일부 가수분해된 알루미늄의 오가노-유도체 화합물 (b₃)은 적어도 하나의 양성자 공여 화합물로 채

워진 일반식 (III)을 갖는 알루미늄 화합물들로부터 선택되며, 일반식 (III)을 갖는 알루미늄 화합물 및 양성자 공여 화합물은 0.001:1 내지 0.2:1 범위의 몰 비로 사용된다. 바람직하게, 상기 양성자 공여 화합물은 예를 들어, 물; 알코올, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소-프로필 알코올, n-프로필 알코올, 3차-부탄올, 이소-부틸 알코올, n-부틸 알코올; 보다 높은 분자량을 갖는 알코올, 예를 들어, 1-데칸올, 2-운데칸올; 카복실산, 예를 들어, 스테아르산; 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 물이 특히 바람직하다.

[0065] 일반식 (V) 또는 일반식 (VI)을 갖는 할로젠 알루미늄 알킬의 특정 예에는 디-에틸-클로로-알루미늄($AlEt_2Cl$), 디-메틸-알루미늄-클로라이드($AlMe_2Cl$), 에틸-알루미늄-디-클로라이드($AlEtCl_2$), 디-이소-부틸-알루미늄-클로라이드($Al(i-Bu)_2Cl$); 에틸-알루미늄-세스퀴클로라이드($Al_2Et_3Cl_3$), 메틸-알루미늄-세스퀴클로라이드($Al_2Me_3Cl_3$)가 있다.

[0066] 일반적으로, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물 및 공촉매 (b)를 포함하는 촉매 시스템의 형성은 바람직하게, 불활성 액체 매질에서, 더욱 바람직하게, 탄화수소 용매에서 수행된다. 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물 및 공촉매 (b), 뿐만 아니라, 사용되는 특정 방법의 선택은 다양한 특성의 리간드를 갖는 다른 전이 금속 착물에 대한 당해 분야의 숙련된 전문가가 접근하기 쉬운 관련 문헌, 예를 들어, 문헌[Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, pg. 661-676; Ricci G. et al., "Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications" (2011), Elisabeth S. Phillips Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 273-313; Ricci G. et al., "Chromium: Environmental, Medical and Material Studies" (2011), Margaret P. Salden Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 121-1406; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 39-81; Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties, Health effects and Environment" (2012), Ming Yue Chen and Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 53-94.]에서 유사하게 보고된 바에 따르면, 분자 구조 및 요망되는 결과에 따라 달라질 수 있다.

[0067] 바람직하게, 본 발명에 따른 촉매적 (공)중합 시스템의 형성을 위해 사용할 때, (공)촉매 (b)는 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물과, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물에 존재하는 바나듐과 (공)촉매 (b)에 존재하는 알루미늄 간의 몰 비율이 1 내지 1000의 범위, 바람직하게, 50 내지 1000의 범위일 수 있도록 하는 비율로 접촉되게 배치될 수 있다. 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물 및 (공)촉매가 서로 접촉되게 배치되는 순서는 특별히 중요하지 않다.

[0068] 본 명세서 및 하기 청구범위의 목적을 위하여, 용어 "몰(mole)" 및 "몰 비율(몰 비율)"은 분자들로 이루어진 화합물, 및 원자 및 이온 둘 모두와 관련하여 사용되며, 후자의 경우에는, 이러한 것이 과학적으로 더욱 정확함에도 불구하고, 용어 그램 원자(gram atom) 또는 원자비(atomic ratio)가 생략된다.

[0069] 본 발명의 목적을 위하여, 다른 첨가제 또는 성분들은 특정 실용적인 조건들을 충족시키도록 이를 조정하기 위해, 상술된 촉매 시스템에 임의적으로 첨가될 수 있다. 이에 따라 얻어진 촉매 시스템은 본 발명의 범위 내에 포함되는 것으로 고려될 수 있다. 본 발명에 따른 촉매 시스템의 제조 및/또는 포몰레이션에서 첨가될 수 있는 첨가제 및/또는 성분들에는 예를 들어, 불활성 용매, 예를 들어, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소; 지방족 및/또는 방향족 에테르; 예를 들어, 중합 가능하지 않은 올레핀들로부터 선택된 약한 배위 첨가제(예를 들어, 루이스 염기); 입체 장애 또는 전자적으로 불량한 에테르; 할로젠화제, 예를 들어, 규소 할라이드, 할로젠화된 탄화수소, 바람직하게, 염소화된 탄화수소; 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0070] 상기 촉매 시스템은, 상기에서 이미 보고된 바와 같이, 당해 분야에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0071] 예를 들어, 상기 촉매 시스템은 별도로 제조되고(사전형성되고) 후속하여 (공)중합 환경에 도입될 수 있다. 그러한 포인트 상에서, 상기 촉매 시스템은, 20°C 내지 60°C 범위의 온도에서, 10초 내지 10시간의 범위, 바람직하게, 30초 내지 5시간 범위의 시간 동안, 용매, 예를 들어, 톨루엔, 헵탄의 존재 하에, 임의적으로, 상기에 보고된 것들로부터 선택된 다른 첨가제들 또는 성분들의 존재 하에, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 적어도 하나의 바나듐 포스핀 착물 (a)을 적어도 하나의 공촉매 (b)와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[0072] 대안적으로, 상기 촉매 시스템은 인 시튜(in situ)로, 즉, (공)중합 환경에서 직접적으로 제조될 수 있다. 그러한 포인트에서, 상기 촉매 시스템은 (공)중합을 수행하는 조건들에서 조작하여, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물 (a), 공촉매 (b), 및 (공)중합될 사전-선택된 콘주게이트된 디엔(들)을 별도로 도입함

으로써 제조될 수 있다.

- [0073] 상기 촉매 시스템의 제조에 대한 추가 세부사항들은 하기에 보고된 실시예에서 확인될 수 있다.
- [0074] 본 발명의 목적을 위하여, 상술된 촉매 시스템은 또한, 바람직하게, 규소 옥사이드 및/또는 알루미늄 옥사이드, 예를 들어, 실리카, 알루미늄 또는 실리코-알루미늄을 포함하는 불활성 고형물 상에 지지될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 지지하기 위하여, 일반적으로, 적합한 불활성 액체 매질에서, 200°C 이상의 온도까지 가열시킴으로써 잠재적으로 활성화된 지지체와 본 발명에 따른 촉매 시스템의 성분 (a) 및 성분 (b) 중 하나 또는 둘 모두 간의 접촉을 포함하는, 공지된 지지 기술들이 사용될 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 두 성분들 모두가 지지되는 것은 필수적인 것은 아닌데, 왜냐하면, 단지 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물 (a), 또는 공촉매 (b)가 지지체 표면 상에 존재할 수 있기 때문이다. 후자의 경우에, 표면 상의 누락 성분 (missing component)은, 활성 촉매가 중합에 의해 형성될 때, 후속하여 지지된 성분과 접촉하게 배치된다.
- [0075] 본 발명의 범위는 또한, 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물, 및 이를 기반으로 한 촉매 시스템을 포함하는데, 이는 후자의 작용화(functionalization) 및 고형물과 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물 간의 공유 결합의 형성을 통해 고형물 상에 지지된다.
- [0076] 또한, 본 발명은 상기 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는, 콘주게이트된 디엔의 (공)중합 공정에 관한 것이다.
- [0077] 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물 (a), 및 콘주게이트된 디엔의 (공)중합에서 사용될 수 있는 공촉매 (b)의 양은 수행되는 (공)중합 공정에 따라 달라진다. 그러나, 상기 양은 일반식 (I) 또는 일반식 (II)를 갖는 바나듐 포스핀 착물에 존재하는 바나듐 (V)과, 공촉매 (b)에 존재하는 금속 간의 몰 비율을 얻기 위해, 상기에 보고된 수치들 사이에서 이루어진다.
- [0078] 본 발명에 따른 촉매 시스템을 사용하여 (공)중합될 수 있는 콘주게이트된 디엔의 특정 예에는 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 (이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 사이클로-1,3-헥사디엔이 있다. 1,3-부타디엔, 이소프렌이 바람직하다. 상술된 (공)중합 가능한 콘주게이트된 디엔은 단독으로, 또는 둘 이상의 디엔과 혼합하여 사용될 수 있다. 이러한 후자의 경우에, 즉, 둘 이상의 디엔들의 혼합물을 사용하는 경우에, 코폴리머가 얻어질 것이다.
- [0079] 특히 바람직한 구체예에 따르면, 본 발명은 상기 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 또는 이소프렌의 중합 공정에 관한 것이다.
- [0080] 일반적으로, 상기 (공)중합은 일반적으로, 불활성 유기 용매, 예를 들어, 포화된 지방족 탄화수소, 예를 들어, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 또는 이들의 혼합물; 포화된 지환족 탄화수소, 예를 들어, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 또는 이들의 혼합물; 모노-올레핀, 예를 들어, 1-부텐, 2-부텐, 또는 이들의 혼합물; 방향족 탄화수소, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 또는 이들의 혼합물; 할로겐화된 탄화수소, 예를 들어, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 카본 테트라클로라이드, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 클로로톨루엔, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 중합 용매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 바람직하게, (공)중합 용매는 방향족 탄화수소 또는 할로겐화된 탄화수소로부터 선택된다.
- [0081] 대안적으로, 상기 (공)중합은 (공)중합 용매로서, "벌크 공정(bulk process)"으로서 공지된 공정에 따라, (공)중합되어야 하는 동일한 콘주게이트된 디엔(들)을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0082] 일반적으로, 상기 (공)중합 용매에서 (공)중합될 콘주게이트된 디엔의 농도는 콘주게이트된 디엔 및 불활성 유기 용매의 혼합물의 총 중량에 대하여, 5 중량% 내지 50 중량%의 범위, 바람직하게 10 중량% 내지 20 중량%의 범위이다.
- [0083] 일반적으로, 상기 (공)중합은 -70°C 내지 +100°C 범위, 바람직하게, -20°C 내지 +80°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0084] 압력과 관련하여, (공)중합될 혼합물의 성분들의 압력에서 조작하는 것이 바람직하다.
- [0085] 상기 (공)중합은 연속식 및 배치식 둘 모두로 수행될 수 있다.
- [0086] 상기에 언급된 바와 같이, 상기 공정은 콘주게이트된 디엔의 (코)폴리머, 예를 들어, 일반적인 함량의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위를 갖는, 즉, 60% 이상, 바람직하게, 70% 내지 99% 범위의 1,4-트랜스 및 1,4-시스의 함량을 갖는 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 또는 선형 또는 분지형 폴리이소프렌을 수득할 수 있게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0087] 본 발명을 더 잘 이해하고 이를 실행하기 위한 목적을 위해, 하기에는 일부 예시적이고 비-제한적인 이의 실시예가 제공된다.
- [0088] **실시예**
- [0089] 시약 및 물질
- [0090] 하기 리스트는 본 발명의 하기 실시예에서 사용되는 시약 및 물질, 이의 임의적 사전-처리 및 이의 제조업체를 보고한 것이다:
- [0091] - 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [VC_l₃(THF)₃]: 문헌[Manzer L. E. et al., "Inorganic Synthesis" (1982), Vol. 21, pag. 135-140]에 기술된 바와 같이 제조됨.
- [0092] - (메틸)디페닐포스핀 (Strem): 순도 99%, 그대로 사용함;
- [0093] - (에틸)디페닐포스핀 (Strem): 순도 99%, 그대로 사용함;
- [0094] - (이소-프로필)디페닐포스핀 (Aldrich): 순도 97%, 그대로 사용함;
- [0095] - (사이클로헥실)디페닐포스핀 (Strem): 순도 98%, 그대로 사용함;
- [0096] - 트리페닐포스핀 (Strem): 순도 99%, 그대로 사용함;
- [0097] - 트리(사이클로헥실)포스핀 (Strem): 순도 97%, 그대로 사용함;
- [0098] - 트리(사이클로펜틸)포스핀 (Strem): 순도 ≥ 95%, 그대로 사용함;
- [0099] - 디(사이클로헥실)페닐포스핀 (Aldrich): 순도 95%, 그대로 사용함;
- [0100] - 트리(3차-부틸)포스핀 (Strem): 순도 99%, 그대로 사용함;
- [0101] - 1,2-비스(디메틸포스피노)에탄(Strem): 순도 98%, 그대로 사용함;
- [0102] - 1,2-비스(디에틸포스피노)에탄(Strem): 순도 98%, 그대로 사용함;
- [0103] - N,N-비스(디페닐포스피노)아민 (Strem): 순도 min. 98%, 그대로 사용함;
- [0104] - 톨루엔 (Fluka): 순도 > 99.5%, 약 8시간 동안 소듐(Na)과 함께 환류시키고, 이후에 증류시키고, 질소 하에서 분자체 상에서 저장함;
- [0105] - 펜타네 (Fluka): 순도 99%, 역 8시간 동안 소듐/칼륨(Na/K)과 함께 환류시키고, 이후에 증류시키고, 질소 하에서 분자체 상에서 저장함;
- [0106] - 헵탄 (Aldrich): 그대로 사용함;
- [0107] - 1,3-부타디엔 (Air Liquide): 순수, ≥ 99.5%, 각 생산 전에 용기로부터 증발시키고, 이를 분자체 패키징된 컬럼으로 통과시킴으로써 건조시키고 -20℃까지 사전-냉각된 반응기 내측에서 응결시킴;
- [0108] - 이소프렌 (Aldrich): 순수, ≥ 99%, 2시간 동안 칼슘 하이드라이드와 함께 환류시키고, 이후에, "트랩-투-트랩(trap-to-trap)"으로 증류시키고, 냉장고(fridge)에서 4℃에서 질소 분위기 중에서 저장함;
- [0109] - 메틸알루미늄옥산(MAO) (10 중량% 톨루엔 용액) (Aldrich): 그대로 사용하거나, 진공 하에서 상기 톨루엔 용액으로부터 용매와 함께 유리 트리메틸-알루미늄을 제거하고 진공 하에서 계속 얻어진 잔부를 건조시킴으로써 얻어진 "건조" 형태(MAO-건조);
- [0110] - 메탄올 (Carlo Erba, RPE): 그대로 사용하거나 마그네슘(Mg) 상에서의 증류에 의해 임의적으로 무수화됨;
- [0111] - 37% 수용액 중의 염산 (Aldrich): 그대로 사용함;
- [0112] - 1,2-디클로로벤젠 (Aldrich): 순도 99%, 약 8시간 동안 칼슘 하이드라이드(CaH₂)와 함께 환류시키고, 이후에 증류시키고, 질소 하에서 분자체 상에서 저장함;
- [0113] - 중수소화된 테트라클로로에틸렌 (C₂D₂Cl₄) (Acros): 그대로 사용함;

