

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-1999-7006194	(65) 공개번호	10-2000-0069979
(22) 출원일자	1999년07월08일	(43) 공개일자	2000년11월25일
번역문 제출일자	1999년07월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1998/007034	(87) 국제공개번호	WO 1999/24446
국제출원일자	1998년11월04일	국제공개일자	1999년05월20일

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

(30) 우선권주장 97119778.5 1997년 11월 12일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 바셀 테크놀로지 캄파니 비이브이
네덜란드 왕국 호프도르프 2132 엠에스 호크스티인 66

(72) 발명자 니판테브일야이.
러시아117526모스크바베킨스키크코미싸로브스트리트2612/3아파트먼트60

바그로브블라디미르브이.
러시아129344모스크바페초르스카야스트리트2아파트먼트48

(74) 대리인 특허법이 코리아나

심사관 : 이숙주

(54) 메탈로센 및 올레핀 중합용 촉매

요약

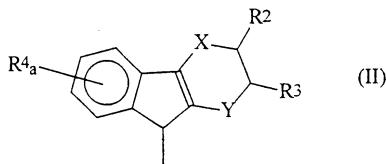
하기 화학식 I 의 메탈로센 군:

[화학식 I]

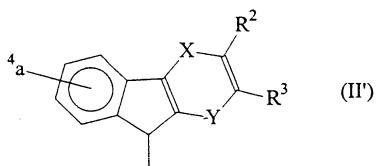


[식 중, $(ZR^1_m)_n$ 은 Cp 와 A 를 브릿지하는 2가 기이고; Cp 는 화학식 II 또는 II' 의 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐기이며:

[화학식 II]



[화학식 II']



(식 중, X 또는 Y 중 하나는 단일 결합이며, 다른 하나는 헤테로원자이고; R² 및 R³ 은 수소, 할로겐, 또는 헤테로 원자를 임의 함유하는 탄화수소 라디칼이며, R⁴ 는 할로겐 또는 헤테로 원자를 임의 함유하는 탄화수소 라디칼이며; A 기는 시클로펜타디에닐 유도체이거나 또는 Cp 와 동일하고, M 은 Ti, Zr 또는 Hf 이며; m 은 1 또는 2 이며; n 은 0 내지 4 범위이며; r 은 0 또는 1 이고; p 및 q 는 0 내지 3 이며, a 는 0 내지 4 이다]. 또한, 개시된 이들 메탈로센을 함유하는 촉매계는 올레핀의 중합에 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 신규 군의 메탈로센, 그 메탈로센을 함유하는 올레핀 중합용 촉매, 및 그 촉매의 존재 하에 수행되는 올레핀의 중합 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 메탈로센의 합성에서의 중간체로 유용한 신규 군의 리간드에 관한 것이다.

배경기술

알룸옥산 또는 알루미늄 유도체와 같은 적당한 조촉매와 관련하여, 당 기술 분야에서 공지된 많은 메탈로센 화합물은 올레핀 중합 반응에서의 촉매 성분으로서 활성을 가진다. 예를 들어, 유럽 특허 출원 EP 0 035 242 는 전이금속의 시클로펜타디에닐 착물을 함유하는 촉매계의 존재 하에서의 에틸렌 및 프로필렌의 중합 방법을 개시한다.

유럽 특허 출원 EP 0 129 368 은 전이금속을 갖는 비스-시클로펜타디에닐 배위결합착물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 계를 개시한다. 여기에서, 2 개의 시클로펜타디에닐기는 브릿지하는 기에 의해 연결될 수 있다. 그 브릿지하는 기는 일반적으로 1 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 2가 라디칼 (예컨대, 에틸렌기) 또는, 헤테로 원자를 함유하는 2가 라디칼 (예컨대, 디메틸실란디일기)이다.

시클로펜타디에닐 잔기가 하나 이상의 방향족 또는 비방향족 고리에 축합된 브릿지된 메탈로센 화합물은 당 기술 분야에 공지되어 있으며, 예를 들면, 유럽 특허 출원 EP 0 604 908 호는 올레핀 중합, 특히 하나의 원자 브릿지에 의해 브릿지된 비스-플루오레닐 화합물을 함유하는 고분자량의 어택틱 폴리프로필렌의 제조에 유용한 일군의 촉매를 개시한다.

본 출원인의 국제 출원 WO 95/27717 호는 에틸렌 및/또는 프로필렌의 중합에서의 촉매 성분으로 유용한 일군의 브릿지 및 비브릿지된 메탈로센을 개시하며, 이는 시클로펜타디에닐 리간드가 탄소수 4 - 8 의 1 또는 2 개의 알킬렌 고리를 형성하는 2 또는 4 개의 인접한 치환체를 가짐을 특징으로 하며, 이 메탈로센의 예는 비스(1,2-시클로테트라메틸렌인덴-1-

일)티타늄디클로라이드, 디메틸실란디일-비스(2,3-시클로테트라메틸렌-인덴-1-일)-지르코늄 디클로라이드, 디메틸실란디일-비스(2,3-옥타하이드로플루오레닐)-지르코늄 디클로라이드 및 이소프로필리덴-(시클로펜타디에닐)(2,3-시클로테트라메틸렌인덴-1-일)지르코늄 디클로라이드이다.

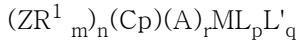
본 출원인의 국제 특허 출원 WO 98/22486 은 B, N, O, Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb 및 Te로부터 선택된, 1개 이상의 비탄소 원자를 함유하는 1개 이상의 라디칼이 연관되어 있는 전이금속 원자를 직접 배위결합하는 (coordinating), 6개의 π 전자 중심 라디칼을 함유하는 1개 이상의 배위결합기를 함유하는 브릿지 또는 비브릿지된 메탈로센을 개시한다. 이 메탈로센은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 제조용 촉매 성분으로 유용하다.

국제 특허 출원 WO 98/37106 은 13, 15 또는 16족 헤테로시클릭 융합 시클로펜타디에니드 리간드 및, 3~9 및 10족 금속으로 구성된 군에서 선택된 금속을 함유하는 전이금속 화합물을 활성화함으로써 형성되는 촉매 촉물을 함유하는 중합 촉매계를 개시하며, 상기 헤테로시클릭 융합 시클로펜타디에니드 리간드는 바람직하게 엔도시클릭 헤테로원자로서, 하나 이상의 B, N, P, O 또는 S 원자를 함유한다.

발명의 상세한 설명

본 출원인은 놀랍게도 이제 올레핀 중합용 촉매 성분으로 유용한 신규 메탈로센 화합물을 발견하였다. 본 발명의 목적물은 일군의, 하기 화학식 I의 브릿지 또는 비브릿지된 메탈로센이다:

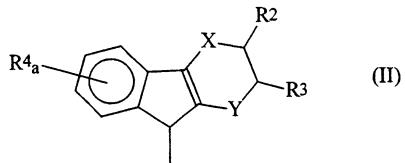
화학식 I



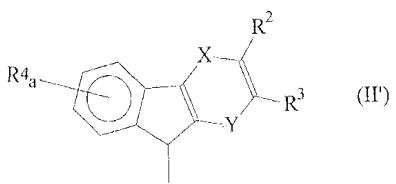
[식 중에서, $(ZR^1_m)_n$ 은 Cp 및 A 를 브릿지하는 2가 기이고, Z 는 C, Si, Ge, N 또는 P이며, R^1 기는 서로 동일하거나 상이하고, H 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬기이고;

Cp 는 하기 화학식 II 또는 화학식 II'의 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐이며:

화학식 II



화학식 II'



[식 중, X 또는 Y 중 하나는 단일 결합이고, 다른 하나는 O, S, NR^6 또는 PR^6 (식 중, R^6 은 수소, B, Al, Si, Ge, N, P, O 및 S 원자와 같은 원소주기율표 (신 IUPAC 법)의 13~16족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬기임)이고;

R^2 및 R^3 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴, C_7-C_{20} 아릴알킬, $-OR^6$, $-OCOR^6$, $-SR^6$, $-NR^6_2$ 및 $-PR^6_2$ (식 중, R^6 은 상기

동일한 의미를 가짐)으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 또는 R^2 및 R^3 이 함께, B, Al, Si, Ge, N, P, O 및 S 원자와 같은 원소주기율표(신 IUPAC 법)의 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유하는, 포화, 불포화 또는 방향족의 축합 C_5-C_7 고리를 형성하며;

치환체 R^4 는 서로 동일하거나 상이하며, 할로젠, B, Al, Si, Ge, N, P, O 및 S 원자와 같은 원소주기율표(신 IUPAC 법)의 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유하는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴, C_7-C_{20} 아릴알킬, $-OR^6$, $-OCOR^6$, $-SR^6_2$, $-NR^6_2$ 및 $-PR^6_2$ (식 중, R^6 은 상기 동일한 의미를 가짐)으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

a 는 0 내지 4 의 범위를 갖는 정수이고;

C_p 는 상기 화학식 II 또는 II'의 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐기의 부분 수소화 유도체일 수 있고;

A는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, $-NR^6$ 기(식 중, R^6 은 상기와 동일한 의미를 가짐)이거나, 화학식 II 또는 II'에, 또는 화학식 II 또는 II'의 부분 수소화 유도체에 상응하며;

M은 원소주기율표(IUPAC 버전)의 3, 4, 5, 6 족 또는 란탄 또는 악티늄족에 속하는 전이금속이고;

치환체 L은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠, $-R^6$, $-OR^6$, $-OCOR^6$, $-OSO_2CF_3$, $-SR^6$, $-NR^6_2$ 및 $-PR^6_2$ (식 중, R^6 은 서로 동일하거나 상이하며, 상기 동일한 의미를 가지고, Si 또는 Ge 원자를 임의 함유함)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 단일음이온 시그마 리간드이고;

치환체 L'은 서로 동일하거나 상이하며, 루이스 염기와 같은 분자를 배위결합하며;

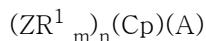
m은 1 또는 2이고, 더욱 상세하게는 Z가 N 또는 P 일 경우는 1이고, Z가 C, Si 또는 Ge 인 경우는 2이고;

n은 0 내지 4의 범위를 갖는 정수이고; r은 0 또는 1이며; r이 0인 경우는 n이 0이며;

p 및 q는 0 내지 3의 범위를 갖는 정수이고, p는 r=1인 경우 금속 M의 원자가 -(minus) 2이고, r=0인 경우는 -1이고, p+q는 3 이하이다].

본 발명은 또한 상기 메탈로센 제조에서의 중간체로 특히 유용한, 신규 군의 하기 화학식 IV의 브릿지된 리간드에 관한 것이다:

화학식 IV



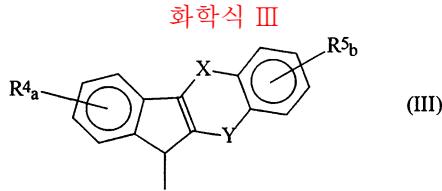
(식 중에서, C_p , A, $(ZR^1_m)_n$, Z, R^1 및 m은 상기 동일한 의미를 가지고, n은 1 내지 4의 범위를 갖는 정수이다).

본 발명의 또 다른 목적은 상기 메탈로센을 함유하는 올레핀 중합용 촉매, 및 그것의 올레핀 중합, 특히 에틸렌의 단일 또는 공중합체 제조에서의 용도이다.

올레핀 중합용 촉매 성분으로 특히 적합한 화학식 I의 메탈로센에 있어서, 2가 브릿지 $(ZR^1_m)_n$ 는 바람직하게 CR^1_2 , SiR^1_2 , GeR^1_2 , NR^1_2 , PR^1_2 및 $(CR^1_2)_2$ (식 중, R^1 은 상기 동일한 의미임)으로 구성된 군에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, 상기 2가 브릿지는 $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, CH_2 , $(CH_2)_2$ 또는 $C(CH_3)_2$, 더욱 더 바람직하게는 $Si(CH_3)_2$ 또는 CH_2 이다.

m은 1 또는 2이고; n은 0 내지 4의 범위를 가지며, $n > 1$ 의 경우는 예컨대 $-CH_2-Si(CH_3)_2-$, $-CH_2-O-$ 및 $-CH_2-S-$ 의 2가 브릿지에서 원자 Z는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명의 바람직한 하위 군(subclass)의 메탈로센에 따르면, 화학식 II 또는 II'의 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐에서, R² 및 R³은 함께 축합 벤젠 고리를 형성하고, Cp는 하기 화학식 III에 상응한다:



[식 중, 치환체 R⁵은 서로 동일하거나 상이하며, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴, C₇-C₂₀ 아릴알킬, -OR⁶, -OCOR⁶, -SR⁶, -NR⁶₂ 및 -PR⁶₂(식 중, R⁶은 상기 동일한 의미를 가짐)으로 이루어진 군으로부터 선택되고; a는 0 내지 4의 범위를 갖는 정수이고; b는 0 내지 4의 범위를 갖는 정수이고; 다른 변수들은 상기 동일한 의미를 가진다].

Cp는 바람직하게 X가 NR⁶(식 중, R⁶은 각기 수소, 메틸 및 페닐임)이고, Y는 단일 결합인 화학식 III에 상응하는, 5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일, N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일 또는 N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일이다.

또한, Cp는 X가 단일 결합이고, Y는 NR⁶(식 중, R⁶은 각기 수소, 메틸, 알릴 및 페닐임)인 화학식 III에 상응하는, 5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일, N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일, N-알릴-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일 또는 N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일일 수 있다.

기 A는 바람직하게 H, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₁₀ 알킬, C₆-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 및 C₇-C₂₀ 아릴알킬 라디칼로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환체로 치환된 시클로펜타디에닐 잔기이다. 더욱 바람직하게는, A는 시클로펜타디에닐, 4-t-부틸-시클로펜타디에닐, 4-아다만틸-시클로펜타디에닐, 인데닐, 테트라히드로인데닐 또는 플루오레닐이다. 본 발명의 바람직한 구현에 따라, A는 Cp이다.

r은 0 또는 1일 수 있고; r = 0일 경우, n = 0이다.

M은 바람직하게 Ti, Zr 또는 Hf, 더욱 바람직하게는 Zr이다.

치환체 L은 바람직하게 할로겐 원자 또는 R⁶기이고, R⁶는 상기 동일한 의미를 가지며; 더욱 바람직하게는, 치환체 L은 Cl 또는 CH₃이다.

p 및 q는 0 내지 3의 범위를 갖는 정수이고, p는 r = 1의 경우는 금속 M의 원자가 -(minus) 2이고, r = 0의 경우는 -1이고, p + q는 3이하이다.

본 발명에 따른 바람직한 군의 메탈로센은 n = 0, r = 1인 화학식 I에 상응한다. 즉 Cp 및 A기는 브릿지하는 2가 잔기에 의해 서로 연결되지 않는다. 상기 군의 비제한적 예는 다음과 같다:

비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)티타늄 디클로라이드;

비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드;

비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)하프늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)티타늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)하프늄 디클로라이드;

비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)티타늄 디클로라이드;

비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)하프늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)티타늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)하프늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-1,8-디히드로인데노[2,1-b]파롤-8-일)지르코늄 디클로라이드;

비스(N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]파롤-8-일)지르코늄 디클로라이드;

비스(N-페닐-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]파롤-8-일)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(옥타히드로플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(3-t-부틸-시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(3-아다만틸-시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)(옥타히드로플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]파롤-8-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]파롤-8-일)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)(플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)(2,7-디-t-부틸-플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)(옥타히드로플루오레닐)지르코늄 디클로라이드;

(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드; 및

상응하는 티타늄, 지르코늄 또는 하프늄 디메틸 유도체.

본 발명에 따른 또 다른 바람직한 군의 메탈로센은 n 이 0 이 아니고, r 이 1 이며, 기 Cp 및 A 는 바람직하게 동일하고, 화학식 II 또는 II' 의 시클로펜타디에닐 헤테로시클릭 유도체에 상응하고; 바람직하게 2가 기 (ZR^1_m)_n 이 Si(CH₃)₂, SiPh₂, CH₂, (CH₂)₂ 또는 C(CH₃)₂, 더욱 더 바람직하게는 Si(CH₃)₂ 또는 CH₂ 인, 화학식 I 에 상응한다.

상기 메탈로센의 비제한적 예는 다음과 같다:

디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)티타늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)하프늄 디클로라이드;

에틸렌-비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드;

이소프로필리덴-비스(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드;

에틸렌-비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,l-b]인돌-6-일)티타늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,l-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,l-b]인돌-6-일)하프늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤-8-일)지르코늄 디클로라이드;

메틸렌-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

메틸렌-비스(N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤-8-일)지르코늄 디클로라이드;

에틸렌-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

이소프로필리덴-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

이소프로필리덴-비스(N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤-8-일)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

메틸렌-비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

에틸렌-비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

이소프로필리덴-비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

디메틸실란디일-(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

에틸렌(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

에틸렌(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드;

이소프로필리텐(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드; 및
상응하는 지르코늄 디메틸 유도체.

특히 바람직한 메탈로센은 메틸렌-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸이다.

