



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0123096

(43) 공개일자 2015년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 15/00 (2006.01) C07F 15/04 (2006.01)

C07F 15/06 (2006.01) C07F 7/28 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/70 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0049577

(22) 출원일자 2014년04월24일

심사청구일자 2014년04월24일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

문봉진

경기도 고양시 일산동구 강송로 196 강촌마을1단지아파트 108동 1202호

조원석

서울특별시 동대문구 답십리로26길 24

조혜민

경기도 고양시 덕양구 화신로 311 별빛마을9단지아파트 924동 1401호

(74) 대리인

특허법인 공간

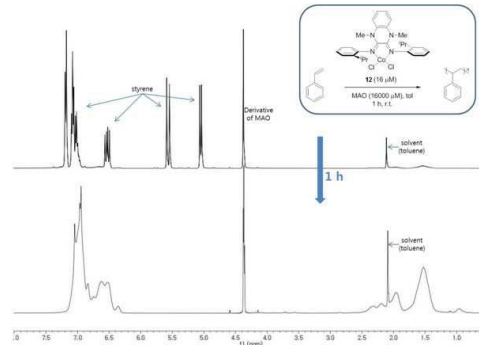
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 신규한 비스아미딘 구조의 전이금속 착물 및 이를 이용한 올레핀 중합 방법

(57) 요약

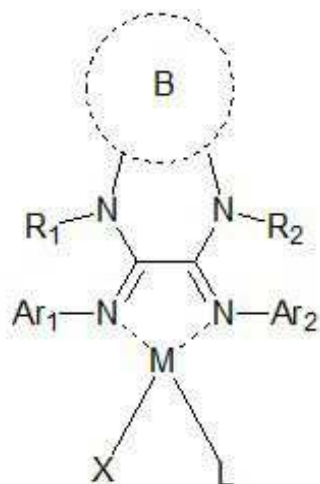
본 발명은 하기 화학식 A로 표시되는 착화합물 및 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물에 관한 것으로, 상(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



기 화학식 A 중, M, Ar1, Ar2, R1 및 R2과 상기 고리그룹 B는 발명의 상세한 설명 내 기재된 바와 동일하다.

[화학식 A]



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A2009532

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자사업

연구과제명 광학적 또는 열적으로 활성화될 수 있는 고분자 재료의 설계 및 합성

기 여 율 1/1

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

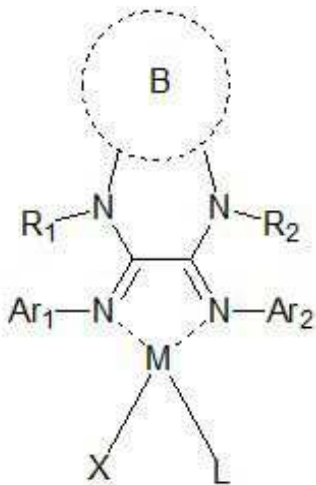
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 A로 표시되는 착화합물.

[화학식 A]



상기 화학식 A 중,

M은 전이금속이고;

Ar1, Ar2, R1 및 R2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고;

상기 고리그룹 B는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 탄화수소고리 또는 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로고리로서, 상기 고리그룹 B의 서로 이웃한 두 개의 탄소원자는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성하며;

X는 음이온성 리간드이고,

L은 음이온성 리간드 또는 중성 리간드이며, 상기 L이 중성 리간드인 경우에는 상기 화학식 A로 표시되는 화합물은 1가의 양이온이 되어, 이에 대응하는 짝이온으로서 1가의 음이온을 추가적으로 가질 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [화학식 A]에서의 ‘치환 또는 비치환된’에서의 ‘치환’은 치환가능한 치환체가 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되는 것을 특징으로 하는 착화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 M은 팔라듐, 니켈, 티타늄, 지르코늄, 스칸듐, 바나듐, 크롬, 철, 코발트 및 희토류금속으로 구성된 그룹으로부터 선택된 전이금속이며,

Ar1 및 Ar2 는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기이고;

X 및 L은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 할로겐인 것을 특징으로 하는 착화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

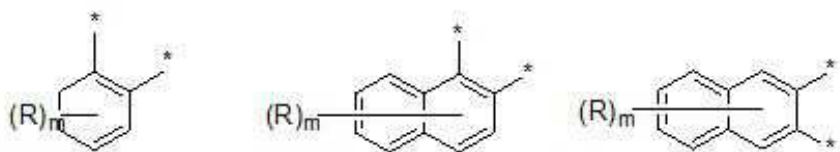
상기 고리그룹 B는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소고리이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 지환족 및 방향족고리가 축합된 다환 탄화수소고리인 것을 특징으로 하는 착화합물.

청구항 5

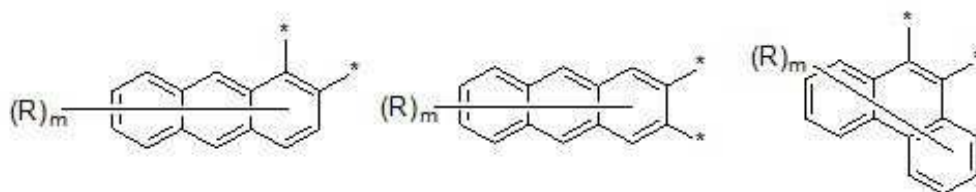
제4항에 있어서,

상기 고리그룹 B는 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 8] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 착화합물.

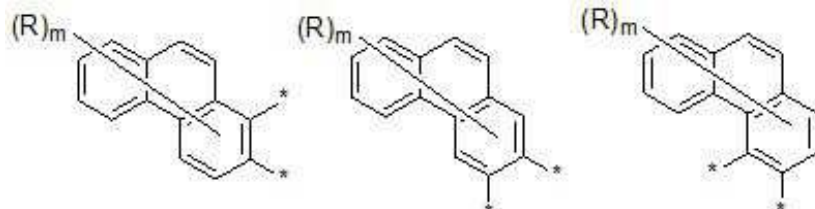
[구조식 1] [구조식 2] [구조식 3]



[구조식 4] [구조식 5] [구조식 6]



[구조식 7] [구조식 8] [구조식 9]



상기 [구조식 1] 내지 [구조식 9]에서 “-*” 는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며, 상기 구조식에서 R은 제1항에서 정의한 R1 및 R2와 동일하고,

m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2 이상인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 M은 팔라듐, 니켈, 코발트 중에서 선택되는 어느 하나이며,

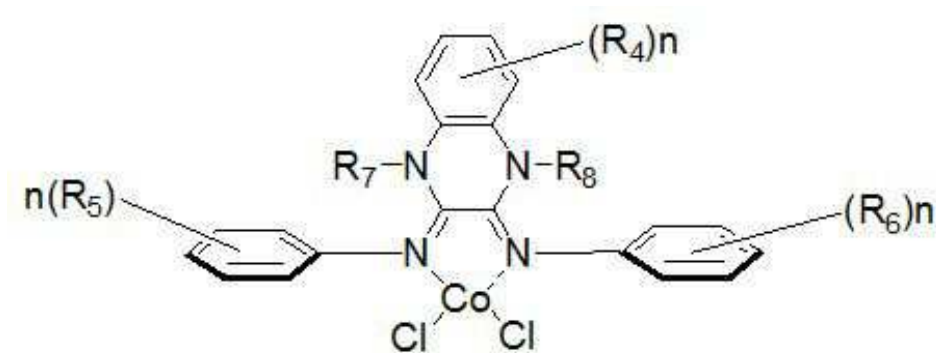
Ar1 및 Ar2 는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고,

R1 및 R2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 착화합물.