- [0114] - 중수소화된 클로로포름 (CDCl_3) (Acros): 그대로 사용함.
- [0115] 하기에 보고된 분석 방법 및 특징분석 방법을 이용하였다.
- [0116] 원소 분석
- [0117] a) 바나듐 (V)의 결정
- [0118] 본 발명의 바나듐 포스핀 착물 대상 중의 바나듐 (V)의 중량을 결정하기 위하여, 질소 흐름 하의 건조-박스에서 조작된, 약 30 mg 내지 50 mg의 샘플의 정확하게 계량된 부분 표본(aliquot)을 대략 30 ml 백금 도가니에, 1 ml의 40% 플루오르화수소산(HF)(Aldrich), 0.25 ml의 96% 황산(H_2SO_4) 및 1 ml의 70% 질산(HNO_3)(Aldrich)의 혼합물과 함께, 배치시켰다. 이후에, 도가니를 핫 플레이트(hot plate) 상에서 백색 황 흠(white sulfur fume)이 나타날 때까지(약 200°C) 온도를 증가시키면서 가열하였다. 이에 따라 수득된 혼합물을 실온(20°C 내지 25°C)까지 냉각시키고, 1 ml의 70% 질산(HNO_3)(Aldrich)을 첨가하고, 이후에, 흠이 나타날 때까지 다시 정치시켰다. 이러한 순서를 2회 더 반복한 후에, 투명하고 거의 무색의 용액을 수득하였다. 1 ml의 70% 질산(HNO_3)(Aldrich) 및 약 15 ml의 물을 이후에 냉각된 상태로 첨가하고, 이후에 약 30분 동안 80°C까지 가열하였다. 이에 따라 제조된 샘플을 정확하게 계량하여 약 50 g으로 계량될 때까지, MilliQ 순수 수(pure water)로 희석시켜 용액을 수득하였고, 공지된 농도의 용액과 비교하기 위하여, 기기 분석 결정을 Thermo Optek IRIS Advantage Duo ICP-OES(플라즈마 광학 방출) 분광기를 이용하여 수행하였다. 이러한 목적을 위하여, 모든 피분석물(analyte)에 대하여, 입증된 용액의 중량에 의한 희석에 의해 수득된 공지된 적정 농도의 용액을 측정함으로써, 보정 곡선을 0 ppm 내지 10 ppm 범위로 준비하였다.
- [0119] 분광학적 측정을 수행하기 전에, 기준물에 가까운 농도를 얻기 위하여, 상기와 같이 제조된 샘플의 용액을 이후에 다시 중량 단위로 희석시켰다. 모든 샘플을 두 배의 양으로 준비하였다. 개개 반복된 시험 데이터가 이의 평균값에 대해 2% 초과와 상대 편차를 갖지 않는 경우에 이러한 결과는 허용 가능한 것으로 여겨진다.
- [0120] b) 염소의 결정
- [0121] 이러한 목적을 위하여, 약 30 mg 내지 50 mg의 본 발명의 바나듐 포스핀 착물 대상의 샘플을 질소 흐름 하의 건조-박스에서 100 ml 유리 비이커에 정확하게 계량하였다. 2 g의 소듐 카보네이트(Na_2CO_3)(Aldrich) 및 건조-박스 외측에서, 50 ml의 MilliQ 수를 첨가하였다. 이를 약 30분 동안 자석 교반 하에서 고온 플레이트 상에서 비등시켰다. 이를 냉각시키고, 이후, 1/5 묽은 황산(H_2SO_4)(Aldrich)을 산 반응까지 첨가하고, 이후에, 전위차 적정기(potentiometric titrator)를 이용하여 0.1N 은 니트레이트(AgNO_3)(Aldrich)로 적정하였다.
- [0122] c) 탄소, 수소 및 질소의 결정
- [0123] 본 발명의 바나듐 포스핀 착물 중의 탄소, 수소 및 질소의 결정을 Carlo Erba 자동 분석기 Mod. 1106을 통해 수행하였다.
- [0124] X-선 회절(XRD)
- [0125] 이러한 목적을 위하여, 약 1 g의 본 발명의 바나듐 포스핀 착물 대상의 샘플을 고체용 고온 추출기의 다공성 셉텀(septum) 상에 로딩하고, 약 2일 동안 비등하는 펜탄으로 연속적으로 추출하여 결정질 생성물(개별적인 결정)을 수득하였고, 이를 상이한 온도, 즉 100 K(-173.15°C) 내지 300 K(26.85°C) 범위의 온도 범위에서 데이터를 수집하기 위해 고니오미터(goniometer)를 기초로 하여 어셈블링된 질소 흐름을 위한 Oxford Cryostram 유닛 및 CCD 검출기가 장착된 Bruker AXS Smart Apex II 회절계를 이용한 X-선 회절(XRD)을 통해 분석하였다. 작동 조건은 표 1 및 표 2에서 보고되어 있다.
- [0126] 표 1 및 표 2는 또한, 분석된 샘플들의 결정학적 데이터를 보고한 것이다.
- [0127] ^{13}C -HMR 및 ^1H -HMR 스펙트럼
- [0128] ^{13}C -HMR 및 ^1H -HMR 스펙트럼을 103°C에서 중수소화된 테트라클로로에틸렌($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 및 내부 표준물로서 헥사메틸디실록산(HDMS)(Aldrich)을 사용하거나, 25°C에서 중수소화된 클로로포름(CDCl_3) 및 내부 표준물로서 테트라메틸실란(TMS)을 사용하여, 핵자기공명 분광계 mod. Bruker Avance 400를 이용하여 기록하였다. 이러한 목적을 위

하여, 폴리머 용액을 폴리머 용액의 총 중량에 대해 10 중량%의 농도로 사용하였다.

[0129] 폴리머의 미세구조를 폴리부타디엔에 대하여, 문헌[Mochel, V. D., in "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, pag. 1009-1018]에 보고된 것을 그리고, 폴리이소프렌에 대하여 문헌[Sato H. et al., in "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), Vol. 17, Issue 11, pag. 3551-3558]에 보고된 것을 기초로 하여 상술된 스펙트럼의 분석을 통해 결정하였다.

[0130] FT-IR 스펙트럼

[0131] FT-IR 스펙트럼을 Thermo Nicolet Nexus 670 및 Bruker IFS 48 분광계를 통해 기록하였다.

[0132] 폴리머의 FT-IR 스펙트럼을 칼륨 브로마이드(KBr) 정제 상에서 폴리머 필름으로부터 취득하였으며, 상기 필름은 분석될 폴리머의 고온 1,2-디클로로벤젠 중의 용액의 증착을 통하여 취득된 것이다. 분석된 폴리머 용액의 농도는 폴리머 용액의 총 중량에 대해 10 중량%이다.

[0133] 분자량의 결정

[0134] 취득된 폴리머의 분자량(MW)의 결정을 하기 조건 하에서 작동하는 GPC(겔 투과 크로마토그래피)를 통해 수행하였다:

[0135] - Agilent 1100 펌프;

[0136] - Agilent 1100 I.R. 검출기;

[0137] - PL Mixed-A 컬럼;

[0138] - 용매/용리액: 테트라하이드로푸란 (THF) (Aldrich);

[0139] - 유량: 1 ml/분;

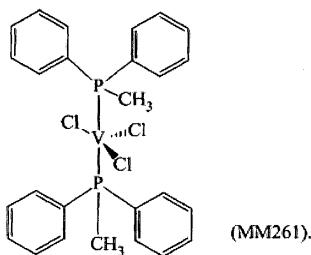
[0140] - 온도: 25°C;

[0141] - 분자량 계산: 유니버설 교정 방법(Universal Calibration method)

[0142] 중량평균 분자량(M_w) 및 비율 M_w/M_n (M_n = 수평균 분자량)인 다분산도 지수(PDI)를 보고하였다.

[0143] 실시예 1

[0144] $VC1_3(PMePh_2)_2$ [샘플 MM261]의 합성



[0145]

[0146] 1.02 g(2.75×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$VC1_3(THF)_3$], 15 ml의 톨루엔 및 후속하여, 2.19 g(1.10×10^{-2} 몰)의 (메틸)디페닐포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크(tailed flask)에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하에서, 실온에서, 15분 동안 교반시키고, 이후에, 3시간 동안 환류 하에서 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에서, 약 50 ml의 펜탄을 적가하여, 자주색 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 취득된 고체의 얼은 자주색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조시켜, 1.476 g(출발 물질 [$VC1_3(THF)_3$]에 대한 전환율 = 96.3%)의 착물 $VC1_3(PMePh_2)_2$ (분자량 = $557.53 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 취득하였다.

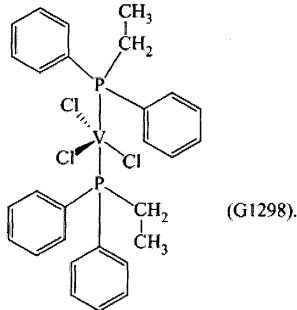
[0147] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 56.20% (55.99%); H: 4.60% (4.70%); Cl: 19.20% (19.07%); P: 11.10% (11.11%); V: 9.20% (9.13%).

[0148] 도 1은 얻어진 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ 착물의 XRD 구조를 보고한 것이다.

[0149] 표 1 및 표 2는 얻어진 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ 착물의 결정학적 데이터를 보고한 것이다.

[0150] 실시예 2

[0151] $\text{VCl}_3(\text{PEtPh}_2)_2$ [샘플 G1298]의 합성



[0152]

[0153] 1.28 g (3.42×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 15 ml의 톨루엔 및, 후속하여, 2.90 g (1.37×10^{-2} 몰)의 (에틸)디페닐포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 15분 동안 교반하고, 이후에, 1시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 자주색/회색 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 회색/핑크색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 1.8226 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 91.0%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PEtPh}_2)_2$ (분자량 = $585.79 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

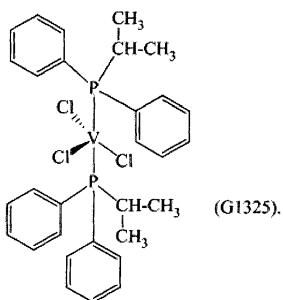
[0154] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 57.40% (57.41%); H: 5.10% (5.16%); Cl: 18.20% (18.16%); P: 10.07% (10.58%); V: 8.60% (8.70%).

[0155] 도 2는 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PEtPh}_2)_2$ 착물의 XRD 구조를 보고한 것이다.

[0156] 표 1 및 표 2는 얻어진 $\text{VCl}_3(\text{PEtPh}_2)_2$ 착물의 결정학적 데이터를 보고한 것이다.

[0157] 실시예 3

[0158] $\text{VCl}_3(\text{PiPrPh}_2)_2$ [샘플 G1325]의 합성



[0159]

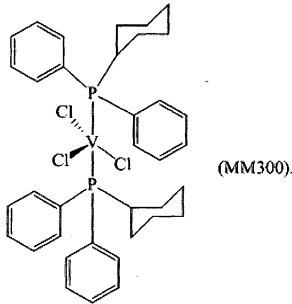
[0160] 1.28 g (3.42×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 15 ml의 톨루엔 및 후속하여, 2.90 g (1.37×10^{-2} 몰)의 (이소-프로필)디페닐포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 15분 동안 교반하고, 이후에, 1시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 자주색/회색 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 회색/핑크색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 1.8226 g(출발 물질

[$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 91.0%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PiPh}_2)_2$ (분자량 = $585.79 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

[0161] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 57.40% (57.41%); H: 5.10% (5.16%); Cl: 18.20% (18.16%); P: 10.07% (10.58%); V: 8.60% (8.70%).

[0162] 실시예 4

[0163] $\text{VCl}_3(\text{PCyPh}_2)_2$ [샘플 MM300]의 합성



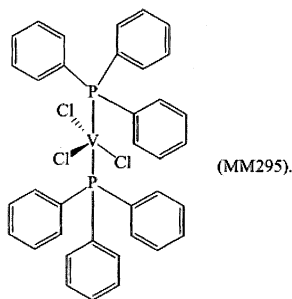
[0164]

[0165] 0.86 g(2.30×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 20 ml의 톨루엔 및 후속하여, 2.40 g(9.0×10^{-3} 몰)의 디페닐(사이클로헥실)포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 60분 동안 교반하고, 이후에, 1시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 진한 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 얼은 청색/회색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 1.30 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 81.4%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PCyPh}_2)_2$ (분자량 = $693.97 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

[0166] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 62.40% (62.31%); H: 6.30% (6.10%); Cl: 15.50% (15.33%); P: 9.0% (8.93%); V: 7.20% (7.34%).