본 발명의 또 다른 목적은 일군의 하기 화학식 IV 의 리간드이다:

[화학식 IV]

$(ZR^1_m)_n(Cp)(A)$

(식 중에서, 변수 Cp, A, $(ZR^1_m)_n$, Z, R¹ 및 m 은 상기 동일한 의미를 가지고, n 은 1 내지 4 의 범위를 갖는 정수이다). 상기 리간드는 본 발명에 따른 메탈로센 제조에서의 중간체로서 유용하다.

상기 브릿지된 리간드에서, 2가 브릿지 $(ZR^1_m)_n$ 는 바람직하게 Si(CH₃)₂, SiPh₂, CH₂, (CH₂)₂ 및 C(CH₃)₂로 이루어진 군으로부터 선택된다.

Cp 는 상기 화학식 II 또는 II' 의 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐기이고, 바람직하게는 상기 화학식 III 에 상응하며, 더욱 바람직하게는 Cp 가 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌릴, N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌릴, N-알릴-5,10-디히드로인돌릴, N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌릴, N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌릴, N-알릴-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌릴 및 N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]파롤릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

기 A 는 시클로펜타디에닐 유도체 또는, 화학식 II 또는 II', 바람직하게는 화학식 III 의 기일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는 A 는 Cp 이다.

본 발명에 따른 브릿지된 리간드의 비제한적 예는 다음과 같다:

10-[1,1-디메틸-1-(5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)실릴]-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[(5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)메틸]-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[2-(5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸]-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1-메틸-1-(5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸]-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)실릴]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)메틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[(2-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸)-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1-메틸-1-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)실릴]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)메틸]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[2-(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1-메틸-1-(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

6-[1,1-디메틸-1-(5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[(5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[2-(5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)에틸]-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[1-메틸-1-(5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)에틸]-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

8-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]피롤-8-일)실릴]-N-메틸-1,8-디히드로인데노[1,2-b]피롤;

6-[(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

8-[(N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]피롤-8-일)메틸]-N-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]피롤;

6-[2-(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)에틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[1-메틸-1-(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)에틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[2-(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)에틸]-N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[1-메틸-1-(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)에틸]-N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

10-[1,1-디메틸-1-(시클로펜타디에닐)실릴]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[(시클로펜타디에닐)메틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[2-(시클로펜타디에닐)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[2-(시클로펜타디에닐)에틸]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1-메틸-1-(시클로펜타디에닐)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1-메틸-1-(3-t-부틸-시클로펜타디에닐)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1-메틸-1-(3-아다만틸-시클로펜타디에닐)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1,1-디메틸-1-(플루오레닐)실릴]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[(플루오레닐)메틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[2-(플루오레닐)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

10-[1-메틸-1-(플루오레닐)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌;

6-[1,1-디메틸-1-(시클로펜타디에닐)실릴]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[(시클로펜타디에닐)메틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[1,1-디메틸-1-(플루오레닐)실릴]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

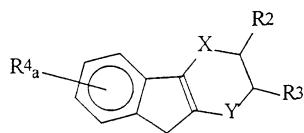
6-[1,1-디메틸-1-(2,7-디-t-부틸-플루오레닐)실릴]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌;

6-[1-메틸-1-(플루오레닐)에틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌.

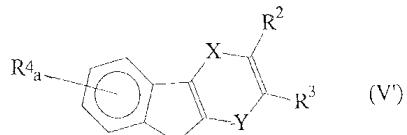
특히 바람직한 브릿지된 리간드는 6-[(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌이다.

본 발명의 리간드는, 시판되는 제품 또는 공지된 방법으로 제조될 수 있는 유도체로부터 출발하여, 공지된 과정으로 제조될 수 있다. 더욱 구체적으로는, A 기가 Cp 기와 같을 때, 상기 리간드는 화학식 V 또는 V'의 화합물을 우선, 시클로펜타디에닐 고리 상에 비편재화된 음이온을 형성할 수 있는 화합물과 반응시키고, 이어서 화학식 $(ZR^1)_{m}W_2$ (식 중, Z, R¹, m 및 n은 상기 정의와 동일하고, 치환체 W는 서로 동일 또는 상이한, 할로겐 원자 또는 토실레이트기이다)의 화합물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다:

화학식 V



화학식 V'



(상기 식에서, X, Y, R², R³, R⁴ 및 a는 상기 정의와 동일하다). 화학식 $(ZR^1)_{m}W_2$ 의 화합물의 예로는, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 디메틸디클로로게르마늄, 2,2-디클로로프로판 및 1,2-디브로모에탄이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 브릿지된 리간드의 합성은, 비극성 용매 중 유기 리튬 화합물 용액을 비양성자성 극성 용매 중 화합물 V 또는 V'의 용액에 가함으로써 수행되는 것이 바람직하다. 이렇게 수득된 음이온 형태의 화합물 V 또는 V'를 함유하는 용액을 비양성자성 극성 용매 중 화학식 $(ZR^1)_{m}W_2$ 의 화합물의 용액에 가한다. 브릿지된 리간드는 최종적으로 당업계에 공지된 일반적인 방법에 의해 분리될 수 있다.

상기 방법에서 사용될 수 있는 비양성자성 극성 용매의 예로는, 테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄, 디에틸에테르, 톨루엔 및 디클로로메탄이며, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 방법에 적합한 비극성 용매의 예로는, 펜탄, 헥산 및 벤젠이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

전과정에서, 온도는 -180 °C 내지 80 °C로 유지되는 것이 바람직하고, -20 °C 내지 40 °C로 유지되는 것이 더욱 바람직하다.

A 기가 Cp 기와 상이할 때, 화학식 V 또는 V'의 화합물의 음이온성 염을 치환된 A 기와 반응시킴으로써 화학식 IV의 브릿지된 리간드의 제조를 수행할 수 있다.

n이 0이 아니고, r이 1일 때, 우선, 상기와 같이 제조된 브릿지된 리간드 ($ZR^1_m)_n(Cp)(A)$ 를 시클로펜타디에닐 고리 상에 비편재화된 음이온을 형성할 수 있는 화합물과 반응시키고, 이어서 화학식 ML_4 (식중, M 및 치환체 L은 상기 정의와 동일하다)의 화합물과 반응시킴으로써 화학식 I의 메탈로센 화합물을 제조할 수 있다. 화학식 ML_4 의 화합물의 예로는 티타늄 테트라클로라이드, 지르코늄 테트라클로라이드 및 하프늄 테트라클로라이드가 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

더욱 구체적으로는, 상기 브릿지된 리간드는 비양성자성 극성 용매 중에 용해되고, 이렇게 수득된 용액에 비극성 용매 중 유기 리튬 화합물 용액을 가한다. 이렇게 수득된 음이온 형태를 분리하고, 비양성자성 극성 용매 중에 용해시키고, 이어서 비양성자성 극성 용매중 ML_4 화합물의 혼탁액에 가한다. 반응 끝에, 업계에서 흔히 사용하는 기술로 반응 혼합물로부터 생성된 고체 생성물을 분리한다. 상기 과정에 적합한 비양성자성 극성 용매의 예로는, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 디에틸에테르, 톨루엔 및 디클로로메탄이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 과정에 적합한 비극성 용매의 예로는, 펜탄, 헥산 및 벤젠이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

전과정이 진행되는 동안, 온도를 -180 °C 내지 80 °C로 유지하는 것이 바람직하고, -20 °C 내지 40 °C가 더욱 바람직하다.

화학식 I의 메탈로센 화합물(식중, n = 0, r = 1)을, 리간드 Cp 및 A의 음이온을 금속 M의 테트라할라이드(즉, ML_4 , M 및 L은 상기 정의와 동일하다)와 적합한 용매 중에 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

본 발명의 화학식 I의 메탈로센 화합물(Cp 및 A는 부분적으로 수소화되어 있다)은, 상응하는 메탈로센 화합물(Cp 및 경우에 따라 A는 화학식 II 및 II'이다)을 수소화함으로써 적합하게 제조할 수 있다. 수소화 반응은, PtO_2 와 같은 적합한 수소화 촉매, 및 수소의 존재 하에, CH_2Cl_2 와 같은 적합한 용매 중에서 수행된다. 수소 압력은 1 내지 100 바(bar)가 바람직하고, 온도는 -50 °C 내지 50 °C가 바람직하다.

화학식 I의 메탈로센 화합물 중 하나 이상의 L 치환체가 할로겐이 아닐 때, 생성된 메탈로센 중 하나 이상의 치환체 L을 할로겐이 아닌 다른 치환체로 치환하여야 한다. 이러한 치환 반응은 공지된 방법으로 수행된다. 예컨대, 치환체 L이 알킬 기일 때, 메탈로센은 알킬마그네슘 할라이드(그리나드 시약) 또는 리튬알킬 화합물과 반응할 수 있다.

본 발명은 또한 하기 물질 간의 반응으로 이루어지는, 올레핀의 중합용 촉매에 관한 것이다:

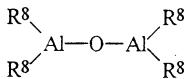
(1) 임의로 화학식 AlR^7_3 또는 $Al_2R^7_6$ 의 유기 알루미늄 화합물(식중, 치환체 R⁷은 서로 동일 또는 상이하고, R⁴의 정의와 동일하거나 할로겐이다)과의 반응 생성물인, 화학식 I의 메탈로센 화합물 및;

(2) 임의로 화학식 AlR^7_3 또는 $Al_2R^7_6$ 의 유기 알루미늄 화합물(식중, 치환체 R⁷은 상기 정의와 동일하다) 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 화합물과 혼합된 알룸옥산.

성분 (2)로 사용되는 알룸옥산은, 물과 화학식 AlR^7_3 또는 $Al_2R^7_6$ 의 유기-알루미늄 화합물(단, 하나 이상의 R⁷이 할로겐이 아니다)과의 반응으로 수득할 수 있다. 이때, 반응에서 Al/물의 몰비는 1:1 내지 100:1이다.

알루미늄과 메탈로센 금속과의 몰비는 약 10:1 내지 약 5000:1이고, 바람직하게는 약 100:1 내지 약 4000:1이다.

본 발명의 촉매에 사용되는 알룸옥산은 선형, 분지형 또는 고리형 화합물로, 하기와 같은 형태의 기 하나 이상을 함유한다:



(식 중, R^8 은, 서로 동일 또는 상이하고, R^4 의 정의와 동일하거나 기 $-\text{O}-\text{Al}(\text{R}^8)_2$ 이다).

본 발명에서 사용되기에 적합한 알루미늄의 예는, 메틸알루미늄(MAO), 이소부틸알루미늄(TIBAO) 및 트리스(2,4,4-트리메틸-펜틸)-알루미늄(TIOAO)이다.

상이한 알루미늄의 혼합물도 또한 적합하다. 화학식 AlR_3^7 또는 Al_2R_6^7 의 알루미늄 화합물의 예는 하기와 같으며, 이에 한정되는 것은 아니다:

$\text{Al}(\text{Me})_3$, $\text{Al}(\text{Et})_3$, $\text{AlH}(\text{Et})_2$, $\text{Al}(\text{iBu})_3$, $\text{AlH}(\text{iBu})_2$, $\text{Al}(\text{iHex})_3$, $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{Ch}_2\text{CMe}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{iBu}$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{Et}$, $\text{AlMe}(\text{Et})_2$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{iBu}$, $\text{Al}(\text{Me})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$, AlEtCl_2 , $\text{Al}_2(\text{Et})_3\text{Cl}_3$ (식중, Me = 메틸, Et = 에틸, iBu = 이소부틸, iHex = 이소헥실).

상기 언급된 알루미늄 화합물 중에서, 트리스-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄(TIOA), 트리메틸알루미늄(TMA) 및 트리이소부틸알루미늄(TIBA)이 바람직하다.

메탈로센 알킬 양이온을 형성할 수 있는 화합물의 예는, 화학식 J^+K^- 의 화합물(식중, J^+ 는 브뢴스테드 산이고, 프로톤을 제공할 수 있으며, 화학식 I의 화합물의 치환체와 비가역적으로 반응하고, K^- 는 적합한 음이온으로서, 배위되지 않고, 올레핀 기질로부터 충분히 제거될 수 있고, 2 개의 화합물의 반응으로부터 유래한 활성 촉매 종을 안정화시킬 수 있다)이고, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 음이온 K^- 는 하나 이상의 보론 원자를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 음이온 K^- 는 화학식 $\text{BAr}_4^{(-)}$ 의 음이온(식중, 치환체 Ar은, 서로 동일 또는 상이하고, 페닐, 펜타플루오로페닐, 비스-(트리플루오로메틸)-페닐과 같은 아릴 라디칼이다)이다. 테트라키스펜타플루오로페닐보레이트가 특히 바람직하다. 또한, 화학식 BAr_3 의 화합물도 적합하게 사용될 수 있다.

본 발명의 촉매는 비활성 지지체에, 메탈로센 성분 (1), 또는 메탈로센 성분 (1)과 성분 (2)의 반응 생성물, 또는 성분 (2)와 연속하여 메탈로센 성분(1)을 실리카, 알루미나, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체 또는 폴리에틸렌과 같은 비활성 지지체 상에 부착함으로써, 또한 사용할 수 있다.

이러한 알킬 알루미늄 화합물의 추가의 첨가에 의해 배합되거나 물과 미리 반응시켜 수득된 고체 화합물이 가스상 중합에서 유용하게 사용된다.

본 발명의 촉매는, 올레핀의 단일 또는 공중합 반응에서 유리하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은, 상기 촉매의 존재 하에, 하나 이상의 올레핀 단량체를 중합 반응시키는 것으로 이루어지는, 올레핀의 중합 방법에 관한 것이다.

화학식 I의 메탈로센 화합물(식 중, $n = 1$, A기는 비치환 시클로펜타디에닐기)을 사용할 때, 수득된 α -올레핀 단일중합체는 압도적으로 신디오택틱 구조를 갖는다. 이와는 달리, 화학식 I의 메탈로센(식 중, $n = 1$, A기는 치환 시클로펜타디에닐기)을 사용할 때, 수득된 α -올레핀 단일중합체는 이소택틱 구조를 갖는다.

본 발명의 촉매는, 올레핀의 단일중합 반응, 바람직하게는 HDPE의 제조에 있어서의 에틸렌, 또는 α -올레핀, 예컨대 프로필렌 및 1-부텐의 단일중합 반응에서 사용될 수 있다. 에틸렌 중합에 있어서, 본 발명의 메탈로센은 Zr/Al 비가 매우 낮을 때에도 우수한 활성을 나타낸다.

본 발명의 촉매는, 에틸렌과 고차 올레핀과의 공중합 반응에서 또한 흥미롭게 사용된다. 특히, 본 발명의 촉매는 LLDPE의 제조에 사용될 수 있다. 이렇게 수득된 LLDPE 공중합체는 밀도가 0.9 g/ml를 초과하고, 자일렌 가용성 백분율이 매우 낮다.

공단량체로 사용될 적합한 올레핀은, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (식중, R은 C_{1-10} 알킬 라디칼)의 α -올레핀 및 시클로올레핀을 포함한다. 이들 올레핀의 예로는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-에사데센, 1-옥타데센, 1-에이코센, 알릴시클로헥센, 시클로펜тен, 시클로헥센, 노르보르넨 및 4,6-디메틸-1-헵텐이 있다.

공중합체는 폴리엔, 특히 선형 또는 고리형, 공액 또는 비공액 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔, 이소프렌, 1,3-부타디엔, 1,5-헥사디엔 및 1,6-헵타디엔으로부터 유래한 단위를 소량의 비율로 함유할 수 있다.

화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 α -올레핀, 시클로올레핀 및/또는 폴리엔으로부터 유래한 단위는, 공중합체 중에 바람직하게는 1 내지 20 몰%의 양으로 존재한다.

본 발명의 촉매는, 경우에 따라 폴리엔으로부터 유래한 단위 소량을 함유하는, 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 의 α -올레핀(식 중, R은 상기 정의와 동일하다)과 에틸렌과의 탄성 공중합체의 제조에 또한 사용될 수 있다.

포화 탄성 공중합체는, 에틸렌 단위 및 α -올레핀 및/또는 시클로중합할 수 있는 비공액 디올레핀을 함유할 수 있다. 불포화 탄성 공중합체는, 에틸렌과 α -올레핀의 중합으로부터 유래한 단위와 함께, 하나 이상의 폴리엔의 공중합으로부터 유래한 불포화 단위를 소량의 비율로 함유할 수 있다. 불포화 단위의 함량은 0.1 내지 5 중량%가 바람직하다.

적합한 α -올레핀의 예는, 프로필렌, 1-부텐 및 4-메틸-1-펜텐이고, 이에 한정되는 것은 아니다. 시클로중합할 수 있는 적합한 비공액 디올레핀은 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔 및 2-메틸-1,5-헥사디엔이다.

