



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2020년03월30일  
(11) 등록번호 10-2095007  
(24) 등록일자 2020년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07D 401/04 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)  
B01J 31/12 (2006.01) C07D 209/08 (2006.01)  
C07D 215/02 (2006.01) C07F 7/00 (2006.01)  
C07F 7/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07D 401/04 (2013.01)  
B01J 23/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0016523

(22) 출원일자 2016년02월12일

심사청구일자 2018년10월01일

(65) 공개번호 10-2017-0095036

(43) 공개일자 2017년08월22일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160009265 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

한효정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

한기원

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

심사관 : 이정국

(54) 발명의 명칭 **신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 간단한 방법으로 높은 수율의 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물을 얻을 수 있으며, 상기 전이금속 화합물은 올레핀계 중합체의 제조에 있어 높은 코모노머 혼성(comonomer incorporation) 효과를 가지므로 중합 반응의 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

*B01J 31/12* (2013.01)  
*C07D 209/08* (2013.01)  
*C07D 215/02* (2013.01)  
*C07F 7/003* (2018.08)  
*C07F 7/28* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100024963 A  
WO2013081080 A1  
KR1020140006725 A  
US20060235028 A1

(72) 발명자

**장재권**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**이은정**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**이충훈**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

---

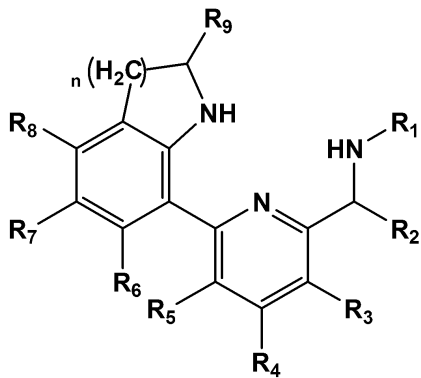
명세서

청구범위

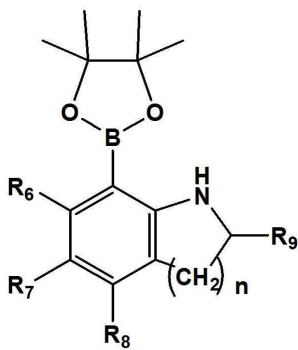
청구항 1

- (1) 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계;  
 및  
 (2) 하기 화학식 5의 화합물과 하기 화학식 6의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물의 제조방법:

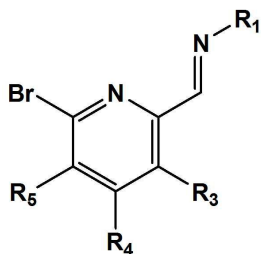
[화학식 1]



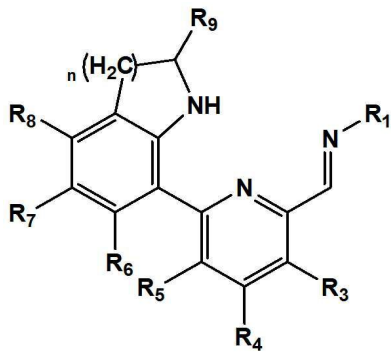
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

$R_2-Li$

상기 화학식 1, 및 3 내지 6에서,  $R_1$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기  $R_1$  내지  $R_8$  중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있고;  $n$ 은 1 또는 2이다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1, 및 3 내지 6에서,  $R_1$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고; 상기  $R_1$  내지  $R_8$  중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있는, 리간드 화합물의 제조방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 반응은 염기 조건에서 팔라듐 촉매의 존재 하에 이루어지는, 리간드 화합물의 제조방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 팔라듐 촉매는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 [ $Pd(PPh_3)_4$ ], 팔라듐클로라이드 ( $PdCl_2$ ), 팔라듐아세테이트 ( $Pd(OAc)_2$ ), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 ( $Pd(dba)_2$ ) 및  $Pd(tBu_3P_2)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 리간드 화합물의 제조방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)의 반응은 -80 내지 140℃의 온도 범위에서 1 내지 48 시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행되는, 리간드 화합물의 제조방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서 상기 화학식 5의 화합물과 상기 화학식 6의 화합물은 1:1.6 내지 1:2의 몰비를 가지는, 리간드 화합물의 제조방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)의 반응은 -80℃ 내지 -20℃의 온도 범위에서 상기 화학식 5의 화합물에 상기 화학식 6의 화합물을 가한 후, 0℃ 내지 140℃의 온도 범위로 승온 시킨 후, 1 내지 48 시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행되는, 리간드 화합물의 제조방법.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

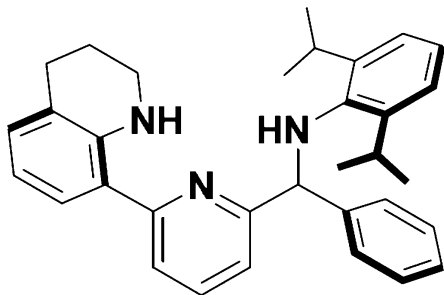
상기 단계 (2) 이후, (3) 상기 화학식 1의 화합물을 재결정화 하는 단계를 추가로 포함하는, 리간드 화합물의 제조방법.

