



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월09일
(11) 등록번호 10-1283959
(24) 등록일자 2013년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/10 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01)
C08F 4/69 (2006.01) C08F 10/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7023916
(22) 출원일자(국제) 2009년04월24일
심사청구일자 2010년10월26일
(85) 번역문제출일자 2010년10월26일
(65) 공개번호 10-2010-0129330
(43) 공개일자 2010년12월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/054947
(87) 국제공개번호 WO 2009/133026
국제공개일자 2009년11월05일
(30) 우선권주장
08290410.3 2008년04월28일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US07312284 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
상프르 나쇼날 드 라 리셰르쉬 샹띠피끄
프랑스, 에프-75794 파리, 세텍스 16, 뤼 미셀-양
즈 3
토탈 리서치 앤드 테크놀로지 켈루이
벨기에 비-7181 세네페 존 인더스트리엘르 씨
(72) 발명자
까르뽁띠에 장-프랑수아
프랑스 에프-35690 아시그뉴 알레 데 킬라 5
키릴로프 에브게니
프랑스 에프-35000 르네 뤼 드 샤펔롱 레지덩스
레 에스뤼디네 23 아파트먼트 비318
라자비 아바스
벨기에 비-7000 몽 도멘 드 라 브리제 35
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 1 항

심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **입체적으로 방해된 두자리 및 세자리 나프톡시-이민 금속 착물**

(57) 요약

본 발명은 입체적으로 방해된 두자리 및 세자리 나프톡시-이민 리간드 기재의 포스트-메탈로센 착물을 개시한다.
이는 또한 비닐-엔드 캡핑된 선형 알파-올레핀을 선택적으로 제조하기 위한 에틸렌의 올리고머화에서의 상기 포스트-메탈로센 착물의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

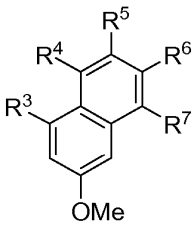
청구항 6

삭제

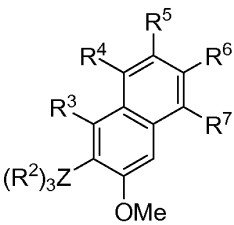
청구항 7

하기 단계를 포함하는, 하기 화학식 I 의 프로-리간드 또는 하기 화학식 I' 의 이의 호변이성체 형태의 제조 방법:

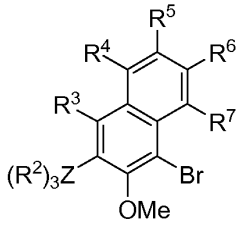
a) 하기 화학식의 2-메톡시나프탈렌을 제공하는 단계;



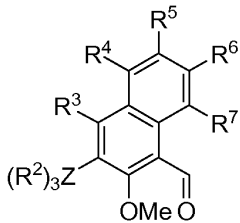
b) 용매 중 *sec*-BuLi 의 존재 하에 X' 가 할로젠인 $(R^2)_3ZX'$ 와 반응시켜 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계 ;



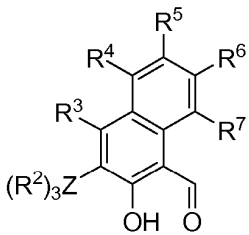
c) *N*-브로모숙신이미드와 반응시켜 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계;



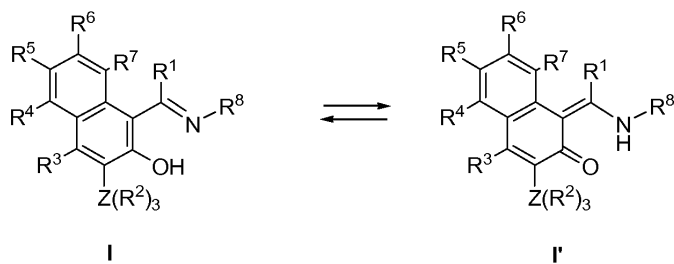
d) 용매 중 *tert*-BuLi (2 당량) 의 존재 하에 DMF 와 반응시켜 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계;



e) BBr₃ 으로의 처리와 같은 것에 의해, 단계 d) 에서 수득된 화합물을 탈보호하여 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계;



f) HCOOH 또는 PTSA 와 같은 산의 촉매량의 존재 하에 적절한 아민 R⁸-NH₂ 와 단계 e) 에서 수득된 화합물과의 축합으로 하기 화학식 I 의 화합물 및 이의 호변이성체 형태 I' 를 수득하는 단계;



[식 중,

R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷ 은 각각 독립적으로, 수소, 히드록카르빌, 또는 불활성 관능기에서 선택되고, 상기 기의 둘 이상은 함께 연결되어 하나 이상의 고리를 형성할 수 있으며,

Z 는 주기율표의 14 족에서 선택되는 원자이며,

각각의 R² 는 독립적으로, 탄소수 최대 8 의 아틸기, 및/또는 알킬기에서 선택되며, 단, Z(R²)₃ 은 적어도 *tertio*-부틸만큼 부피가 큰 기이고,

R⁸ 은 할로젠과 같은 공여 원자, 또는 주기율표의 15 및 16 족에서 선택되는 원자를 포함할 수 있는 지방족 또는 방향족 히드록카르빌기임).

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 입체적으로 방해된 두자리 및 세자리 나프톡시-이민 리간드 기재의 포스트-메탈로센 착물 분야에 관한 것이다. 이는 또한 비닐-앤드 캡핑된 선형 알파-올레핀을 선택적으로 제조하기 위한 에틸렌의 올리고머화에서의 상기 포스트-메탈로센 착물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 포스트-메탈로센 기재의 신규한 고도 활성 알켄 중합 촉매계에 대한 필요성이 존재하며, 예를 들어 Gibson 과 Spitzmesser (Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. in Chem. Rev. 2003, 103, 283) 또는 Ittel 등 (Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. in Chem. Rev. 2000, 100, 1169) 또는 Britovsek 등 (Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. in Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 429) 에서 검토된 바와 같이 많은 연구가 해당 분야에서 실행되어 왔다.

[0003] 과다한, 새로이 개시된 촉매계 중에, 다양한 킬레이트 아릴옥시드-기재 리간드를 갖는 별개의 3-6 족 금속 착물은 에틸렌 및 α -올레핀의 중합에서의 놀라운 성능이 입증된 바 있다. 특히, 산업적으로 관련된 고도로 유효한 Cr(III) 기재 페녹시-이민계는, 예를 들어 Jones 등 (Jones, D.J.; Gibson, V.C.; Green, S.M.; Maddox, P.J.; White, A.J.P.; Williams, D.J. in J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11037) 또는 Meurs 등 (van Meurs, M.; Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Cohen, S.A. in J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9913) 또는 Gibson 과

O'Reilly (Gibson, V.C.; O'Reilly, R.K. US 20060258867A1) 또는 Gibson 등 (Gibson, V.C.; Mastroianni, S.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G.A.; White, A.J.P.; Williams, D.J. Dalton Trans. 2000, 1969) 에서 개시된 바와 같이 Gibson 등에 의해 면밀히 조사되었다. 이러한 부류의 전형적 금속 착물을 도 1 에 제시하였다.