적합한 폴리엔의 예는 하기와 같고, 이에 한정되는 것은 아니다:

(i) 불포화 단위를 생성할 수 있는 폴리엔, 예컨대:

- 선형, 비공액 디엔, 예컨대 1,4-헥사디엔 트랜스, 1,4-헥사디엔 시스, 6-메틸-1,5-헵타디엔, 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔 및 11-메틸-1,10-도데카디엔; 모노시클릭 디올레핀, 예컨대 시스-1,5-시클로옥타디엔 및 5-메틸-1,5-시클로옥타디엔;

- 비시클릭 디올레핀, 예컨대, 4,5,8,9-테트라히드로인덴 및 6 및 7-메틸-4,5,8,9-테트라히드로인덴;

- 알케닐 또는 알킬리텐 노르보르넨, 예컨대 5-에틸리텐-2-노르보르넨, 5-이소프로필리텐-2-노르보르넨 및 엑소-5-이소프로페닐-2-노르보르넨;

- 폴리시클릭 디올레핀, 예컨대 디시클로펜타디엔, 트리시클로-[6.2.1.0^{2,7}]4,9-운데카디엔 및 이의 4-메틸 유도체;

(ii) 시클로중합할 수 있는 비공액 디올레핀, 예컨대 1,5-헥사디엔, 1,6-헵타디엔 및 2-메틸-1,5-헥사디엔;

(iii) 공액 디엔, 예컨대 부타디엔 및 이소프렌.

본 발명은 또한, 상기 촉매의 존재 하 수행되는 프로필렌의 중합 방법에 관한 것이다.

본 발명에서 촉매의 또 다른 흥미로운 용도는, 시클로올레핀 중합체의 제조에 있어서의 용도이다. 모노시클릭 및 폴리시클릭 올레핀 단량체는 또한 선형 올레핀 중합체와 단일중합 또는 공중합될 수 있다.

본 발명의 중합 방법은 가스상 또는 액체상으로 수행될 수 있고, 경우에 따라서는 방향족(예컨대, 톨루엔), 또는 지방족(예컨대, 프로판, 헥산, 햘탄, 이소부탄 및 시클로헥산)의 비활성 탄화수소 용매의 존재 하에 수행될 수 있다.

중합 온도는, 바람직하게는 약 0 °C 내지 약 250 °C이다. 특히, HDPE 및 LLDPE의 제조에 있어서는, 바람직하게는 20 °C 내지 150 °C, 더욱 바람직하게는 40 °C 내지 90 °C이며, 반면 탄성 공중합체의 제조에 있어서는, 바람직하게는 0 °C 내지 200 °C, 더욱 바람직하게는 20 °C 내지 100 °C이다.

중합체의 분자량은 중합 온도, 촉매 성분의 종류 또는 농도를 변화시킴에 따라 다양하게 변화될 수 있으며, 또는 수소와 같은 분자량 조절제를 사용하여 다양하게 변화될 수 있다. 본 발명의 촉매가 분자량 조절제로서 수소에 민감하다는 것은, EP 0 604 908에 인용된 바와 같이 메틸로센 화합물의 존재 하에 중합을 수행하면, 상당한 양을 사용할 때라도 수소는 생성된 중합체의 분자량에 아무런 영향을 미치지 않는다는 점으로 미루어보아서는 예상치 못한 것이다.

분자량 분포는, 상이한 메틸로센의 혼합물을 사용하거나, 중합 반응의 다양한 단계에서 중합 온도 및/또는 분자량 조절제의 농도를 변화시킴으로써 변화될 수 있다.

중합 수율은 촉매 중 메틸로센의 순도에 의존하며; 본 발명의 메틸로센은 그 자체로 사용되거나 미리 정제 처리를 할 수 있다.

촉매 성분을 중합 전에 접촉시키면 특히 흥미로운 결과가 나타난다. 접촉 시간은 일반적으로 1 내지 60 분이고, 바람직하게는 5 내지 20 분이다. 메틸로센 성분 (1)에 있어서의 전-접촉 농도는 10^{-2} 내지 10^{-8} mol/l이고, 성분 (2)에 있어서는 10 내지 10^{-3} mol/l이다. 전-접촉을 일반적으로 탄화수소 용매, 경우에 따라서는 소량의 단량체의 존재 하에 수행한다.

하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예

일반적인 방법 및 특성

통상적인 슈랭크-라인 기술을 사용하여 질소 하에 모든 조작을 수행하였다. 용매를 블루 Na-벤조페논 케틸 (Et_2O), CaH_2 (CH_2Cl_2) 또는 $\text{Al}i\text{Bu}_3$ (탄화수소)로부터 중류하고, 질소 하에 저장하였다. BuLi (알드리치)를 그대로 사용하였다. 메틸로센 및 리간드에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 분석을 AC200 Bruker 스펙트로메터 (CD_2Cl_2 , 5.35 ppm에서 잔류 CHDCl_2 의 3중선 중 중간 피크)로 수행하였다. 모든 NMR 용매를 P_2O_5 상에서 건조시키고, 사용하기 전에 중류하였다.

표준 비활성 대기 기술을 사용하여 질소 하에 샘플을 제조하였다.

중합체에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석을, Bruker 400 MHz 장치를 사용하여 수행하였다. 130 °C에서 테트라클로로디듀테로에탄 중의 용액으로서 샘플을 분석하였다. 고유 점도 [η] (dl/g)를 135 °C 테트랄린 중에서 측정하였다.

중합체의 용점 T_m (°C) 및 $\Delta H(\text{J/g})$ 를 시차주사열량계(DSC, Perkin Elmer Co.Ltd.,의 DSC-7 장치)로 하기 방법으로 측정하였다: 중합반응으로부터 수득한 샘플 약 10 mg을 주사 속도 20 °C/분으로 180 °C 까지 가열하고; 샘플을 180 °C에서 5 분 동안 유지한 후, 주사 속도 20 °C/분으로 냉각시켰다. 첫번째와 동일한 방식으로 2 차 주사를 수행하였다. 기록된 값은 2 차 주사에서 수득된 값이었다.

밀도(g/ml)는 ASTM D-1505 법에 따라 밀도 구배로 칼럼에서 배출된 공중합체의 샘플을 침액시킴으로써 측정하였다.

본 발명의 공중합체에서, 반응비의 곱 $r_1 \cdot r_2$ (이때, r_1 은 프로필렌의 반응비이고, r_2 는 에틸렌의 반응비이다)을 하기 식으로 계산하였다:

$$r_1 \times r_2 = 1 + f \times (c + 1) - (f + 1) \times (c + 1)^{1/2}$$

[식중, f 는 공중합체 중 에틸렌 단위의 몰과 프로필렌 단위의 몰 사이의 비이고, c 는 $(\text{PPP} + \text{PPE})/\text{EPE}$ 이다].

공중합체 중 공단량체의 양(중량%)은 IR로 측정하였다.

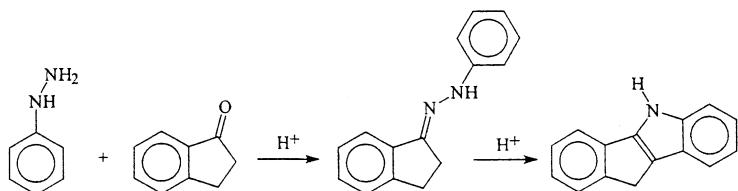
25 °C 자일렌 중에서 용해도를 하기 방법으로 측정하였다: 중합체 약 2.5 g 및 자일렌 250 mL 를 냉각기 및 환류 콘텐서가 장착된 등근바닥 플라스크에 넣고, 질소 대기 하에 두었다. 이렇게 수득된 혼합물을 135 °C 로 가열하고, 약 60 분 동안 교반하였다. 혼합물을 계속 교반하면서 25 °C 까지 냉각한 후, 여과하고, 항량이 수득될 때까지 여액으로부터 용액을 증발시킨 후, 가용성 분획의 중량을 계산하였다.

화학식 (V) 또는 (V') 의 화합물의 제조

실시예 1

화학식 (V) 의 5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, X = N-H 이고, Y 는 단일 결합이며, R² 및 R³ 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 0 이다)

N-H 인데노인돌을 문헌 [H. Armit 및 R. Robinson, (*J. Chem. Soc.*, 121:835)] 에 기술된 대로, 하기의 반응식에 따라 제조하였다:



실시예 2

화학식 (V) 의 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, X = N-Me 이고, Y 는 단일 결합이며, R² 및 R³ 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 0 이다)

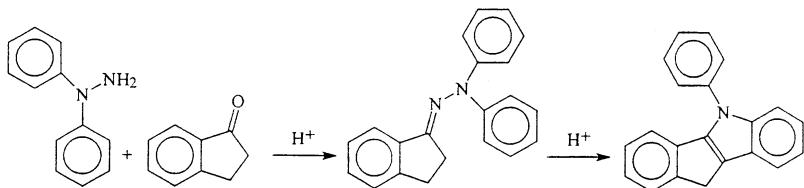
0.5 l의 별브(bulb)에 100 mL 의 50% 수성 NaOH, 100 mL 의 벤젠, 6.1 g (28 mmol) 의 실시예 1에서 제조된 5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌, 1.8 mL (28 mmol) 의 MeI 및 0.5 g 의 트리메틸세틸암모늄 브로마이드를 넣었다. 수득된 혼합물을 2 시간동안 교반하고, 유기상의 형성이 관찰된 후; 이 상을 분리하고, 물 (100 mL) 로 2회 세척하고, Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 제거한 후, 잔류물을 에탄올로부터 재결정화하여 5.3 g 의 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 84%).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.65–7.10 (m, 8H), 4.03 (s, 3H), 3.68 (s, 2H).

실시예 3

화학식 (V) 의 N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, X = N-Ph 이고, Y 는 단일 결합이며, R² 및 R³ 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 0 이다)

N-Ph 인돌을 하기의 반응식에 따라 합성하였다:



0.25 l의 별브에 13 g (70 mmol) 의 N,N-디페닐히드라진, 9.2 g (70 mmol) 의 1-인다논, 및 80 mL 의 에탄올에 5 mL 의 96 % H₂SO₄ 를 혼합하여 수득된 용액을 넣었다. 이렇게 수득된 혼합물을 4 시간동안 환류하에 가열하고 200 mL 의 물 중 7.5 g 의 NaOH 용액내에 부었다.

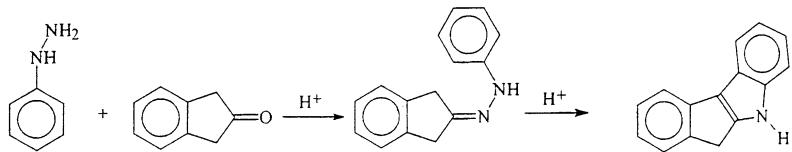
이렇게 수득된 히드라지드를 CH_2Cl_2 (150 mL)로 추출하고, 유기상을 분리하고, Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 용매를 증발시켰다. 고체 잔류물을 헵탄으로부터 재결정화하여 11.3 g의 N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 60%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.75–7.05 (m, 13H), 3.82 (s, 2H).

실시예 4

화학식 (V)의 5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X는 단일 결합이고, Y = N-H이며, R^2 및 R^3 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, $a = 0$ 이다)

N-H 인데노인돌을 문현 [H. Armit 및 R. Robinson, (*J. Chem. Soc.*, 121:838)]에 기술된 대로, 하기의 반응식에 따라 제조하였다:



실시예 5

화학식 (V)의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X는 단일 결합이고, Y = N-Me이며, R^2 및 R^3 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, $a = 0$ 이다)

0.5 L의 별브에 100 mL의 50% 수성 NaOH, 100 mL의 벤젠, 6.1 g (28 mmol)의 실시예 4에서 제조된 5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌, 1.8 mL (28 mmol)의 MeI 및 0.5 g의 트리메틸세틸암모늄 브로마이드를 넣었다. 수득된 혼합물을 2시간동안 교반하고, 유기상의 형성이 관찰된 후; 이 상을 분리하고, 물 (100 mL)로 2회 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 용매를 제거한 후, 잔류물을 에탄올로부터 재결정화하여 4.8 g의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 78%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.85–7.00 (m, 8H), 3.72 (s, 3H), 3.61 (s, 2H).

실시예 6

화학식 (V)의 N-알릴-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X는 단일 결합이고, Y = N-알릴이며, R^2 및 R^3 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, $a = 0$ 이다)

0.5 L의 별브에 100 mL의 50% 수성 NaOH, 100 mL의 벤젠, 6.1 g (28 mmol)의 실시예 4에서 제조된 5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌, 5 g (41 mmol)의 알릴-브로마이드 및 0.5 g의 트리메틸세틸암모늄 브로마이드를 넣었다. 수득된 혼합물을 12시간동안 교반하고, 유기상의 형성이 관찰된 후; 이 상을 분리하고, 물 (100 mL)로 2회 세척하고, Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 용매를 제거한 후, 잔류물을 헥산/에틸아세테이트 = 5:1을 용리액으로 하여 실리카겔 칼럼을 통과시키고, 수득된 용액을 증발시켜, 1.8 g의 N-알릴-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 37%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.85–6.90 (m, 8H), 5.95 (m, 1H), 5.16 (m, 1H), 5.02 (m, 1H), 4.73 (m, 2H), 3.63 (s, 2H).

실시예 7

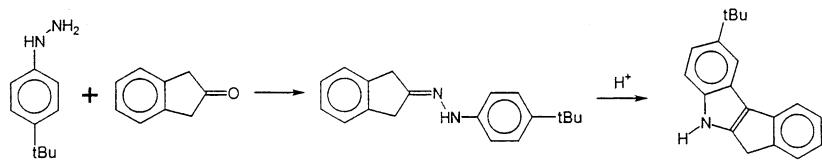
화학식 (V) 의 N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X 는 단일 결합이고, Y = N-Ph 이며, R² 및 R³는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 0 이다)

0.25 ℓ의 벌브에 10 g (45 mmol) 의 N,N-디페닐히드라지늄 클로라이드, 6.0 g (45 mmol) 의 2-인다논 및 50 mL 의 에탄올을 넣었다. 이렇게 수득된 혼합물을 4 시간동안 환류하여 가열하고 이것을 물중에 끓고, 잔류 혼합물을 CH₂Cl₂ (150 mL)로 추출하고, 용매를 증발시켰다. 수득된 혼합물을 실리카겔 칼럼을 통과시켜 (용리액: 벤젠/헥산 = 1:2), 원하는 화합물을 분리하였다. 생성된 용액을 증발시키고 10 mL 의 헥산으로 처리하여 결정의 침전을 얻었다. 이 결정을 분리하고, 10 mL 의 헥산으로 세척하고, 마지막으로 건조시켜, 5.4 g 의 N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 45%).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.95–7.15 (m, 13H), 3.81 (s, 2H).

실시예 8

화학식 (V) 의 2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X 는 단일 결합이고, Y = N-H 이며, R² 및 R³는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 1 이며, R⁴는 t-부틸이다)

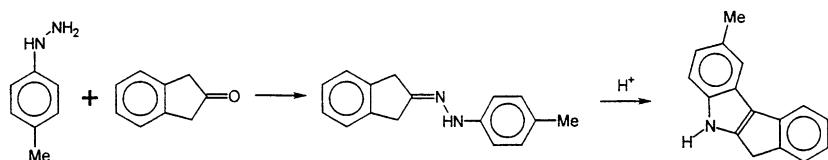


16 g (0.1 mol) 의 t-부틸-페닐히드라진, 13 g (0.1 mol) 의 인단-2-온 및 100 mL 의 이소프로판올을 벌브에 넣었다. 수득된 혼합물을 1 시간동안 환류하고, 30 mL 의 이소프로판올에 용해된 5 mL 의 H₂SO₄ 의 용액을 적가한 다음, 1 시간동안 환류하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 냉각하고 물중에 부었다. 침전물을 여과하고, 물로 세척하고, 마지막으로 건조시켜, 18 g 의 2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 69%).

¹H-NMR (CDCl₃): 8.04 (bs, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.38 (t, 1H), 7.32 (dd, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.12 (t, 1H), 3.65 (s, 2H), 1.43 (s, 9H).

실시예 8-비스

화학식 (V) 의 2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X 는 단일 결합이고, Y = N-H 이며, R² 및 R³는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 1 이며, R⁴는 메틸이다)

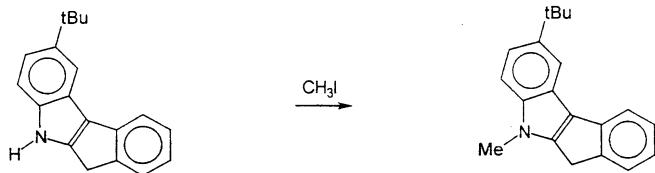


12.2 g (0.1 mol) 의 p-Me-페닐히드라진, 13 g (0.1 mol) 의 인단-2-온 및 100 mL 의 이소프로판올을 벌브에 넣었다. 수득된 혼합물을 1 시간동안 환류하고 30 mL 의 이소프로판올에 용해된 5 mL 의 H₂SO₄ 의 용액을 적가한 다음, 1 시간동안 환류하였다. 수득된 혼합물을 실온으로 냉각하고 물중에 부었다. 침전물을 여과하고, 물로 세척하고, 마지막으로 건조시켜, 19.3 g 의 2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 88%).