### 청구항 9

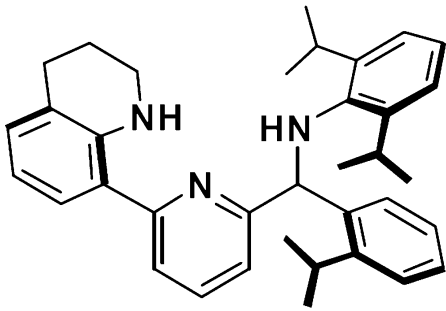
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 리간드 화합물의 제조방법:

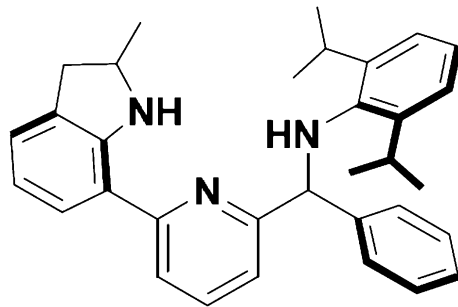
[화학식 1a]



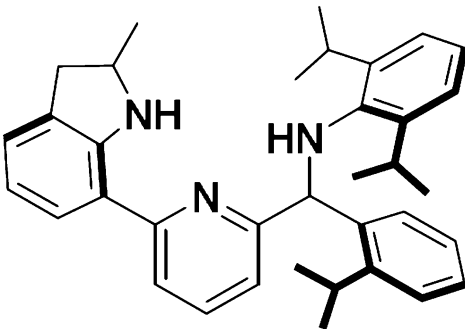
[화학식 1b]



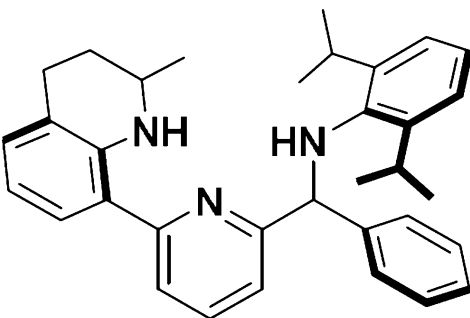
[화학식 1c]



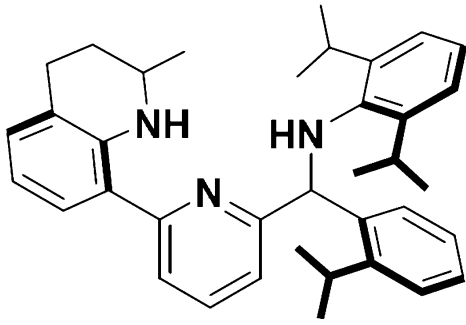
[화학식 1d]



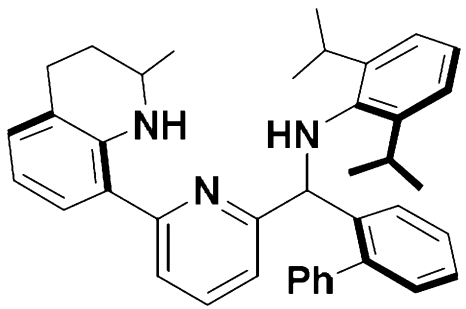
[화학식 1e]



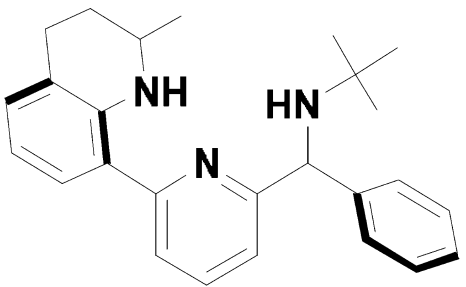
[화학식 1f]



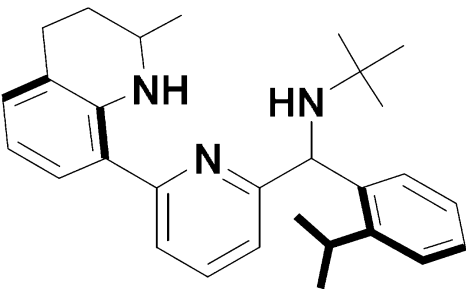
[화학식 1g]



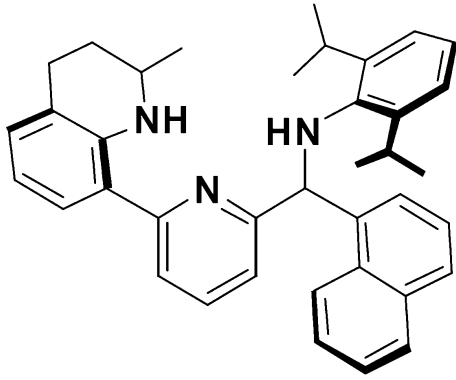
[화학식 1h]