[0004] 그러나, 원하는 특성을 갖는 중합체를 제조하기 위한 특이적 관능성을 갖는 신규한, 매우 활성인 촉매계에 대한 필요성은 여전히 존재한다.

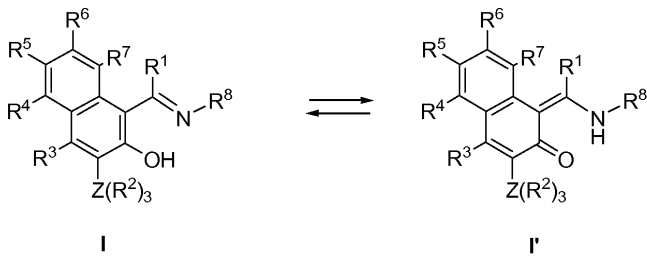
발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은, 나프톡시기 기재의 입체적으로 방해된 리간드를 제조하는 것이다.

[0006] 본 발명의 목적은 또한, 에틸렌 및 알파-올레핀의 중합 및 올리고머화를 위한 매우 활성인 촉매계를 제조하는 것이다.

[0007] 이러한 목적 중 임의의 하나는, 일부 이상, 본 발명에 의해 충족된다.

[0008] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 I 의 프로-리간드 또는 하기 화학식 I' 의 이의 호변이성체 형태를 개시한다:



[0009]

[0010] [식 중,

[0011] R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷ 은 각각 독립적으로, 수소, 비치환 또는 치환 히드록아르빌, 또는 불활성 관능기 (상기 기의 둘 이상은 함께 연결되어 하나 이상의 고리를 형성할 수 있음) 에서 선택되며,

[0012] Z 는 주기율표의 14 족에서 선택되는 원자이며,

[0013] 각각의 R² 는 독립적으로, 탄소수 최대 8 의 치환 또는 비치환 아릴기, 및/또는 알킬기에서 선택되며, 단, Z(R²)₃ 은 적어도 *tertio*-부틸만큼 부피가 큰 기이고,

[0014] R⁸ 은 가능하게는 할로젠과 같은 공여 원자, 또는 N, P, O, S 와 같은 주기율표의 15 및 16 족에서 선택되는 원자를 포함하는 비치환 또는 치환, 지방족 또는 방향족 히드록아르빌기임].

[0015] 대안적으로는, Z(R²)₃ 은 치환된 아릴기일 수 있다.

[0016] 바람직하게는 R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷ 은 각각 독립적으로, 수소, 또는 탄소수 최대 6 의 알킬기에서 선택되고, 보다 바람직하게는 모두 수소이다.

[0017] 바람직하게는 R⁸ 은 CH₂-(2-피리딜), 알파-퀴놀레인 또는 C₆F₅ 이다.

[0018] 바람직하게는, Z 는 C 또는 Si 이고, 보다 바람직하게는 Si 이다.

[0019] 바람직하게는 모든 R² 는 동일하고 치환 또는 비치환 페닐기, 또는 고급 방향족기 (예를 들어 나프틸), 또는 알킬이다. 보다 바람직하게는, 각각의 R² 는 비치환된 페닐기 또는 *tertio*-부틸기이다.

[0020] 불활성기는, 히드록아르빌 또는 치환된 히드록아르빌 외의 기를 의미하며, 즉 상기 기를 포함하는 화합물에 가해지는 착화 조건 하에서 불활성인 기를 의미한다. 이는 예를 들어 할로, 에스테르, 에테르, 아미노, 이미노, 니트로, 시아노, 카르복실, 포스페이트, 포스포나이트, 포스핀, 포스피나이트, 티오에테르 및 아마이드에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 이는 할로, 예를 들어 클로로, 브로모, 플루오로 및 요오도, 또는 화학식

-OR* (상기 R* 는 비치환 또는 치환된 히드록카르빌임) 의 에테르에서 선택된다. 리간드의 금속화 후, 불활성 관능기는 금속 중심에 대해 배위여서는 안된다.

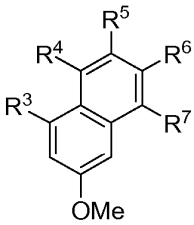
[0021] 본 리간드는 나프톡시기를 포함하는 반면, 선행 기술에서 개시된 대부분의 리간드는 페녹시기를 포함한다. 나프톡시기를 포함하는 본 리간드 기재 촉매계는 입체 및/또는 전자적 효과의 조합으로 인해 보다 용인성이다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 바람직한 리간드에서는 Z 가 Si 이다. C 의 Si 로의 교체는 또한 촉매계의 용인성을 향상시킨다. 예를 들어, Z 가 C 인 촉매계에서는 아세토니트릴의 첨가에 의해 활성이 파괴되는 반면, Z 가 Si 인 동등한 촉매계에 대한 활성 또는 올리고머/중합체 특성에서는 변화가 관찰되지 않는다.

[0023] 본 발명의 리간드를 제조하기 위해 여러 절차를 시험하였으며, 이들 대부분은 성공하지 못하였다.

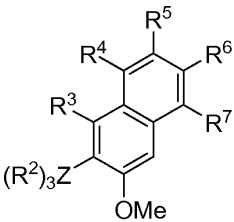
[0024] 이는, 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 2-메톡시나프탈렌으로부터 출발하여 양호한 수율로 제조될 수 있다:

[0025] a) 하기 화학식의 2-메톡시나프탈렌을 제공하는 단계;



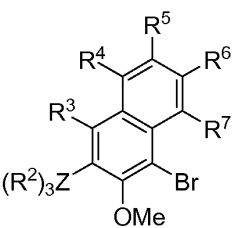
[0026]

[0027] b) 용매 중 *sec*-BuLi 의 존재 하에 (R²)₃ZX' (X' 는 할로젠임) 와 반응시켜 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계 ;



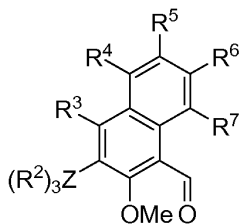
[0028]

[0029] c) *N*-브로모숙신이미드와 반응시켜 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계;



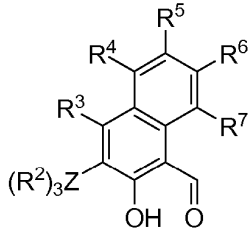
[0030]

[0031] d) 용매 중 *tert*-BuLi 2 당량의 존재 하에 DMF 와 반응시켜 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계;



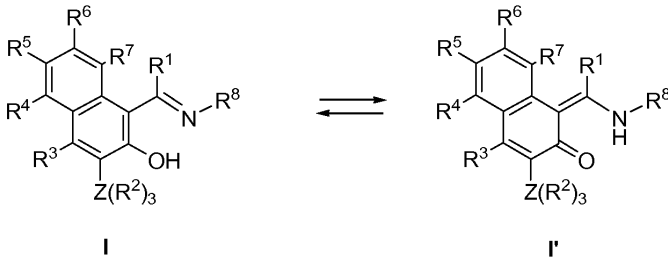
[0032]

[0033] e) 단계 d) 에서 수득된 화합물을 탈보호하여 하기 화학식의 화합물을 수득하는 단계;



[0034]

[0035] f) 약 1 mol-% 의 포름산의 촉매량의 존재 하에 아민 R^8-NH_2 와 단계 e) 에서 수득된 화합물과의 축합으로 하기 화학식 I 의 화합물 및 이의 호변이성체 형태 I' 를 수득하는 단계;



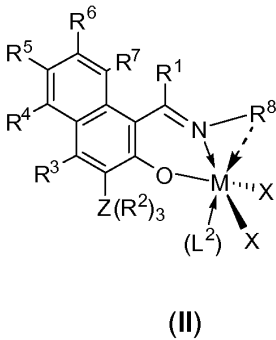
[0036]

[0037] 제조 방법은 도 2 에서 나타낸 도식에 요약될 수 있다.