[0167] 실시예 5

[0168] $\text{VCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ [샘플 MM295]의 합성



[0169]

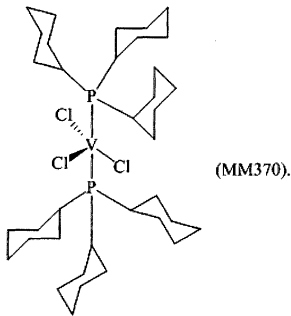
[0170] 1.0 g(2.66×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 10 ml의 톨루엔 및 후속하여, 2.80 g(1.06×10^{-2} 몰)의 트리페닐포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 60분 동안 교반하고, 이후에, 3시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 진한 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 매우 진한 라일락 색의 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 1.50 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 82.7%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (분자량 = $681.87 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

[0171] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 63.30% (63.41%); H: 4.50% (4.43%); Cl: 15.50% (15.60%); P: 9.0% (9.08%);

V: 7.60% (7.47%).

[0172] 실시예 6

[0173] $\text{VCl}_3(\text{PCy}_3)_2$ [샘플 MM370]의 합성



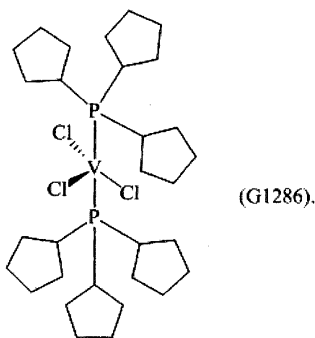
[0174]

[0175] 0.827 g(2.20×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 18 ml의 톨루엔 및 후속하여, 2.47 g(8.82×10^{-2} 몰)의 트리(사이클로헥실)포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하에, 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 진한 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 자주색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 0.387 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 25.6%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PCy}_3)_2$ (분자량 = $718.16 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

[0176] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 60.30% (60.21%); H: 9.20% (9.26%); Cl: 14.70% (14.81%); P: 8.70% (8.63%); V: 7.30% (7.09%).

[0177] 실시예 7

[0178] $\text{VCl}_3(\text{PCyp}_3)_2$ [샘플 G1286]의 합성



[0179]

[0180] 0.88 g(2.34×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 10 ml의 톨루엔 및 후속하여, 2.23 g(9.36×10^{-3} 몰)의 트리(사이클로펜틸)포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 15분 동안 교반하고, 이후에, 3시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 자주색 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 자주색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 0.802 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 54.1%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PCyp}_3)_2$ (분자량 = $634.0 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

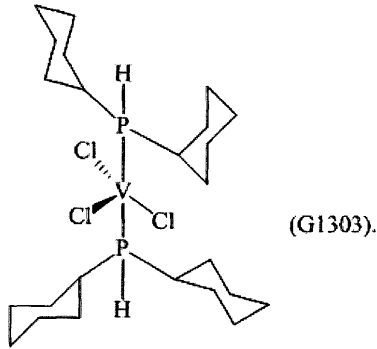
[0181] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 56.90% (56.83%); H: 8.70% (8.59%); Cl: 16.70% (16.78%); P: 9.80% (9.77%); V: 8.0% (8.03%).

[0182] 도 3은 얻어진 $\text{VCl}_3(\text{PCy}_3)_2$ 착물의 XRD 구조를 보고한 것이다.

[0183] 표 1 및 표 2는 얻어진 $\text{VCl}_3(\text{PCy}_3)_2$ 착물의 결정학적 데이터를 보고한 것이다.

[0184] 실시예 8

[0185] $\text{VCl}_3(\text{PCy}_2\text{H})_2$ [샘플 G1303]의 합성



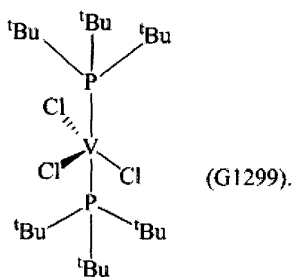
[0186]

[0187] 0.955 g(2.0×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 10 ml의 톨루엔 및 후속하여, 1.5863 g(8.0×10^{-3} 몰)의 디(사이클로헥실)포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 60분 동안 교반하고, 이후에, 3시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 진한 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 갈색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 0.3768 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 42.0%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PCy}_2\text{H})_2$ (분자량 = $553.87 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

[0188] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 52.20% (52.04%); H: 8.50% (8.37%); Cl: 19.30% (19.20%); P: 11.10% (11.18%); V: 9.40% (9.20%).

[0189] 실시예 9

[0190] $\text{VCl}_3(\text{PtBu}_3)_2$ [샘플 G1299]의 합성



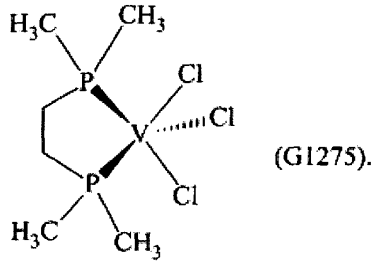
[0191]

[0192] 0.466 g(2.16×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 4 ml의 톨루엔 및 후속하여, 1.74 g(8.64×10^{-2} 몰)의 트리(3차-부틸)포스핀(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 15분 동안 교반하고, 이후에, 3시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 자주색/회색 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 회색/보라색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 0.3768 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 31.0%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{PtBu}_3)_2$ (분자량 = $561.93 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

[0193] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 51.50% (51.30%); H: 9.50% (9.69%); Cl: 19.10% (18.93%); P: 11.20% (11.02%); V: 9.30% (9.07%).

[0194] 실시예 10

[0195] $VCl_3(dmpe)$ [샘플 G1275]의 합성



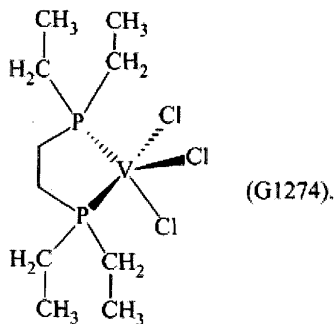
[0196]

[0197] 1.25 g(3.33×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$VCl_3(THF)_3$], 14 ml의 톨루엔 및 후속하여, 1.0 g(0.68×10^{-2} 몰)의 1,2-비스(디메틸포스포노)에탄(P/V 몰 비율 = 2)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 15분 동안 교반하고, 이후에, 3시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 매우 미세한 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 상당히 진한 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 0.895 g(출발 물질 [$VCl_3(THF)_3$]에 대한 전환율 = 87.6%)의 착물 $VCl_3(dmpe)$ (분자량 = $307.44 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)을 수득하였다.

[0198] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 23.20% (23.44%); H: 5.30% (5.25%); Cl: 34.40% (34.60%); P: 20.40% (20.15%); V: 16.80% (16.57%).

[0199] 실시예 11

[0200] $VCl_3(depe)$ [샘플 G1274]의 합성



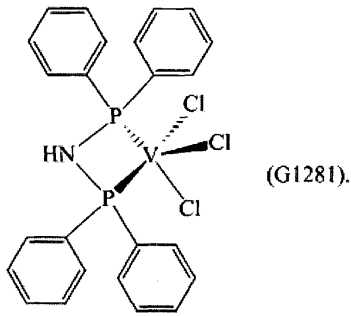
[0201]

[0202] 0.443 g(1.22×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$VCl_3(THF)_3$], 5 ml의 톨루엔 및 후속하여, 1.0 g(4.90×10^{-3} 몰)의 1,2-비스(디에틸포스포노)에탄(P/V 몰 비율 = 4)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 15분 동안 교반하고, 이후에, 3시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에서, 약 25 ml의 펜탄을 적가하여, 매우 미세한 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 녹색 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 0.411 g(출발 물질 [$VCl_3(THF)_3$]에 대한 전환율 = 92.6%)의 착물 $VCl_3(depe)$ (분자량 = $363.55 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)을 수득하였다.

[0203] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 32.90% (33.04%); H: 6.40% (6.55%); Cl: 29.56% (29.26%); P: 17.24% (17.04%); V: 14.03% (14.01%).

[0204] 실시예 12

[0205] $\text{VCl}_3(\text{dppa})$ [샘플 G1281]의 합성



[0206]

[0207] 0.748 g (2.09×10^{-3} 몰)의 트리클로로트리스(테트라하이드로푸란)바나듐 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$], 10 ml의 톨루엔 및 후속하여, 1.444 g (3.75×10^{-3} 몰)의 N,N-비스(디페닐포스포노)-아민(P/V 몰 비율 = 1.8)을 100 ml 테일드 플라스크에 넣었다. 얻어진 혼합물을 격렬한 교반 하, 실온에서 15분 동안 교반하고, 이후에, 2시간 동안 환류 하에 가열하였다. 얻어진 현탁액을 고온(60°C)에서 여과하고, 수집된 분획을 진공 하, 실온에서 농축하였다. 후속하여, 교반 하에, 약 50 ml 펜탄을 적가하여, 매우 미세한 분말의 침전을 얻었다. 약 3시간 후에, 이를 여과하고, 얻어진 고체의 머스타드색의 잔부를 펜탄(50 ml)으로 세척하고, 진공 하, 실온에서 건조하여, 0.356 g(출발 물질 [$\text{VCl}_3(\text{THF})_3$]에 대한 전환율 = 31.4%)의 착물 $\text{VCl}_3(\text{dppa})$ (분자량 = $542.68 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$)를 수득하였다.

[0208] 원소분석 [실험치(이론치)] C: 53.23% (53.12%); H: 3.90% (3.90%); Cl: 19.88% (19.60%); N: 2.75% (2.58%); P: 11.50% (11.42%); V: 9.50% (9.39%).

[0209] 실시예 13 (MM267)

[0210] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 9.14 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(1.26 ml; 2.0×10^{-3} 몰, 약 1.45 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ 착물[샘플 MM261](5.6 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 2×10^{-5} 몰, 약 11.2 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 72시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.241 g의 77.2%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0211] 도 4는 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0212] 실시예 14 (MM268)

[0213] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 4.1 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ 착물[샘플 MM261](5.6 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 2×10^{-5} 몰, 약 11.2 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 4.5시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.203 g의, 85.8%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

- [0214] 도 5는 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.
- [0215] 실시예 15 (MM281)
- [0216] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 11.6 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(1.6 ml; 2.5×10^{-3} 몰, 약 0.145 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ 착물[샘플 MM261](2.8 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.6 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 5시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.498 g의, 60%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.
- [0217] 도 6 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.
- [0218] 실시예 16 (MM275)
- [0219] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 7 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ 착물[샘플 MM261](2.8 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.6 mg입)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 2시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.845 g의, 74.8%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.
- [0220] 실시예 17 (G1282)
- [0221] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 7 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 -30℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ 착물[샘플 MM261](2.8 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.6 mg입)을 첨가하였다. 자석 교반 하, -30℃에서 24시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.364 g의, 95.1%의 1,4-트랜스 단위 함량을 갖는 일반적인 1,4-트랜스 구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.
- [0222] 도 7은 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.
- [0223] 실시예 18 (MM319)
- [0224] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.75 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PEtPh}_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg입)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 20시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.364 g의, 85.4%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합

된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0225] 도 8은 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0226] 실시예 19 (MM320)

[0227] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.75 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PEtPh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 3시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.815 g의, 71.3%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0228] 도 9 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0229] 실시예 20 (MM393)

[0230] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 9.9 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(3.15 ml; 5×10^{-3} 몰, 약 0.29 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PEtPh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 2.5시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 1.17 g의, 62.7%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0231] 도 10 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0232] 실시예 21 (MM394)

[0233] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 12.4 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(0.63 ml; 1×10^{-3} 몰, 약 0.058 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PEtPh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 5시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.483 g의, 61.7%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0234] 도 11 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0235] 실시예 22 (MM395)

[0236] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 9.9 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(3.15 ml; 5×10^{-3} 몰, 약 0.29 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PEtPh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg임)을 첨가하

였다. 자석 교반 하, 20℃에서 시간 동안 모든 것을 유지시켰다. for 24 hours. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.281 g의, 81.8%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0237] 도 12 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0238] 실시예 23 (MM396)

[0239] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 12.4 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(0.63 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.058 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $VCl_3(PePh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg입)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 24시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.203 g의, 80.2%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0240] 도 13 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0241] 실시예 24 (MM398)

[0242] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 9.9 ml의 1,2-디클로로벤젠을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 1,2-디클로로벤젠 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(3.15 ml; 5×10^{-3} 몰, 약 0.29 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $VCl_3(PePh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의, 2 mg/ml 농도의 1,2-디클로로벤젠 용액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg입)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 2.16시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.778 g의, 75.5%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0243] 도 14 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0244] 실시예 25 (MM374)

[0245] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.65 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 3에 기술된 바와 같이 수득된 $VCl_3(PiPrPh_2)_2$ 착물[샘플 G1325](3.05 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.1 mg입)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 2시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.235 g의, 84%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0246] 도 15 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0247] 실시예 26 (MM341)

[0248] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.65 ml의 톨루엔

을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 3에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PiPrPh_2)_2$ 착물[샘플 G1325](3.05 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.1 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 2시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.684 g의, 73.2%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0249] 도 16 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0250] 실시예 27 (MM335)

[0251] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 4에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCyPh_2)_2$ 착물[샘플 MM300](3.45 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 2시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 1.1 g의, 68.8%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0252] 도 17 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0253] 실시예 28 (MM336)

[0254] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 4에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCyPh_2)_2$ 착물[샘플 MM300](3.45 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 72시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.607 g의, 82%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0255] 도 18 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0256] 실시예 29 (MM338)

[0257] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 -30℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 4에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCyPh_2)_2$ 착물[샘플 MM300](3.45 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, -30℃에서 24시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.449 g의, 95.8%의 1,4-트랜스 단위 함량을 갖는 일반적인 1,4-트랜스 구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0258] 실시예 30 (G1306)

[0259] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 5에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PPh_3)_2$ 착물[샘플 MM295](3.4 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.8 mg)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 21시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.742 g의, 81%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0260] 실시예 31 (G1307)

[0261] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.3 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 5에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PPh_3)_2$ 착물[샘플 MM295](3.4 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.8 mg)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 21시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 1.301 g의, 68.8%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0262] 도 19 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0263] 실시예 32 (MM317)

[0264] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.9 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 9에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PtBu_3)_2$ 착물[샘플 G1299](2.8 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.6 mg)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 20시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.819 g의, 86.5%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0265] 도 20 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0266] 실시예 33 (MM318)

[0267] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.9 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g입)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 9에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PtBu_3)_2$ 착물[샘플 G1299](2.8 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.6 mg)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 20시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.692 g의, 64.8%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3

에 보고되어 있다.