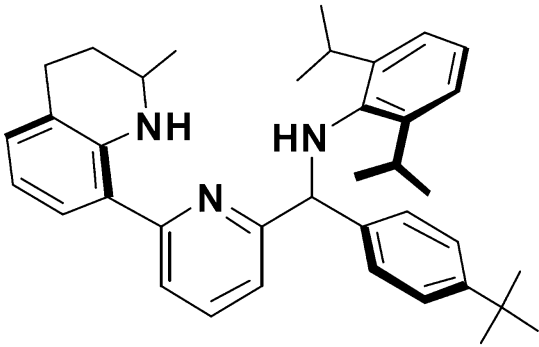
[화학식 1i]



[화학식 1j]



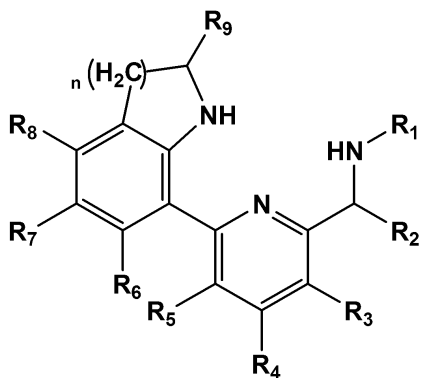
[화학식 1k]



청구항 10

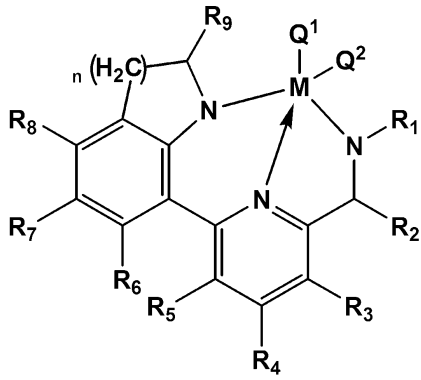
- (a) 하기 화학식 1의 화합물과 유기 리튬 화합물을 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계; 및
- (b) 하기 화학식 7의 화합물을 하기 화학식 8의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법:

[화학식 1]

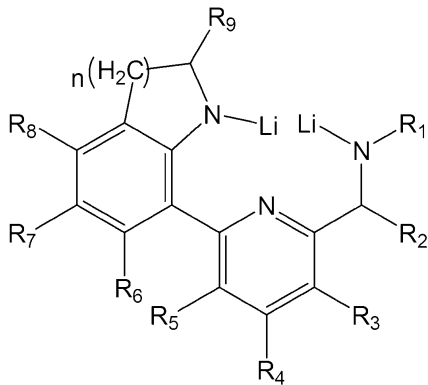




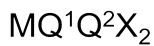
[화학식 2]



[화학식 7]



[화학식 8]



상기 화학식에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로 카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub> 중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있고; n은 1 또는 2이고;

Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도, 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐이고;

X는 할로젠이며;

M은 Ti, Zr 또는 Hf이다.

### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 Q<sub>1</sub> 및 Q<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6

내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬인, 전이금속 화합물의 제조방법.

#### 청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물을 하기 화학식 9의 그리나드 시약과 추가로 반응시키는 단계를 포함하는, 전이금속 화합물의 제조방법:

[화학식 9]

## QMgBr

상기 화학식 9에서, Q는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도, 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐이고,

상기 화학식 2의 화합물은  $Q^1$ ,  $Q^2$  또는 이들 모두가 할로젠이다.

#### 청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기  $R_1$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고; 상기  $R_1$  내지  $R_9$  중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있는, 전이금속 화합물의 제조방법.

#### 청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 상기 화학식 1의 화합물과 상기 유기 리튬 화합물은 1:1 내지 1:3의 몰비를 가지는, 전이금속 화합물의 제조방법.

#### 청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 유기 리튬 화합물은 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, 사이클로헥실리튬, 알릴리튬, 비닐리튬, 페닐리튬 및 벤질리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 전이금속 화합물의 제조방법.

#### 청구항 16

제 10 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 반응은  $-78^{\circ}\text{C}$  내지  $0^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 상기 화학식 1의 화합물에 상기 유기 리튬 화합물을 가한 후, 1 내지 6 시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행되는, 전이금속 화합물의 제조방법.

**청구항 17**

제 10 항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 상기 화학식 7의 화합물과 상기 화학식 8의 화합물은 1:0.8 내지 1:1.8의 몰비를 가지는, 전이금속 화합물의 제조방법.