¹H-NMR (CDCl₃): 8.03 (bs, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.33 (t, 1H), 7.22 (d, 1H), 7.08 (t, 1H), 7.01 (d, 1H), 3.70 (s, 2H), 2.55 (s, 3H).

실시예 9

화학식 (V) 의 N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인테노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X 는 단일 결합이고, Y = N-Me 이며, R² 및 R³ 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 1 이고, R⁴ 는 t-부틸이다)

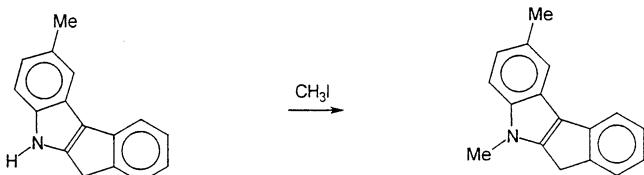


15 g 의 NaOH, 20 mL 의 물, 20 mL 의 벤젠, 0.1 g 의 트리메틸-세틸-암모늄 브로마이드, 7.8 g (0.03 mol) 의 실시예 8에서 수득된 2-t-부틸-5,6-디히드로인테노[2,1-b]인돌, 및 2.5 mL (0.04 mol) 의 CH₃I를 벌브에 넣었다. 생성된 2-상계(two phase system)를 2 시간동안 실온에서 교반한 후, 10 분간 환류시켰다. 그후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 유기층을 수집하고, 100 mL 의 물로 2회 세척하고, 증발시켰다. 잔류물을 헥산/벤젠으로부터 재결정화하여, 6.2 g 의 N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인테노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 75%).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.82 (d, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.30 (dd, 1H), 7.24 (d, 1H), 7.05 (t, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.62 (s, 2H), 1.43 (s, 9H).

실시예 9-비스

화학식 (V) 의 N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인테노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, X 는 단일 결합이고, Y = N-Me 이며, R² 및 R³ 는 축합된 벤젠 고리를 형성하고, a = 1 이며, R⁴ 는 메틸이다)

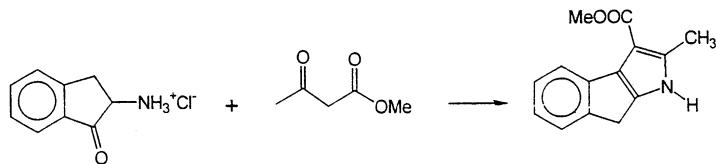


45 g 의 NaOH, 60 mL 의 물, 60 mL 의 벤젠, 0.3 g 의 트리메틸-세틸-암모늄 브로마이드, 19.3 g (0.088 mol) 의 실시예 8-비스에서 수득된 2-메틸-5,6-디히드로인테노[2,1-b]인돌, 및 7.5 mL (0.12 mol) 의 CH₃I를 벌브에 넣었다. 생성된 2-상계를 2 시간동안 실온에서 교반한 후, 10 분간 환류시켰다. 그후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 여과하였다. 수득된 침전물을 에탄올로 2 회 세척하고, 마지막으로 건조시켜, 18 g 의 N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인테노 [2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 88%).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.63 (s, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.32 (t, 1H), 7.18 (d, 1H), 7.05 (t, 1H), 7.03 (d, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.62 (s, 2H), 2.56 (s, 3H).

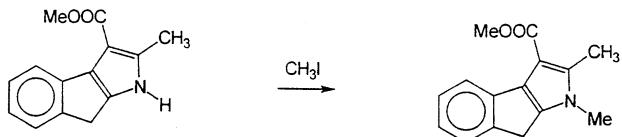
실시예 10

화학식 (V') 의 N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인테노[2,1-b]페롤의 합성 (식중, X 는 단일 결합이고, Y = N-Me 이고, R² = H 이고, R³ = Me 이고, a = 0 이다)



9.2 g (50 mmol) 의 아미노인다논-히드로클로라이드 ([*Chem. Ber.* 29:2604–2606, 1986년], S. Gabriel 등에 의해 발 표된대로 제조), 23 mL (200 mmol) 의 메틸아세토아세ти드 및 13.6 g (100 mmol) 의 NaOAc 삼수화물을 100 mL 의 아세트산에 첨가하였다. 수득된 혼합물을 80 °C에서 교반하면서 3시간동안 가열하였다. 그후 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 침전물을 여과하고, 100 mL의 물, 에탄올 및 에테르로 2회 세척한 다음, 마지막으로 건조시켜, 6.6 g의 카르보메톡시-인데노피롤을 수득하였다 (수율 = 58%).

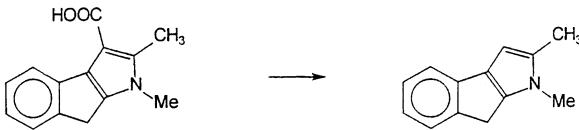
¹H-NMR (CDCl₃): 8.40 (bs, 1H), 7.97 (d, 1H), 7.37 (d, 1H), 7.30 (t, 1H), 7.10 (td, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.53 (s, 2H), 2.62 (s, 3H).



6.5 g (29 mmol)의 상기에서 제조된 카르보메톡시-인데노피롤, 3.6 mL (60 mmol)의 메틸 요오다이드, 30 mL의 물, 30 mL의 벤젠, 10 g의 NaOH 및 100 mg의 트리메틸세틸암모늄 클로라이드를 벌브에 넣고 이 혼합물을 격렬히 교반하면서 40 °C로 3시간동안 가열하였다. 그후 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 유기상을 분리하고, 용매를 증발시키고, 잔류물을 헥산/벤젠 혼합물로부터 재결정화하여, 4.5 g의 N-메틸-카르보메톡시인데노피롤을 수득하였다 (수율 = 64%).



5.54 g (20 mmol)의 상기에서 제조된 N-메틸-카르보메톡시인데노피롤, 25 mL의 메탄올 및 25 mL의 37% KOH를 벌브에 넣고, 수득된 혼합물을 고체가 용해될 때까지 환류하였다. 수득된 용액을 실온으로 냉각시키고, 50 mL의 벤젠으로 2회 세척하고, 염산으로 중화시켰다. 침전물을 여과하고, 물로 세척하고, 건조시켜, 3.6 g의 N-메틸-인데노피롤카본산을 수득하였다 (수율 = 85%).



수득된 화합물 3.6 g (17 mmol) 및 40 mL의 디글립을 벌브에 넣었다. 수득된 혼탁액을 160 °C로 가열하고 이 온도에서 2시간동안 방지하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 결정성 침전물을 여과하고, 에탄올로 세척한 후 마지막으로 건조시켜, 2.27 g의 N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤을 수득하였다 (수율 = 79%).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.34 (m, 2H), 7.20 (t, 1H), 6.98 (t, 1H), 6.07 (s, 1H), 3.52 (s, 3H), 3.48 (s, 2H), 2.28 (s, 3H).

화학식 (IV)의 브릿지된 리간드의 제조

실시예 11

화학식 (IV)의 10-[1-메틸-1-(시클로펜타디에닐)에틸] N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식증, Cp는 실시예 2에서와 같고, A는 시클로펜타디에닐이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 C(CH₃)₂이다)

50 mL의 벌브에 1.55 g (7 mmol)의 실시예 2에서 제조한 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 10 mL의 THF를 넣었다. 혼합물을 -50 °C로 냉각하고, 헥сан에 용해된 1.6 N BuLi 용액 4.5 mL (7 mmol)로 처리하였다. 수득된 용액을 그냥 두어 실온으로 승온시키고, 이어서 5 mL의 THF 중 0.75 mL (7 mmol)의 6,6-디메틸풀벤으로 이루어진 용액으로 처리하였다. 이렇게 수득된 혼합물을 환류하여 2시간동안 교반하고, 수득된 혼탁액을 실온으로 냉각시키고 20 mL의 물로

처리하였다. 혼합물을 CH_2Cl_2 (50 mL)로 추출하고 유기상을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 용매를 증발시킨 후, 고체 잔류액을 헥산으로부터 재결정화하여 10-[1-메틸-1-(시클로펜타디에닐)에틸]N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌리간드의 두 개의 (이중 결합의 위치) 이성체의 혼합물 1.8 g 을 수득하였다 (수율 = 80%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.6–7.0 (m, 8H); 6.87 (m), 6.64 (m), 6.55 (m), 6.46 (m), 6.22 (m), 5.96 (m) 총 3H; 4.13 (s), 4.10 (s) 총 1H; 4.03 (s, 3H); 3.22 (m), 3.08 (m) 총 2H; 1.47 (s), 1.42 (s), 0.90 (s), 0.89 (s) 총 6H.

실시예 12

화학식 (IV) 의 10-[1-메틸-1-(3-t-부틸-시클로펜타디에닐)에틸] N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, Cp 는 실시예 2 에서와 같고, A 는 2-t-부틸-시클로펜타디에닐이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 이다)

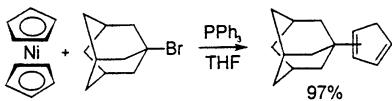
100 mL 의 벌브에 3.07 g (14 mmol) 의 실시예 2 에서 제조한 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 20 mL 의 THF 를 넣었다. 혼합물을 -50°C 로 냉각하고, 이어서 헥산에 용해된 1.6 N BuLi 용액 9 mL (14 mmol) 로 처리하였다. 수득된 용액을 그냥 두어 실온으로 승온시키고, 이어서 10 mL 의 THF 중 2.27 g (14 mmol) 의 6,6-디메틸-2-t-부틸-풀벤으로 이루어진 용액으로 처리하였다. 이렇게 수득된 혼합물을 환류하여 2 시간동안 교반하고, 수득된 혼탁액을 실온으로 냉각시키고 50 mL 의 물로 처리하였다. 혼합물을 헥산 (100 mL) 으로 추출하고 유기상을 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 용매를 증발시킨 후, 잔류 오일은 순수한 10-[1-메틸-1-(3-t-부틸-시클로펜타디에닐)에틸] N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌로 구성되었다. 결정화되지 않고 어떠한 추가적인 정제 단계를 필요로 하지도 않는 이 생성물을 93% (5 g) 의 수율로, 이중 결합의 존재로 인한 세 가지 이성체의 혼합물로서 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.6–6.9 (m, 8H); 6.62 (m), 6.22 (m), 6.18 (m), 6.08 (m), 6.00 (m), 5.74 (m) 총 2H; 4.11 (s), 4.05 (s), 4.02 (s) 총 1H; 4.01 (s, 3H); 3.21 (m), 3.19 (m), 3.06 (m) 총 2H; 1.50–0.90 일군의 단일선 총 15H.

실시예 13

화학식 (IV) 에 상응하는 10-[1-메틸-1-(3-아다만틸-시클로펜타디에닐)에틸] N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, Cp 는 실시예 2 에서와 같고, A 는 3-(1-아다만틸)-시클로펜타디에닐이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 이다)

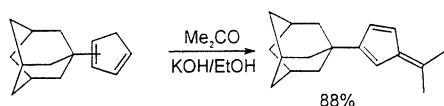
(a) 6,6-디메틸-2-(1-아다만틸)-풀벤의 합성



나켈로센 (12.6 g, 66.7 mmol), 1-브로모아다만탄 (14.3 g, 66.7 mmol), 트리페닐포스핀 (17.5 g, 66.7 mmol) 및 무수 THF (90 mL) 의 혼합물을 교반하고, 환류온도에서 10 시간동안 가열하였다. 감압하 중류에 의해 용매를 제거하고 결정성 잔류물을 뜨거운 헥산 ($5 \times 50\text{mL}$) 으로 세척하였다. 그후 적색 추출물로부터 헥산을 증발시키고 잔류하는 진한 적색 오일을 칼럼 액체 크로마토그래피 (용리액: 헥산) 로 정제하였다. 수율 : 12.9 g, 97%.

융점 = 19–21 °C

$^1\text{H-NMR}$ (벤젠- d_6 ; 30°C) δ : 6.64 (m); 6.42 (m); 6.26 (m); 6.13 (m); 5.93 (m) ($\Sigma=3\text{H}$, =CH-); 2.92 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 2.00 (s, 3H); 1.77 (s, 6H); 1.61 (s, 6H) {아다만탄}.



KOH (6.05 g, 0.108 mol) 과 EtOH (50 mL) 의 혼합물을 탈기시켰다. 잘 교반된 혼합물내에 상기에서 수득한 1-시클로펜타디에닐아다만탄 (7.88 g, 34.7 mmol) 을 첨가하였다. 실온에서 15 분후 아세톤 (3.8 mL, 52 mmol) 을 첨가하고, 혼합물을 1 시간동안 환류 온도하에 교반 및 가열하였다. 그후 혼합물을 150 mL 의 H₂O 에 용해된 85% H₃PO₄ 용액 (8 mL) 내에 부었다. 황색 침전물을 여과하고 H₂O (3×20mL), EtOH (15 mL) 로 세척하고 진공에서 건조시켰다. 수율 : 7.31 g (88%).

¹H-NMR (C₆D₆, 30°C) δ: 6.69 (dd, 1H); 6.60 (dd, 1H); 6.24 (t, 1H) {-CH=}; 1.97 (bs, 3H); 1.88 (bs, 6H); 1.70 (bs, 6H) {아다만탄}; 1.87 (s, 3H); 1.81 (s, 3H) {-CH₃}.

(b) 10-[1-메틸-1-(3-아다만틸-시클로펜타디에닐)에틸] N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성

50 mL 의 벌브에 1.80 g (8.3 mmol) 의 실시예 2 에서 제조한 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 10 mL 의 THF 를 넣었다. 혼합물을 -50 °C 로 냉각하고, 이어서 헥산에 용해된 1.6 N BuLi 용액 4.8 mL (8.3 mmol) 로 처리하였다. 수득된 용액을 그냥 두어 실온으로 승온시키고, 이어서 15 mL 의 THF 중 2.0 g (8.3 mmol) 의 상기 제조한 6,6-디메틸-2-(1-아다만틸)-풀렌으로 이루어진 용액으로 처리하였다. 이렇게 수득된 혼합물을 환류하에 2 시간동안 교반하고, 수득된 혼탁액을 실온으로 냉각시키고 20 mL 의 물로 처리하였다. 혼합물을 CH₂Cl₂ (50 mL) 로 추출하고 유기층을 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 메탄올/벤젠 (2/1) 으로부터 재결정화하여 2.7 g (수율 = 72%) 10-[1-메틸-1-(3-아다만틸-시클로펜타디에닐)에틸] N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 리간드의 세 가지 (이중결합의 위치) 이성체의 혼합물을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.6-6.9 (m, 8H); 6.60 (m), 6.25 (m), 6.14 (m), 6.09 (m), 5.95 (m), 5.73 (m) 총 2H; 4.13 (s), 4.10 (s), 4.07 (s) 총 1H; 4.05 (s, 3H); 3.20 (m), 3.18 (m), 3.00 (m) 총 2H; 2.1-1.7 일군의 다중선 총 15H; 1.37 (s), 1.28 (s), 1.25 (s), 0.99 (s), 0.96 (s), 0.94 (s) 총 6H.

실시예 14

화학식 (IV) 에 상응하는 10-[2-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A = 실시예 2이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 (CH₂)₂ 이다)

250 mL 의 벌브에 4.38 g (20 mmol) 의 실시예 2 에서 제조한 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 50 mL 의 THF 를 넣었다. 혼합물을 -50 °C 로 냉각하고, 이어서 헥산에 용해된 1.6 N BuLi 용액 12.5 mL (20 mmol) 로 처리하였다. 수득된 용액을 그냥 두어 실온으로 승온시키고, 다시 -50 °C 로 냉각시키고, 마지막으로 10 mL 의 THF 중 0.85 mL (10 mmol) 의 1,2-디브로모에탄으로 이루어진 용액으로 처리하였다. 이렇게 수득된 혼합물을 환류하에 1 시간동안 교반하고, 수득된 혼탁액을 실온으로 냉각시키고 1 mL 의 물로 처리하였다. 백색 침전물이 단리되었고, 이를 에테르로 세척하고 건조시켜 3.0 g 의 리간드 10-[2-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)에틸] N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 60%).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.6-7.1 (m, 16H); 4.05 (s, 6H); 3.82 (m, 2H); 2.18 (m, 2H); 1.83 (m, 2H).

실시예 15

식 (IV) 의 10-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)실릴]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A 는 실시예 2 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)

100 mL 벌브에 실시예 2 에서 제조된 2.0 g (9 mmol) 의 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 20 mL 의 디에틸에테르를 넣었다. 혼합물을 0 °C 까지 냉각시키고 헥산중 6 mL 의 BuLi 1.6 N (9 mmol) 로 처리하였다. 생성된 용액을 실온까지 데운 다음, 0 °C 까지 냉각시키고 최종적으로 10 mL 의 디에틸에테르 중 0.55 mL (4.5 mmol) 의 Me₂SiCl₂ 로 이루어진 용액으로 처리하였다. 상기 수득된 혼합물을 2 시간동안 환류하에 교반하고; 생성된 혼탁액을 실온까지 냉각시키고

20 mL 물로 처리하였다. 백색 침전물을 단리시켜, 에테르로 세척하고 건조시켜, 리간드 10-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)실릴]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 1.9 g (수율 = 85 %) 의 rac/meso 혼합물 (3 : 2) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): 8.0–7.0 (m, 16H); 4.41 (s, rac-), 4.32 (s, meso-) 총 2H; 4.16 (s, rac-), 4.13 (s, meso-) 총 6H; -0.40 (s, meso-), -0.48 (s, rac-), -0.49 (s, meso-) 총 6H.