[0268] 도 21 수득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0269] 실시예 34 (MM365)

[0270] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.55 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 7에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCy_3)_2$ 착물[샘플 G1286](3.15 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.3 mg임)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 2시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.67 g의, 76.3%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0271] 도 22는 수득된 폴리부타디엔의 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0272] 실시예 35 (G1376)

[0273] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 6에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCy_3)_2$ 착물[샘플 MM370](3.45 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.9 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 15분 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.461 g의, 81%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0274] 실시예 36 (MM378)

[0275] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.9 ml의 헵탄을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 헵탄 중 메틸알루미늄-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 8에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCy_2H)_2$ 착물[샘플 G1303](2.77 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.5 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 20시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.338 g의, 83.5%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0276] 실시예 37 (MM379)

[0277] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20℃)에서 응축시켰다. 후속하여, 6.9 ml의 헵탄을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 헵탄 중 메틸알루미늄-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 8에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCy_2H)_2$ 착물[샘플 G1303](2.77 ml의, 2 mg/ml 농도의 헵탄 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.5 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 2시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.268 g의, 62.3%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/

트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 획득하였다. 공정 및 획득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0278] 도 23 획득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0279] 실시예 38 (MM279)

[0280] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 8.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 획득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 10에 기술된 바와 같이 획득된 $VC1_3(dmpe)$ 착물[샘플 G1275](1.53 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 3.06 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 72시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 획득된 폴리머를 응집시켜 0.113 g의, 64.6%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 획득하였다. 공정 및 획득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0281] 도 24 획득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0282] 실시예 39 (G1284)

[0283] 약 1.4 g인 2 ml의 1,3-부타디엔을 25 ml 시험관에서 저온(-20°C)에서 응축시켰다. 후속하여, 7 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 획득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 12에 기술된 바와 같이 획득된 $VC1_3(dppa)$ 착물[샘플 G1281](2.72 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.5 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 3.5시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 획득된 폴리머를 응집시켜 0.445 g의, 73.1%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/1,2-구조를 지닌 폴리부타디엔을 획득하였다. 공정 및 획득된 폴리부타디엔의 추가 특징들은 표 3에 보고되어 있다.

[0284] 도 25 획득된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0285] 실시예 40 (G1314)

[0286] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.75 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 획득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 획득된 $VC1_3(PEtPh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 18시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 획득된 폴리머를 응집시켜 0.860 g의, 81.4%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 획득하였다. 공정 및 획득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0287] 도 26은 획득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0288] 실시예 41 (MM401)

[0289] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.75 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 획득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 획득된 $VC1_3(PEtPh_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 1.15시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을

정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.104 g의, 70.4%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0290] 도 27은 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0291] 실시예 42 (MM402)

[0292] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.75 ml의 1,2-디클로로벤젠을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 1,2-디클로로벤젠 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 2에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PEtPh}_2)_2$ 착물[샘플 G1298](2.95 ml의, 2 mg/ml 농도의 1,2-디클로로벤젠 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.9 mg임)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 1.15시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.207 g의, 63.5%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0293] 도 28은 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0294] 실시예 43 (MM343)

[0295] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.65 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 3에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PiPrPh}_2)_2$ 착물[샘플 G1325](3.05 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.1 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 24시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 1.02 g의, 77.3%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0296] 도 29은 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0297] 실시예 44 (MM346)

[0298] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.65 ml의 1,2-디클로로벤젠을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 1,2-디클로로벤젠 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 3에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PiPrPh}_2)_2$ 착물[샘플 G1325](3.05 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.1 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 3분 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 1 g의, 68.9%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0299] 실시예 45 (MM371)

[0300] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.65 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20℃까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 3에 기술된 바와 같이 수득된 $\text{VCl}_3(\text{PiPrPh}_2)_2$ 착물[샘플 G1325](3.05 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.1 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20℃에서 5시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지

시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.249 g의, 74.2%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0301] 도 30은 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0302] 실시예 46 (MM372)

[0303] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.65 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 3에 기술된 바와 같이 수득된 $VCl_3(PiPrPh_2)_2$ 착물[샘플 G1325](3.05 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.1 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 96시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.764 g의, 87%의 1,4-시스 단위 함량을 갖는 일반적인 1,4-시스 구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0304] 도 31은 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0305] 실시예 47 (MM337)

[0306] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 4에 기술된 바와 같이 수득된 $VCl_3(PCyPh_2)_2$ 착물[샘플 MM300](3.45 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.9 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 2시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.387 g의, 76.2%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0307] 도 32는 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0308] 도 33은 수득된 폴리이소프렌의 ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0309] 실시예 48 (G1310)

[0310] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.3 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 5에 기술된 바와 같이 수득된 $VCl_3(PPh_3)_2$ 착물[샘플 MM295](3.4 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.8 mg)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.12 g의, 75%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0311] 도 34는 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0312] 실시예 49 (MM332)

[0313] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.9 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 9에 기술된 바와 같이 수득된 $VCl_3(PtBu_3)_2$ 착물[샘플 G1299](2.8 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.6 mg)을 수득하였다. 자석 교반 하, 20°C에

서 24시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.415 g의, 86.2%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0314] 도 35는 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0315] 실시예 50 (MM375)

[0316] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.25 ml의 톨루엔을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 6에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCy_3)_2$ 착물[샘플 MM370](3.45 ml의 2 mg/ml 농도의 톨루엔 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 6.9 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 19시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.358 g의, 76.8%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0317] 도 36은 수득된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼을 보고한 것이다.

[0318] 실시예 51 (MM377)

[0319] 약 1.36 g인 2 ml의 이소프렌을 25 ml 시험관에 넣었다. 후속하여, 6.25 ml의 헵탄을 첨가하고, 이에 따라 수득된 용액의 온도를 20°C까지 되게 하였다. 이후에, 헵탄 중 메틸알루미늄옥산-건조(MAO-건조) 용액(6.3 ml; 1×10^{-2} 몰, 약 0.58 g임)을 첨가하고, 후속하여, 실시예 8에 기술된 바와 같이 수득된 $VC1_3(PCy_2H)_2$ 착물[샘플 G1303](2.77 ml의, 2 mg/ml 농도의 헵탄 현탁액; 1×10^{-5} 몰, 약 5.5 mg)을 첨가하였다. 자석 교반 하, 20°C에서 20시간 동안 모든 것을 유지시켰다. 이후에, 몇 방울의 염산을 함유한 2 ml의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰다. 이후에, 4%의 Irganox[®] 1076 항산화제(Ciba)를 함유한 40 ml의 메탄올 용액을 첨가하여 수득된 폴리머를 응집시켜 0.674 g의, 82.7%의 1,4-트랜스 및 1,4-시스 단위 함량을 갖는 혼합된 시스/트랜스/3,4-구조를 지닌 폴리이소프렌을 수득하였다. 공정 및 수득된 폴리이소프렌의 추가 특징은 표 4에 보고되어 있다.

[0320] 표 1

[0321] 착물 $VC1_3(PMePh_2)_2$ (실시예 1) (I), $VC1_3(PCyp_3)_2$ (실시예 7) (II) 및 $VC1_3(PEtPh_2)_2$ (실시예 2) (III)에 대한 결정학적 데이터, 데이터 수집 및 정제 결과의 세부사항

	(I)	(II)	(III)
화학식, Mw	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₃ P ₂ V, 557.70	C ₃₀ H ₅₄ Cl ₃ P ₂ V, 633.96	C ₂₈ H ₃₀ Cl ₃ P ₂ V, 585.75
결정계	삼사정계	삼사정계	단사정계
공간군, Z, Z'	P-1, 4, 2	P-1, 2, 1	P21/c, 4, 1
D 이론치, g cm ⁻³	1.393	1.349	1.393
a, Å	11.8722(7)	9.9362(15)	8.3234(12)
b, Å	13.1864(7)	11.7793(18)	9.7489(14)
c, Å	17.6804(10)	14.673(2)	34.500(5)
α, °	74.0516(8)	83.712(2)	90
β, °	88.8531(9)	89.645(2)	93.804(2)
γ, °	88.1796(8)	66.242(2)	90
V, Å ³	2659.8(3)	1561.0(4)	2793.3(7)
결정 치수, mm	0.37×0.37×0.15	0.50×0.17×0.15	0.50×0.20×0.20
칼라, 형상	적색, "정제"	적색, "정제"	오렌지색, "정제"
μ, mm ⁻¹	0.807	0.696	0.773
방사선	MoKα	MoKα	MoKα
T, K	130(2)	100(2)	130(2)
2θ _{max} , °	64.67	46.56	50.91
h, k, l 범위	-17→17, -26→26	-19→19, -11→11, -16→16	-13→13, -10→10, -11→11, -41→41
감쇠 강도, %	0.00	0.00	0.00
흡수 보정	다중-스캔	다중-스캔	다중-스캔
T _{min} , T _{max}	0.680, 0.746	0.591, 0.745	0.660, 0.745
측정된 반사	57731	16969	37054
R _{int}	0.0302	0.0395	0.0468
독립 반사	18106	4488	5141
I>2σ(I)를 갖는 반사	13934	3859	4377
파라미터의 수	581	325	309
R, wR [F ² >2σ(F ²)]	0.0483, 0.1225	0.0385, 0.0911	0.0261, 0.0564
수렴의 적합도(goodness of convergence)	1.028	1.066	1.035
Δρ max, Δρ min (eÅ ⁻³)	1.595, -1.622	0.606, -0.940	0.286, -0.249

[0322]

[0323] 표 2

[0324] 착물 VC1₃(PMePh₂)₂(실시예 1) (I), VC1₃(PCyp₃)₂(실시예 7) (II) 및 VC1₃(PEtPh₂)₂(실시예 2) (III)(a)에 대해 선택된 결합 길이(Å) 및 각도(°)^(a)

	(I)	(II)	(III)
V-Cl	2.2287(8)	2.2384(12)	2.2408(6)
V-P	2.5280(6)	2.5696(10)	2.5465(6)
P-C _{ar}	1.820(2)	-	1.8251(19)
P-C _{aliph}	1.822(2)	1.847(3)	1.8332(19)
Cl-V-Cl	119.98(3)	120.00(4)	119.99(2)
P-V-P	169.02(2)	170.48(3)	177.87(2)
C _{ar} -P-C _{ar}	103.73(10)	-	103.85(8)
C _{ar} -P-C _{aliph}	105.20(11)	-	105.42(9)
C _{aliph} -P-C _{aliph}	-	105.46(15)	-

^(a): 보고된 각 수치는 구조에 존재하는 모든 상응하는 파라미터들의 평균으로서 얻어진 것이다.

[0325]

[0326] 표 3

[0327] 바나듐 포스핀 착물을 포함하는 촉매 시스템으로의 1,3-부타디엔의 중합

실시예	온도(° C)	시간(h)	진환율(%)	N ^(a) (h ⁻¹)	1,4-시스(%)	1,4-트랜스(%)	1,2 (%)	M _n (g·mol ⁻¹)	M _w /M _n
13	20	72	17,2	3	47,2	30	22,8	196224	1,8
14	20	4,5	14,5	42	72	13,8	14,2	164184	1,9
15	20	5	35,6	184	32	28	40	278725	1,8
16	20	2	60,4	782	30,3	44,5	25,2	212824	2,0
17	-30	24	26	28	0	95,1	4,9	345678	1,6
18	20	20	25,3	33	75,3	10,1	14,6	155879	1,9
19	20	3	58,2	503	25,2	46,1	28,7	202457	1,9
20	20	2,5	83,6	867	28,1	34,6	37,3	216794	1,9
21	20	5	34,5	179	36,3	25,4	38,3	237893	2,0
22	20	24	20	22	58,4	23,4	18,2	159985	1,8
23	20	24	14,5	16	25,7	54,5	19,8	170469	2,0
24 ^(b)	20	2,16	55,6	667	59,9	15,6	24,5	236723	1,9
25	20	2	16,8	218	66,4	17,6	16	101894	2,6
26	20	2	48,9	633	53,4	19,8	26,8	112385	3,5
27	20	2	78,6	10	37,3	31,5	31,2	115614	3,0
28	20	72	43	16	67,1	14,9	1,8	99968	2,9
29	-30	24	32	35	0	95,8	4,2	135469	2,4
30	20	21	51,7	64	62	19	19	290552	1,6
31	20	21	92,9	115	29,6	39,2	31,2	177455	4,2
32	20	20	58,5	76	52,6	33,9	13,5	188227	1,8
33	20	20	49,4	64	21	43,8	35,2	253345	3,1
34	20	2	47,9	620	42,1	34,2	23,7	183294	3,5
35	20	0,25	33	3414	45	36	19	192538	3,3
36 ^(c)	20	20	24	26	70,5	13	16,5	190482	3,0
37 ^(c)	20	2	43	559	41,1	21,2	37,7	244237	3,2
38	20	72	7,4	3	45,9	18,7	35,4	86135	2,3
39	20	3,5	31,8	235	26,6	46,5	26,9	211364	2,1

(a): 바나듐 1 mol 당 1 시간 당 중합된 1,3-부타디엔의 mol 수;
 (b): 중합 용매 1,2-디클로로벤젠;
 (c): 중합 용매 헵탄

[0328]

[0329]