**청구항 18**

제 10 항에 있어서,

상기 단계 (b)의 반응은 40℃ 내지 140℃의 온도 범위에서 상기 화학식 7의 화합물에 상기 화학식 8의 화합물을 가한 후, 1 내지 48 시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행되는, 전이금속 화합물의 제조방법.

**청구항 19**

제 10 항에 있어서,

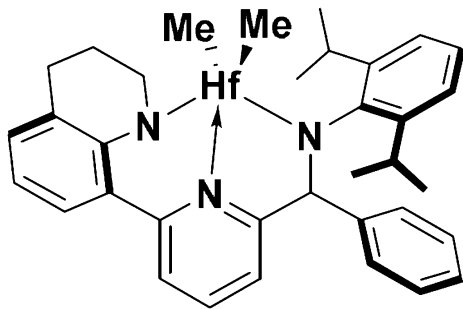
상기 단계 (b) 이후, 상기 화학식 2의 화합물을 재결정화 하는 단계를 추가로 포함하는, 전이금속 화합물의 제조방법.

**청구항 20**

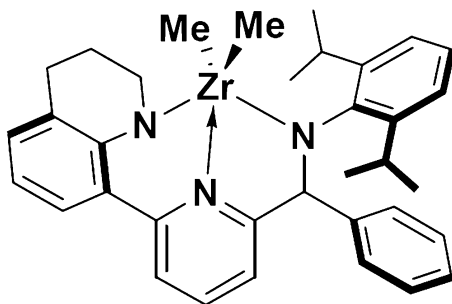
제 10 항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은 하기 화합물 중 어느 하나인 전이금속 화합물의 제조방법:

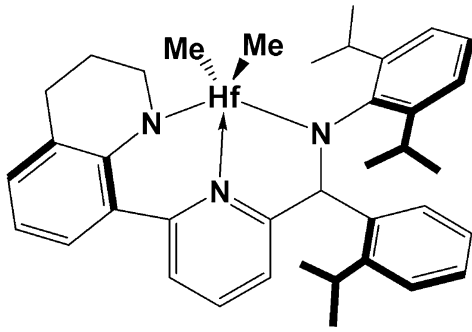
[화학식 2a]



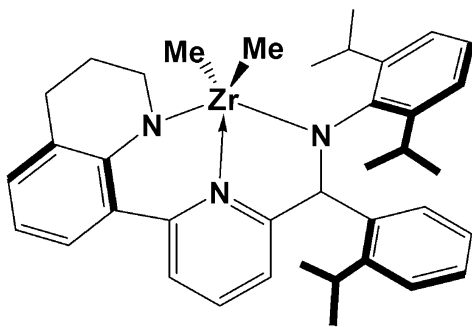
[화학식 2b]



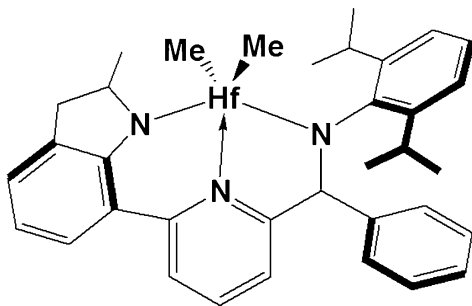
[화학식 2c]



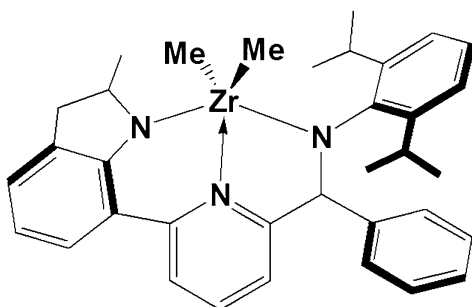
[화학식 2d]



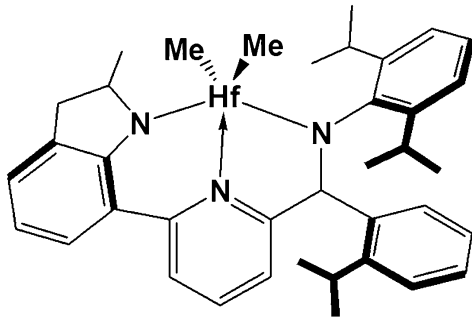
[화학식 2e]



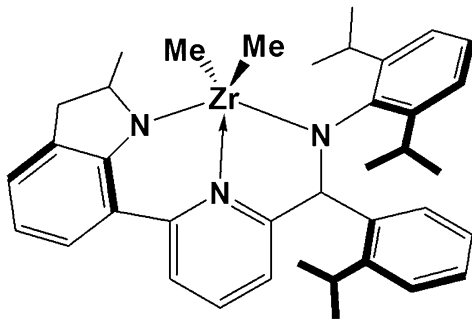
[화학식 2f]