[0038] 탈보호 단계 e) 는 예를 들어 BBr_3 으로의 처리에 의해 실행될 수 있다.

[0039] 단계 f) 의 산은 예를 들어 $HCOOH$ 또는 $PTSA$ 에서 선택될 수 있다.

[0040] 본 발명은 또한 하기 화학식 II 의 금속 착물을 개시한다.



[0041]

[0042] 금속 착물 II 는 용매 중 금속 염 MX_n 과 프로-리간드 I (I') 과의 착화에서 야기되며, 상기 M 은 주기율표의 6 족 금속이고, 각각의 X 는 동일 또는 상이하며, 알킬, 벤질 (치환 또는 비치환됨), 아릴 (치환 또는 비치환됨), 아미도, 알콕시드, 및/또는 Cl, Br 또는 I 와 같은 할라이드이고, L^2 는 용매 예를 들어 아세트니트릴, THF 또는 피리딘이고, 바람직하게는 아세트니트릴이다.

[0043] 바람직하게는 X 는 모두 동일하고 Br 이거나, 한 X 는 파라-톨릴이고 다른 X 는 Br 이다.

[0044] 바람직하게는 M 는 크롬이다.

[0045] 바람직하게는 나프톡시-이민 착물 당 1 당량의 금속 염이 사용된다.

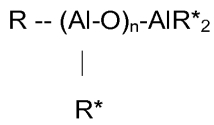
[0046] 금속화 반응은 $-80^\circ C$ 내지 $+25^\circ C$ 의 온도에서 1 내지 18시간 동안 실행된다.

[0047] 본 발명은 또한 화학식 II 의 6족 금속 단일-위치 촉매 성분, 및 알킬화/이온화 작용을 갖는 활성화제를 포함하는 촉매계를 개시한다.

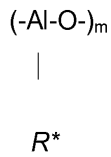
[0048] 적합한 활성화제는 당업계에 알려져 있다. 활성화제는 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 와 함께, 화학식 $AIR_n^+X_{3-n}^-$ (식 중, R^+

은 탄소수 1 내지 20 의 알킬이고, X 는 할로젠임) 으로 표시되는 알루미늄 알킬일 수 있다. 바람직한 알루미늄 알킬은 트리이소부틸알루미늄 (TIBAL) 또는 트리에틸알루미늄 (TEAL) 이다. 알루미늄 알킬은 트리틸과 함께 사용된다.

[0049] 대안적으로는, 이는 알루미늄옥산일 수 있으며, 올리고머성, 선형 알루미늄옥산에 대해서는 하기 화학식으로 표시되고:



[0050] 올리고머성, 시클릭 알루미늄옥산에 대해서는 하기 화학식으로 표시되는:



[0051] 올리고머성 선형 및/또는 시클릭 알킬 알루미늄옥산을 포함한다 (식 중, n 은 1-40, 바람직하게는 1-20 이고, m 은 3-40, 바람직하게는 3-20 이고, R* 는 C₁-C₈ 알킬기이고 바람직하게는 메틸 또는 이소부틸임).

[0052] 바람직하게는, 활성화제는 메틸알루미늄옥산 (MAO) 이다.

[0053] 활성화제의 양은 500 내지 10000, 바람직하게는 1000 내지 5000 의 Al/M 비가 되도록 선택된다. 활성화제의 양은 이의 성질에 의존한다.

[0054] 적합한 붕소-함유체가 화학식 II (R[§] 이 알킬 또는 벤질기임) 의 6족 금속 단일-위치 촉매 성분을 활성화시키는 데 또한 사용될 수 있다. 이는 예를 들어, EP-A-0427696 에서 기재된 바와 같은 테트라키스(펜타플루오로페닐)보라토-트리페닐카르베늄과 같은 트리페닐카르베늄, 또는 EP-A-0277004 (6 페이지, 30 번째 줄에서 7 페이지, 7 번째 줄) 에서 기재된 바와 같은 일반식 [L'-H]⁺ [B Ar₁ Ar₂ X₃ X₄]⁻ 의 것들을 포함한다.

[0055] 붕소-함유 활성제의 양은 0.5 내지 5, 바람직하게는 약 1 의 B/M 비가 수득되도록 선택된다.

[0056] 또 다른 구현예에서, 본 발명에 따르면, 화학식 II 의 단일-위치 촉매 성분은 통상적인 지지체 상에 침착될 수 있다. 바람직하게는, 통상적인 지지체는 MAO 로 함침된 실리카이다. 대안적으로는, 지지체는 또한 불소화된 알루미늄 실리카와 같은 활성 지지체일 수 있다.

[0057] 촉매계는 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리스-*n*-옥틸알루미늄, 테트라이소부틸디알루미늄옥산 또는 디에틸아연에서 선택될 수 있는 임의의 스캐빈저를 포함할 수 있다.

[0058] 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 에틸렌 및 알파-올레핀의 단일 중합 또는 공중합 또는 올리고머화를 위한 방법을 개시한다:

[0059] a) 활성 촉매계를 반응기에 주입하는 단계;

[0060] b) 단계 a) 이전 또는 이후 또는 이와 동시에 단량체 및 임의의 공단량체를 주입하는 단계;

[0061] c) 중합 조건 하에 유지하는 단계;

[0062] d) 올리고머 및/또는 중합체를 회수하는 단계.

[0063] 반응기 내의 압력은 0.5 내지 50 bars, 바람직하게는 5 내지 25 bars 로 다양할 수 있다.

[0064] 중합 온도는 10 내지 100°C, 바람직하게는 25 내지 85°C 범위일 수 있다.

[0065] 바람직한 단량체 및 임의의 공단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-헥센에서 선택될 수 있다. 바람직한 단량체는 에틸렌이다.