표 4

[0330] 바나듐 포스핀 착물을 포함하는 촉매 시스템으로의 이소프렌의 중합

실시예	온도 (° C)	시간 (h)	전환율 (%)	$N^{(a)}$ (h^{-1})	1,4-시스 (%)	1,4-트랜스 (%)	3,4 (%)	M_w ($g \cdot mol^{-1}$)	M_w/M_n
40	20	18	63,2	70	59,9	21,5	18,6	208350	1,8
41	20	1,15	7,6	133	52,1	18,3	29,6	184583	1,8
42 ^(b)	20	1,15	15,2	265	47,0	16,5	36,5	216725	2,1
43	20	24	75	63	57,2	20,1	22,7	139100	1,7
44 ^(b)	20	0,5	73,5	2941	51,0	17,9	31,1	302697	1,8
45	20	5	18,3	73	54,9	19,3	25,8	202365	1,9
46	20	96	56,2	12	87,0	0	13,0	200153	1,8
47	20	2	28,5	285	67,6	8,6	23,8	224023	2,5
48	20	2	8,8	88	55,5	19,5	25	108617	2,2
49	20	24	30,5	25	63,8	22,4	13,8	135921	2,3
50	20	19	26,3	28	56,9	19,9	23,2	128795	2,4
51 ^(c)	20	20	49,6	50	61,2	21,5	17,3	155698	2,5

^(a): 바나듐 1 mol 당 1 시간 당 중합된 이소프렌의 mol 수;

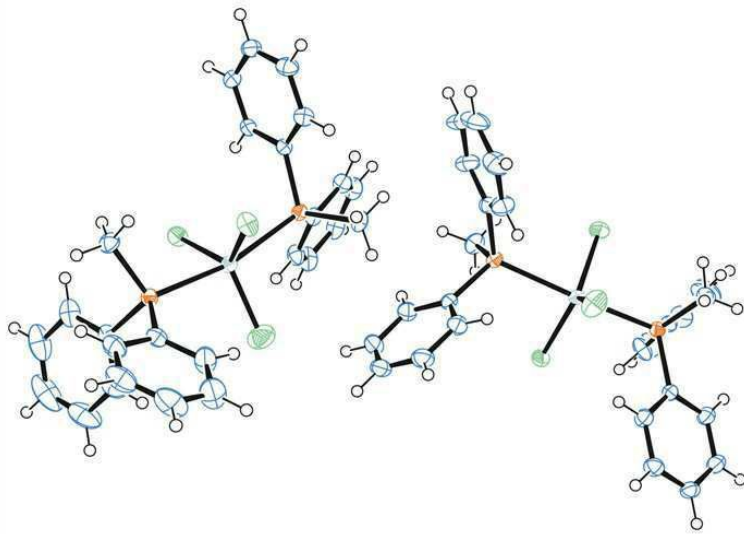
^(b): 중합 용매 1,2-디클로로벤젠;

^(c): 중합 용매 헵탄

[0331]

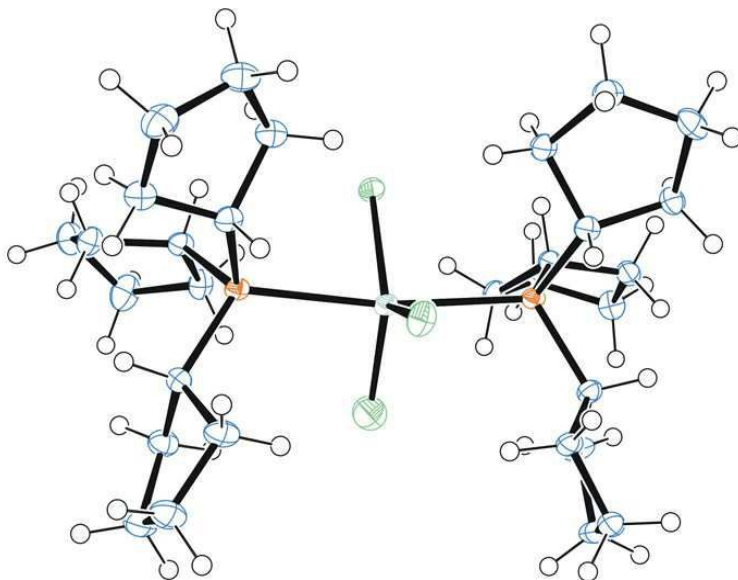
도면

도면1



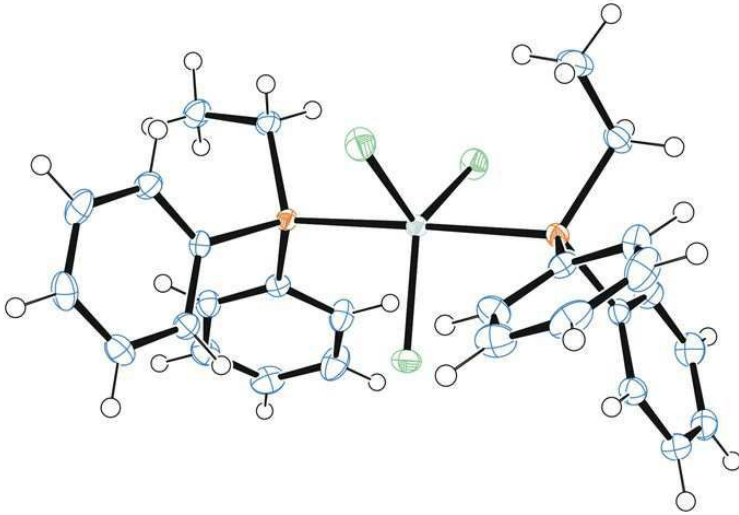
착물 $\text{VCl}_3(\text{PMePh}_2)_2$ (실시예 1)의 XRD 구조

도면2



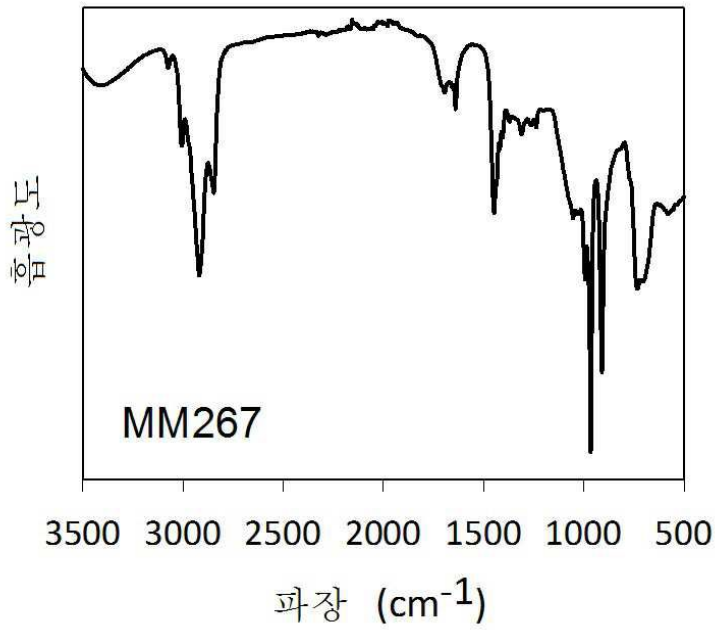
착물 $\text{VCl}_3(\text{PEtPh}_2)_2$ (실시예 2)의 XRD 구조

도면3



착물 $VCl_2(PCyp_3)_2$ (실시예 7)의 XRD 구조

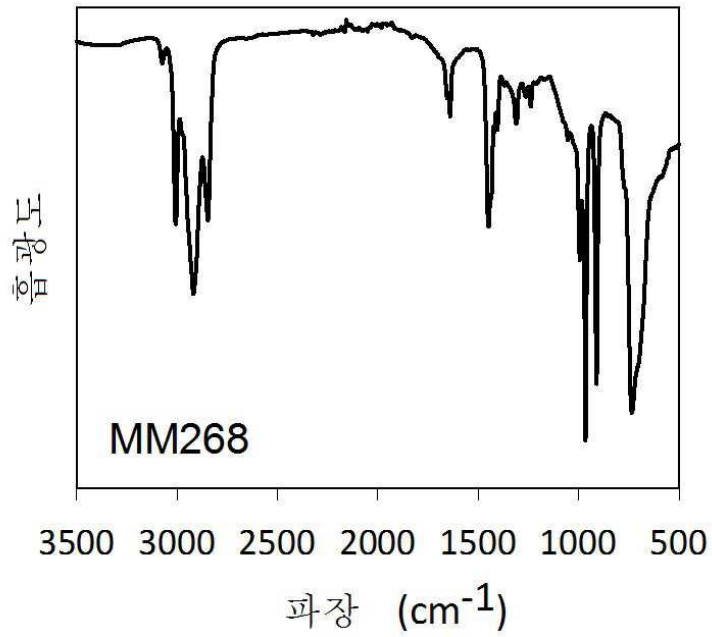
도면4



도 4

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM267 (실시예 13)

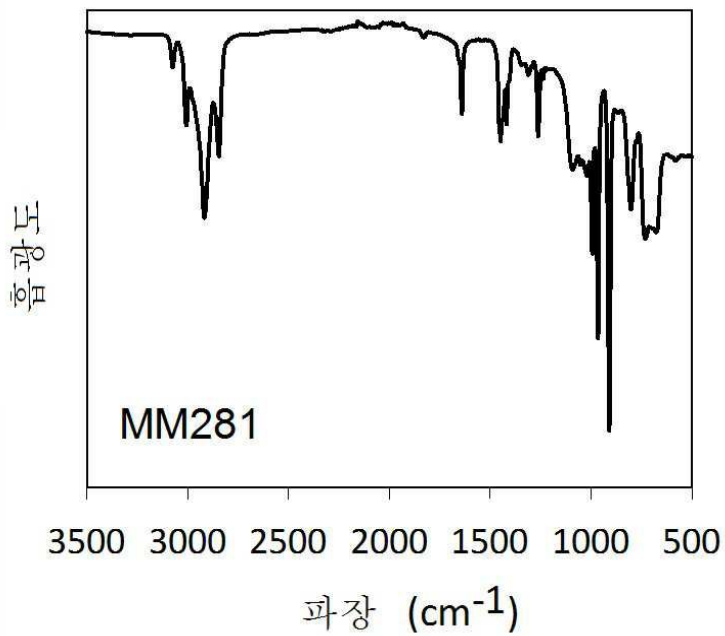
도면5



도 5

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM268 (실시에 14)

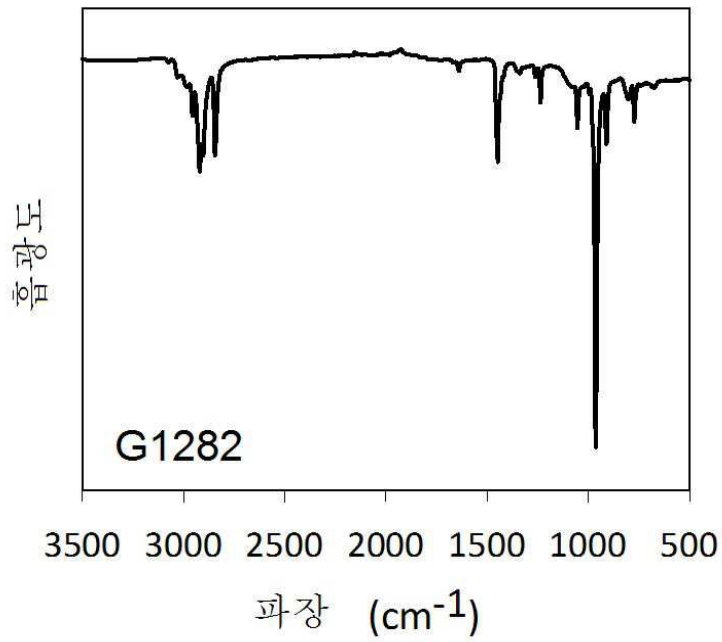
도면6



도 6

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM281 (실시에 15)

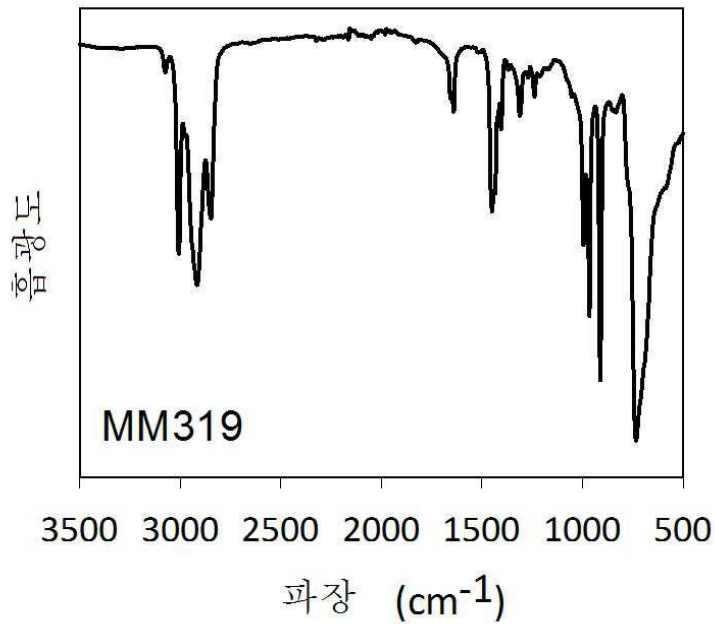
도면7



도 7

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: G1282 (실시예 17)