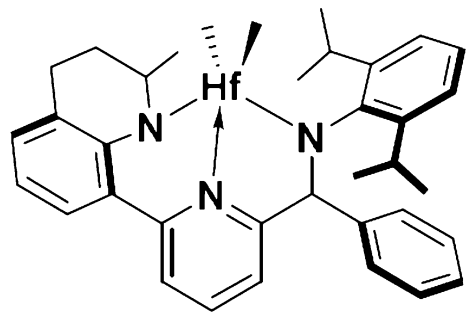
[화학식 2g]



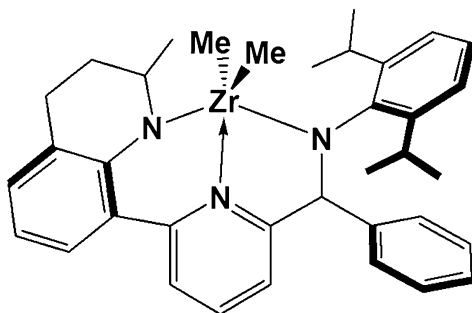
[화학식 2h]



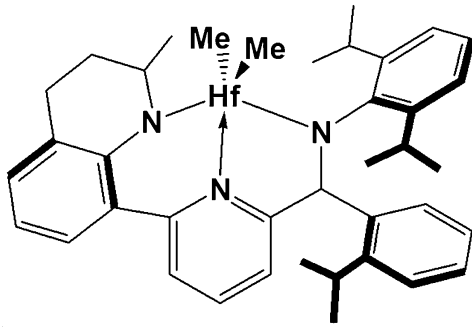
[화학식 2i]



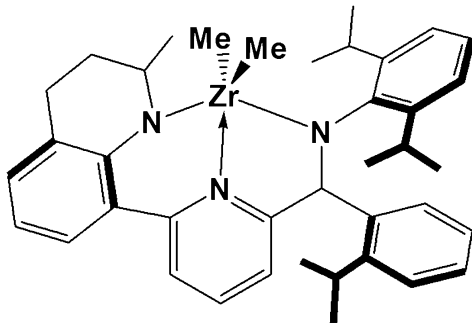
[화학식 2j]



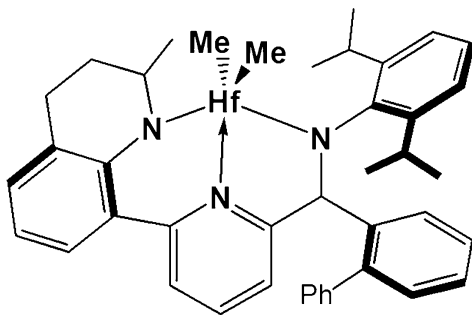
[화학식 2k]



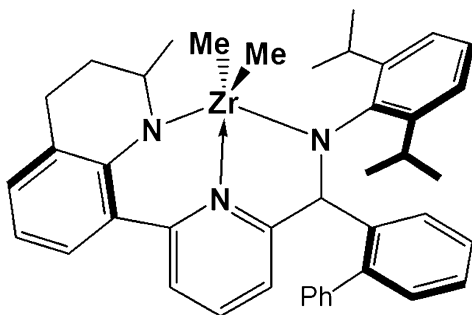
[화학식 2l]



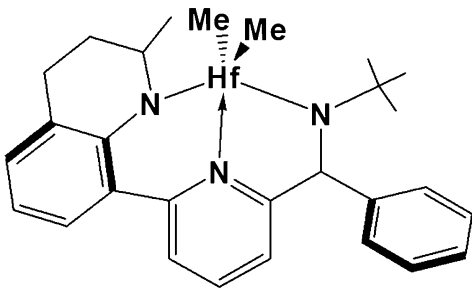
[화학식 2m]



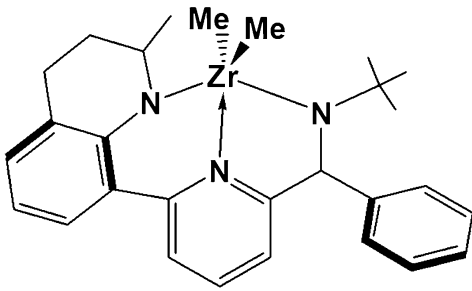
[화학식 2n]



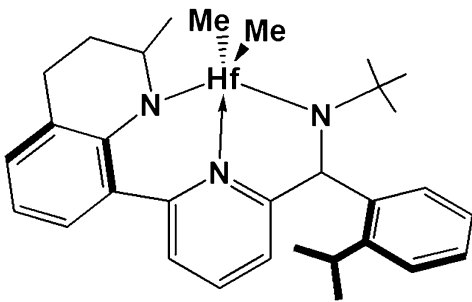
[화학식 2o]



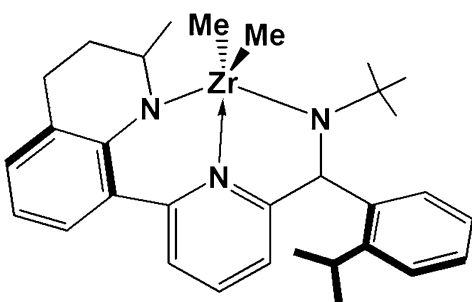
[화학식 2p]