도면의 간단한 설명

- [0068] 도 1 은 에틸렌의 중합 또는 올리고머화에 적합한, 문헌에 개시된 다양한 Cr(III) 페녹시-이미노 화합물을 나타낸다.
- 도 2 는 {ONN}H 및 {ON}H 프로-리간드의 제조에 사용되는 도식을 나타낸다.
- 도 3 은 프로-리간드 **2a** 의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4 는 프로-리간드 **2a** 의 분자 구조를 나타낸다.
- 도 5 는 프로-리간드 **2b** 의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 6 은 프로-리간드 **2c** 의 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 7 은 크롬 착물 **3a** 의 분자 구조를 나타낸다.
- 도 8 은 크롬 착물 **3b** 의 분자 구조를 나타낸다.
- 도 9 는 시스템 **3a**/MAO 로 제조된 비닐-엔드 캡핑된 올리고에틸렌의 전형적인 ^1H NMR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 10 은 시스템 **3a**/MAO 로 제조된 비닐-엔드 캡핑된 올리고에틸렌의 전형적 ^{13}C NMR (높은 필드 영역) 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0069] 실시예

- [0070] 표준 쉬링크 기술을 사용하여, 또는 글리브박스 내에서, 정제된 아르곤 분위기 하에서 모든 실험을 수행하였다. 용매는 질소 하에서, THF 및 Et₂O 에 대해 Na/벤조페논으로부터, 아세토니트릴에 대해 CaH₂ 로부터, 톨루엔 및 헥산에 대해 Na/K 합금으로부터 증류되었다. 이를 완전히 탈기체하고, 사용 전 질소 하에 보관하였다. 중수소화된 용매 (벤젠-d₆, 톨루엔-d₈, THF-d₈; >99.5% D, Eurisotop) 를 Na/K 합금으로부터 보관 튜브로 진공-이동시켰다. 출발 물질을 Acros, Strem 및 Aldrich 에서 구매하였다. 착물의 NMR 스펙트럼을, 다르게 나타내지 않는 한 25°C 에서 테플론 밸브 (Teflon-valved) NMR 튜브에서 Bruker AC-200, AC-300 및 AM-500 분광계 상에서 기록하였다. ^1H 및 ^{13}C 화학적 이동을 ppm 대 SiMe₄ 로 보고하고, 잔류 용매 피크를 참조로 하여 측정하였다. 유기금속 착물에 대한 공명의 지정을 ^1H - ^{13}C HMQC 및 HMBC NMR 실험으로 생성시켰다. 결합 상수를 헤르츠 (Hertz) 로 나타내었다. "Microanalytical Laboratory at the Institute of Chemistry of Rennes" 에 의해 원소 분석을 수행하였고, 이는 독립적인 두 측정의 평균이었다.

[0071] I. {ONN}H 및 {ON}H 리간드의 제조.

[0072] A. 3-메톡시-2-나프틸-트리페닐실란의 제조.

- [0073] 헥산/시클로헥산 (19.91 mmol) 중 15.3 ml 의 *sec*-BuLi 1.3 M 의 용액을, -30°C 의 온도에서 15분 동안 70 ml 의 테트라히드로푸란 (THF) 중 3.0 g 의 2-메톡시나프탈렌 (18.96 mmol) 의 교반된 용액에 적가하였다. 실온에서 밤새 교반한 후, 생성된 착색액에 50 ml 의 THF 중 5.87 g 의 Ph₃SiCl (19.91 mmol) 및 3.46 ml 의 헥사메틸포스포르아미드 (HMPA) (19.88 mmol) 의 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류에서 20시간 동안 가열하고, 500 ml 의 물로 냉각 및 희석하였다. 유기 부분을 50 ml 의 Et₂O 로 3 회 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO₄ 로 건조시키고, 증발시켰다. 미정제 잔류물을 헵탄으로부터 재결정화하고, 진공 하 건조시켜 7.11 g 의 (3-메톡시-2-나프틸)(트리페닐)실란 (17.07 mmol) 을 90% 의 수율로 수득하였다.

- [0074] NMR 스펙트럼은 하기와 같다:

[0075] ^1H NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.80 (m, 2H), 7.67 (m, 7H), 7.55-7.23 (m, 12 H), 3.69 (s, 3H, OCH₃).

[0076] C₂₉H₂₄OSi 에 대한 계산치: C, 83.61; H, 5.81. 실측치: C, 82.15; H, 5.23.

[0077] B. (4-브로모-3-메톡시-2-나프틸)-트리페닐실란의 제조.

- [0078] 150 ml 슈링크 플라스크를 아르곤 하에 4.68 g 의 (3-메톡시-2-나프틸)(트리페닐)실란 (11.23 mmol) 및 2.20g 의 N-브로모숙신이미드 (NBS) (12.36 mmol) 로 충전시킨 후, 10 ml 의 디메틸포름아미드 (DMF) 를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 500 ml 의 물로 희석하고 50 ml 의 CH₂Cl₂ 로 3회 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 200 ml 의 물, 염수로 세척하고, Na₂SO₄ 로 건조시켰다. 용리액으로서 혼합물 헵탄:EtOAc 를 15:1 의 비율로 사용하여 짧은 컬럼 (실리카) 을 통과시켜 생성물을 정제하여, 5.28 g 의 생성물을 희백색 고체 (10.66 mmol) 로서 96% 의 수율로 수득하였다.
- [0079] NMR 스펙트럼은 하기와 같다:
- [0080] ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.29 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.66 (m, 8H), 7.52-7.27 (m, 10 H), 3.18 (s, 3H, OCH₃).
- [0081] C₂₉H₂₃BrOSi 에 대한 계산치: C, 70.30; H, 4.68. 실측치: C, 68.99; H, 4.56.
- [0082] C. 2-히드록시-3-(트리페닐실릴)-1-나프탈데히드 (1) 의 제조.
- [0083] 펜탄 (24.10 mmol) 중 16.1 ml 의 tert-BuLi 1.5 M 의 용액을, 50 ml 의 Et₂O 중 6.02 g 의 (4-브로모-3-메톡시-2-나프틸)-트리페닐실란 (12.05 mmol) 의 교반된 용액에 -78°C 에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 주어진 온도에서 1.5시간 동안, 및 0°C 에서 30분 동안 교반한 후, 0.94 ml 의 DMF 를 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 200 ml 의 물로 희석하였다. 유기 부분을 CH₂Cl₂ (3 × 50 ml) 로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO₄ 로 건조시켰다. 생성된 용액을 아르곤 하에 슈링크 플라스크에 옮기고, CH₂Cl₂ (24.1 mmol) 중 24.1 ml 의 BBr₃ 1M 의 용액을 -78°C 에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반한 후, 500 ml 의 물로 주의깊게 가수 분해하였다. 유기 부분을 CH₂Cl₂ (3 × 50 ml) 로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 MgSO₄ 로 건조시키고, 증발시켰다. 미정제 잔류물을 메탄올로부터 재결정화하고, 진공 하 건조시켜 5.44 g 의 1 (12.63 mmol) 을 95% 의 수율로 수득하였다.
- [0084] NMR 스펙트럼은 하기와 같다:
- [0085] ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 13.58 (s, 1H, OH), 10.88 (s, 1H, =CHO), 8.40 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.67 (m, 6H), 7.43 (m, 12H).
- [0086] C₂₉H₂₂O₂Si 에 대한 계산치: C, 80.90; H, 5.15. 실측치: C, 80.17; H, 4.67.
- [0087] D. 1-[(퀴놀린-8-일이미노)메틸]-3-(트리페닐실릴)-2-나프톨의 안정한 호변이성체 형태로서 1-[(퀴놀린-8-일이미노)메틸렌]-3-(트리페닐실릴)나프탈렌-2-온 (2a) 의 제조.
- [0088] 40 ml 의 메탄올 중 1.09 g (2.53 mmol) 의 1 및 0.37 g (2.53 mmol) 의 8-아미노퀴놀린의 교반된 혼합물에, 포름산 (약 10 mg) 을 실온에서 첨가하였다. 생성된 혼합물을 환류에서 25시간 동안 교반하고, 생성물을 미세결정질 분말로서 침전시켰다. 반응 혼합물을 스크 필터 (Schott filter) 에 옮기고 여과하였다. 수득된 오렌지색 고체를 냉각된 메탄올로 세척하고, 진공 하 건조시켜 0.77 g (1.38 mmol) 의 2a 를 55% 의 수율로 수득하였다.
- [0089] NMR 스펙트럼은 하기와 같다:
- [0090] ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 15.31 (d, J = 11.1 Hz, 1H, NH), 9.31 (d, J = 11.1 Hz, 1H, =C/N), 9.02 (dd, 1H), 8.26 (dd, 1H), 8.07 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.81 (m, 2H), 7.73 (m, 7H), 7.66 (m, 1H), 7.57-7.40 (m, 12H), 7.27 (m, 1H).
- [0091] ¹³C NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 185.2, 151.7, 150.1, 146.4, 139.8, 137.4, 136.4, 136.1, 135.8, 135.0, 133.2, 130.0, 129.3, 129.2, 129.0, 127.7, 126.6, 126.5, 124.4, 123.5, 122.3, 118.3, 113.9, 108.2.
- [0092] 프로-리간드의 ¹H NMR 을 도 3 에 나타내었다.