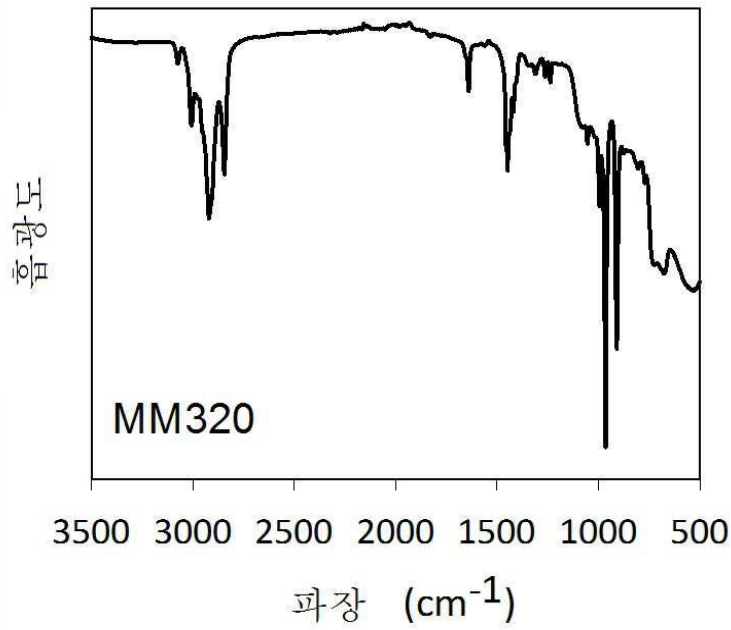
도면8



도 8

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM319 (실시예 18)

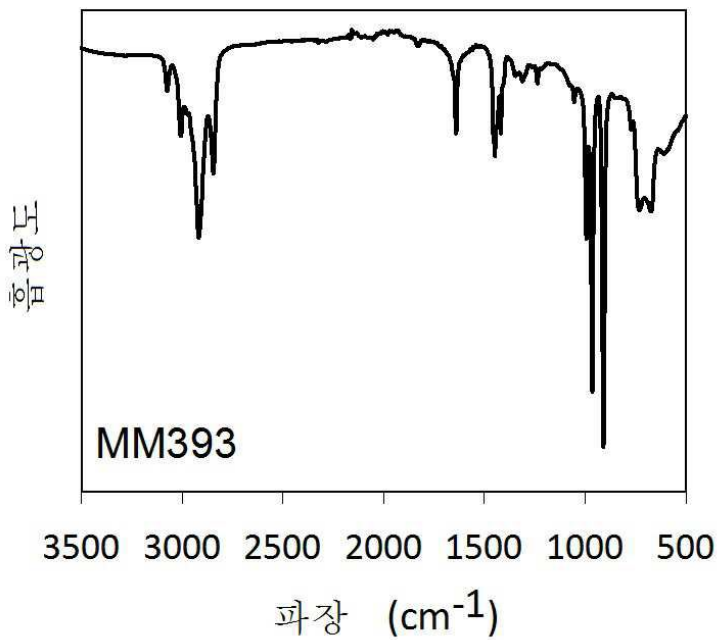
도면9



도 9

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM320 (실시에 19)

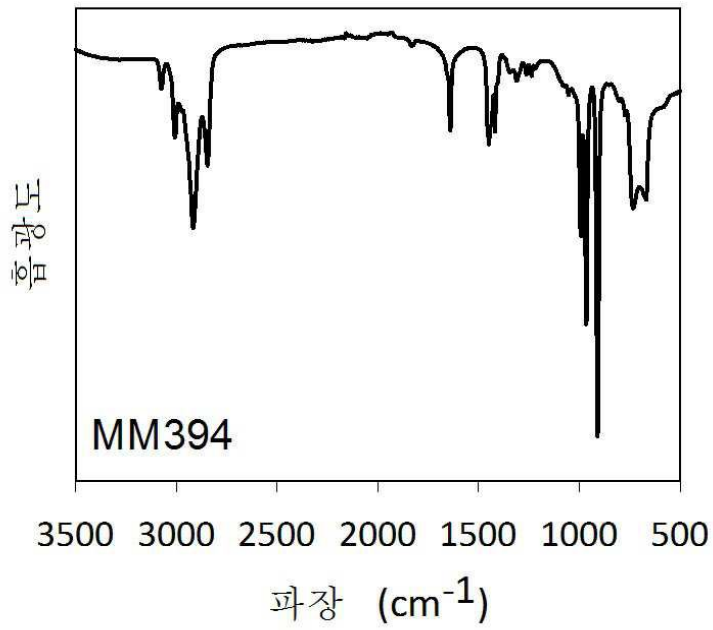
도면10



도 10

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM393 (실시에 20)

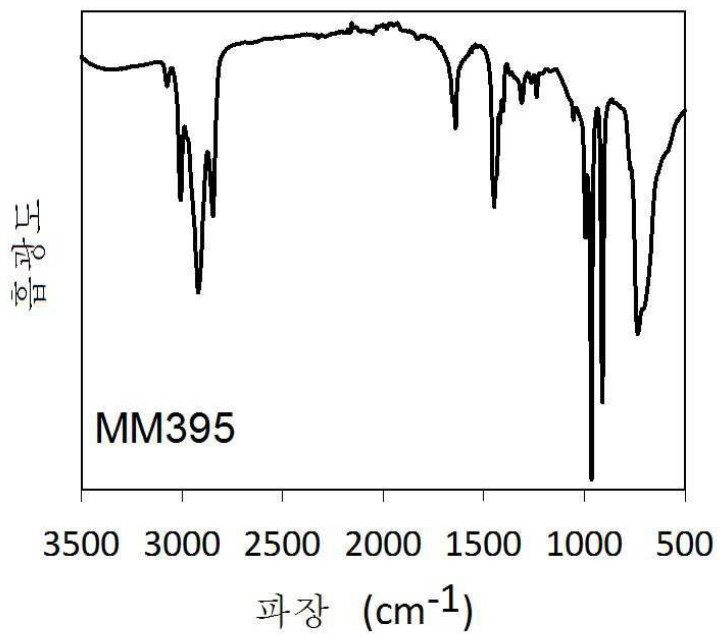
도면11



도 11

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM394 (실시에 21)

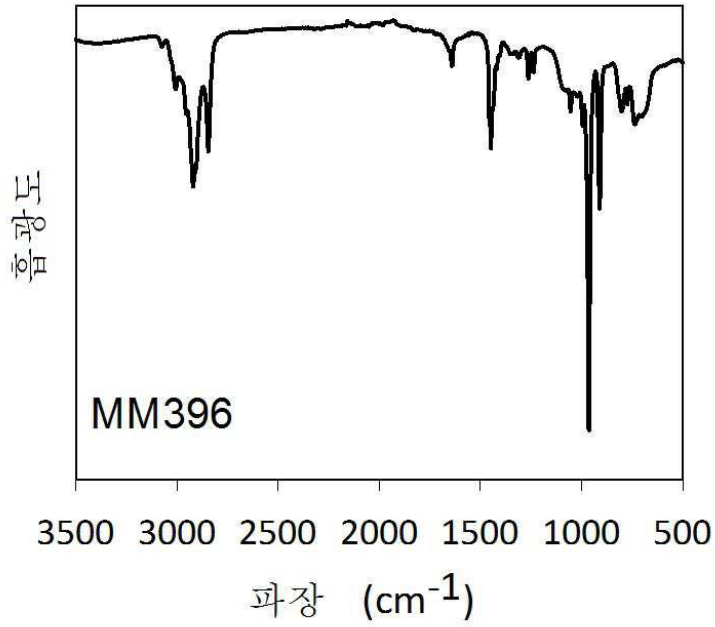
도면12



도 12

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM395 (실시에 22)

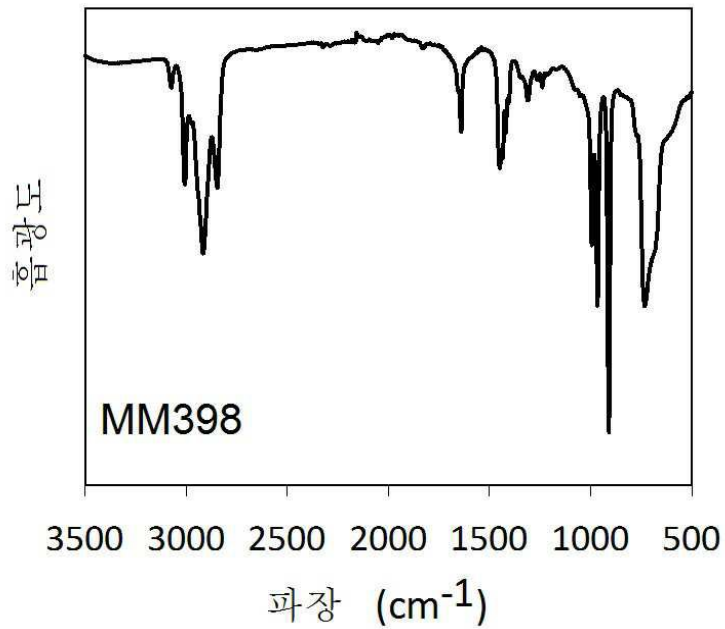
도면13



도 13

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM396 (실시예 23)

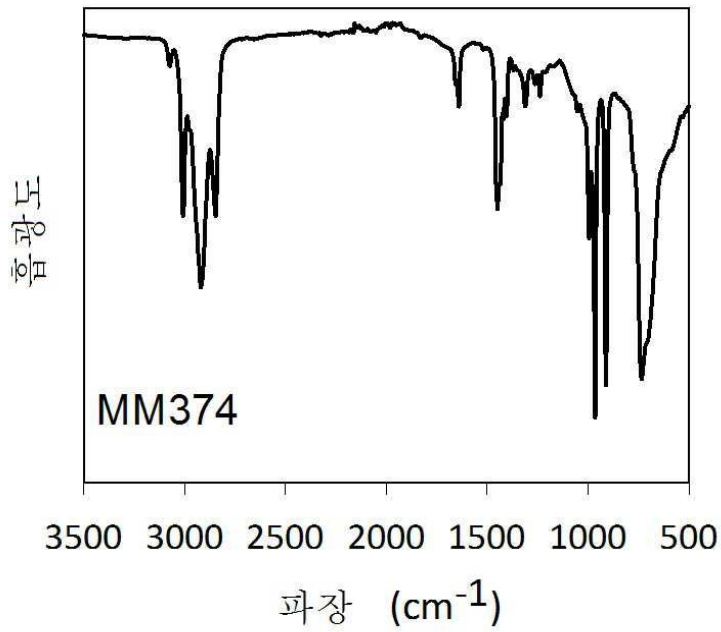
도면14



도 14

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM398 (실시예 24)

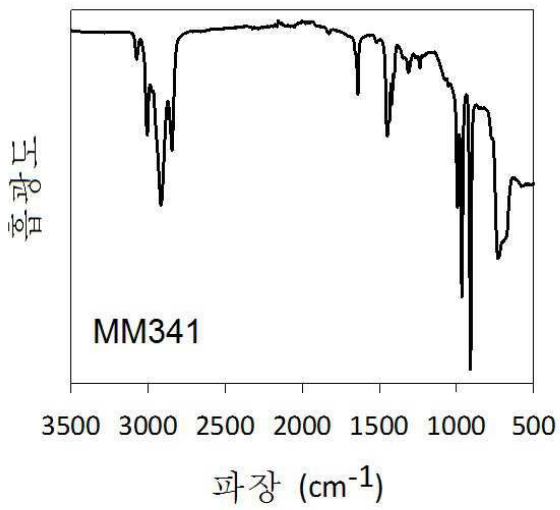
도면15



도 15

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM374 (실시예 25)

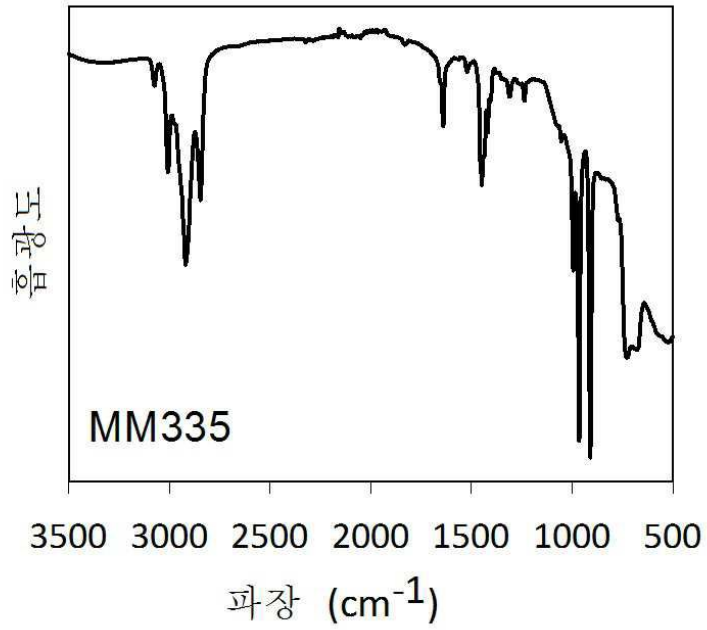
도면16



도 16

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM341 (실시예 26)

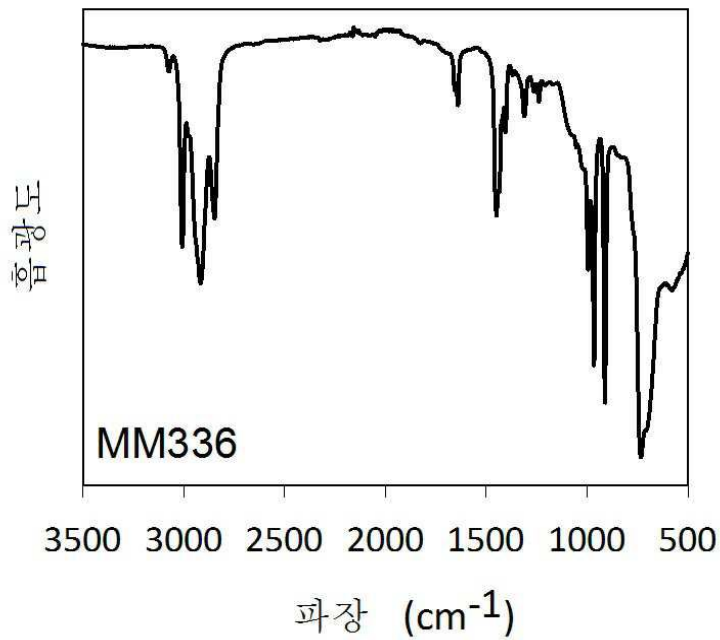
도면17



도 17

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM335 (실시에 27)