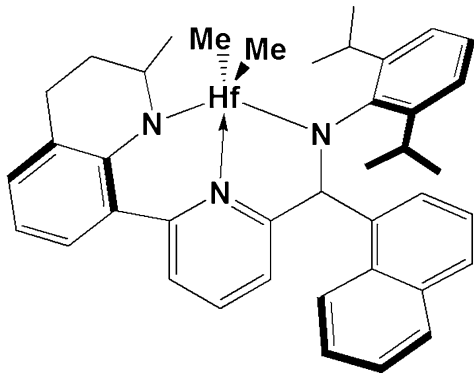
[화학식 2q]



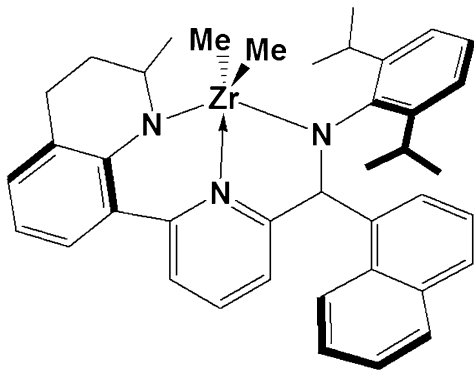
[화학식 2r]



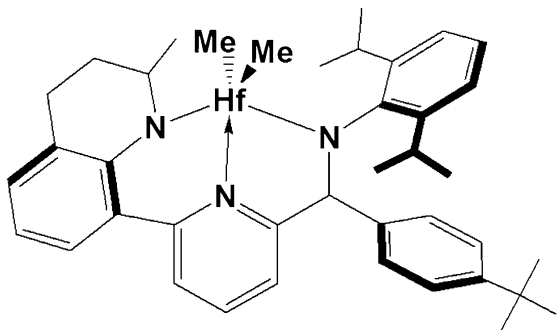
[화학식 2s]



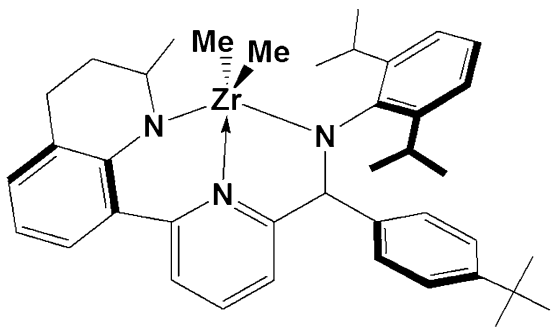
[화학식 2t]



[화학식 2u]



[화학식 2v]



**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물의 제조방법에 관한 것이다.



**배경 기술**

- [0002] 올레핀 중합용 메탈로센 촉매는 오랜 기간 발전해왔다. 메탈로센 화합물은 일반적으로 알루미늄산, 보레인, 보레이트 또는 다른 활성화제를 이용하여 활성화시켜 사용한다. 예를 들어, 사이클로펜타디에닐기를 포함한 리간드와 두 개의 시그마 클로라이드 리간드를 갖는 메탈로센 화합물은 알루미늄산을 활성화제로 사용한다. 이러한 메탈로센 화합물의 클로라이드기를 다른 리간드로(예를 들어, 벤질 또는 트리메틸실릴메틸기(-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)) 치환하는 경우 촉매 활성도 증가 등의 효과를 나타내는 예가 보고되었다.
- [0003] Dow 사가 1990년대 초반 [Me<sub>2</sub>Si(Me<sub>4</sub>C<sub>5</sub>)NtBu]TiCl<sub>2</sub> (Constrained-Geometry Catalyst, CGC)를 미국특허 제 5,064,802호 등에서 개시하였는데, 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합 반응에서 CGC가 기존까지 알려진 메탈로센 촉매들에 비해 우수한 측면을 크게 다음과 같이 두 가지로 요약할 수 있다:
- [0004] (1) 높은 중합 온도에서도 높은 활성도를 나타내면서 고분자량의 중합체를 생성하며,
- [0005] (2) 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 입체적 장애가 큰 알파-올레핀의 공중합성도 매우 뛰어나다는 점이다.
- [0006] 그 외에도 중합 반응 시, CGC의 여러 가지 특성들이 점차 알려지면서 이의 유도체를 합성하여 중합 촉매로 사용하고자 하는 노력이 학계 및 산업계에서 활발히 이루어졌다.
- [0007] 그 중 하나의 접근 방법으로 실리콘 브릿지 대신에 다른 다양한 브릿지 및 질소 치환체가 도입된 금속 화합물의 합성과 이를 이용한 중합이 시도되었다. 최근까지 알려진 대표적인 금속 화합물들은 CGC 구조의 실리콘 브릿지 대신에 포스포러스, 에틸렌 또는 프로필렌, 메틸리덴 및 메틸렌 브릿지가 각각 도입되어 있으나, 에틸렌 중합 또는 에틸렌과 알파올레핀의 공중합에의 적용시에 CGC 대비하여 중합 활성도나 공중합 성능 등의 측면에서 뛰어난 결과들을 나타내지 못하였다.
- [0008] 다른 접근 방법으로는 상기 CGC의 아미도 리간드 대신에 옥시도 리간드로 구성된 화합물들이 많이 합성되었으며, 이를 이용한 중합도 일부 시도되었다.
- [0009] 또한, 다양한 비대칭성 비가교형 메탈로센이 개발되었다. 예를 들어, (싸이클로펜타디에닐)(인테닐) 및 (싸이클로펜타디에닐)(플루오레닐)메탈로센, (치환된 인테닐)(싸이클로펜타디에닐)로 이루어진 메탈로센 등이 알려져 있다.
- [0010] 그러나, 상업적 활용면에서, 상기 비가교형 메탈로센의 촉매 조성물들은 올레핀의 중합 활성을 충분히 발휘하지 못하고, 높은 분자량의 폴리올레핀을 중합하기 어려운 단점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) 미국특허 제5,064,802호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