실시예 16

식 (IV) 의 10-[1-메틸-1-(시클로펜타디에닐)에틸]N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, Cp 는 실시예 3에서와 같고, A 는 시클로펜타디에닐이고 브릿지하는 2가 라디칼은 C(CH₃)₂ 이다)

100 mL 벌브에 실시예 3에서 제조된 4.0 g (15 mmol) 의 N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 20 mL 의 THF 를 넣었다. 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 헥산중 9.4 mL 의 BuLi 1.6 N (15 mmol) 로 처리하였다. 생성된 용액을 실온 까지 데운다음, 이어서 10 mL 의 THF 중 1.6 g (15 mmol) 의 6,6-디메틸풀벤으로 이루어진 용액으로 처리하였다. 상기 수득된 혼합물을 2 시간동안 환류하에 교반하고; 생성된 혼탁액을 실온까지 냉각시키고 20 mL 물로 처리하였다. 혼합물을 CH₂Cl₂ (50 mL) 로 추출하고 유기상을 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고; 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 헥산으로부터 재결정화 하여 리간드 10-[1-메틸-1-(시클로펜타디에닐)에틸]N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 두개의 이성체 (o) 중결합의 위치) 의 2.9 g (수율 = 52 %) 의 혼합물을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.6–6.9 (m, 13H); 6.89 (m), 6.69 (m), 6.58 (m), 6.48 (m), 6.26 (m), 6.00 (m) 총 3H; 4.22 (s), 4.20 (s) 총 1H; 3.26 (m), 3.10 (m) 총 2H; 1.54 (s), 1.50 (s), 1.03 (s), 1.02 (s) 총 6H.

실시예 17

식 (IV)의 10-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)실릴]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A 는 실시예 3 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)

100 mL 벌브에 실시예 3에서 제조된 4.0 g (15 mmol) 의 N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 50 mL 의 디에틸에테르를 넣었다. 혼합물을 0 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 9.4 mL 의 BuLi 1.6 N (15 mmol) 로 처리하였다. 생성된 용액을 실온까지 데운다음, 0 °C 까지 냉각시키고 최종적으로 10 mL 의 디에틸에테르 중 0.88 mL (7.5 mmol) 의 Me₂SiCl₂ 로 이루어진 용액으로 처리하였다. 상기 수득된 혼합물을 1 시간동안 환류하에 교반하고; 생성된 혼탁액을 실온까지 냉각시키고 20 mL 물로 처리하였다. 백색 침전물을 단리시키고, 에테르로 세척하고 건조시켜, 리간드 10-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)실릴]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌의 3.6 g (수율 = 81 %) 의 rac/meso 혼합물 (1 : 10) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.70–7.00 (m, 26H); 4.52 (s, rac-), 4.42 (s, meso-) 총 2H; -0.37 (s, meso-), -0.42 (s, rac-), -0.45 (s, meso-) 총 6H.

실시예 18

식 (IV) 의 6-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A 는 실시예 5 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)

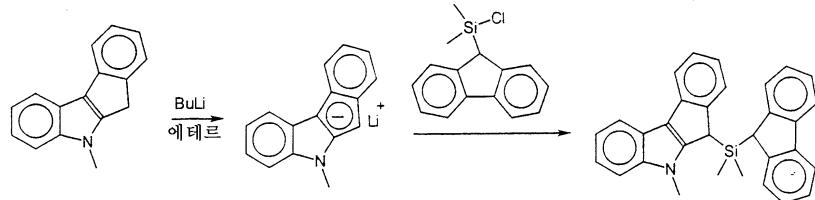
100 mL 벌브에 실시예 5에서 제조된 2.5 g (11.4 mmol) 의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 및 20 mL 의 디에틸에테르를 넣었다. 혼합물을 0 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 7.2 mL 의 BuLi 1.6 N (11.4 mmol) 로 처리하였다. 생성된 용액을 실온까지 데운 다음, 0 °C 까지 냉각시키고 최종적으로 10 mL 의 디에틸에테르 중 0.7 mL (5.7 mmol) 의 Me₂SiCl₂ 로 이루어진 용액으로 처리하였다. 상기 수득된 혼합물을 2 시간동안 환류하에 교반하고; 생성된 혼탁액을 실온까지 냉각시키고 20 mL 물로 처리하였다. 백색 침전물을 단리시키고, 에테르로 세척하고 건조시켜, 목적 생성물인 1.7 g (수율 = 60 %) 의 rac/meso 혼합물 (5 : 1) 을 수득하였다.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.9–6.8 (m, 16H); 4.02 (s, rac-), 3.62 (s, meso)- 총 2H; 3.63 (s, meso-), 3.43 (s, rac-) 총 6H; 0.06 (s, meso-), -0.38 (s, rac-), -0.42 (s, meso-) 총 6H.

실시예 19

화학식 (IV) 의 6-[1,1-디메틸-1-(플루오레닐)실릴]N-메틸-5,6-디히드로인데노

[2,1-b]인돌의 합성 (식중, Cp = 실시예 5 이고, A = 플루오레닐이고 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)

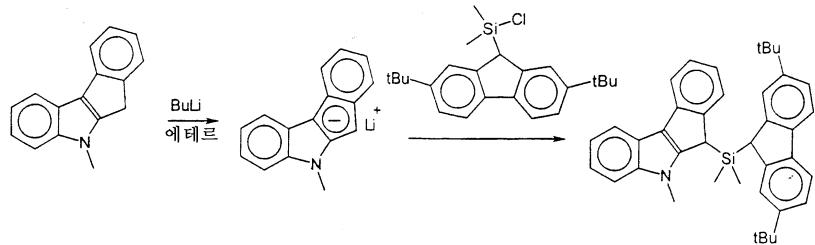


30 mL의 에테르 중 실시예 5에서 제조된, 2.19 g (10 mmol)의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 혼탁액을 헥산 중 6.25 mL의 1.6 N BuLi (10 mmol)로 적가 처리하였다. 생성된 짙은 황색 용액을 -20 °C 까지 냉각시킨 다음 20 mL의 에테르 중 (K. Patsidis 등의 문헌 [J. Organomet. Chem. 509(1) : 63–71, 1996]에 기재된 바와 같이 제조된) 2.6 g (10 mmol)의 플루오레닐-디메틸클로로실란 용액으로 처리하였다. 수득된 혼합물을 실온까지 가열하고 1시간 동안 교반하고 물을 첨가하였다. 상기 수득된 침전물을 여과하고, 물 및 에탄올로 세척하고, 최종적으로 건조시켜, 2.6 g의 목적 생성물 (수율 = 59 %)을 수득하였다.

¹H-NMR(CDCl₃): 8.0–7.1 (다중선 기, 16H); 4.19 (s, 1H); 3.98 (s, 1H); 3.58 (s, 3H); -0.35 (s, 3H); -0.41 (s, 3H).

실시예 20

화학식 (IV) 의 6-[1,1-디메틸-1-(2,7-디-t-부틸-플루오레닐)실릴]N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, Cp = 실시예 5 이고, A = 2,7-디-t-부틸-플루오레닐이고 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)

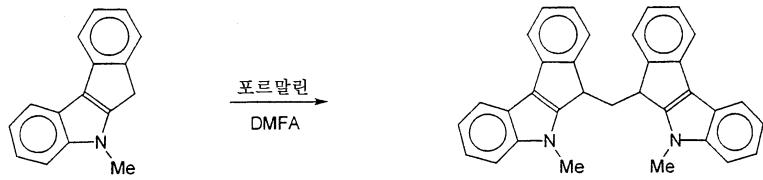


15 mL의 에테르 중 실시예 5에서 제조된, 0.65 g (3 mmol)의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 혼탁액을 헥산 중 1.9 mL의 1.6 N BuLi (3 mmol)로 적가 처리하였다. 생성된 짙은 황색 용액을 -20 °C 까지 냉각시킨 다음, 10 mL의 에테르 중 (K. Patsidis 등의 문헌 [J. Organomet. Chem. 509(1) : 63–71, 1996]에 기재된 바와 같이 제조된) 1.1 g (3 mmol)의 2,7-디-t-부틸-플루오레닐-디메틸클로로실란 용액으로 처리하였다. 수득된 혼합물을 실온까지 가열하고 1시간 동안 교반하고 물을 첨가하였다. 침전물을 여과하고, 물 및 에탄올로 세척하고, 최종적으로 건조시켜, 0.85 g의 목적 생성물 (수율 = 51 %)을 수득하였다.

¹H-NMR(CDCl₃): 7.8–6.8 (다중선 기, 14H); 4.01 (s, 1H); 3.55 (s, 1H); 3.40 (s, 3H); 1.36 (s, 9H); 1.25 (s, 9H); -0.29 (s, 3H); -0.45 (s, 3H).

실시예 21

화학식 (IV) 의 6-[N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A = 실시예 5 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 CH₂ 이다)

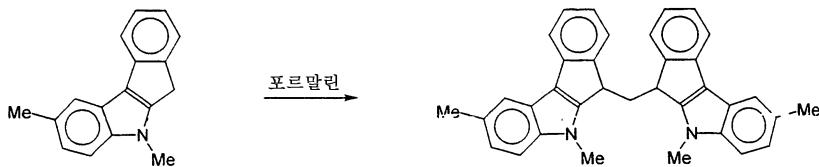


실시예 5에서 제조된, 21.9 g (0.1 mol) 의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 및 200 mL 의 DMFA 를 벌브에 넣고 생성된 혼합물을 교반하 50 °C 까지 가열하였다. 3.4 g (0.05 mol) 의 NaOEt 를 혼합물에 첨가하고 생성된 용액을 10 분간 교반한 다음, 3.8 mL 37 % 포르말린으로 처리하였다. 생성된 혼합물을 75 °C 에서 2 시간 동안 교반하고; 다음에 실온 까지 냉각시키고 5.3 g 의 NH₄Cl 로 처리하였다. 침전물을 여과하고, DMFA (30 mL) 및 에테르로 두번 세척하고, 최종적으로 건조시켜 20 g 의 리간드 6-[N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 90 %).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.9–7.1 (m, 16H); 4.47 (dd, 2H); 3.61 (s, 6H); 2.23 (dd, 2H).

실시예 21-비스

화학식 (IV) 의 6-[N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A = 실시예 9-비스 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 CH₂ 이다)



실시예 9-비스에서 제조된, 9.32 g (0.04 mol) 의 N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌, 및 80 mL 의 DMFA 를 벌브에 넣고, 생성된 혼합물을 교반하 50 °C 까지 가열하였다. 1.36 g (0.02 mol) 의 NaOEt 를 첨가하고; 생성된 용액 을 10 분간 교반한 다음 1.52 mL 37 % 포르말린으로 처리하였다. 생성된 혼합물을 75 °C 에서 2 시간 동안 교반하고, 다음에 실온 까지 냉각시키고 5 g 의 NH₄Cl 로 처리하였다. 수득된 침전물을 여과하고, DMFA (15 mL), 에탄올 및 에테르로 2 회 세척하고, 최종적으로 건조시켜 9.5 g 의 6-[N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌을 수득하였다 (수율 = 99 %).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.86 (d, 2H); 7.66 (d, 2H); 7.63 (s, 2H); 7.40 (t, 2H); 7.13 (m, 4H); 7.02 (d, 2H); 4.50 (m, 2H); 3.59 (s, 6H); 2.52 (s, 6H); 2.23 (m, 2H).

실시예 22

화학식 (IV) 의 6-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A = 실시예 7 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)

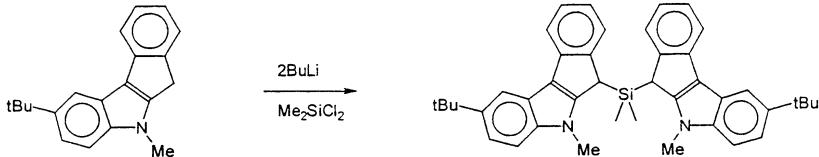
250 mL 벌브에 실시예 5에서 제조된 6.45 g (24 mmol) 의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 및 100 mL 의 디에틸에테르를 넣었다. 혼합물을 0 °C 까지 냉각시키고 혼산 중 15 mL 의 BuLi 1.6 N (24 mmol) 로 처리하였다. 생성된 용액 을 실온 까지 데운 다음, 0 °C 까지 냉각시키고 최종적으로 20 mL 의 디에틸에테르 중 1.4 mL (12 mmol) 의 Me₂SiCl₂ 로 이루어진 용액으로 처리하였다. 상기 수득된 혼합물을 1 시간동안 환류하여 교반하고; 생성된 혼탁액을 실온 까지 냉각시키

고 20 mL 물로 처리하였다. 백색 침전물을 단리시켜, 에테르로 세척하고 건조시켜, 리간드 6-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 순수 rac-형 5.0 g (수율 = 70 %) 을 수득하였다 (meso 형은 모액내에서 발견된다).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.90–7.00 (m, 26H); 3.60 (s, 2H); -1.03 (s, 6H).

실시예 23

화학식 (IV) 의 6-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 합성 (식중, Cp = A = 실시예 9 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)

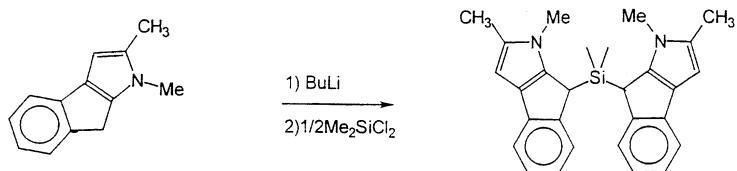


50 mL 의 에테르 중 실시예 9에서 제조된, 5.5 g (20 mmol) 의 N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 혼탁액을 헥산 중 12.5 mL 의 1.6 N BuLi (20 mmol) 로 적가 처리하였다. 생성된 짙은 황색 용액을 -20 °C 까지 냉각시킨 다음, 10 mL 에테르 중 1.3 g 의 Me₂SiCl₂ (10 mmol) 용액으로 처리하였다. 다음에 수득된 혼합물을 실온까지 데우고 1 시 간 동안 환류시켰다. 생성된 혼합물을 100 mL 물로 처리하고; 유기층을 수집하고, 물로 세척하고, 용매를 증발시켰다. 생성된 오일을 10 mL 의 헥산으로 처리하였다. 수분 후 백색 침전물이 형성되기 시작하였다. 수득된 침전물을 여과하고, 헥산으로 세척하고 최종적으로 건조하여, 순수한 rac-형의 목적 생성물을 수득하였다 (2.1 g; 수율 = 30 %).

¹H NMR (CDCl₃): 7.84 (d, 2H); 7.75 (d, 2H); 7.66 (d, 2H); 7.37 (t, 2H); 7.28 (dd, 2H); 7.19 (d, 2H); 7.15 (td, 2H); 4.12 (s, 2H); 3.48 (s, 6H); 1.42 (s, 18H); -0.5 (s, 6H).

실시예 24

화학식 (IV) 의 8-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤-8-일)실릴]-N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤의 합성 (식중, Cp = A = 실시예 10 이고, 브릿지하는 2가 라디칼은 Si(CH₃)₂ 이다)



10 mL 의 에테르 중 실시예 10에서 제조된, 1 g (5.5 mmol) 의 N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤의 혼탁액을 -20 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 3.4 mL 1.6 N BuLi로 처리하였다. 생성된 혼합물을 실온까지 데우고; 다음에 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 0.33 mL (2.7 mmol) 의 Me₂SiCl₂로 처리하였다. 생성된 혼탁액을 실온까지 데우고 10 % NH₄Cl 수용액 (50 mL) 으로 처리하였다. 침전물을 여과하고, 에테르로 세척하고 최종적으로 건조시켜, 1 : 1 = rac : meso 혼합물로서 0.9 g 의 8-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤-8-일)실릴]-N-메틸-2-메틸-1,8-디히드로인데노[2,1-b]페롤을 수득하였다 (수율 = 77 %).

¹H-NMR (CDCl₃): 7.55 (d, 1H); 7.42 (d, 1H); 7.36 (d, 1H); 7.26 (t, 1H); 7.18 (t, 1H); 7.07 (t, 1H); 6.94 (t, 1H); 6.82 (d, 1H); 6.16 (s, 1H); 6.11 (s, 1H); 3.70 (s, 1H); 3.38 (s, 3H); 3.32 (s, 1H); 3.25 (s, 3H); 2.33 (s, 3H); 2.26 (s, 3H); 0.1 (s, 1.5H); -0.42 (s, 3H); -0.46 (s, 1.5H).