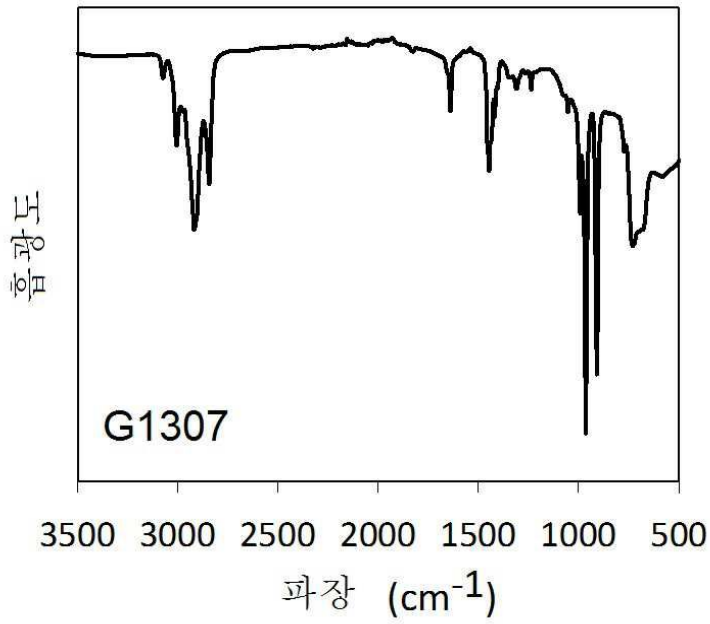
도면18



도 18

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM336 (실시에 28)

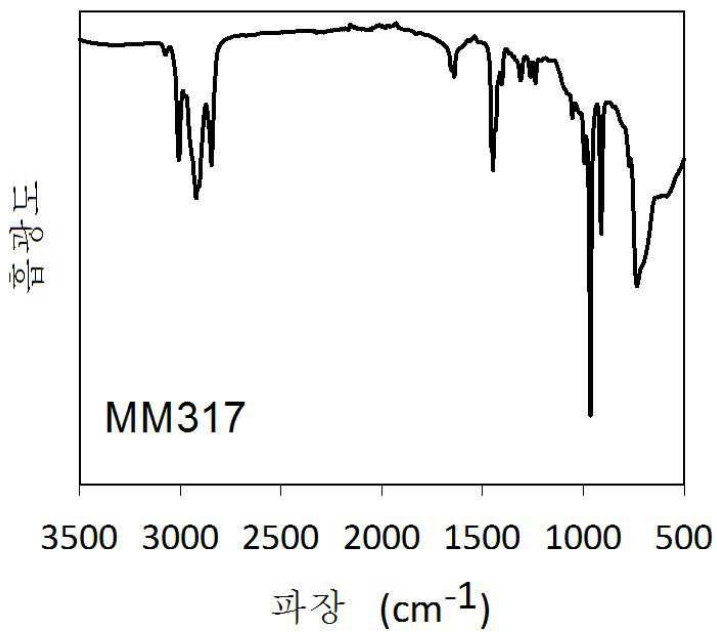
도면19



도 19

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: G1307 (실시예 31)

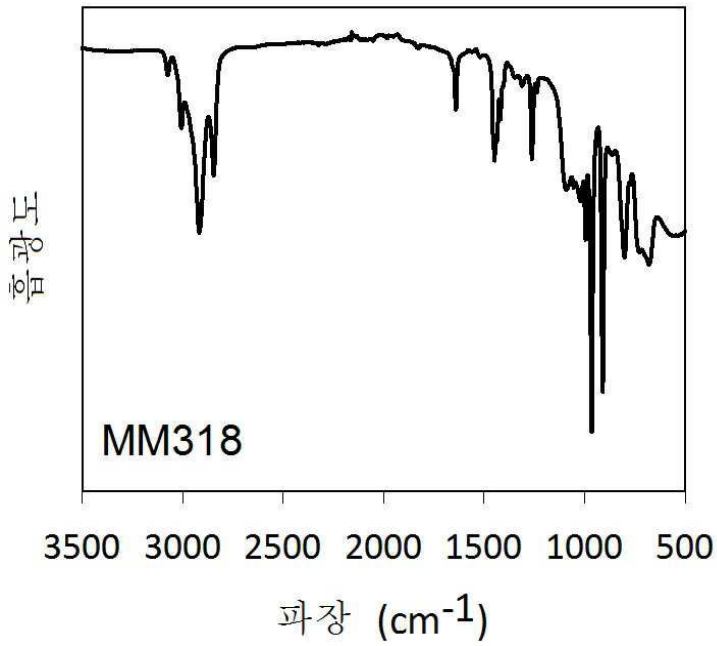
도면20



도 20

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM317 (실시예 32)

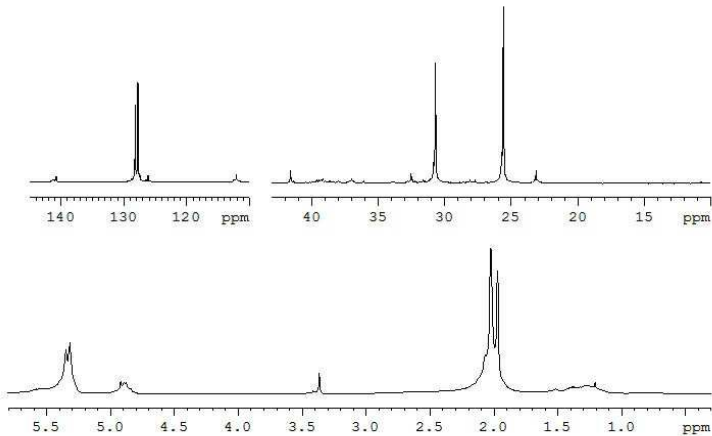
도면21



도 21

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM318 (실시예 33)

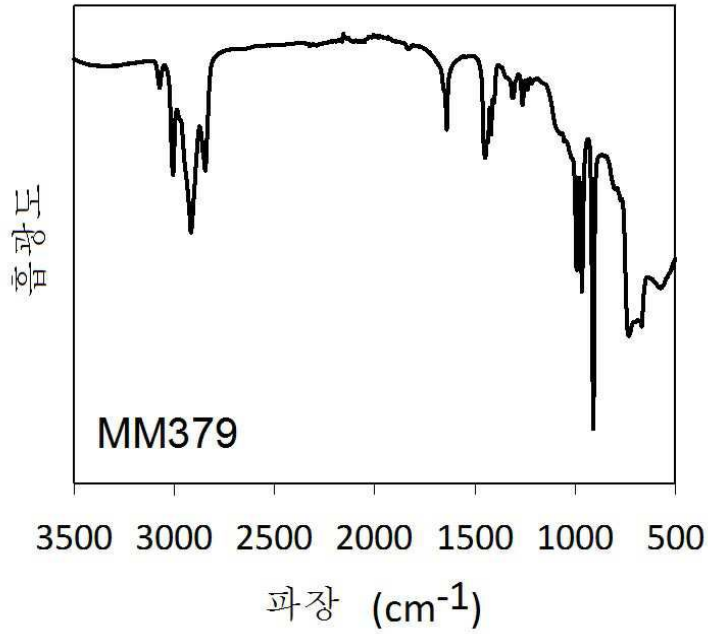
도면22



도 22

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 ¹H-NMR (하단) 및 ¹³C-NMR (상단) 스펙트럼: MM365 (실시예 34)

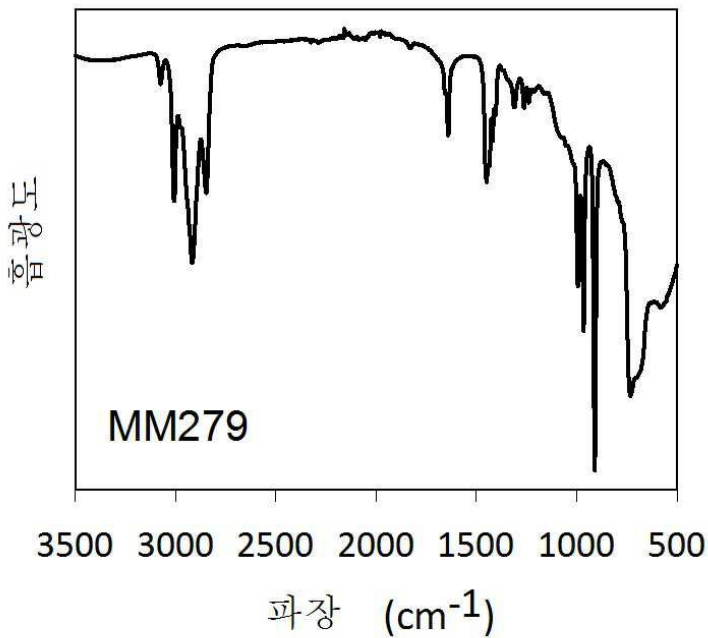
도면23



도 23

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM379 (실시예 37)

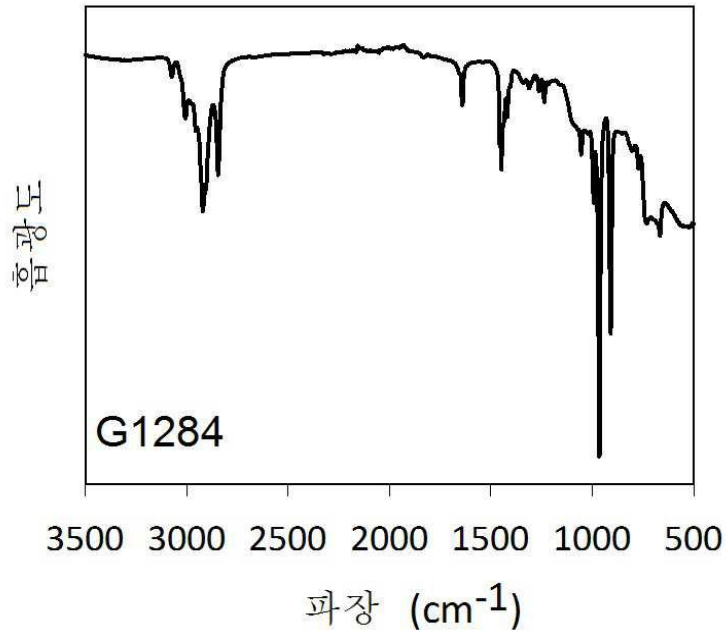
도면24



도 24

표 3에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: MM279 (실시예 38)

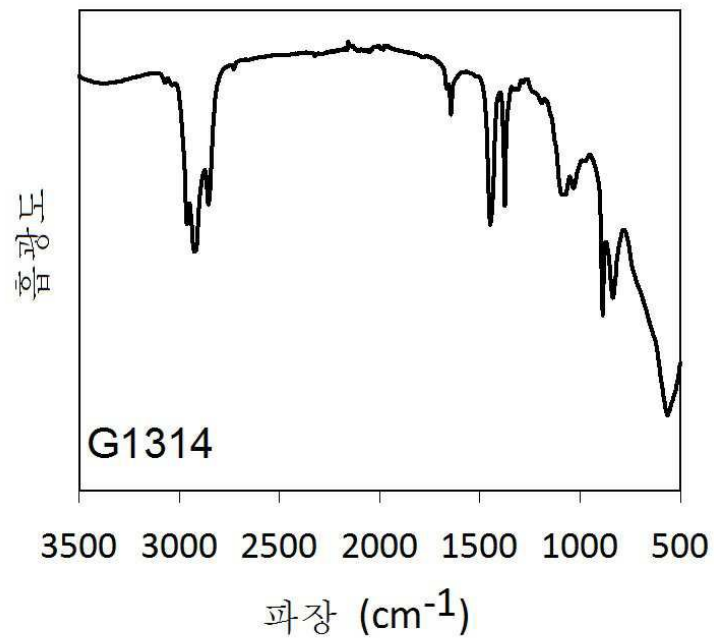
도면25



도 25

표 3 에 보고된 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼: G1284 (실시에 39)

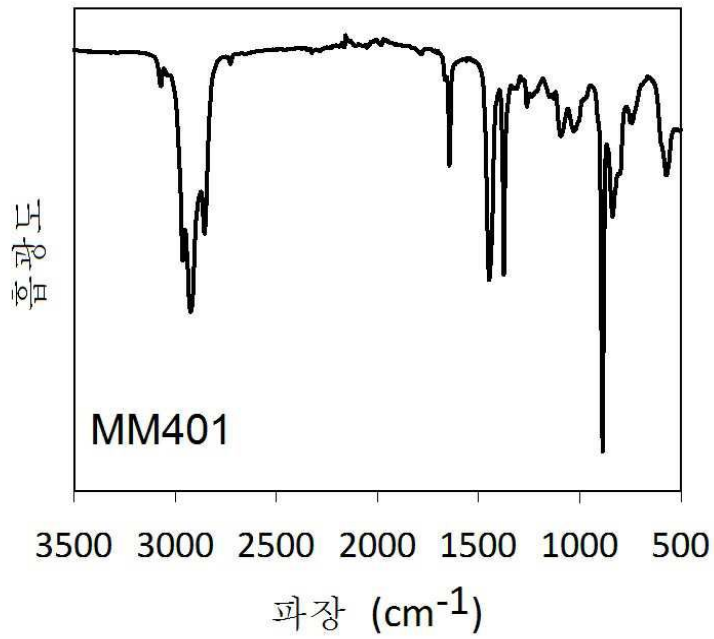
도면26



도 26

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: G1314 (실시에 40)