청구항 7

하기 화학식 A-1로 표시되는 착 화합물

[화학식 A-1]



여기서, 상기 R4 내지 R8은 동일하거나 상이하하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기이며, 상기 n은 1 내지 5의 정수이며, n이 2 이상인 경우 각각의 R4 내지 R8은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 착화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 올레핀 중합용 촉매 조성물은 조촉매 성분으로 알루미늄 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 올레핀 중합용 촉매 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 착화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물을 이용하여 화학식 $H_2C=CHR_9$ 로 표시되는 올레핀을 1종 이상 중합하거나 공중합하여 폴리올레핀을 제조하는 방법.

여기서, 상기 R9는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 페닐기로부터 선택되는 어느 하나의 치환기이다.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 R9는 페닐기인 것을 특징으로 하는, 폴리올레핀을 제조하는 방법.

청구항 12

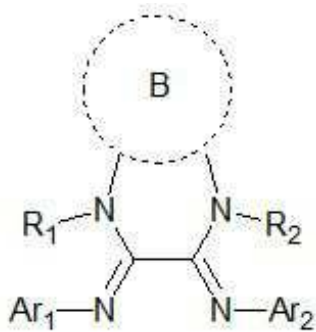
제10항에 있어서,

상기 올레핀 중합용 촉매 조성물은 고체 지지체상에서 지지되어 중합되거나 또는 용매상에서 중합되는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀을 제조하는 방법.

청구항 13

하기 화학식 A-2 로 표시되는 유기화합물.

[화학식 A-2]



상기 화학식 A-2 중,

Ar1, Ar2, R1 및 R2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고;

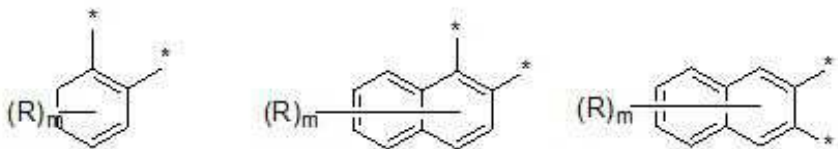
상기 고리그룹 B는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 탄화수소고리 또는 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로고리로서, 상기 고리그룹 B의 서로 이웃한 두 개의 탄소원자는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성한다.

청구항 14

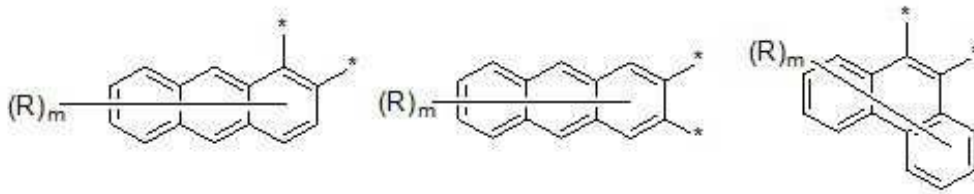
제13항에 있어서,

상기 고리그룹 B는 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 8] 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 화합물.

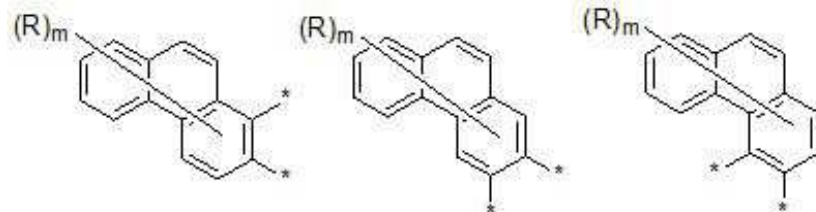
[구조식 1] [구조식 2] [구조식 3]



[구조식 4] [구조식 5] [구조식 6]



[구조식 7] [구조식 8] [구조식 9]



상기 [구조식 1] 내지 [구조식 9]에서 “-*” 는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며, 상기 구조식에서 R은 제11항에서 정의한 R1 및 R2와 동일하고,

m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2 이상인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 15

활성 중합 촉매로서 팔라듐, 니켈, 티타늄, 지르코늄, 스칸듐, 바나듐, 크롬, 철, 코발트 및 희토류금속으로 구성된 그룹으로부터 선택된 전이금속 화합물과, 제13항 또는 제14항에 기재된 유기화합물을 접촉시킴으로써 촉매 조성물을 제조하여, 화학식 $H_2C=CHR_9$ 로 표시되는 1종 이상의 올레핀을 중합하는 방법.

여기서 상기 R9는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 페닐기로부터 선택되는 어느 하나의 치환기이다.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 전이금속 화합물은 1가 음이온 및 2가의 음이온 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 2가의 전이금속 염 화합물인 것을 특징으로 하는, 올레핀을 중합하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 비스아미딘 구조의 전이금속 착물, 이를 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물 및 이를 이용한 올레핀 중합 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지글러-나타 타입의 올레핀 중합 촉매가 개발된 이후, 전이 금속 착물을 이용한 올레핀 중합 촉매 분야는 지속적으로 연구개발되어 왔다.

[0003] 상기 중합 촉매 시스템은 지글러-나타 촉매계로부터 전이금속 메탈로센 착물에 초점을 맞춘 균일한 단일 사이트 촉매 시스템으로 진화하였으며, 브룩하트 등으로부터의 α -다이민 리간드에 팔라듐(II)과 니켈(II)을 사용한 전이금속 촉매계를 개발한 후 비-메탈로센 후 전이금속 착물의 연구가 진행되었고, 이들 후 전이금속 착물을 이용한 올레핀 중합 촉매계의 장점은 쉬운 리간드 합성과 두자리 α -다이민 리간드의 다양한 구조 변화를 도입할 수 있는 점에 있다.

[0004] 상기와 같은 후 전이금속 착물을 이용한 중합 촉매계의 종래기술로서, 공개특허공보 특1999-006927호

(1999.01.25)에서는 다이민 니켈 디할라이드 착물을 포함하는 촉매 시스템에 관해 기재되어 있고, 공개특허공보 제10-2003-0090751호(2003.11.28)에서는 피리딘 디카르복스알데히드비스이민과 같은 세자리 리간드를 가지는 전이금속 착물을 포함하는 촉매시스템에 관해 기재되어 있다.

그러나, 상기와 같은 다양한 착물을 이용한 중합 촉매계의 개발에도 불구하고 착물의 분자구조를 세밀히 조절함으로써 중합활성을 향상시키며 및 중합특성을 조절할 수 있는 신규한 리간드의 개발 및 이를 올레핀 중합용 촉매로서 이용하기 위한 기술개발의 필요성은 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 공개특허공보 특1999-006927호(1999.01.25)

(특허문헌 0002) 공개특허공보 제10-2003-0090751호(2003.11.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

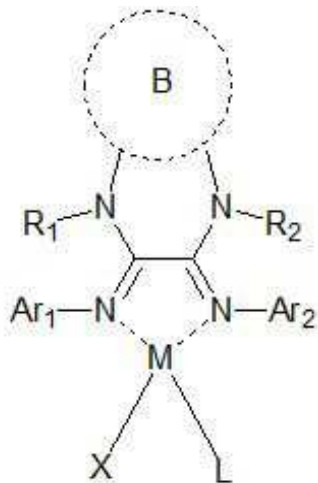
상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 올레핀 중합용 촉매로서 사용가능한, 고활성을 가지는 신규한 리간드 및 상기 리간드를 포함하는 신규한 전이금속 착물을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 신규한 전이금속 착물을 이용하여 보다 효율적인 성능을 가지는 올레핀의 중합방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

본 발명은 하기 화학식 A로 표시되는 신규한 전이금속 착화합물을 제공한다.