- [0093] $C_{38}H_{28}N_2OSi$ 에 대한 계산치: C, 81.98; H, 5.07. 실측치: C, 81.04; H, 4.98.
- [0094] 상기 리간드의 분자 구조를 도 4 에서 관찰할 수 있다.
- [0095] E. 1-[[{(피리딘-2-일메틸)아미노}메틸]-3-(트리페닐실릴)-2-나프톨의 안정한 호변이성체 형태로서 1-[[{(피리딘-2-일메틸)아미노}메틸렌]-3-(트리페닐실릴)나프탈렌-2-온 (2b) 의 제조.
- [0096] 상기 기재된 바와 동일한 프로토콜을 사용하여, 1.08 g 의 **1** (2.51 mmol) 및 0.29 g 의 2-아미노메틸피리딘 (1.50 mmol) 으로부터 0.78 g 수율 (1.50 mmol, 60 %) 로 프로-리간드 **2b** 를 제조하였다.
- [0097] NMR 스펙트럼은 하기와 같다:
- [0098] 1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 14.44 (br m, 1H, NH), 8.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.63 (dd, 1H), 7.95 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.67 (m, 6H), 7.60-7.35 (m, 11H), 7.32 (d, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 4.88 (m, 2H, CH_2Py).
- [0099] ^{13}C NMR (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 180.6, 158.6, 156.4, 149.8, 149.3, 136.9, 136.3, 135.6, 135.1, 131.5, 129.8, 129.2, 128.9, 127.7, 126.1, 122.8, 122.6, 121.9, 117.8, 106.1, 57.7.
- [0100] 프로-리간드의 1H NMR 을 도 5 에 나타내었다.
- [0101] $C_{35}H_{28}N_2OSi$ 에 대한 계산치: C, 80.73; H, 5.42. 실측치: C, 79.94; H, 5.00.
- [0102] F. 1-[[{(펜타플루오로페닐)아미노}메틸]-3-(트리페닐실릴)-2-나프톨 (2c) 의 제조.
- [0103] 딘-스타크 (Dean-Stark) 장치를 사용하여, PTSA (약 5 중량%) 의 존재 하에 40시간 동안 환류에서 톨루엔 중 1.04 g 의 **1** (2.42 mmol) 및 0.44 g 의 펜타플루오로-아닐린 (2.42 mmol) 의 축합에 의해 프로-리간드 **2c** 를 합성하였다. 반응 혼합물을 증발시키고, 잔류물을 메탄올로부터 재결정화하여 **2c** 를 0.93 g 수율로 수득하였다 (1.57 mmol, 65%).
- [0104] NMR 스펙트럼은 하기와 같다:
- [0105] 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 14.49 (s, 1H, OH), 9.76 (s, 1H), 8.13 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.71 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H), 7.69 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 7.62 (t, $J = 10.2$ Hz, 1H), 7.52-7.30 (m, 10H).
- [0106] ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 168.5, 165.9, 148.1, 136.4, 134.2, 134.0, 130.2, 129.6, 129.4, 127.9, 127.7, 126.3, 123.9, 118.9, 108.8 (Ph 기로부터의 신호가 거의 관찰되지 않음).
- [0107] ^{19}F NMR (188 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ -152.4 (m, 2F), -159.1 (t, 1F), -162.8 (m, 2F).
- [0108] 프로-리간드의 1H NMR 을 도 6 에 나타내었다.
- [0109] $C_{35}H_{22}F_5NOSi$ 에 대한 계산치: C, 70.58; H, 3.72. 실측치: C, 69.89; H, 3.14.
- [0110] II. 착물의 제조.
- [0111] A. 착물 (*p*-Tol)CrBr₂(THF)₃ 의 합성.
- [0112] THF 중 $CrCl_3$ 및 (*p*-Tol)MgBr 로부터, [Daly, J.J.; Sneed, R.P.A.; Zeiss, H.H. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 4287-4288] 에서 발행된 변형 절차를 사용하여 착물 (*p*-Tol)CrBr₂(THF)₃ 의 합성을 수행하였다.
- [0113] $C_{19}H_{31}Br_2CrO_3$ 에 대한 계산치: C, 43.95; H, 6.02. 실측치: C, 43.81; H, 5.78.
- [0114] B. 착물 (ONN^{Quin})CrBr₂(MeCN) (3a) 의 합성.