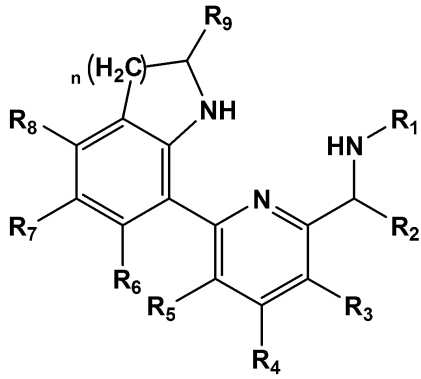
- [0012] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 신규한 리간드 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 신규한 전이금속 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0015] (1) 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계; 및
- [0016] (2) 하기 화학식 5의 화합물과 하기 화학식 6의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계

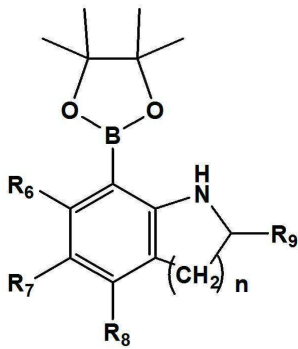
[0017] 를 포함하는 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0018] [화학식 1]



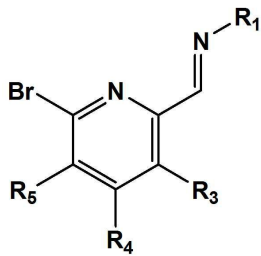
[0019]

[0020] [화학식 3]



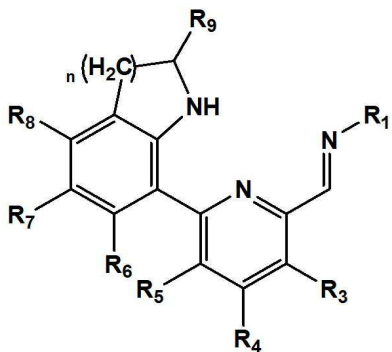
[0021]

[0022] [화학식 4]



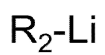
[0023]

[0024] [화학식 5]



[0025]

[0026] [화학식 6]



[0027]

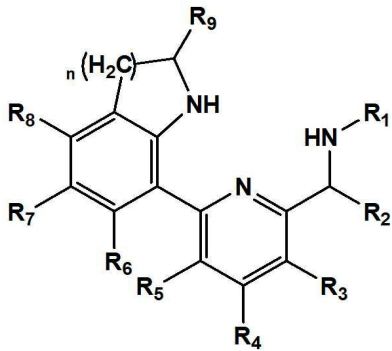
[0028] 상기 화학식 1, 및 3 내지 6에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub> 중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있고; n은 1 또는 2이다.

[0029] 상기 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0030] (a) 하기 화학식 1의 화합물과 유기 리튬 화합물을 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계; 및

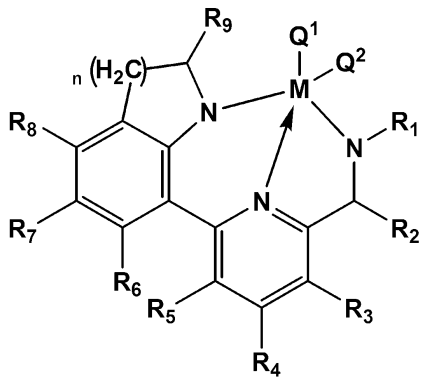
[0031] (b) 하기 화학식 7의 화합물을 하기 화학식 8의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0032] [화학식 1]