[화학식 A]



상기 화학식 A 중,

M은 전이금속이고;

Ar1, Ar2, R1 및 R2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비 치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비 치환되고 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고;

[0015] 상기 고리그룹 B는 치환 또는 비 치환된 탄소수 6 내지 50의 탄화수소고리 또는 치환 또는 비 치환되고 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로고리로서, 상기 고리그룹 B의 서로 이웃한 두 개의 탄소원자는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성하며;

[0016] X는 음이온성 리간드이고,

[0017] L은 음이온성 리간드 또는 중성 리간드이며, 상기 L이 중성 리간드인 경우에는 상기 화학식 A로 표시되는 화합물은 1가의 양이온이 되어, 이에 대응하는 짝이온으로서 1가의 음이온을 추가적으로 가질 수 있다.

[0018] 또한 본 발명은 상기 착화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물을 제공한다.

[0019] 또한 본 발명은 상기 화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물을 이용하여 화학식 $H_2C=CHR_9$ 로 표시되는 올레핀을 1종 이상 중합하거나 공중합하여 폴리올레핀을 제조하는 방법을 제공한다. 이때, 상기 R_9 는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 페닐기로부터 선택되는 어느 하나의 치환기이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의한 신규한 비스아미딘 리간드는 제조가 용이하며, 높은 전자 주개 능력을 가지는 리간드로서 전이금속에 배위하는 경우에 질소의 전자 밀도를 향상시킬 수 있는 두 개의 바깥 아미노기를 가지고 있어, 촉매의 성능 향상을 도모할 수 있으며, 또한 다양한 치환기를 전이금속과 배위하지 않는 바깥 아미노기에 쉽게 도입할 수 있기 때문에 구조적 변화를 높이는 장점을 갖는다.

[0021] 또한 상기 리간드는 전이금속 착물로 제조되어 올레핀 중합용 촉매로서 사용가능하며, 이 경우에 종래기술에 따른 디이민 리간드를 갖는 후 전이금속 촉매계를 이용한 촉매의 활성보다 우수한 성능을 가지는 촉매계를 구성할 수 있으며, 이를 통해 올레핀 중합공정을 보다 효율적으로 수행할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 얻어지는 비스아미딘 리간드의 양성자 핵자기공명(NMR) 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 얻어지는 촉매를 이용하여 스티렌 중합을 진행한 경우의 양성자 핵자기공명(NMR) 스펙트럼을 도시한 것이다.

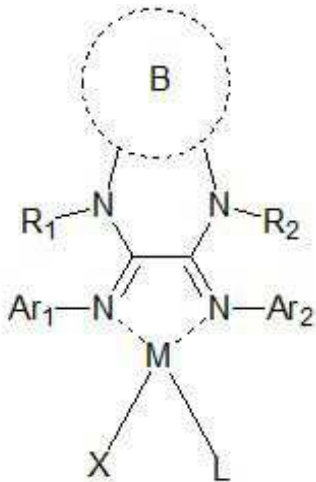
도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 얻어지는 촉매를 이용하여 에틸렌 중합을 진행하여 얻어진 폴리에틸렌의 양성자 핵자기공명(NMR) 스펙트럼을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세히 설명한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0024] 본 발명은 하기 화학식 A로 표시되는 착화합물을 제공한다.

[0025] [화학식 A]



상기 화학식 A 중,

M은 전이금속이고;

Ar1, Ar2, R1 및 R2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비 치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비 치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비 치환되고 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고;

상기 고리그룹 B는 치환 또는 비 치환된 탄소수 6 내지 50의 탄화수소고리 또는 치환 또는 비 치환되고 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로고리로서, 상기 고리그룹 B의 서로 이웃한 두 개의 탄소 원자는 상기 질소 원자와 결합하여 고리를 형성하며;

X는 음이온성 리간드이고,

L은 음이온성 리간드 또는 중성 리간드이며, 상기 L이 중성 리간드인 경우에는 상기 화학식 A로 표시되는 화합물은 1가의 양이온이 되어, 이에 대응하는 짝이온으로서 1가의 음이온을 추가적으로 가질 수 있다.

또한, 본 발명의 상기 화학식 A로 표시되는 착화합물의 설명에 있어서, 상기 ‘치환 또는 비 치환된’에서의 ‘치환’은 치환가능한 치환체가 중수소, 시아노기, 할로젠기, 히드록시기, 니트로기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알키닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알콕시기, 탄소수 1 내지 24의 알킬아미노기, 탄소수 1 내지 24의 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 24의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴실릴기, 탄소수 1 내지 24의 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환될 수 있다.

여기서, 상기 “치환 또는 비 치환된 탄소수 1 내지 24의 알킬기”, “치환 또는 비 치환된 탄소수 6 내지 24의 아릴기” 등에서의 상기 알킬기 또는 아릴기의 범위를 고려하여 보면, 상기 탄소수 1 내지 24의 알킬기 및 탄소수 6 내지 24의 아릴기의 탄소수의 범위는 각각 상기 치환기가 치환된 부분을 고려하지 않고 비 치환된 것으로 보았을 때의 알킬 부분 또는 아릴 부분을 구성하는 전체 탄소수를 의미하는 것이다. 예컨대, 파라위치에 부틸기가 치환된 페닐기는 탄소수 4의 부틸기로 치환된 탄소수 6의 아릴기에 해당하는 것으로 보아야 한다.

본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 고리를 포함하는 탄화수소로 이루어진 방향족 시스템을 의미하며, 상기 아릴기가 치환기가 있는 경우 서로 이웃하는 치환기와 서로 융합(fused)되어 고리를 추가로 형성할 수 있다.

상기 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, o-비페닐기, m-비페닐기, p-비페닐기, o-터페닐기, m-터페닐기, p-터페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 피레닐기, 플루오레닐기, 페릴렌일, 크라이세닐, 나프타세닐, 플루오란텐일 등과 같은 방향족 그룹을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 중수소 원자, 할로젠

원자, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 탄소수 1 내지 24의 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 할로겐화된 알킬기, 탄소수 1 내지 24의 알케닐기, 탄소수 1 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 1 내지 24의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 24의 아릴기, 탄소수 6 내지 24의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴기 또는 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.

[0037] 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하고, 나머지 고리 원자가 탄소인 탄소수 2 내지 24의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 융합(fused)되어 고리를 형성할 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0038] 본 발명에서 사용되는 치환기인 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0039] 또한, 상기 아릴알킬은 탄화수소 사슬 상 하나 이상의 아릴기에 의해 치환된 알킬기를 나타내며, 상기 아릴기는 앞서 정의한 바와 동일하고, 아릴알킬의 예로는 벤질 및 디페닐메틸이 있으며, 상기 아릴알킬기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

[0040] 또한, 시클로알킬기는 포화된 단일고리 또는 다고리형의 탄소수 3 내지 30개의 탄화수소기이며 예로서 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸 등을 포함할 수 있고, 상기 시클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상기 아릴기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.

[0041] 한편, 본 발명에서의 착화합물내 포함되는 금속성분은 상기 비스아미딘 리간드의 질소원자와 배위될 수 있는 것 이면, 그 종류에 제한되지 않고 사용가능하며, 바람직하게는 전이금속이 사용될 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명에서 상기 비스아미딘 리간드를 기반으로 하는 전이금속 착물은 종래 대표적으로 사용되던 후 전 이금속 착물의 한 종류인 α -다이민 리간드와 결합된 착물과 비교하여 중심의 금속에 더 높은 전자 주개의 능력을 가질 수 있다.

[0043] 즉, 상기 α -다이민 리간드의 경우에 다이민에 결합하는 N-아릴기는 상기 이민기와 직교하여 N-아릴기의 질소 홀 전자의 비 편재화를 최소화 하나, 본 발명에서의 비스아미딘 구조는 중심 금속에 배위하는 경우 질소의 전자 밀도를 향상시킬 수 있는 두 개의 바깥 아미노기를 가지고 있어 전자 주개로서의 향상된 효과를 가질 수 있다.