화학식 (I) 의 메탈로센의 제조

실시예 25

이소프로필리덴 (N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드의 합성

70 mL 벌브에 실시예 11에서 제조된, 3.25 g (10 mmol)의 리간드 10-[1-메틸-1-(시클로펜타디에닐)에틸]N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 40 mL의 디에틸에테르를 넣었다. 수득된 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 BuLi 1.6 N의 14 mL (22 mmol)로 처리하였다. 2시간 후, 오렌지 결정의 침전이 관찰되었고, 이를 단리시키고, 차가운 디에틸에테르로 세척하고 건조시켜, 출발 리간드 2 음이온의 2.36 g (수율 = 70 %)의 리튬염을 수득하였다.

1.63 g (7 mmol)의 ZrCl₄를 30 mL의 차가운 CH₂Cl₂에 혼탁시키고 수득된 혼합물을 2.36 g의 상기 리튬염으로 처리하였다. 격렬한 반응 후, ZrCl₄ 이 용해되었고 용액은 자색이 되었다. 용매를 증발시킨 후, 수득된 혼합물을 톨루엔으로부터 재결정화하여, 2.2 g의 이소프로필리덴 (N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드를 수득하였다 (수율 = 60 %).

¹H-NMR (THF-d₈): 8.20 (d, 2H); 8.06 (d, H); 7.85 (d, H); 7.50 (d, H); 7.40 (t, H); 7.28 (dd, H); 7.16 (t, H); 6.94 (dd, H); 6.24 (m, 1H); 6.10 (m, 1H); 5.97 (m, 1H); 5.51 (m, 1H); 4.19 (s, 3H); 2.50 (s, 3H); 2.38 (s, 3H).

실시예 26

이소프로필리덴 (N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일) (3-t-부틸-시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드의 합성

70 mL 벌브에 실시예 12에서 제조된, 1.9 g (5 mmol)의 리간드 10-[1-메틸-1-(3-t-부틸-시클로펜타디에닐)에틸]N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 20 mL의 톨루엔을 넣었다. 수득된 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 BuLi 1.6 N의 6.25 mL (10 mmol)로 처리하였다. 생성된 용액을 1시간내에 실온까지 데우고 다음에 1.16 g (5 mmol)의 ZrCl₄로 처리하였다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 에테르로부터 재결정화하여, 약 1 : 1 인 두개의 이성체 meso- 및 rac- 의 이소프로필리덴 (N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일) (3-t-부틸-시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드의 혼합물 0.13 g 을 수득하였다 (수율 = 5 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 8.20-7.00 (m, 8H); 6.16 (m), 6.00 (m), 5.80 (m), 5.47 (m), 5.39 (m) 총 3H; 4.16 (s), 4.15 (s) 총 3H; 2.50 (s), 2.49 (s), 2.35 (s), 2.34 (s) 총 6H; 1.17 (s), 1.00 (s) 총 9H.

실시예 27

이소프로필리덴 (N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)[3-(1-아다만틸)-시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로라이드의 합성

70 mL 벌브에 실시예 13에서 제조된, 2.3 g (5 mmol)의 리간드 10-[1-메틸-1-(3-아다만틸-시클로펜타디에닐)에틸]N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 20 mL의 톨루엔을 넣었다. 수득된 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 BuLi 1.6 N의 6.25 mL (10 mmol)로 처리하였다. 생성된 용액을 1시간내에 실온까지 데우고 다음에 1.16 g (5 mmol)의 ZrCl₄로 처리하였다. 용매를 증발시키고, 잔류물을 에테르로부터 재결정화하여, 0.21 g의 이소프로필리덴 (N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일) [3-(1-아다만틸)-시클로펜타디에닐] 지르코늄 디클로라이드의 혼합물을 수득하였다 (수율 = 7 %).

실시예 28

이소프로필리덴 (N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일) (시클로펜타디에닐) 지르코늄 디클로라이드의 합성

70 mL 벌브에 실시예 16에서 제조된, 2.26 g (6 mmol)의 리간드 10-[1-메틸-1-(시클로펜타디에닐)에틸]N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 20 mL의 툴루엔을 넣었다. 수득된 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 BuLi 1.6 N의 7.5 mL (12 mmol)로 처리하였다. 생성된 용액을 1시간내에 실온까지 데우고 다음에 1.4 g (6 mmol)의 ZrCl₄로 처리하였다. 용매를 증발시키고, 잔류물을 에테르로부터 재결정화하여, 0.55 g의 이소프로필리덴(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)(시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드를 수득하였다(수율 = 17%).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 8.25–7.00 (m, 13H); 6.36 (m, 1H); 6.29 (m, 1H); 5.88 (m, 1H); 5.56 (m, 1H); 2.57 (s, 3H); 2.41 (s, 3H).

실시예 29

디메틸실란디일-비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드의 합성

70 mL 벌브에 실시예 17에서 제조된, 4.75 g (8 mmol)의 10-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)-실릴]-N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 40 mL의 에테르를 넣었다. 수득된 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 BuLi 1.6 N의 12.5 mL (2 mmol)로 처리하였다. 두시간이 경과하여 황색 결정의 침전이 관찰되고; 상기 결정을 분리하고, 차가운 에테르로 세척하고 건조시켜, 2.9 g (60%)의 리간드 2 음이온의 리튬염을 수득하였다.

1.12 g (4.8 mmol)의 ZrCl₄를 30 mL의 차가운 CH₂Cl₂에 혼탁하고 수득된 혼합물을 상기 기술된 바와 같이 수득된 리튬염 2.9 g (4.8 mmol)로 처리하였다. 격렬한 반응 후, ZrCl₄가 용해되고 용액은 암자색이 되었다. 용액을 5 mL로 농축하고 -50 °C 까지 냉각시켰다. 결정성 고체를 분리시키고, 차가운 CH₂Cl₂로 세척하고 건조시켜, 2.35 g의 디메틸실란디일-비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드를 수득하였다(수율 = 65%).

실시예 30

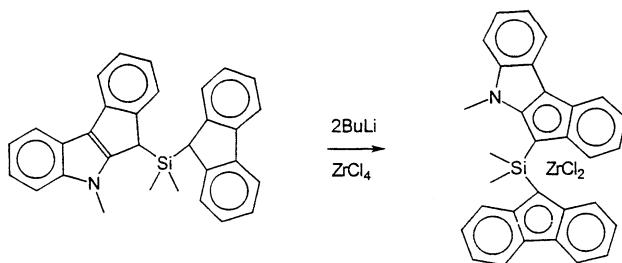
디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드의 합성

70 mL 벌브에 실시예 18에서 제조된, 2.48 g (5 mmol)의 10-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)-실릴]-N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 20 mL의 툴루엔을 넣었다. 수득된 혼합물을 -50 °C 까지 냉각시키고 헥산 중 BuLi 1.6 N의 6.25 mL (10 mmol)로 처리하였다. 생성된 용액을 1시간내에 실온까지 데우고 다음에 1.16 g (5 mmol)의 ZrCl₄로 처리하였다. 생성된 황색 결정을 분리하고, 툴루엔으로 세척하고 건조시켜, rac-이성체의 형태로, 0.39 g의 디메틸실란디일-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드를 수득하였다(수율 = 12%).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7.6–6.9 (m, 26H); 3.7 (s, 6H); 2.37 (s, 6H).

실시예 31

디메틸실란디일-(플루오레닐)(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드의 합성



실시예 19에서 제조한 6-[1,1-디메틸-1-(플루오레닐)실릴][N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 2.2 g (5 mmol)의 에테르 40 mL 중 혼탁액을 헥산 중 1.6 N BuLi(10 mmol) 6.25 mL로 처리하였다. 생성 용액을 -50 °C로 냉각시키고

1.16 g(5 mmol)의 $ZrCl_4$ 로 처리하였다. 수득한 혼합물을 실온으로 승온시키고, 실온에서 2 시간 동안 교반하였다. 이렇게 수득한 오렌지색 침전물을 여과하고, THF 및 에테르로 세척하고 건조하여 2.1 g의 디메틸실란디일-(플루오레닐)(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드를 수득하였다(수율 70 %).

실시예 32

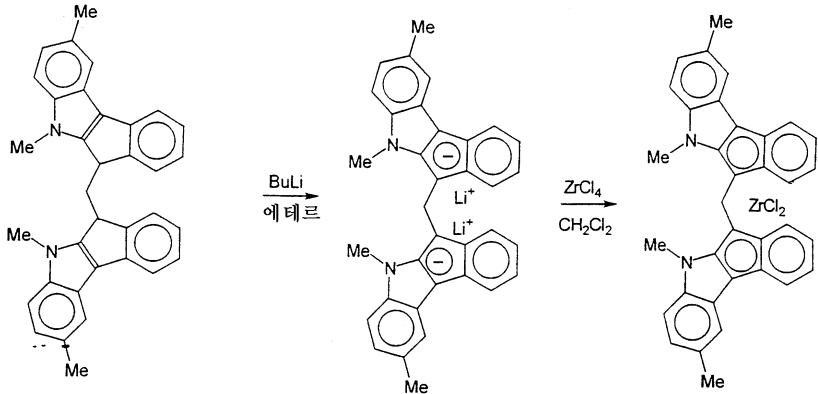
메틸렌-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드의 합성

100 mL의 벌브에, 실시예 21에서 수득한 6-[(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 2.25 g(5 mmol) 및 40 mL의 디에틸에테르를 넣었다. 수득한 혼합물을 -50 °C로 냉각하고, 헥산 중 $BuLi$ 1.6 N 6.25 mL (10 mmol)로 처리하였다. 출발 리간드를 용해시키고, 상응하는 백색 디리튬염이 침전하기 시작하면 침전을 단리하고, 디에틸에테르로 세척하고 건조하여 1.8 g의 상기 디리튬염(수율 78 %)을 수득하였다.

$ZrCl_4$ 0.9 g (3.9 mmol)을 30 mL의 차가운 CH_2Cl_2 에 혼탁시키고, 수득한 혼합물을 상기 디리튬염 1.8 g(3.9 mmol)으로 처리하였다. $ZrCl_4$ 가 용해하고, 붉은 결정성 고체가 침전하면, 침전을 단리하고, 차가운 CH_2Cl_2 로 세척하고 건조시켜 0.82 g의 메틸렌-비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드를 수득하였다(수율 33 %).

실시예 32-비스

메틸렌-비스(N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드의 합성



60 mL의 에테르 중 실시예 21-비스에서 수득한 3 g (6.67 mmol)의 6-[(N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-2-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌의 혼탁액을 헥산 중 1.6 N $BuLi$ 10 mL (16 mmol)로 처리한 후 3 시간 이내로 교반하였다. 리간드의 디리튬염을 함유하는, 생성되는 황색 혼탁액을 여과하여 단리하고, 에테르로 2 회 세척하고 건조하였다.

수득된 생성물을 -50 °C에서 50 mL의 디클로로메탄에 용해시키고, 생성되는 황색 용액을 1.5 g(6.67 mmol)의 $ZrCl_4$ 로 처리하였다. 혼합물을 3 시간 동안 교반하에 실온으로 승온시켰다. 무기 부산물을 여과하고, 용액을 5 mL로 증발시켰다. 붉은 결정성 침전을 여과하여 단리하고, 차가운 디클로로메탄으로 세척하고 건조하여 0.85 g의 목표 화합물을 수득하였다(수율 20 %).

실시예 33

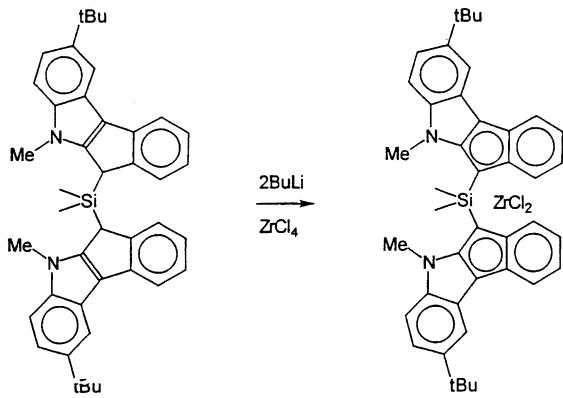
디메틸실란디일-비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드의 합성

70 mL의 벌브에, 실시예 22에서 수득한 5.94 g(10 mmol)의 6-[1,1-디메틸-1-(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)-실릴]-N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 및 40 mL의 디에틸에테르를 넣었다. 수득한 혼합물을 -50 °C로 냉각하고, 헥산 중 $BuLi$ 1.6 N 14 mL (22 mmol)로 처리하였다. 2 시간 동안 백색 결정의 침전이 관찰되었다; 상기 결정을 단리하고 차가운 디에틸에테르로 세척하고 건조하여 3.6 g의 리간드 2음이온의 리튬염(수율 60 %)을 수득하였다.

$ZrCl_4$ 1.4 g (6 mmol)을 30 mL의 차가운 CH_2Cl_2 에 혼탁시키고, 혼합물을 상기 수득한 리튬염 3.6 g(6 mmol)으로 처리하였다. 격렬한 반응 후에, $ZrCl_4$ 가 용해하고, 용액이 오렌지색이 되었다. 용매를 증발시키고 착물을 톨루엔에서 재결정화하여 디메틸실란디일-비스(N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드를 매우 높은 수율로 수득하였다.

실시예 34

디메틸실란디일-비스(N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드의 합성



에테르 40 mL 중 실시예 23에서 제조한 리간드 6-[1,1-디메틸-1-(N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)실릴]-N-메틸-2-t-부틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 1.36 g(2 mmol)의 용액을 헥산 중 1.6 N BuLi 2.5 mL (4 mmol)로 처리하였다. 생성되는 용액을 -50 °C로 냉각하고, $ZrCl_4$ 0.47 g(2 mmol)으로 처리하였다. 혼합물을 실온으로 승온시키고, 실온하에 2 시간 동안 교반하였다. 이렇게 수득한 황색 침전물을 여과하고, 에테르로 세척하고 최종적으로 건조하여 0.83 g의 목표 생성물을 수득하였다(수율 50 %).

실시예 35

비스(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드의 합성

100 mL의 벌브에, 실시예 5에서 제조한 2.19 g(10 mmol)의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 및 30 mL의 디에틸에테르를 넣었다. 수득한 혼합물을 0 °C로 냉각하고, 헥산 중 BuLi 1.6 N 6.25 mL (10 mmol)로 처리하였다. 생성 용액을 -50 °C로 냉각하고, $ZrCl_4$ 1.16 g (5 mmol)으로 처리하였다. 생성 혼합물을 실온까지 승온하고, 12 시간 동안 연속적인 교반 하에 유지하였다. 황색 침전을 단리하고, 디에틸에테르로 세척하고, CH_2Cl_2 로 재결정화하여 황색 결정 형태의 N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 1.0 g을 수득하였다(수율 33%). 모액을 증발시키고 생성 고체를 톨루엔으로부터 재결정화하여 총 1.2 g을 수득하였다(수율 40%).

실시예 36

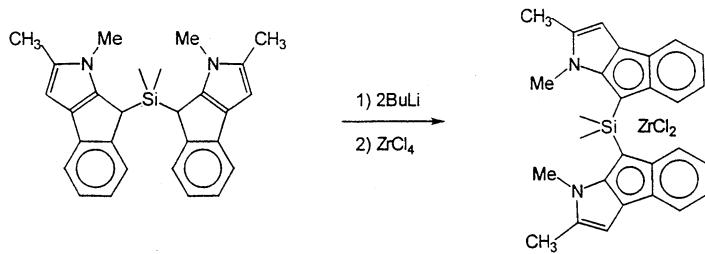
비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드의 합성

100 mL의 벌브에, 실시예 3에서 제조한 2.81 g(10 mmol)의 N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌 및 30 mL의 디에틸에테르를 넣었다. 수득한 혼합물을 0 °C로 냉각하고, 헥산 중 BuLi 1.6 N 6.25 mL (10 mmol)로 처리하였다. 생성 용액을 -50 °C로 냉각하고, $ZrCl_4$ 1.16 g(5 mmol)으로 처리하였다. 수득한 혼합물을 실온으로 승온시키고, 2 시간 동안 연속적인 교반 하에 유지하였다.

붉은색 침전을 단리하고, 디에틸에테르로 세척하고 건조한 후, 생성 고체를 50 mL의 CH_2Cl_2 로 세척하고 생성 용액을 5 mL로 농축시켰다. 붉은 결정을 단리하여 차가운 CH_2Cl_2 로 세척하고 건조시켜 1.3 g의 비스(N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일)지르코늄 디클로라이드를 수득하였다(수율 36%).

실시예 37

디메틸실란디일-비스(N-메틸-2-메틸-1,8-디하드로인데노[2,1-b]페롤-8-일)지르코늄 디클로라이드의 합성



20 mL의 에테르 중 실시예 23에서 제조한 리간드 0.9 g(2.1 mmol)의 혼탁액을 헥산 중 1.6 N BuLi 2.7 mL로 처리하였다. 생성 혼합물을 3 시간 동안 교반하고, 이어서 $ZrCl_4$ 0.49 g(2.1 mmol)으로 처리하였다. 형성된 붉은 침전을 여과하고, 디클로로메탄으로부터 재결정화하여 0.3 g의 목표 화합물을 수득하였다(수율 25 %).