- [0115] 쉬링크 튜브를 0.150 g 의 **2a** (0.269 mmol) 및 0.140 g 의 (*p*-Tol)CrBr₂(THF)₃ (0.269 mmol) 로 충전하고, 5 ml 의 톨루엔을 그 안에 진공 이동시켰다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 교반하고, 증발시키고, 진공 하에 건조시켰다. 짙은 분홍색 잔류물을 20-25 ml 의 건조된 아세트니트릴로부터 재결정화하여, 0.187 g (0.232 mmol) 의 **3a** 를 86% 의 수율로 수득하였다.
- [0116] UV-vis (CH₂Cl₂, 298 K, mol⁻¹ · dm³ · cm⁻¹): ε₅₂₇ 5660, ε₅₀₀ 5296, ε₃₇₁ 6455.
- [0117] FAB-MS (m/z): CHCl₃: 1163.7 ([L₂Cr]⁺).
- [0118] μ (B.M.) = 3.87.
- [0119] C₄₀H₃₀Br₂CrN₃O₃Si 에 대한 계산치: C, 59.42; H, 3.74. 실측치: C, 58.65; H, 3.08.
- [0120] 크롬 착물의 분자 구조를 도 7 에 나타내었다.
- [0121] C. 착물 (ONN^{Py})CrBr₂(MeCN) (**3b**) 의 합성.
- [0122] 착물 **3a** 를 제조하는데 사용된 바와 동일한 절차에 따라, 착물 **3b** 를 0.100 g 의 **2b** (0.192 mmol) 및 0.100 g 의 (*p*-Tol)CrBr₂(THF)₃ (0.192 mmol) 로부터 수득하고, 0.135 g (0.175 mmol) 의 양으로 91% 의 수율로 단리하였다.
- [0123] UV-vis (CH₂Cl₂, 298 K, mol⁻¹ · dm³ · cm⁻¹): ε₄₅₆ 2865, ε₃₁₉ 7384.
- [0124] FAB-MS (m/z): CHCl₃: 1090.7 ([ML₂]⁺); 아세트니트릴: 1090.6 ([L₂Cr]⁺).
- [0125] C₃₇H₃₀Br₂CrN₃O₃Si 에 대한 계산치: C, 57.52; H, 3.91. 실측치: C, 57.11; H, 3.13.
- [0126] 크롬 착물의 분자 구조를 도 8 에 나타내었다.
- [0127] D. 착물 (ON-Ph^F)CrBr₂(MeCN)₂ (**3c**) 의 합성.
- [0128] 유사하게, 착물 **3c** 를 0.100 g 의 **2c** (0.168 mmol) 및 0.087 g 의 (*p*-Tol)CrBr₂(THF)₃ (0.168 mmol) 로부터 제조하고, 0.101 g (0.114 mmol) 의 양으로 68% 의 수율로 단리하였다.
- [0129] UV-vis (CH₂Cl₂, 298 K, mol⁻¹ · dm³ · cm⁻¹): ε₄₃₈ 6500, ε₃₃₇ 10035, ε₃₀₃ 9626.
- [0130] FAB-MS (m/z): C₂H₄Cl₂: 1240.2 ([L₂Cr]⁺).
- [0131] μ (B.M.) = 3.87.
- [0132] C₃₉H₂₇Br₂CrF₅N₃O₃Si 에 대한 계산치: C, 52.72; H, 3.06. 실측치: C, 51.89; H, 2.78.
- [0133] 에틸렌의 단일중합.
- [0134] 중합을 하기와 같이 실행하였다.
- [0135] 300 ml 유리 고압 반응기를 아르곤 플래시 하에 80 ml 의 새로이 증류된 톨루엔으로 충전시켰다. 기계적 교반 (펠톤 터빈 (Pelton turbine), 1000 rpm) 을 시작하고, 이후 반응기를 에틸렌으로 피징하고 대기압에서 MAO 또는 DEAC 에서 선택된 스캐빈저 용액을 로딩한 후, 이중 벽 내에서 물을 순환시켜 원하는 온도에서 유지시켰다. 2 ml 의 톨루엔 중 전촉매의 용액을 주사기로 주입하였다. 반응기 내의 기체압을 즉시 유지시키고, 실험에 걸쳐 백 레귤레이터 (back regulator) 로 일정하게 유지시켰다. Aalborg 유량계를 통해 에틸렌 소비를 모니터링하였다. 주어진 시간 후, 반응기를 탈압하고, 메탄올 중 HCl 10% 용액 약 5 ml 를 첨가하여 반응을 쉼시켰다. 500 ml 의 메탄올을 첨가하여 중합체를 추가 침전시키고, 세척하고 실온에서 밤새 진공 하 건조시켰다. 중합 조건을 하기 표 1 에 요약하였고, 중합 결과를 하기 표 2 에 나타내었다.
- [0136] Cat 1 를 **2a** 및 (*p*-Tol)CrBr₂(THF)₃ 으로부터 제자리 (in situ) 제조하였다.

- [0137] Cat 2 를 **2b** 및 (*p*-Tol)CrBr₂(THF)₃ 으로부터 제자리 제조하였다.
- [0138] Cat 3 은 단리된 착물 **3a** 였다.
- [0139] Cat 4 는 단리된 착물 **3b** 였다.
- [0140] Cat 5 는 단리된 착물 **3c** 였다.
- [0141] 단량체는 에틸렌이었다.

표 1

[0142]

실험	촉매	촉매량 (μ mol)	활성제	활성제/M	P _{C₂H₄} (bar)	T ($^{\circ}$ C)	t (분)
1	cat 1	23	MAO	800	1	50	60
2	cat 2	23	MAO	800	1	50	60
3	cat 1	5	MAO	500	6	50 (93) ^a	10
4 ^b	cat 1	21	MAO	800	1	50 (93) ^a	60
5	cat 3	5	DEAC	500	6	50	60
6	cat 3	5	MAO	500	6	50 (90) ^a	10
7	cat 3	5	MAO	500	1	50	20
8	cat 3	5	MAO	500	6	25 (107) ^a	5
9 ^c	cat 3	5	MAO	500	6	50 (94) ^a	10
10 ^d	cat 3	5	MAO	500	6	50 (93) ^a	10
11	cat 4	5	MAO	500	6	50 (83) ^a	10
12	cat 5	5	MAO	500	6	50	60
13	cat 5	5	DEAC	500	6	50	60

^a 중합 반응은 발열적으로 진행되었고; 도달한 최대 온도를 괄호 안에 나타내었음.
^b MeCN (Cr 에 대해 4 당량) 을 첨가함.
^c THF (Cr 에 대해 4 당량) 를 첨가함.
^d 피리딘 (Cr 에 대해 4 당량) 을 첨가함.

표 2

[0143]

실험	PE 질량 (g)	생산성 (g중합체/g촉매)	활성 (kgPE/mol/시간)	M _n ^e (Da)	M _n ^f (Da)	M _w /M _n ^f	비닐 ^e (mol%)	T _m ^g ($^{\circ}$ C)
1	3.50	270	151	nd	630	1.99	< 40	114
2	0.62	52	27	1430	800	2.10	67	119
3	9.22	2305	11060	1070	nd	nd	85	118
4	1.15	58	55	1130	nd	nd	90	116
5	0.11	27	22	-	-	-	-	-
6	11.80	2950	14160	1140	800	2.23	90	118
7	4.29	1072	2574	1450	nd	nd	90	119
8	9.89	2470	23730	1100	nd	nd	87	119

9	8.75	2190	10500	1320	nd	nd	88	118
10	12.43	3110	14900	1210	nd	nd	88	118
11	10.50	2760	12600	1340	850	2.22	91	122
12	0.20	45	40	-	-	-	-	-
13	미량	-	-	-	-	-	-	-

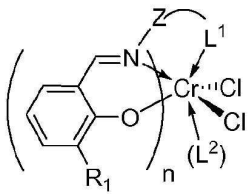
^e 100°C 에서 C₂D₂Cl₄ 에서의 ¹H NMR 스펙트럼으로부터 측정됨.

^f 폴리스티렌 표준에 대해 트리클로로벤젠에서, 150°C에서 GPC 에 의해 측정됨.