[0044] 이와 더불어 상기 화학식 A로 표시되는 착물의 비스아미딘구조는 두 개의 질소 원자와 전이금속의 결합에 의해 형성되는 제1의 고리구조와, 상기 전이금속과 배위하지 않는 두 개의 질소 원자와 상기 고리그룹 B내 서로 이웃한 두 개의 탄소 원자를 포함하여 형성되는 제2의 고리구조, 및 상기 고리그룹 B에 의해 형성되는 제3의 고리구조를 함께 포함하는 것을 구조적 특징으로 한다.

[0045] 본 발명에서의 착화합물은 상기 제1 내지 제3의 고리구조가 서로 연결되어 축합된 형태를 이룸으로써, 금속에 배위하는 최적화된 전자밀도를 가질 수 있고 또한 중합시 고활성을 나타내도록 할 수 있다.

[0046] 한편, 상기 고리그룹 B는 치환 또는 비 치환된 탄소수 6 내지 50의 탄화수소고리 또는 치환 또는 비 치환되고 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로고리를 가질 수 있다. 여기서 상기 탄화수소고리는 탄소와 수소로 이루어진 고리형태를 의미하며, 방향족 고리화합물, 지환족 화합물, 및 상기 지환족 및 방향족 고리가 축합된 다환 탄화수소고리를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 방향족 화합물의 예를 들면, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 비페닐, 터페닐, 피렌 등이 사용가능하며, 상기 지환족 화합물의 예를 들면, 시클로펜탄, 시클로펜텐, 시클로헥산, 시클로헥센, 시클로부탄, 시클로헵탄, 시클로헵텐 등이 사용가능하며, 상기 지환족 및 방향족 고리가 축합된 다환 탄화수소고리의 예를 들면, 테트라하이드로나프탈렌, 디하이드로나프탈렌, 인단, 인텐, 테트라하이드로안트라센, 플루오렌 등이 사용가능하다.

[0048] 또한 본 발명에서 상기 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로고리는 상기 탄화수소고리의 구조 내 탄소 대신에 이중 원자로 O, N 또는 S가 치환된 고리구조를 의미하며, 마찬가지로 방향족 헤테로고리 및 비 방향족 헤테로고리 구조를 포함할 수 있다.

[0049] 또한 상기 X로 표시되는, 중심 금속에 배위되는 음이온성 리간드는 중성의 라디칼상태에서 전자를 하나 취하여 1가의 음이온을 가질 수 있는 리간드로서 중심금속의 산화 수에 영향을 주는 리간드가 해당된다.

[0050] 예시적으로, 상기 음이온성 리간드는 수소, 할로젠, 시아노기, 니트로기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1

내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 50의 아릴기, 탄소수 5 내지 50의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알키닐기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기, 이중 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 등이 사용가능하다.

[0051] 또한 상기 L로 표시되는 중성리간드는 비 공유 전자쌍을 중심금속에 배위하거나, 또는 이중결합 또는 삼중결합, 아렌 등과 같은 파이 결합을 중심금속에 배위하는 리간드를 의미하며, 상기 중성 리간드는 중심금속의 산화 수에 영향을 주지 않는다.

[0052] 예시적으로, 상기 중성 리간드는 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 탄소수 5 내지 50의 아릴기를 포함하는 포스핀, 일산화탄소, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 탄소수 5 내지 50의 아릴기를 포함하는 아민, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 탄소수 5 내지 50의 알릴기를 포함하는 나이트릴, 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌, 아세틸렌 등이 사용될 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명에서 상기 화학식 A가 음이온성 리간드와 중성리간드를 함께 갖는 경우에, 상기 화학식 A의 구조는 전체적으로 1가의 양이온이 되어 양전하를 띠게되며, 이에 대응하는 1가의 음이온을 짝이온으로서 결합함으로써 전하 밸런스를 맞출 수 있게 된다.

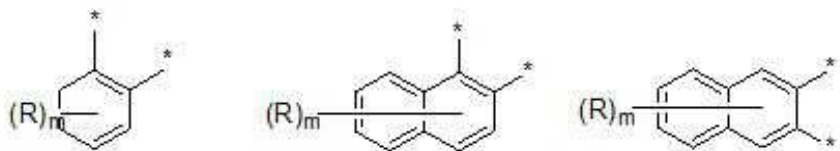
[0054] 이때 사용되는 상기 1가의 음이온은 할로겐 음이온, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 음이온, 탄소수 1 내지 20의 카르복시 음이온, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 음이온, 탄소수 1 내지 20의 카보네이트 음이온, 탄소수 1 내지 20의 알킬설포네이트(alkylsulfonate) 음이온, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, HCO₃⁻ 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0055] 본 발명에서 상기 중심금속은 팔라듐, 니켈, 티타늄, 지르코늄, 스칸듐, 마나듐, 크롬, 철, 코발트 및 희토류금속으로 구성된 그룹으로부터 선택된 전이금속이 사용될 수 있으며, Ar1 및 Ar2 는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기이고; X 및 L은 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 할로젠일 수 있다.

[0056] 또한 본 발명에서 고리그룹 B는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 방향족 탄화수소고리이거나, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 지환족 및 방향족고리가 축합된 다환 탄화수소고리일 수 있다.

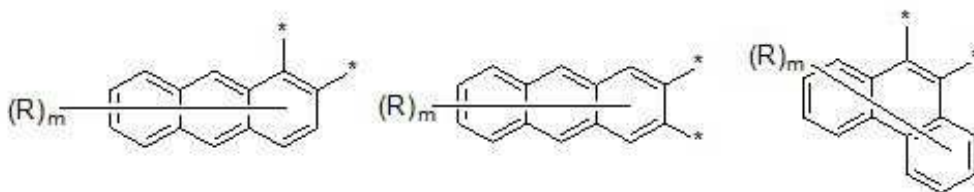
[0057] 이 경우에 상기 고리그룹 B는 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 8] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0058] [구조식 1] [구조식 2] [구조식 3]



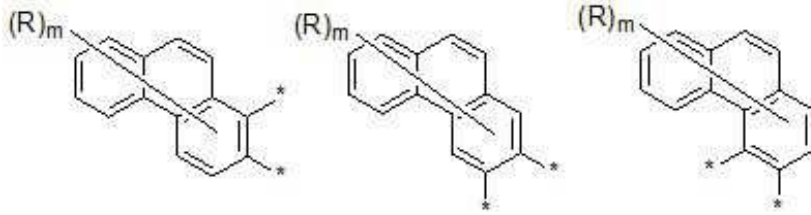
[0059]

[0060] [구조식 4] [구조식 5] [구조식 6]



[0061]

[0062] [구조식 7] [구조식 8] [구조식 9]



[0063]

[0064]

여기서, 상기 [구조식 1] 내지 [구조식 9]내 “-*”는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며, 상기 구조식에서 R은 앞서 정의한 R1 및 R2와 동일하고, m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2 이상인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0065]

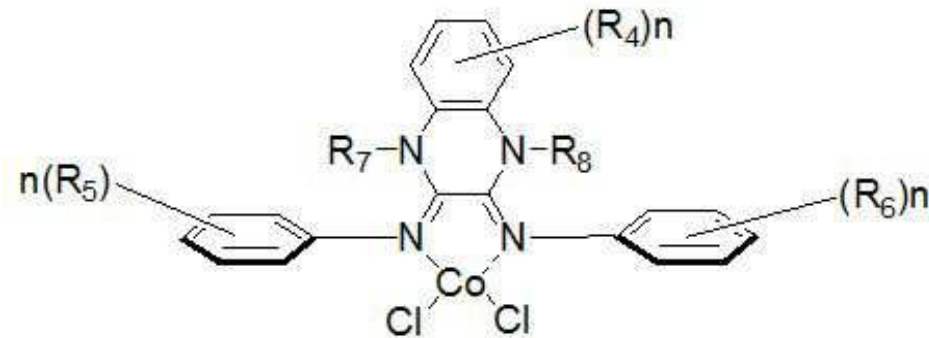
또한 본 발명에서, 상기 중심금속 M은 팔라듐, 니켈, 코발트 중에서 선택되는 어느 하나이며, Ar1 및 Ar2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기이고, R1 및 R2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 중에서 선택될 수 있다.