중합 반응 시험

메틸알룸옥산(MAO)

시판품(Schering 사 제조)의 툴루엔 중 10 중량 % 용액을 사용하였다.

트리스-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알룸옥산(TIOAO)

실온에서 3.45 mL의 TIOA 용액(헥산 중 1 M)을 미리 탈산소화하고 트리이소부틸알루미늄으로 중류한 5 mL의 툴루엔에 첨가하였다. 이어서 실온에서 0.031 mL의 물을 주사기로 첨가하고, 생성 용액을 실온에서 10 분간 교반하였다.

트리스-(2,4,4-트리메틸-펜틸)알루미늄(TIOA)

시판품(Witco 사 제조)의 샘플을 지시 용매 중 1 M 용액으로 희석하여 사용하였다.

트리스(2-메틸-프로필)알루미늄(TIBA)

Witco 사의 제품을 사용하였다.

촉매 용액의 제조

90 °C에서 3 시간 동안 N_2 로 처리한 유리 플라스크에 본 발명에 따른 메탈로센의 공지량을 툴루엔에 용해시키고, 이 용액의 앤리퀴트(aliquot)를 원하는 양의 조촉매를 함유한 툴루엔 용액에 이송하여 투명 용액을 수득하고, 이를 실온에서 5 분간 교반한 후, 단량체의 존재하에 중합 반응 온도에서 오토클레이브에 주입하여 촉매 용액을 제조하였다.

에틸렌 중합 반응(HDPE)

실시예 38

표 1에 나타낸 바와 같은 본 발명의 메탈로센 촉매를 함유한 상기 제조한 촉매 용액 및 조촉매로서 메틸알룸옥산(MAO)을, 약 20 °C에서 1.6 L의 헥산(0.5 L 실시예 32) 및 1.0 mmol의 TIBAL(2.0 mmol 실시예 32)을 함유한, 앵커 교반기가 부착되고 90 °C에서 3 시간 동안 N_2 로 처리한 4 L의 스틸 오토클레이브(실시예 32의 지르코노센의 1 L 오토클레이브)에 공급하였다. 오토클레이브의 온도를 80 °C로 높이고, 10 바의 에틸렌을 공급하였다. 온도 및 에틸렌 압력을 일정하게 유지하면서 중합 반응을 1 시간 동안 수행하였다.

오토클레이브를 순간적으로 탈기시켜 중합 반응을 중단하고, 20 °C로 냉각한 후, 수득한 중합체의 슬러리를 배출시키고, 80 °C에서 질소 대기하에 오븐에서 건조하였다.

실험 파라메터 및 양, 및 중합 반응 데이터를 표 1에 나타내었다.

실시예 39

마그네틱 교반기, 온도계 및 에틸렌의 공급 라인이 제공된 200 mL의 유리 오토클레이브를 35 °C에서 에틸렌으로 처리하고 정화하였다. 실온에서 90 mL의 헥산을 도입하였다. 10 mL의 헥산에, 표 1-bis에 나타낸 조촉매(필요에 따라, 상응하는 알루미늄 알킬 및 물, Al/H₂O 비=2.1)를 연속적으로 도입하고, 5 분간 교반한 후, 표 1-bis에 나타낸 바와 같이 가능한 최소량의 톨루엔에 메탈로센을 용해시켜 따로 촉매계를 제조하였다.

교반 5 분 후, 용액을 에틸렌 흐름 하에 오토클레이브에 도입하고, 반응기를 닫고 온도를 80 °C로 높이고, 4.6 barg로 가압하였다. 에틸렌을 공급하여 총 압력을 일정하게 유지하였다.

표 1-bis에 나타낸 중합 반응 시간 후, 냉각시키고, 반응기를 탈기시키고, 메탄올 1 mL를 도입하여 중합 반응을 멈추었다. 수득한 중합체를 메탄올이 아닌 산성 메탄올로 세척하고, 진공하에 60 °C의 오븐에서 건조하였다.

수득한 중합체의 중합 반응 조건 및 특성 데이터를 표 1-bis에 나타내었다.

실시예 40

온도의 영향

본 발명에 따른 메탈로센의 활성에 대한 온도의 영향을 측정하기 위해서, 실시예 38에 나타낸 방법에 따르지만 중합 반응 온도를 달리하여, 조촉매로서 MAO와 실시예 30에서 제조한 메탈로센을 사용하여 에틸렌 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 데이터를 표 2에 나타내었다.

실시예 41

수소의 영향

수득된 중합체의 분자량에 대한 수소의 영향을 측정하기 위하여, 실시예 38에 나타낸 방법에 따르지만 단지 반응 혼합물에 수소를 도입하여, 조촉매로서 MAO와 실시예 30에서 제조한 메탈로센을 사용하여 에틸렌 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 데이터를 표 3에 나타내었다.

수득한 결과에 따르면, 본 발명에 따른 메탈로센은 분자량 조절제로서의 수소에 민감하며, 이러한 사실은 적절한 양의 수소가 사용된 경우에도 수득한 중합체의 분자량에 수소의 영향이 없다는 유럽 특허 EP 0 604 908호에 기술된 중합 반응 결과를 고려하면 뜻밖의 것이었다. 따라서, 본 발명의 메탈로센으로, 원하는 고유 점도를 유지하는 동시에 최종 중합체의 분자량을 조절하는 것이 가능하였다.

본 발명에 따른 촉매로 수행하는 중합 반응에 수소를 사용하는 것은 수율에 악영향을 끼치지 않도록 적은 양을 사용하여도 실제적으로 희망하는 T_m 값까지, 수득한 중합체의 분자량을 조절하는 것이 가능하도록 하였다.

실시예 42

조촉매의 영향

상이한 조촉매로 본 발명에 따른 메탈로센의 활성을 시험하기 위해, 조촉매로서 MAO 또는 TIOAO 와 실시예 30에서 제조한 메탈로센을 사용하여 실시예 38에서 기술한 중합 반응 공정에 따라 에틸렌 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 데이터를 표 4에 나타내었다.

수득한 결과는 본 발명에 따른 메탈로센이 다양한 조촉매에 대해 매우 활성임을 나타내었다.

실시예 43

Al/Zr 비의 영향

본 발명에 따른 메탈로센의 활성에 대한 Al/Zr 비의 영향을 시험하기 위해, 실시예 38에서 기술한 중합 반응 공정에 따라 조촉매로서 MAO와 실시예 30에서 제조한 메탈로센을 사용하여 에틸렌 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 데이터를 표 5에 나타내었다.

수득한 결과는 매우 낮은 Zr/Al 비가 사용된 경우에도 본 발명에 따른 메탈로센이 매우 활성임을 나타내었다.

에틸렌 공중합 반응(LLDPE)

실시예 44

에틸렌/1-부텐 공중합 반응

조촉매로서 MAO 또는 TIOAO와 상기와 같이 제조한 실시예 30 또는 33의 메탈로센을 함유한 촉매 용액을, 약 20 °C에서 1.6 l의 헥산 및 1.0 mmol의 TIBAL을 함유한, 엔커 교반기가 부착되고 90 °C에서 3 시간 동안 N₂로 처리한 4 l스틸 오토클레이브에 공급하였다. 오토클레이브 온도를 원하는 수치로 높이고, 표 6에 나타낸 에틸렌, 1-부텐 및 수소의 양을 무수질소 대기하에 도입하였다. 실시예 33의 수행시에 에틸렌과 함께 1-부텐 (%)을 충전한 반면, 실시예 30의 메탈로센으로 수행시에 초기에 오토클레이브에 1-부텐 (g)을 도입하였다. 연속적인 교반하에 온도 및 에틸렌 및 수소의 압력을 일정하게 유지하면서 표 6에 나타낸 반응 시간 동안 중합 반응을 수행하였다.

오토클레이브를 순간적으로 탈기시켜 중합 반응을 중단하고, 20 °C로 냉각한 후에, 수득한 중합체의 슬러리를 배출시키고, 80 °C에서 질소 대기하의 오븐에서 건조시켰다.

중합 반응 조건 및 수율을 표 6에 나타내었다. 수득한 공중합체의 데이터를 표 7에 표 6의 순서와 동일하게 나타내었다.

실시예 45

에틸렌/1-헥센 공중합 반응

마그네틱 교반기, 온도계 및 에틸렌 공급 라인이 제공된 200 mL 유리 오토클레이브를 35 °C에서 에틸렌으로 처리하고 정화하였다. 실온에서 90 mL의 햅탄 및 표 7-bis에 나타낸 1-헥센의 양을 도입하였다.

10 mL의 햅탄에, (가능한) 최소량의 톨루엔에 용해된, 표 7-bis에 나타낸 메탈로센 및 MAO를 연속적으로 도입하여 따로 촉매계를 제조하였다.

교반 5 분 후, 용액을 에틸렌 흐름 하에 오토클레이브에 도입하고, 반응기를 닫고 온도를 70 °C로 높이고, 4.6 barg로 가압하였다. 에틸렌을 공급하여 총 압력을 일정하게 유지하였다.

표 7-bis에 나타낸 반응 시간 후, 냉각시켜 중합 반응을 멈추고, 반응기를 탈기시키고, 메탄올 1 mL를 도입하였다. 수득한 중합체를 메탄올이 아닌 산성 메탄올로 세척하고, 진공하에 60 °C의 오븐에서 건조하였다.

중합 반응 조건 및 수율을 표 7-bis에 나타내었다. 수득한 공중합체의 데이터를 표 7-ter에 나타내었다.

에틸렌/프로필렌 공중합 반응

실시예 46

교반기 및 온도계가 장치된 250 ml 유리 반응기에 일정한 유속으로 단량체 혼합물을 연속적으로 도입하여 공중합 반응을 수행하였다. 5 ml의 톨루엔에 3.45 ml의 TIOA(헥산 중 1 M)을 용해시키고, 0.031 ml의 물을 첨가한 후, 10 분간 용액을 교반하여 조촉매를 제조하였다. 이어서 조촉매를 질소로 퍼어지시킨, 100 ml의 톨루엔을 함유한 반응기에 첨가하였다. 반응기를 열 조절 배스에 넣고, 반응 온도가 50 °C에 도달하면 60 %w의 에틸렌을 함유하는 에틸렌 및 프로필렌의 혼합물을 80 mmHg의 총 압력 및 50 l/시간의 유속하에 연속적으로 공급하였다.

5 ml의 톨루엔에 용해시킨, 표 8에 나타낸 3.45 μmol의 본 발명에 따른 메탈로센을 출발 중합 반응에 첨가하였고, Al/Zr 비는 1000 및 Al/H₂O 비는 2가 되었다. 15 분 후에 1 ml의 메탄올을 첨가하여 중합 반응을 멈추고, 공중합체는 산성화 메탄올에서 응집하고, 이어서 여과하고 진공하에 건조시켰다. 수득한 공중합체의 수율 및 특성을 표 8에 나타내었다.

수득한 결과는 에틸렌/프로필렌 공중합 반응에서 본 발명의 메탈로센이 우수한 활성을 가짐을 나타내었다.

프로필렌 중합 반응

실시예 47

헥산 중 TIBA 용액으로 미리 세척, 정화되고, 프로필렌 스트림으로 50 °C에서 건조한 후 실온으로 냉각한, 온도 조절을 위한 자동 온도 조절 장치에 연결된, 마그네틱 교반기 및 35 ml 스텐레스 스틸 바이알이 부착된, 자켓이 있는 1 l스텐레스 스틸 오토클레이브에 200 g의 프로필렌을 충전하였다.

이어서 오토클레이브를 표 9에 나타낸 중합 반응 온도로 조절하였다. 촉매 혼합물을, 표 9에 나타낸 양의 지르코노센 디클로라이드를 톨루엔 중 MAO 용액에 첨가하여 용액을 수득하고, 이를 실온에서 10 분간 교반한 후, 중합 반응 온도에서 스텐레스 스틸 바이알을 통해 질소 압력으로 오토클레이브에 주입하여 제조하였다.

일정한 온도하에 중합 반응을 1 시간 동안 수행하고, 이어서 일산화탄소로 켄치하였다. 반응하지 않은 단량체를 배출시키고 반응기를 실온으로 냉각한 후, 중합체를 60 °C에서 감압하에 건조하였다.

중합 반응 데이터를 표 9에 나타내고, 수득한 중합체의 특성 데이터를 표 10에 나타내었다.

수득한 결과는, 분자 대칭성을 적절히 바꾸어, 본 발명에 따른 메탈로센이 높은 등방성(90 % 초과의 mmmm 5가 함량)을 갖는 프로필렌 중합체를 제공할 수 있거나, 또는 교대 배열 폴리프로필렌(rrrr 5가 함량)을 제공할 수 있다는 것을 나타내었다.

실시예 48

Al/Zr 비의 영향

본 발명의 메탈로센의 활성을 대한 Al/Zr 비의 영향을 시험하기 위해, 조촉매로서 MAO와 실시예 30에서 제조한 메탈로센을 사용하여, 60 °C에서 1 시간 동안 촉매 혼합물을 바꾸기 이전에 반응기에 AlBu₃(1 mmol)을 충전시킨 것을 제외하면 실시예 47에 기술한 중합 방법과 같이 프로필렌 중합 반응을 수행하였다. 중합 반응 데이터를 표 11에 나타내었다.

수득한 결과는 본 발명에 따른 메탈로센이 매우 낮은 Zr/Al 비로 사용된 경우에도 매우 활성임을 나타내었다.

실시예 49

온도의 영향

본 발명에 따른 메탈로센의 활성에 대한 온도의 영향을 측정하기 위해, 중합 반응 온도를 변화시킨 것을 제외하면 실시예 47에 기술한 중합 반응 공정에 따라, 조촉매로서 MAO와 실시예 30에서 제조한 메탈로센을 사용하여 프로필렌 중합 반응을 수행하였다. 촉매 혼합물을 충전하기 이전에 AlBu₃(1 mmol)을 반응기에 충전하였다. 중합 반응 데이터를 표 12에 나타내었다.

[표 1a]

실시 예	메탈로센 (g)	Al/Zr (mol)	수율 (g)	활성 met (kg/g _{met} .h)	활성 Zr (Kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
Ex. 25	0.002	1900	200	100	530	1.38
Ex. 26	0.002	2200	126	63	375	4.27
Ex. 27	0.002	2500	118	59	402	2.88
Ex. 28	0.002	2200	85	42	265	2.15
Ex. 29	0.002	1600	190	95	810	4.75
Ex. 29	0.002	3100	180	90	770	6.1
Ex. 30	0.0003	8700	180	600	4310	2.98
Ex. 32	0.0003	200	25.9	86.3	578	4.2
Ex. 33	0.0005	9900	170	340	2892	4.79

[표 1b]

실시 예	메탈로센 (mg)	조족매 종류	조족매 (mmol)	Al/Zr (mol)	시간 (min)	수율 (g)	활성 (Kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
Ex. 29	0.30	TIOA/H ₂ O	0.4	1000	3	0.2	113.9	16.1
Ex. 29	0.15	MAO	0.2	1000	6	0.43	244.9	>13
Ex. 32	0.13	MAO	0.22	1000	2	0.8	1236.2	n.d.
Ex. 32	0.09	MAO	0.15	1000	10	2.39	1066.9	5.75
Ex. 32	0.10	TIOAO/MAO 9:1	0.17	1000	2	1.68	3374.9	n.d.
Ex. 32	0.05	TIOAO/MAO 9:1	0.09	1100	4	1.47	2953.0	n.d.
Ex. 33	0.20	MAO	0.26	1000	2	1.11	1422.1	11.29
Ex. 32*	0.10	MAO	0.179	1100	15	1.94	519.6	n.d.
Ex. 32*	0.05	TIOA/MAO 9:1	0.087	1100	15	3.15	1687	n.d.
Ex. 32*	0.05	TIBA/MAO 9:1	0.085	1100	15	4.3	2030	n.d.

* 4 barg 의 Ptot에서 150 ml 햄탄을 용매로서, 기계적 교반기가 있는 300 ml 오토클레이브를 사용하는 것을 제외하고는 실시 예 39에 기재된 공정을 수행하였다.