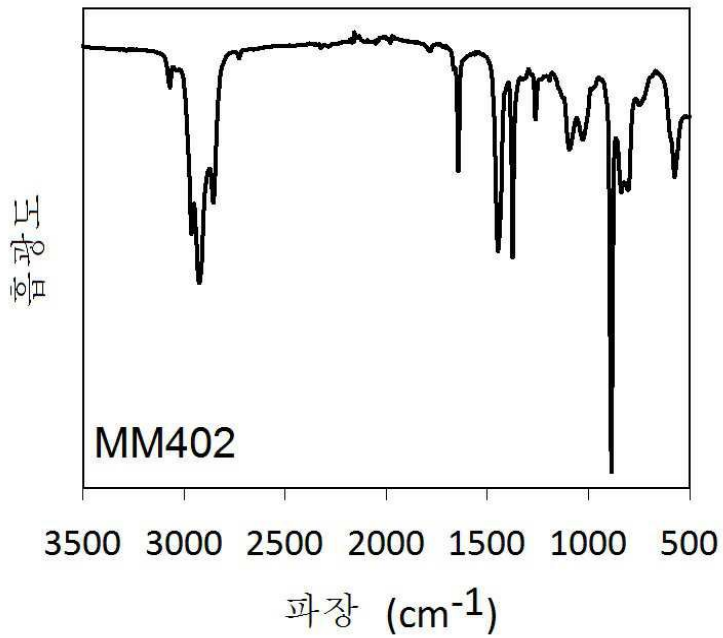
도면27



도 27

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM401 (실시예 41)

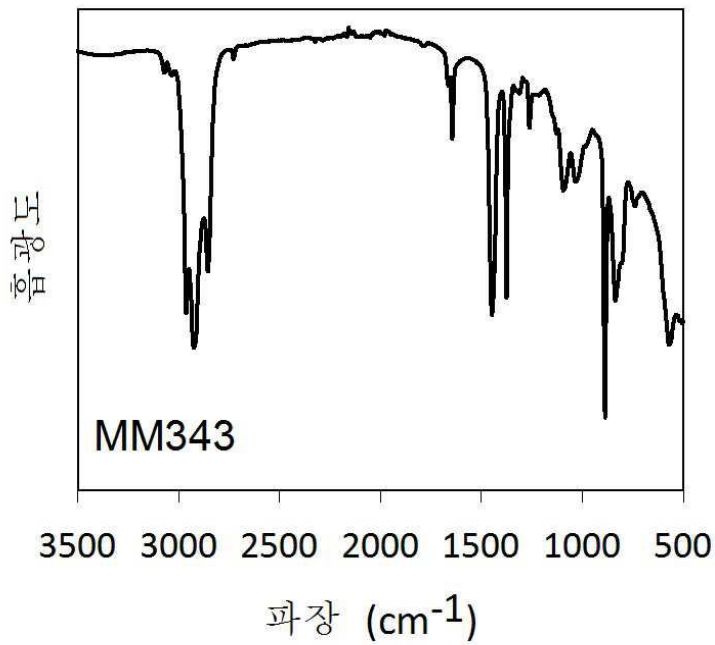
도면28



도 28

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM402 (실시예 42)

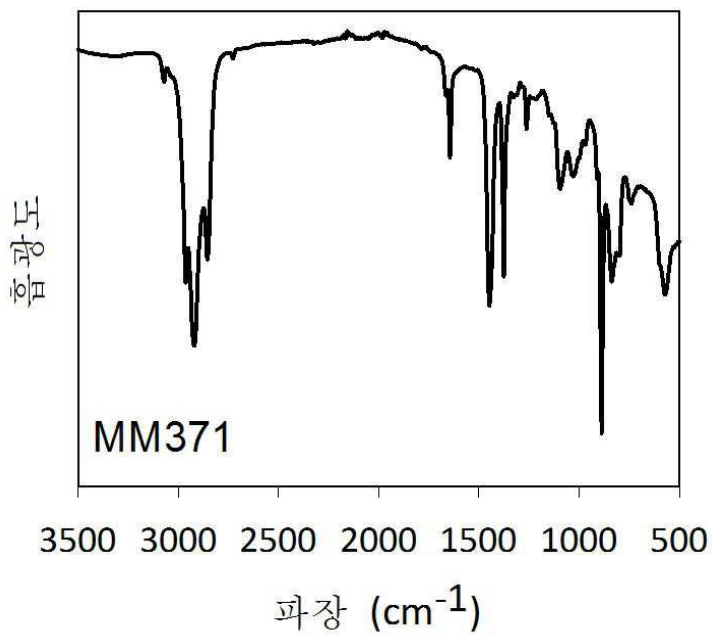
도면29



도 29

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM343 (실시예 43)

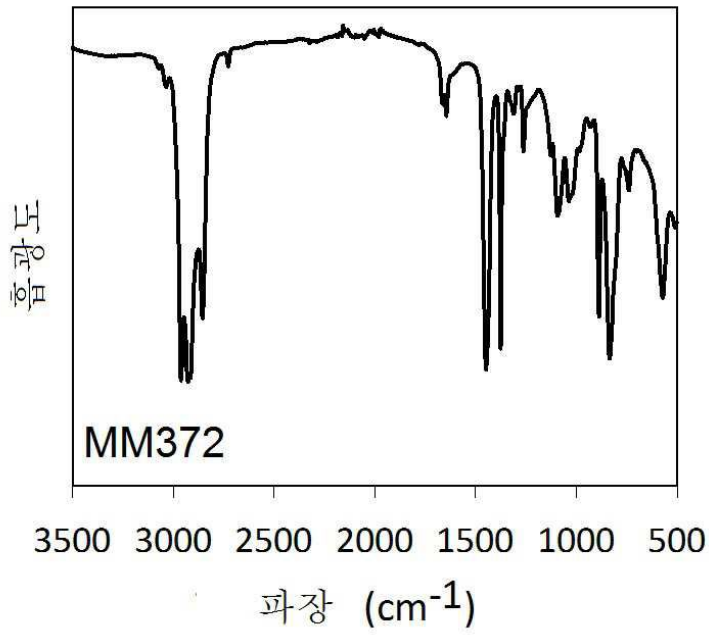
도면30



도 30

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM371 (실시예 45)

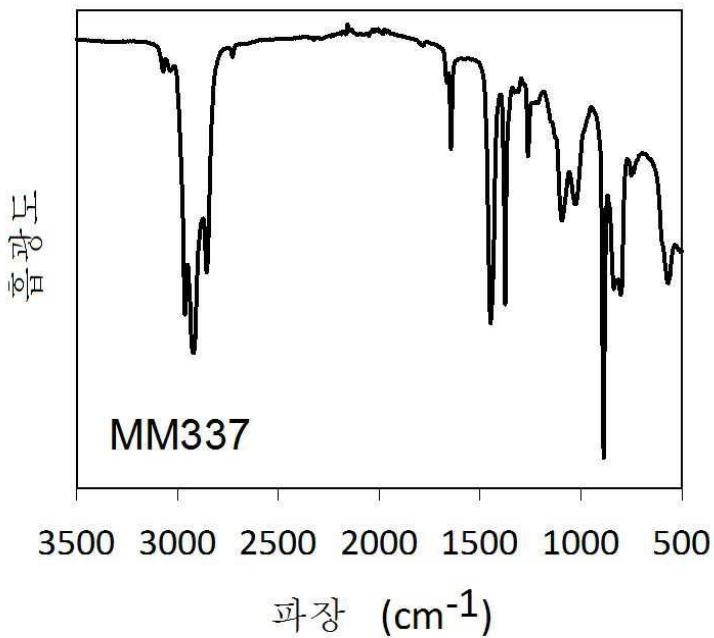
도면31



도 31

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM372 (실시에 46)

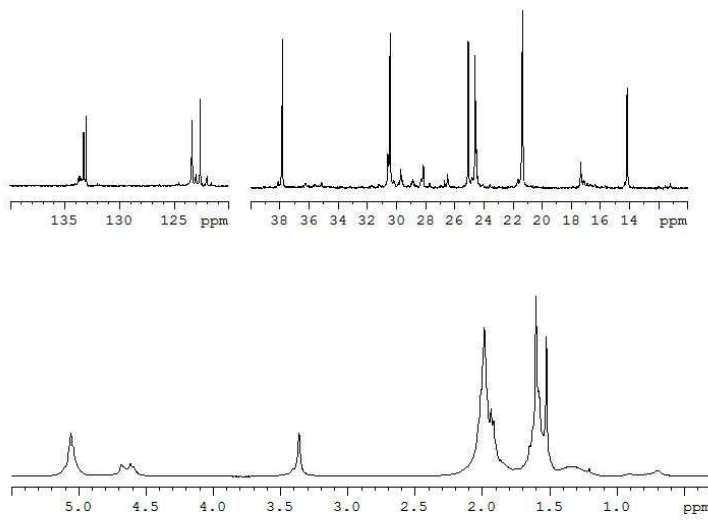
도면32



도 32

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM337 (실시에 47)

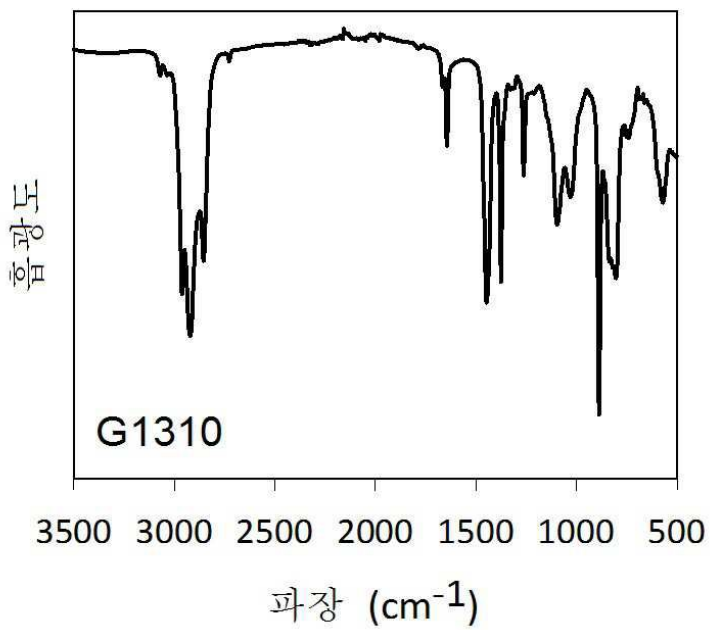
도면33



도 33

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 ^1H -NMR (하단) 및 ^{13}C -NMR (상단) 스펙트럼: MM337 (실시예 47)

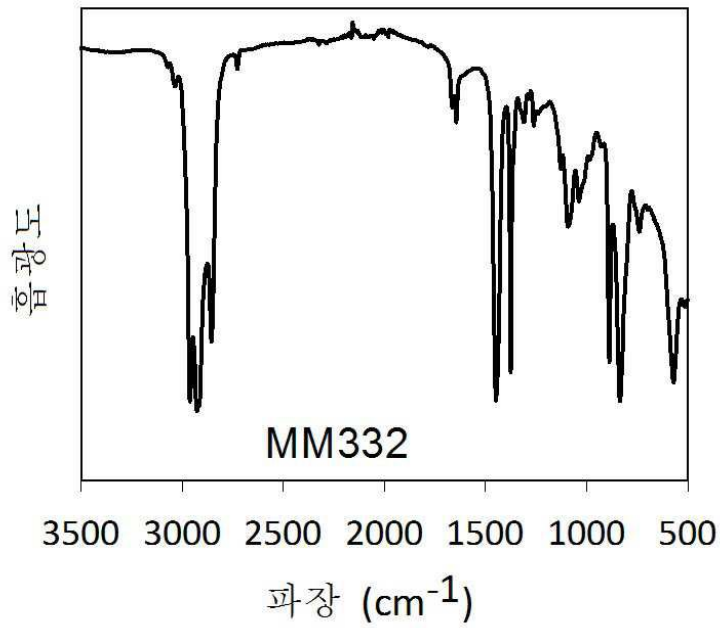
도면34



도 34

표 2 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: G1310 (실시예 48)

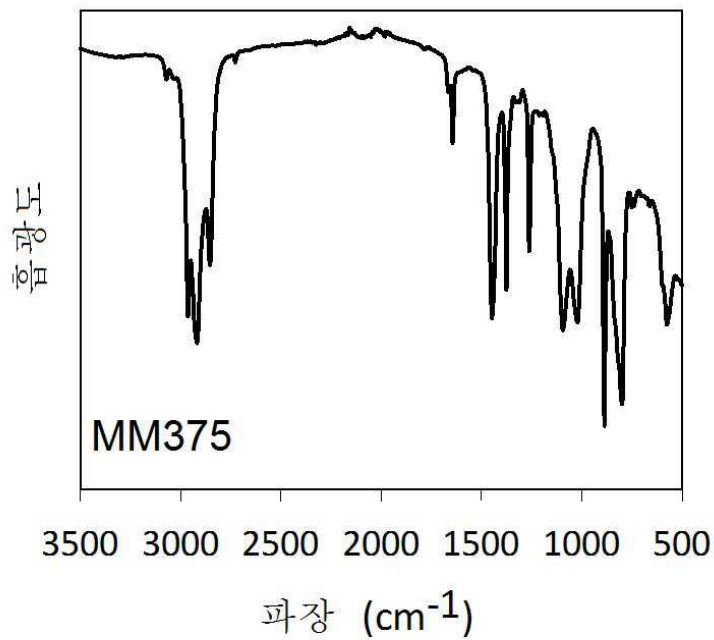
도면35



도 35

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM332 (실시예 49)

도면36



도 36

표 4 에 보고된 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼: MM375 (실시예 50)