[0066]

일 실시예로서, 본 발명의 착화합물은 하기 화학식 A-1로 표시될 수 있다.

[0067]

[화학식 A-1]



[0068]

[0069]

여기서, 상기 R4 내지 R8은 동일하거나 상이하며, 서로 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 12의 아릴기 이고, 상기 n은 1 내지 5의 정수이며, n이 2 이상인 경우 각각의 R4 내지 R8은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0070]

또한 본 발명은 상기 기재된 착화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물을 제공한다. 이 경우 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물은 조촉매 성분으로 알루미늄 성분을 포함할 수 있다.

[0071]

본 발명에서 사용될 수 있는 조촉매 성분으로서의 알루미늄 성분은 예시적으로, 알킬알루미늄, MAO 또는 이들의 혼합물이 사용가능하며, 이 경우에 상기 알킬 알루미늄은 적어도 하나의 알킬 기가 알루미늄 원자에 결합된 화합물을 의미하며, 알콕사이드, 하이드라이드 또는 할로젠과 같은 다른 기들이 상기 알루미늄 원자에 결합될 수도 있다.

[0072]

또한 본 발명은 상기 착화합물을 포함하는 올레핀 중합용 촉매 조성물을 이용하여 화학식 $H_2C=CHR_9$ 로 표시되는 올레핀을 1종 이상 중합하거나 공중합하여 폴리올레핀을 제조할 수 있다. 여기서, 상기 R9는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 페닐기로부터 선택되는 어느 하나의 치환기이고, 바람직하게는 페닐기일 수 있다.

[0073]

또한 본 발명에서 상기 올레핀 중합용 촉매 조성물은 고체 지지체 상에서 지지되어 중합되거나 또는 용매상에서 중합될 수 있다.

[0074]

상기 촉매조성물을 지지체상에 지지하여 중합하는 것을 살펴보면, 상기 지지체로서 실리카 또는 알루미늄과 같은 담체에 상기 촉매조성물을 지지시키고 이를 올레핀에 노출시킴으로써 중합이 이루어질 수 있다.

[0075]

보다 상세하게는 상기 착화합물을 담체상에 지지시킨 후에 알루미늄 성분을 상기 지지체와 접촉시켜 지지된 촉매조성물을 얻고 이를 올레핀에 노출시킴으로써 중합하거나, 또는 상기 실리카 또는 알루미늄과 같은 담체에 알루미늄 성분을 접촉시킨 다음에 상기 촉매조성물을 알루미늄 성분이 접촉된 담체에 접촉시켜 지지된 촉매 조성

물을 얻고 이를 올레핀에 노출시킴으로써 중합할 수 있다.

[0076] 한편, 본 발명에서의 올레핀 중합 반응은 다양한 액체, 특히 비양성자성 유기용매상에서 수행될 수 있다. 촉매 시스템, 올레핀 및 폴리올레핀은 이들 용매에 가용성이거나 불용성일 수 있지만, 이들 용매는 분명히 중합반응이 일어나는 것을 방해하지 않아야 한다. 적합한 용매로서는 알칸, 사이클로알칸, 선택된 할로젠화 탄화수소, 및 방향족 탄화수소가 포함된다. 특정한 유용한 용매에는 헥산, 톨루엔, 벤젠, 메틸렌클로라이드 및 1,2,4-트리클로로벤젠이 포함된다.

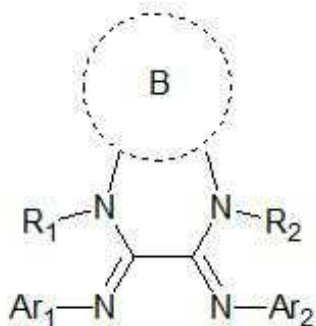
[0077] 또한 상기 중합 온도는 약 -60°C 내지 약 150°C , 바람직하게는 약 -20°C 내지 약 100°C 에서 수행할 수 있으며, 단량체의 종류에 따라 가스상 또는 액체상의 단량체 상태에서 중합반응을 진행할 수 있다.

[0078] 본 발명에서 상기 기술된 방법에 의해 제조된 중합체는 특성에 따라 다양한 방식으로 이용될 수 있다. 예를 들어, 이들이 열가소성이 있다면, 이들은 압출을 위한 성형수지, 필름 등으로서 사용될 수 있다. 이들이 탄성이 있다면, 이들은 엘라스토머로서 사용될 수 있다.

[0079] 또한 본 발명에서 상기 단량체는 하나 이상을 사용하여 공중합체를 제조할 수 있고, 예시적으로 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-프로필렌-부티디엔 공중합체, 에틸렌-시클로올레핀 공중합체를 제조할 수 있다.

[0080] 또한 본 발명은 화학식 A-2 로 표시되는 유기화합물을 제공한다.

[0081] [화학식 A-2]



[0082]

[0083] 상기 화학식 A-2 중,

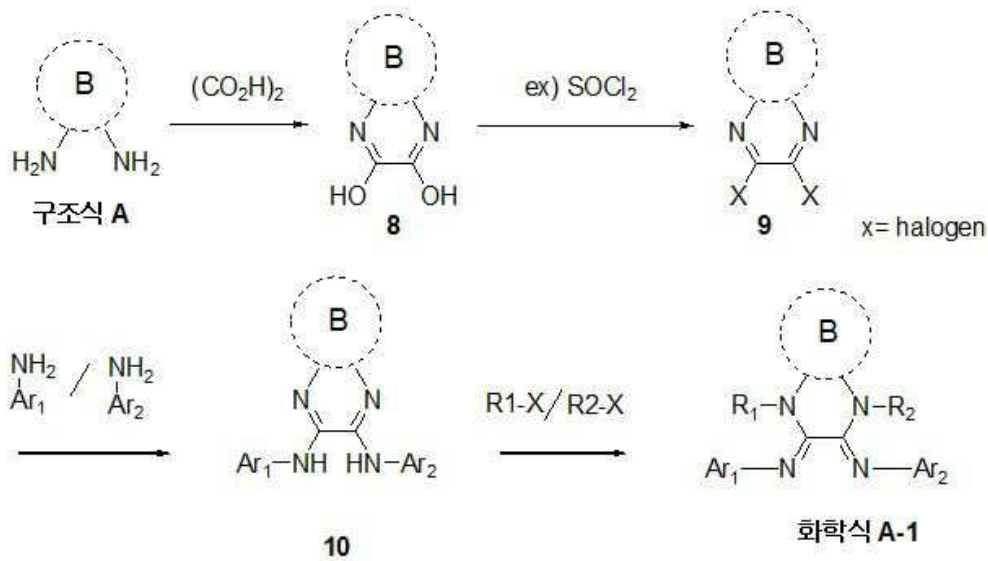
[0084] Ar1, Ar2, R1 및 R2는 각각 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로아릴기 중에서 선택되는 어느 하나이고;

[0085] 상기 고리그룹 B는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 50의 탄화수소고리 또는 치환 또는 비치환되고 이종 원자로 O, N 또는 S를 갖는 탄소수 2 내지 50의 헤테로고리로서, 상기 고리그룹 B의 서로 이웃한 두 개의 탄소원자는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성한다.

[0086] 상기 화학식 A-2 로 표시되는 유기화합물은 본 발명에서의 상기 화학식 A로 표시되는 착화합물을 제조하기 위한 리간드에 해당한다.