[표 2]

메탈로센 (g)	Al/Zr (mol)	T (°C)	활성 met (kg/g _{met} .h)	활성 Zr (Kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
0.0003	8700	60	740	5318	6.2
0.0003	8700	70	670	4815	4.67
0.0003	8700	80	600	4312	2.98

[표 3]

메탈로센 (g)	Al/Zr (mol)	수소 (ml)	활성 met (kg/g _{met} .h)	활성 Zr (Kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
0.0003	8700	0	600	4312	2.98
0.0003	8700	200	400	2875	2.47
0.0003	8700	300	276	1984	2.15
0.0003	8700	450	240	1725	2.12

[표 4]

메탈로센 (g)	조촉매	Al/Zr (mol)	활성 met (kg/g _{met} .h)	활성 Zr (Kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
0.0003	MAO	8700	600	4312	2.98
0.0003	MAO	17400	533	3830	2.54
0.0003	TIOAO	18300	630	4530	4.8

[표 5]

메탈로센 (g)	Al/Zr (mol)	수율 (g)	활성 met (kg/g _{met} .h)	활성 Zr (Kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
0.0003	8700	180	600	4312	2.98
0.0009	125	190	210	1511	3.97
0.001	50	190	190	1368	3.76
0.001	15	150	150	1080	5.05

[표 6]

실시 예	메탈로센 (g)	조촉매	Al/Zr (mol)	시간 (h)	T °C	에틸렌 (bar)	부тен	활성 kg/g _{met} .h	활성 Kg/g _{Zr} .h
Ex.30	0.0005	TIOAO	8700	2	80	10	60g	220	1582
Ex.30	0.0002	MAO	8700	2	70	10	60g	590	4238
Ex.30	0.0005	MAO	8700	2	70	10	15g	220	1582
Ex.33	0.0005	MAO	9900	2	70	10	6%	280	2391
Ex.33	0.0005	MAO	9900	1.1	70	10.1	8%	250	2135

[표 7a]

실시 예	T _m (°C)	밀도 (g/ml)	1-부텐 (%w)	자일렌 불용물 (%w)	η (dl/g)
Ex. 30	120.4	0.919	7	99.8	2.75
Ex. 30	106	0.904	n.d.	92.9	1.96
Ex. 30	n.d.	n.d.	n.d.	98.9	3
Ex. 33	n.d.	n.d.	n.d.	99.8	1.62
Ex. 33	n.d.	n.d.	n.d.	99.9	1.82

[표 7b]

실시 예	메탈로센 (mg)	조촉매 (mmol)	Al/Zr (mol)	1-헥센 (ml)	시간 (min)	수율 (g)	활성 Kg/g _{Zr} .h
Ex.30	0.15	0.247	1100	2	10	3.28	942.0
Ex.32	0.13	0.23	1100	10	10	4.03	1245.5
Ex.32	0.08	0.139	1100	2	10	2.24	1125.0

[표 7c]

실시 예	1-헥센 (%w)	T _m (°C)	η (dl/g)	H (J/g)
Ex. 30	21.6	78.5	2.43	54.7
Ex. 32	27.9	68.6	1.16	47

[표 8]

실시 예	수율 (g)	활성 (kg/g _{Zr} .h)	에틸렌 (%w)	r ₁ .r ₂	η (dl/g)
Ex. 25	2.9	9.4	71.5	0.43	0.82
Ex. 26	0.62	2.0	83.7	0.86	≥ 2
Ex. 27	0.37	1.2	≥ 80	n.d.	3.14
Ex. 28	3.45	10.9	69.5	0.41	0.96
Ex. 30	0.8	2.5	83.9	0.29	1.13
Ex. 32	5.4	16.0	n.d.	n.d.	n.d.
Ex. 34	2.54	8.1	77.8	0.34	1.30
Ex. 37	2.94	9.4	77.2	n.d.	1.21

[표 9]

실시 예	메탈로센 (g)	Al/Zr mol	T °C	수율 g	활성 kg/g _{Zr} .h	활성 Kg/g _{Zr} .h	η dl/g
Ex.25	0.001	5000	50	7	7.0	6.4	n.d.
Ex.25	0.002	3000	70	8	4.0	3.7	n.d.
Ex.26	0.002	3000	70	30.6	15.3	15.0	0.4
Ex.27	0.002	3000	50	37	18.5	18.2	0.47
Ex.28	0.002	3000	70	19	9.5	9.2	0.48
Ex.30*	0.002	2800	60	164	82.0	81.8	0.23
Ex.32	0.003	3000	60	15	5.0	33.5	0.23
Ex.37	0.002	3000	50	7.6	3.8	24.5	n.d.

*반응혼합물을 충전하기 전에, 반응기에 Al₂Bu₃ (1 mmol) 을 충전하였다.

[표 10]

실시 예	T _m (°C)	ΔH (J/g)	mmmm (%)	rrrr (%)
Ex.26	142.4	101	90.7	0
Ex.27	146.1	112	92.3	0
Ex.28	n.d.	n.d.	0	52.6

[표 11]

메탈로센 (g)	Al/Zr (mol)	수율 (g)	활성 (kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
0.003	300	130	43.3	0.27
0.002	500	106	53.0	n.d.
0.002	1000	140	70.0	0.25
0.002	2800	164	82.0	0.23

[표 12]

메탈로센 (g)	Al/Zr (mol)	T °C	수율 (g)	활성 (Kg/g _{Zr} .h)	η (dl/g)
0.002	1000	30	5	2.5	0.56
0.002	1000	40	160	80.0	0.4
0.002	1000	50	180	90.0	0.17

(57) 청구의 범위

청구항 1.

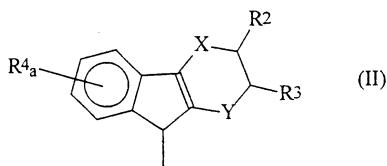
하기 화학식 I 의 메탈로센:

[화학식 I]

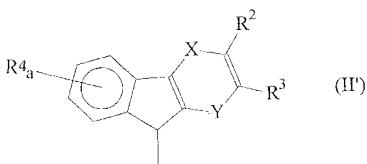


[식 중, $(ZR^1_m)_n$ 은 Cp 와 A 를 브릿지하는 2가 기이고, Z 는 C, Si, Ge, N 또는 P 이며, R^1 기는 서로 동일 또는 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬기이며; Cp 는 하기 화학식 II 또는 II' 의 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐기이며:

[화학식 II]



[화학식 II']



(식 중, X 또는 Y 중 하나는 단일 결합이며, 다른 하나는 O, S, NR^6 또는 PR^6 (여기서, R^6 은 수소, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬기이며, 원소주기율표의 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유한다) 이고;

R^2 및 R^3 은 서로 동일 또는 상이하며, 수소, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴, C_7-C_{20} 아릴알킬, $-OR^6$, $-OCOR^6$, $-SR^6$, $-NR^6_2$ 및 $-PR^6_2$ (여기서, R^6 은 상기 정의와 동일하다)로 이루어진 군으로부터 선택되거나; 또는 R^2 및 R^3 은 함께 원소주기율표의 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유하는 포화, 불포화 또는 방향족 축합 C_5-C_7 고리를 형성하며;

치환체 R^4 는 서로 동일 또는 상이하며, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴, C_7-C_{20} 아릴알킬, $-OR^6$, $-OCOR^6$, $-SR^6$, $-NR^6_2$ 및 $-PR^6_2$ (여기서, R^6 은 상기 정의와 동일하다)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 원소주기율표 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유하고; a 는 0 내지 4 의 정수이다);

또는 Cp 는 화학식 II 또는 II' 의 헤테로시클릭기의 부분 수소화 유도체이며;

A 는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, $-NR^6$ 기 (여기서, R^6 은 상기 정의한 의미를 갖는다) 이거나, 또는 화학식 II 또는 II', 또는 화학식 II 또는 II' 의 부분 수소화된 유도체에 상응하며;

M 은 원소주기율표의 3,4,5,6 족 또는 란탄 또는 악티늄족에 속하는 전이 금속이며;

치환체 L은 서로 동일 또는 상이하며, 수소, 할로겐, $-R^6$, $-OR^6$, $-OCOR^6$, $-OSO_2CF_3$, $-SR^6$, $-NR^6_2$ 및 $-PR^6_2$ (여기서, R^6 은 서로 동일 또는 상이하며, 상기와 동일한 의미를 갖는다)로 이루어진 군으로부터 선택되는 단일 음이온성 시그마 리간드이며, 치환체 L'는 서로 동일 또는 상이하며, 문자와 배위결합하고;

m은 1 또는 2이며, Z가 N 또는 P이면 1이고, Z가 C, Si 또는 Ge이면 2이고; n은 0 내지 4의 정수이며; r은 0 또는 1이며; r이 0이면, n은 0이고; p 및 q는 0 내지 3의 정수이며, r=1이면, p는 금속 M의 원자가 -2이며, r=0이면 -1이며, $p+q \leq 3$ 이다].

청구항 2.

제 1 항에 있어서, $(ZR^1_m)_n$ 이 CR^1_2 , SiR^1_2 , GeR^1_2 , NR^1 , PR^1 및 $(CR^1_2)_2$ (R_1 은 제 1 항에서 정의한 의미를 갖는다)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 메탈로센.

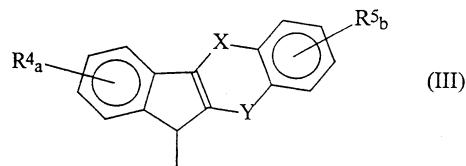
청구항 3.

제 2 항에 있어서, $(ZR^1_m)_n$ 이 $Si(CH_3)_2$, $SiPh_2$, CH_2 , $(CH_2)_2$ 또는 $C(CH_3)_2$ 인 것을 특징으로 하는 메탈로센.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, Cp가 하기 화학식 III에 상응하는 것을 특징으로 하는 메탈로센:

[화학식 III]



[식 중, R^5 는 서로 동일 또는 상이하며, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴, C_7-C_{20} 아릴알킬, $-OR^6$, $-OCOR^6$, $-SR^6$, $-NR^6_2$ 및 $-PR^6_2$ (식 중, R^6 은 상기 정의한 의미를 갖는다)로 이루어지는 군으로부터 선택되며; b는 0 내지 4의 정수이며; X, Y, R^4 및 a는 상기 제 1 항에서 정의한 의미를 갖는다].

청구항 5.

제 4 항에 있어서, Cp가 5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일, N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일, N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌-10-일, 5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일, N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일, N-알릴-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일 및 N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 메탈로센.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, A가 제 4 항에서 정의된 화학식 III에 상응하는 것을 특징으로 하는 메탈로센.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 메틸렌-비스(N-메틸-5,6-디하드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸인 것을 특징으로 하는 메탈로센.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, A 가 시클로펜타디에닐, 4-t-부틸-시클로펜타디에닐, 4-아다만틸-시클로펜타디에닐, 인데닐 및 테트라하드로인데닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 메탈로센.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, M 이 Ti, Zr 또는 Hf 인 것을 특징으로 하는 메탈로센.

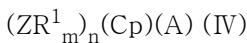
청구항 10.

제 1 항에 있어서, L 이 할로겐 또는 R⁶ 인 것을 특징으로 하는 메탈로센.

청구항 11.

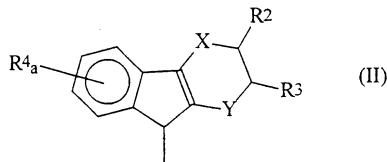
화학식 IV 의 브릿지된 리간드:

[화학식 IV]

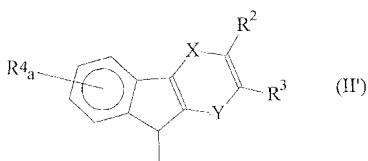


[식 중, (ZR_m¹)_n 은 Cp 와 A 를 브릿지하는 2가 기이고, Z 는 C, Si, Ge, N 또는 P 이며, R¹ 기는 서로 동일 또는 상이하며, H 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬기이며; Cp 는 화학식 II 또는 II' 의 헤테로시클릭 시클로펜타디에닐기이며:

[화학식 II]



[화학식 II']



(식 중, X 또는 Y 중 하나는 단일 결합이며, 다른 하나는 O, S, NR⁶ 및 PR⁶ (여기서 R⁶은 수소, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴 또는 C₇-C₂₀ 아릴알킬기이며, 원소주기율표의 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유한다) 이고;

R² 및 R³은 서로 동일 또는 상이하며, 수소, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴, C₇-C₂₀ 아릴알킬, -OR⁶, -OCOR⁶, -SR⁶, -NR⁶₂ 및 -PR⁶₂ (여기서, R⁶은 상기 정의와 동일하다)로 이루어진 군으로부터 선택되거나; 또는 R² 및 R³은 함께 원소주기율표의 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유하는 포화, 불포화 또는 방향족 축합 C₅-C₇ 고리를 형성하며;

치환체 R⁴는 서로 동일 또는 상이하며, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴, C₇-C₂₀ 아릴알킬, -OR⁶, -OCOR⁶, -SR⁶, -NR⁶₂ 및 -PR⁶₂ (여기서, R⁶은 상기 정의와 동일하다)로 이루어진 군으로부터 선택되며, 원소주기율표 13 - 16 족에 속하는 하나 이상의 원자를 임의 함유하고; a는 0 내지 4의 정수이다);

또는 Cp는 화학식 II 또는 II'의 헤테로시클릭기의 부분 수소화 유도체일 수 있으며;

A는 치환 또는 비치환 시클로펜타디에닐, -NR⁶기 (여기서, R⁶은 상기 정의한 의미를 갖는다) 이거나, 또는 화학식 II 또는 II', 또는 화학식 II 또는 II'의 부분 수소화된 유도체에 상응하며;

m은 1 또는 2이며, Z가 N 또는 P이면 1이고, Z가 C, Si 또는 Ge이면 2이며; n은 1 내지 4의 정수이다].

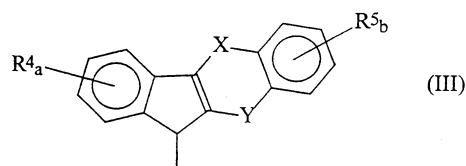
청구항 12.

제 11 항에 있어서, (ZR¹)_m_n이 Si(CH₃)₂, SiPh₂, CH₂, (CH₂)₂ 및 C(CH₃)₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 브릿지된 리간드.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, Cp가 하기 화학식 III에 상응하는 것을 특징으로 하는 브릿지된 리간드:

[화학식 III]



[식 중, R⁵는 서로 동일 또는 상이하며, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C₁-C₂₀ 알킬, C₃-C₂₀ 시클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₀ 알킬아릴, C₇-C₂₀ 아릴알킬, -OR⁶, -OCOR⁶, -SR⁶, -NR⁶₂ 및 -PR⁶₂ (식 중, R⁶은 제 11 항에서 정의한 의미를 갖는다)로 이루어진 군으로부터 선택되며; b는 0 내지 4의 정수이며; X, Y, R⁴ 및 a는 상기 제 11 항에서 정의한 의미를 갖는다].

청구항 14.

제 13 항에 있어서, Cp 가 N-메틸-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌릴, N-페닐-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌릴, N-알릴-5,10-디히드로인데노[1,2-b]인돌, N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌, N-페닐-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌 및 N-알릴-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 브릿지된 리간드.

청구항 15.

제 11 항에 있어서, A 가 제 13 항에서 정의한 화학식 III 에 상응하는 것을 특징으로 하는 브릿지된 리간드.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 6-[(N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌-6-일)메틸]-N-메틸-5,6-디히드로인데노[2,1-b]인돌인 것을 특징으로 하는 브릿지된 리간드.

청구항 17.

- 임의로 화학식 AlR^7_3 또는 Al_2R^7_6 의 유기 알루미늄 화합물과의 반응 생성물로서 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 메탈로센 (여기서, 치환체 R^7 은 서로 동일 또는 상이하며, 할로겐, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1-C_{20} 알킬, C_3-C_{20} 시클로알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_7-C_{20} 알킬아릴, C_7-C_{20} 아릴알킬, $-\text{OR}^6$, $-\text{OCOR}^6$, $-\text{SR}^6$, $-\text{NR}^6_2$ 및 $-\text{PR}^6_2$ (R^6 은 제 1 항에 정의된 의미를 갖는다)로 이루어진 군으로부터 선택된다); 및

- 임의로 화학식 AlR^7_3 또는 Al_2R^7_6 (여기서, R^7 은 상기 정의된 의미를 갖는다)의 유기 알루미늄 화합물 또는 알킬 메탈로센 양이온을 형성할 수 있는 하나 이상의 화합물과의 혼합물 형태의 알룸옥산

의 반응 생성물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 알룸옥산이 화학식 AlR^7_3 또는 Al_2R^7_6 (식 중, 하나 이상의 R^7 은 할로겐이 아니다)의 유기 알루미늄 화합물과 물을 반응시킴으로써 수득되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 19.

제 17 항에 있어서, 알룸옥산이 MAO, TIBAO 및/또는 TIOAO 이며, 유기 알루미늄 화합물이 TIOA, TMA 및/또는 TIBA 인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 20.

제 17 항에 기재된 촉매의 존재 하, 올레핀 단량체 하나 이상의 중합 반응을 포함하는, 올레핀 중합 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 프로필렌의 중합 방법.

청구항 22.

제 20 항에 있어서, 폴리에틸렌 또는 LLDPE 공중합체의 제조 방법.

청구항 23.

제 22 항에 있어서, 촉매가 메탈로센 메틸렌-비스(N-메틸-5,6-디히드로인테노[2,1-b]인돌-6-일)지르코늄 디클로라이드 또는 디메틸을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.

제 20 항에 있어서, 폴리엔으로부터 유도된 단위체를 소량 임의 함유하는 화학식 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (여기서, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬 라디칼이다)의 α -올레핀 하나 이상과 에틸렌의 탄성 공중합체의 제조 방법.

청구항 25.

제 20 항에 있어서, 선형 올레핀으로부터 유도된 단위체를 임의 함유하는 시클로올레핀 중합체의 제조 방법.