^g DSC 에 의해 측정됨.

도면

도면1



n = 1 또는 2

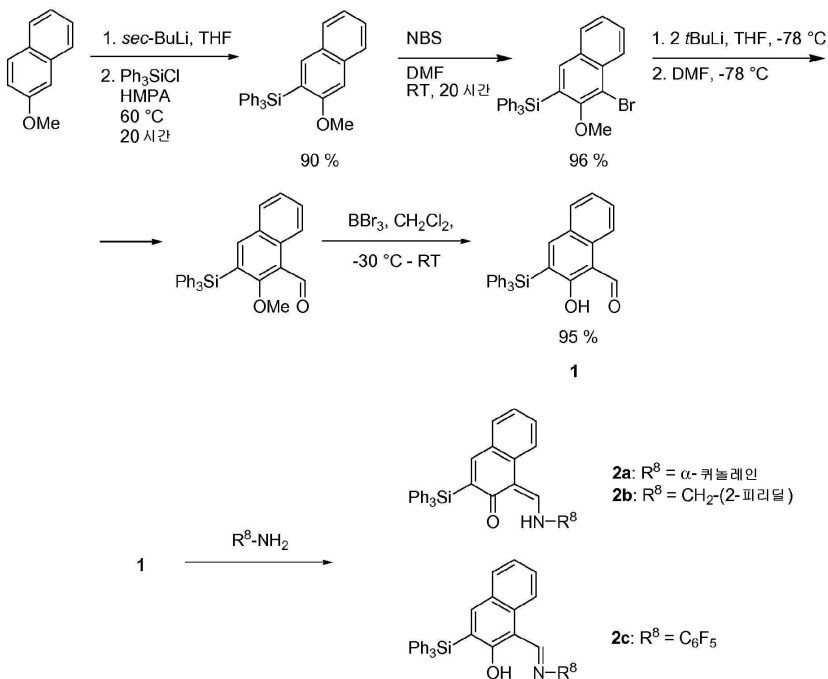
R₁ = tBu, 아다만틸, 안트라세닐, 트립티세닐

Z = 링커 또는 비-배위 R 기 (알킬, 아릴)

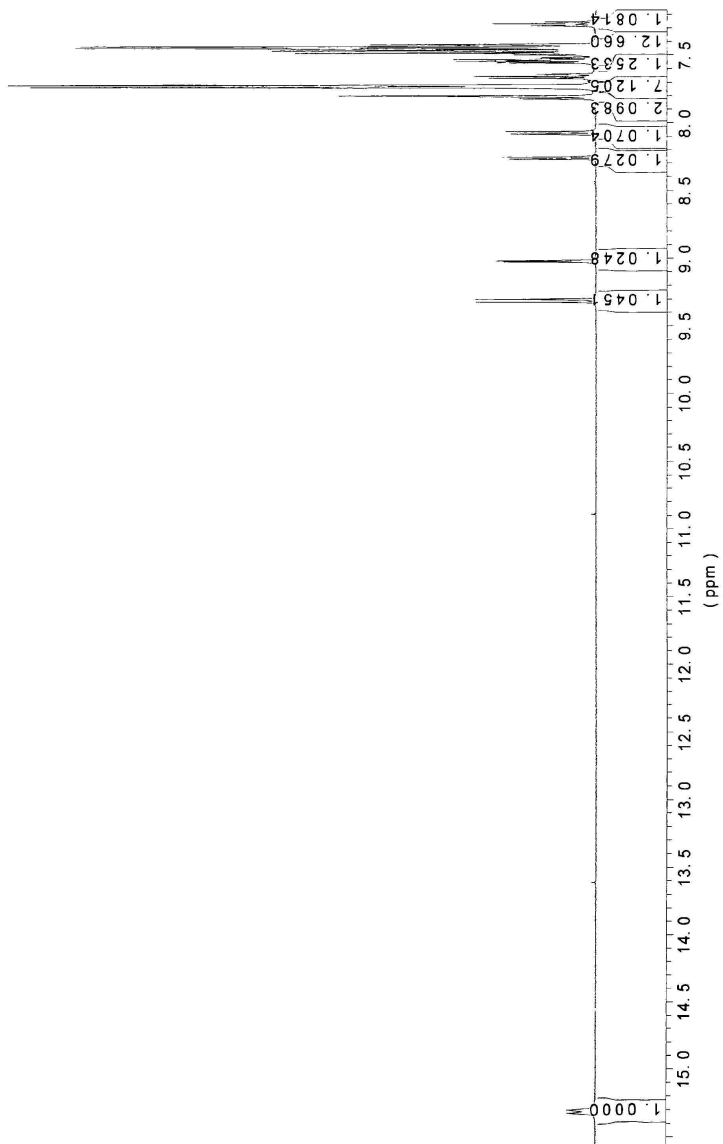
L¹ = 펜던트 공여기 (아미노, 피리딘, 퀴놀린)

L² = 공여 분자 (아세트니트릴, THF, 피리딘)