[0087] 상기 화합물의 제조방법은 하기 반응식 1에 의해 이루어질 수 있다.

[0088] [반응식 1]



[0089]

[0090]

[0091]

상기 반응식 1에서 고리그룹 B, Ar1, Ar2, R1 및 R2는 앞서 기재한 바와 동일하다.

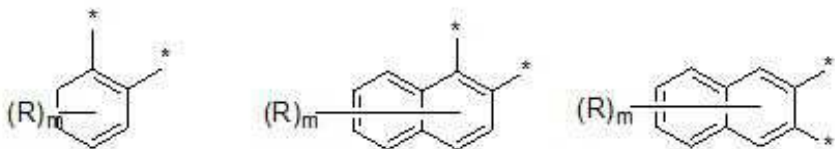
상기 화학식 A-2 로 표시되는 유기화합물 제조의 첫 번째 단계는, 상기 구조식 A로 표시되는 디아민과 옥살산을 반응시켜 1,2-디올 화합물 8을 제조하는 단계이다. 이후에 두 번째 단계로서 상기 8 화합물을 할로겐화하여 1,2-디할로겐 화합물 9를 제조하고, 세 번째 단계로서 상기 1,2-디할로겐 화합물을 Ar1 또는 Ar2기를 갖는 아민과 반응시킴으로써 10번 화합물을 제조하고, 마지막 단계로서 상기 10번 화합물과 알킬할라이드와의 반응을 통해 최종적인 화학식 A-1으로 표시되는 리간드를 제조할 수 있다.

[0092]

본 발명에서 상기 화학식 A-2내 고리그룹 B는 앞서 기재된 바와 마찬가지로, 하기 [구조식 1] 내지 [구조식 8] 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0093]

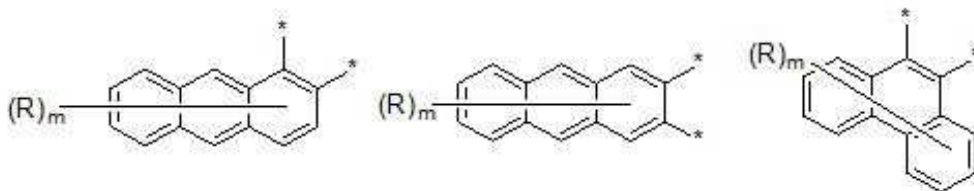
[구조식 1] [구조식 2] [구조식 3]



[0094]

[0095]

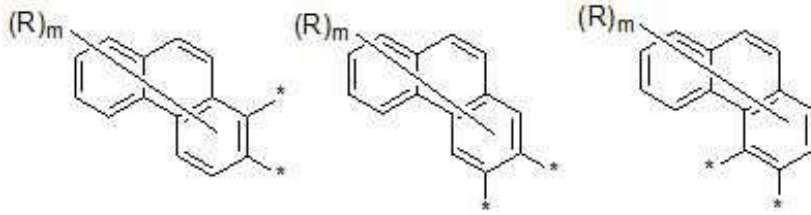
[구조식 4] [구조식 5] [구조식 6]



[0096]

[0097]

[구조식 7] [구조식 8] [구조식 9]



[0098]

[0099]

상기 [구조식 1] 내지 [구조식 9]에서 “-*”는 상기 질소원자와 결합하여 고리를 형성하기 위한 결합 사이트를 의미하며, 상기 구조식에서 R은 앞서 정의한 R1 및 R2와 동일하고, m은 1 내지 8의 정수이며, m이 2 이상인 경우 각각의 R은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0100]

또한 본 발명은 활성 중합 촉매로서 팔라듐, 니켈, 티타늄, 지르코늄, 스칸듐, 마나듐, 크롬, 철, 코발트 및 희토류금속으로 구성된 그룹으로부터 선택된 전이금속 화합물과, 중심금속과 배위 결합할 리간드로 작용하는 상기 유기화합물을 접촉시킴으로써 촉매조성물을 제조하여, 화학식 $H_2C=CHR_9$ 로 표시되는 1종 이상의 올레핀을 중합하는 방법을 제공한다. 여기서 상기 R9는 수소, 탄소수 1 내지 8의 알킬기, 페닐기로부터 선택되는 어느 하나의 치환기이다.

[0101]

즉 본 발명에서는 상기 화학식 A로 표시되는 전이금속 착화합물을 제조하고 이를 분리된 형태로 촉매조성물로서 사용하지 않고, 촉매성분의 전이금속 전구체로서 전이금속 화합물을 사용하고 이를 상기 화학식 A-2의 유기화합물과 접촉시켜 얻어지는 촉매조성물을 직접적으로 올레핀 중합에 사용할 수 있다.

[0102]

이 경우에 사용되는 전이금속 전구체에 해당하는 전이금속 화합물은 1가 음이온 및 2가의 음이온 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 2가의 전이금속 염 화합물일 수 있다.

[0103]

즉, 상기 전이금속 염 화합물은 1가의 음이온을 두 개 포함하고 있거나 또는 2가의 음이온을 하나 포함하는 전이금속 염화합물을 사용할 수 있으며, 예시적으로 상기 1가의 음이온은 할로젠 음이온, 탄소수 6 내지 20의 아릴옥시 음이온, 탄소수 1 내지 20의 카르복시 음이온, 탄소수 1 내지 20의 알콕시 음이온 등이 사용가능하며, 상기 2가의 음이온은 예시적으로, 탄산염 또는 황산염일 수 있다.

[0104]

이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0105]

<실시예>

[0106]

이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 착화합물의 제조와 이를 이용한 올레핀 중합 방법을 상세히 설명한다.

[0107]

본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 유기화합물, 착화합물 및 폴리머의 합성과 분석에 있어, 본 발명에서의 모든 반응은 무수 조건하에 증류한 용매를 통해 실행하였고, 스타이렌은 시그마-알드리치에서 구입하여 사용하기 전 칼슘 하이드라이드로 건조한 후 증류하여 사용하였다. 달리 언급하지 않은 모든 시약은 높은 품질을 구입하여 추가 정제 없이 사용하였고, 수분 및/또는 공기에 민감한 화합물을 포함한 모든 실험은 글러브 박스에서 취급되었다.

[0108]

NMR 스펙트럼은 Varian Inova-500(500 MHz for ^1H , 125 MHz for ^{13}C) 또는 Varian 400 (400 MHz for ^1H , 100 MHz for ^{13}C) NMR 분광계에서 측정하였고, 원소 분석은 Carlo Erba EA 1180 원소 분석기를 사용하여 서강대학교 유기 반응 연구 센터(OCRC)에서 수행하였다.

[0109]

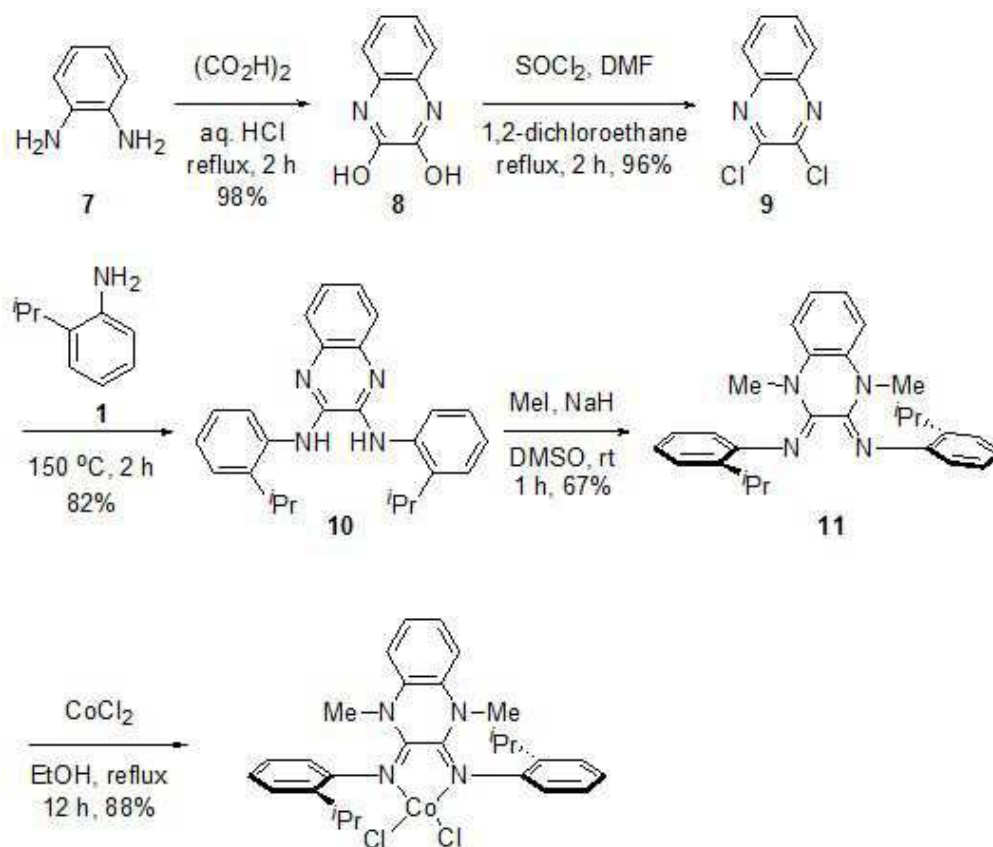
1. 리간드 및 촉매 제조예

[0110]

하기 반응식 2에 따라 착화합물을 제조하였다.

[0111]

<반응식 2>



a) 2,3-디히드록시퀴녹살린 (8)의 합성

250 ml 둥근 바닥 플라스크에 13.6 g (107.5 mmol)의 옥살산(oxalic acid)을 넣고 25 ml의 4 N HCl 수용액을 가하여 준 후, 10.6 g (97.7 mmol)의 1,2-다이아미노벤젠을 75 ml의 4 N HCl 수용액으로 녹인 후 가하여준다. 그리고 2시간 동안 환류시킨 후 온도를 천천히 상온으로 냉각하고 생성된 고체 생성물을 여과로 분리한다. 얻어진 고체 생성물을 물로 두 번 씻어주고 진공 하에서 건조하여 15.5 g(수율 98%)의 짙은 회색가루를 얻었다.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 11.92 (s, 2H), 7.15-7.05 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ 155.17, 125.55, 122.93, 115.10

b) 2,3-디클로로퀴녹살린 (9)의 합성.

31 ml의 1,2-다이클로로에탄에 3.5ml (48.1 mmol)의 싸이오닐 클로라이드와 3.0g (18.5 mmol)의 2,3-다이하이드록시퀴녹살린을 넣은 슬러리에 촉매량의 다이메틸포름아마이드를 천천히 가한다. 반응 혼합액을 2시간동안 환류한다. 반응이 완료된 후 완전히 농축을 하고 다시 35 ml의 1,2-다이클로로에탄을 넣고 녹인 후 완전 농축을 한번 더 해준다. 얻어진 고체 생성물을 아세트나이트릴과 증류수를 이용하여 재결정하면 3.5 g(수율 96%)의 짙은 흰색 바늘모양 결정을 얻을 수 있다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.12-8.08 (m, 2H), 7.99-7.94 (m, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 144.57, 139.97, 131.71, 127.84.

c) N2,N3-비스(2-이소프로필페닐)퀴녹살린-2,3-디아민(10)의 합성

1g (5 mmol)의 2,3-다이클로로퀴녹살린과 과량인 3.5ml (25 mmol)의 2-아이소프로필아닐린(2-isopropylaniline)을 밀봉관(sealed tube)에 넣고, 2시간 동안 150 °C의 온도로 가열해 준다. 반응이 종료되면 온도를 상온으로 낮춘 후 다이에틸이써/헥산 20% 혼합액을 이동상으로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 깨끗한 생성물을 얻을 수 있다. 노란색의 가루를 1.63 g(수율 82%)으로 얻을 수 있었다.

Mp: 113-115 ° C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.10 (br s, 1H), 8.60 (br s, 1H), 7.65 (br s, 1H), 7.33-6.76 (br m, 10H), 6.29 (br s, 1H), 3.07 (br s, 2H), 1.10 (br d, 12H, J = 40 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 146.46, 144.33, 141.50, 137.67, 137.21, 136.06, 132.54, 127.10, 126.88, 126.33, 126.15,

125.30, 124.48, 123.57, 122.95, 121.21, 120.34, 113.35, 28.42, 28.13, 23.02, 22.74.

[0122] d) (N,N' Z,N,N' Z)-N,N' -(1,4-디메틸퀴녹살린-2,3(1H,4H)-다이리딘)비스(2-이소프로필아닐린)(11)의 합성.

[0123] 50 ml의 다이메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide)에 상기에서 얻어진 화합물 N2,N3-비스(2-이소프로필페닐)퀴녹살린-2,3-다이아민 을 2.4g (6.0 mmol) 녹인다. 과량인 0.7g (30 mmol)의 수소화 나트륨(sodium hydride)을 천천히 가하고 상온에서 5분동안 교반한다. 과량의 아이오딘화메틸(methyl iodide) 4.3 g(30 mmol)을 더 가해준 후 상온에서 1시간 동안 교반하고 다이에틸에테르/헥산 15% 혼합액을 이동상으로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 통해 노란색 가루를 1.7 g (수율 67%)으로 얻을 수 있다. 도 1에서는 상기 화합물 (11)의 양성자 NMR 스펙트럼을 도시하고 있다.

[0124] Mp: 139-141 ° C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.06-6.89 (br m, 10H), 6.42 (br s, 2H), 3.31 (br, 8H), 0.97 (br s, 12H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 145.84, 140.03, 136.73, 130.73, 129.51, 125.54, 125.24, 122.89, 121.72, 118.93, 115.15, 112.72, 105.92, 32.96, 27.75, 23.05.

[0125] e) 비스(아미딘)코발트 착물(12)의 합성

[0126] 10 ml의 에틸알코올(ethanol)에 상기에서 얻어진 리간드 (N,N' Z,N,N' Z)-N,N' -(1,4-디메틸퀴녹살린-2,3-(1H,4H)-다이리딘)비스(2-이소프로필아닐린)를 0.2 g (0.47 mmol), 및 염화코발트(II) 0.06 g(0.46 mmol)을 가한 후 12 시간 동안 환류하며 교반한다. 반응 혼합액을 농축한 후 메틸렌 클로라이드(methylene chloride)에 녹인다. 녹지 않는 불순물과 남아있는 염화코발트(II)를 여과를 통해 걸러내고 여액을 헥산에 넣어 침전을 통하여 정제한다. 얻어진 고체 생성물을 여과를 통하여 분리하고 다이에틸에테르와 헥산으로 여러 번 씻어주면 연두색 가루를 0.23 g(수율 88%)으로 얻을 수 있다.

[0127] Mp: 168-175 ° C. Anal. Calcd for C₂₈H₃₂Cl₂CoN₄: C, 60.66; H, 5.82; N, 10.11. Found: C, 60.52; H, 5.92; N, 9.97.