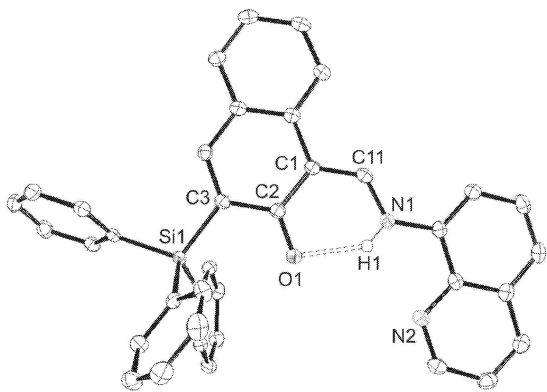
도면2



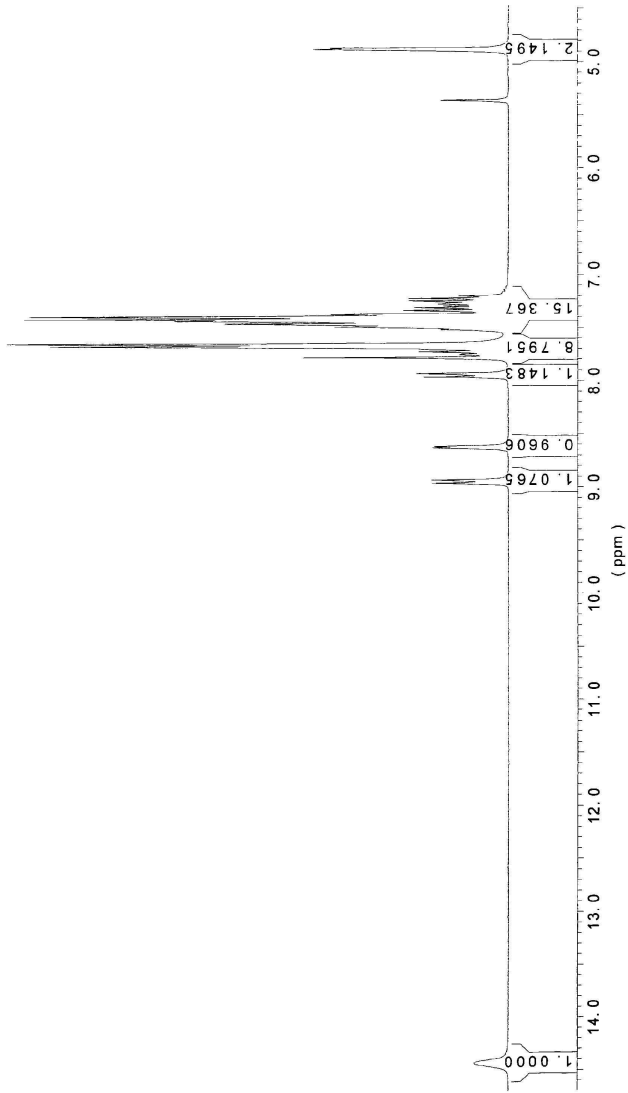
도면3



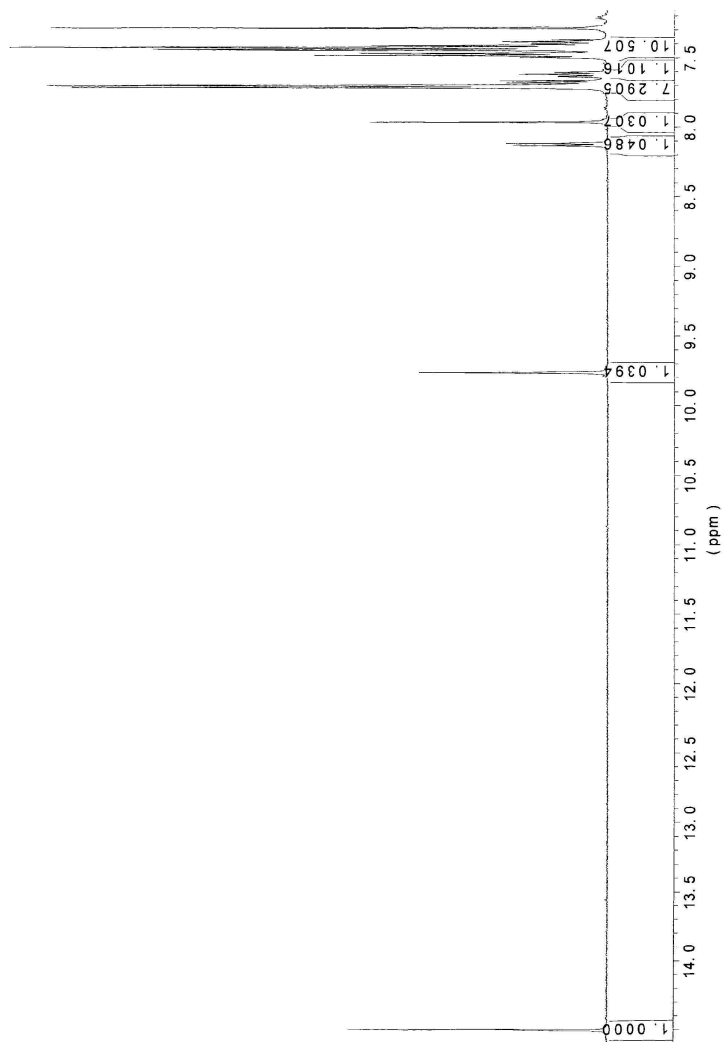
도면4



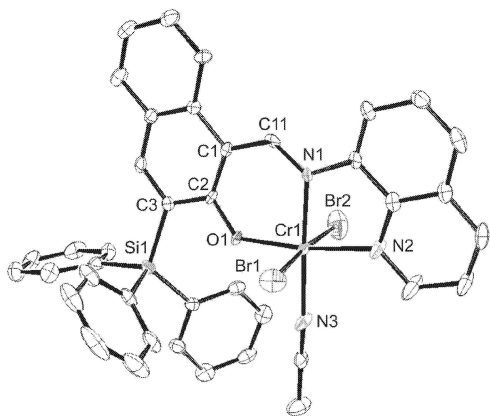
도면5



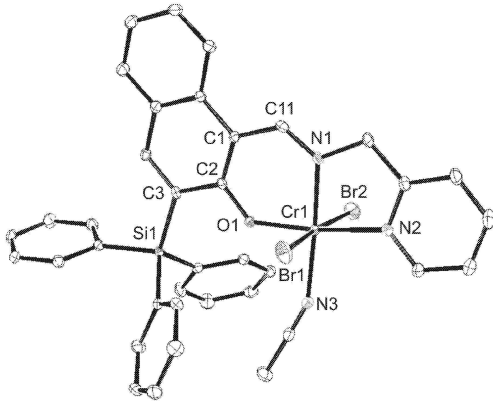
도면6



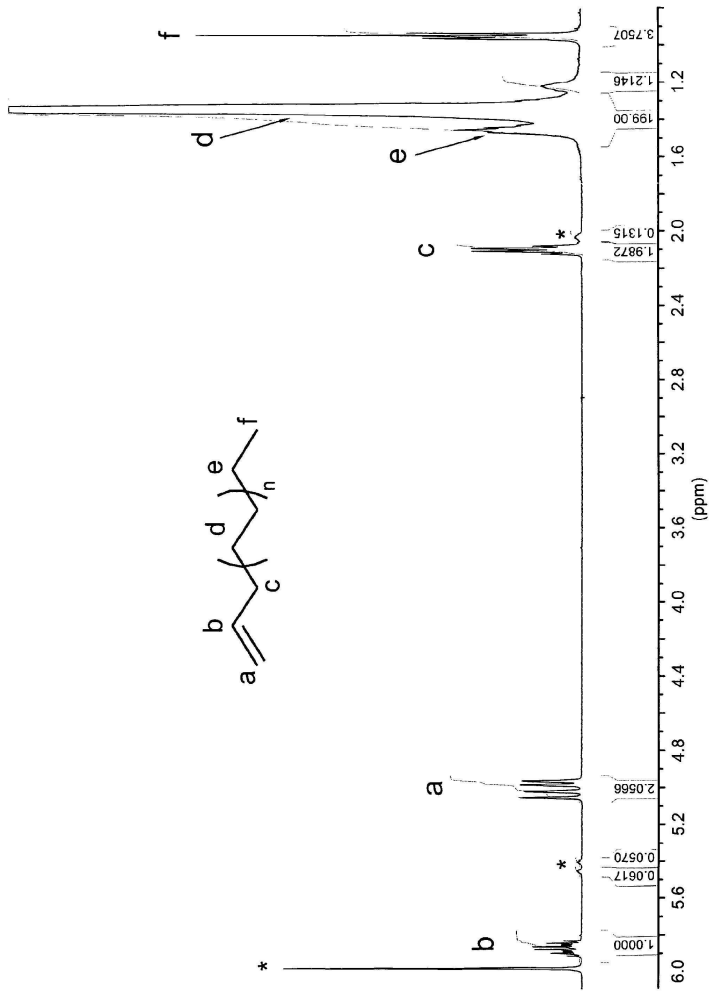
도면7



도면8



도면9



도면10