[0128] 실시예 1 내지 실시예 6 (스티렌 중합 실험)

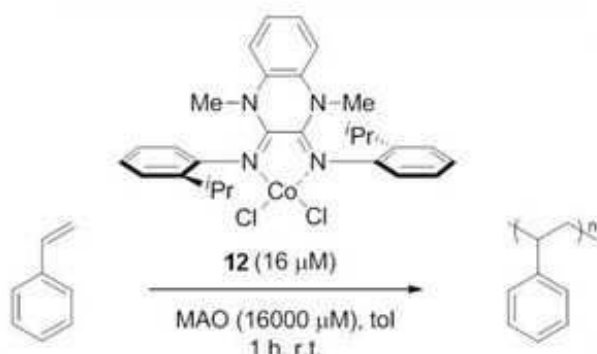
[0129] 하기 반응식 3에 따라 상기 비스아미딘 코발트 착물 촉매 12를 이용한 스타이렌 중합을 진행한다.

[0130] 보다 구체적으로, 스타이렌 중합은 감압 하에 플레임 드라이를 하고 아르곤으로 채운 25 mL 술랭크 관에 정해진 양의 톨루엔과 스타이렌을 넣고 용매에 녹아있는 촉매(16 μM)를 주사기로 가해준 후에 주사기로 톨루엔에 녹아있는 메틸알루미늄옥산(MAO)을 넣어주면 중합이 시작된다.

[0131] 정해진 반응 시간이 지난 후 반응 혼합물을 염산과 메틸 알코올[5 : 95 (v/v)] 혼합액에 천천히 떨어뜨려 주면 폴리스타이렌 침전물이 생긴다. 흰색 침전물을 필터를 통하여 분리하고 메틸 알코올로 씻어준 후 60 ° C에서 감압 하에 건조해 주면 폴리스타이렌을 얻을 수 있다.

[0132] 또한 중합반응을 모니터링 하기 위해 NMR 관에서 중합을 수행하였다. 중합 용매는 톨루엔을 사용하며, 스타이렌 3g, 촉매 농도는 16 μM로 고정하였고 반응은 매우 빠르게 진행되어 일부는 10분 안에 거의 완료 됨을 알 수 있었다. 상기 중합 결과에 따른 NMR 스펙트럼을 도 2에 도시하였다.

[0133] <반응식 3>

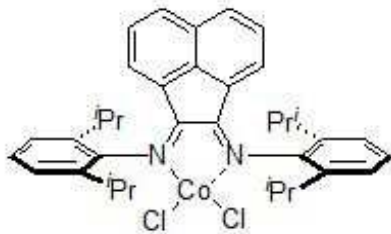


[0134]

[0135] 비교예 1 내지 3 (올레핀 중합 실험)

[0136] 상기 실시예 1 내지 6과 동일한 조건으로 중합을 수행하되 비교예 1에서는 촉매를 사용하지 않았으며, 비교예 2 및 3에서는 본 발명에서 사용된 촉매 대신에 화학식 B-3으로 표시되는 다이민계 착화합물을 사용하여 중합하였으며, 비교예 2에서는 60도, 비교예 3에서는 상온 중합을 진행하였다.

[0137] [화학식 B-3]



[0138]

[0139] 하기 표 1에서는 실시예 1 내지 6, 비교예 1 내지 3에 따른 결과를 도시하였으며, 상기 스티렌의 구체적 중합조건으로서 중합온도, MAO와 촉매의 비율 및 얻어지는 고분자의 분자량 특성과 촉매의 활성을 나타내었다.

[0140] [표 1]

실시예	착화합물	온도 (°C)	Al/Co [mol ratio]	수율 (%)	Mw (kg/mol) ^b	Mw/Mn ^b	Activity ^c
1	12	60	1000	95	13.0	3.61	159
2	12	50	1000	92	12.0	3.07	154
3	12	40	1000	98	13.5	5.55	164
4	12	rt	1000	98	15.6	3.07	164
5	12	rt	800	96	13.5	3.59	159
6	12	rt	600	7	16.7	2.08	11.7
비교예1	no catalyst	rt	1000	0	-	-	0
비교예2	화학식 B-3	60	1000	trace	-	-	-
비교예3	화학식 B-3	rt	1000	trace	-	-	-

[0141]

[0142] a Typical polymerization conditions: styrene 3.0 g; MAO (10 wt.% in toluene); 8 mL of toluene.

[0143] b Determined by GPC. c In units of (105 g of PS)/[(mol of Co) × h].

[0144] 상기 실시예 1에 따른 결과를 살펴보면 GPC 분석 결과 중량 평균 분자량 13,000 g/mol과 다분산성은 3.61이 나왔으며, 촉매 활성을 1시간 당 촉매 1몰로 얻어진 폴리스타이렌 양으로 계산하여 159 x 105 g을 얻었다. 이를 통해 본 발명의 촉매 조성물은 폴리스타이렌 중합 촉매로는 현저히 높은 활성을 보여주며, 반응온도를 60도에서 보다 낮추어 40 °C 및 상온으로 낮게 하더라도 중합반응이 잘 진행되었고 거의 동일한 분자량과 다분산성 그리고 촉매 활성을 가지는 폴리스타이렌을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

[0145] 한편, 본 발명에서는 메틸알루미늄옥산의 양이 800 [Al]/[Co] 몰비로 감소 될 때까지 크게 영향을 받지 않는 것을 볼 수 있으며, 비율이 600 정도로 감소 되었을 때 반응의 수율이 낮아지는 것을 볼 수 있다.

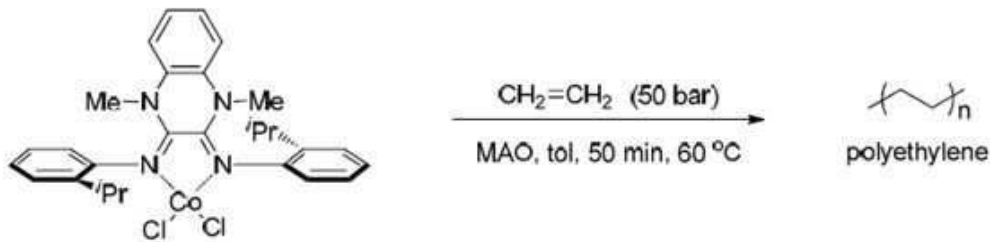
[0146] 비교예 1에서는 전이금속 촉매의 사용이 없는 경우 중합이 일어나지 않음을 확인하였다.

[0147] 한편, 디이민계 올레핀 중합촉매로서 에틸렌 중합에 활성을 가지고 있는 화학식B-3의 촉매를 합성하여 이를 사용한 경우의 결과로서, 본 발명에서의 촉매 시스템과는 달리 스티렌 중합에는 매우 나쁜 활성을 나타내었다.

[0148] 한편, 본 발명에서의 착화합물 (12)를 이용하여 얻어진 폴리스타이렌의 입체규칙성을 ^1H NMR 과 ^{13}C NMR 분광법을 통하여 조사한 결과, 혼성배열의 중합체로 나타났다.

[0149] 실시예 8(에틸렌 중합)

[0150] 또한, 상기 스티렌 중합조건과 유사한 조건(800 당량의 메틸알루미늄옥산, 톨루엔 용매 하에 50 bar의 에틸렌, 60 $^{\circ}\text{C}$, 50분)에서 촉매 12를 사용하여 에틸렌 중합을 시도하였고, 고밀도 폴리에틸렌($T_m = 138.3^{\circ}\text{C}$)을 7720 h $^{-1}$ 의 촉매 전환수로 얻을 수 있었다.



[0151]

[0152] 도 3에서는 상기 에틸렌 중합에 의해 얻어지는 폴리에틸렌의 H-NMR 스펙트럼을 도시하였다.

[0153] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 착화합물은 고효성의 올레핀 중합촉매로서 사용가능하며, 상기 리간드의 다양한 변화를 통해 중합활성을 조절할 가능성이 있어, 높은 응용가능성을 가지는 것으로 판단된다.

도면

도면1