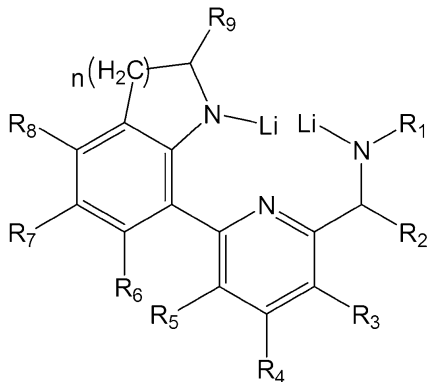
[0033]

[0034] [화학식 2]



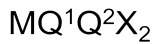
[0035]

[0036] [화학식 7]



[0037]

[0038] [화학식 8]



[0039]

[0040] 상기 화학식에서,

[0041]  $R_1$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로 카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기  $R_1$  내지  $R_8$  중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있고;  $n$ 은 1 또는 2이고;

[0042]  $Q^1$  및  $Q^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도, 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리덴이고;

[0043]  $M$ 은 Ti, Zr 또는 Hf이며;

[0044]  $X$ 는 할로젠이다.

**발명의 효과**

[0045] 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 간단한 방법으로 높은 수율의 신규한 리간드 화합물 및 전이금속 화합물을 얻을 수 있으며, 상기 전이금속 화합물은 올레핀계 중합체의 제조에 있어 높은 코모노머 혼성(comonomer incorporation) 효과를 가지므로 중합 반응의 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

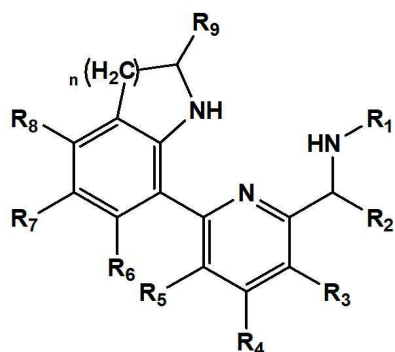
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0046] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0047] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

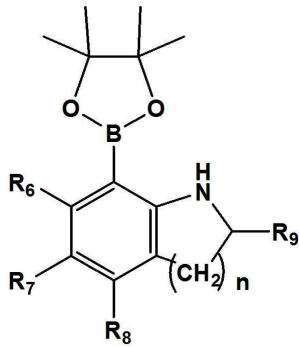
[0049] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 리간드 화합물의 제조방법은 (1) 하기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계; 및 (2) 하기 화학식 5의 화합물과 하기 화학식 6의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함한다.

[0050] [화학식 1]



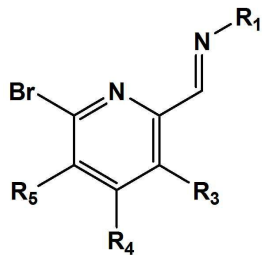
[0051]

[0052] [화학식 3]



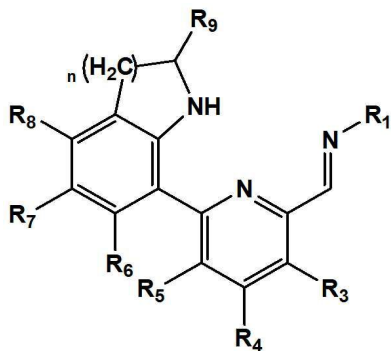
[0053]

[0054] [화학식 4]



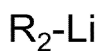
[0055]

[0056] [화학식 5]



[0057]

[0058] [화학식 6]



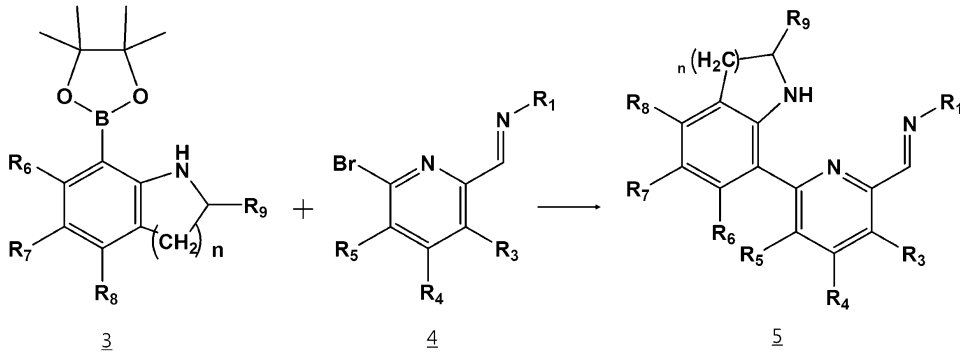
[0059]

[0060] 상기 화학식에서,  $R_1$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기  $R_1$  내지  $R_8$  중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있고;  $n$ 은 1 또는 2이다.

[0061] 또한, 상기 화학식에서, 상기  $R_1$  내지  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있고; 상기  $R_1$  내지  $R_8$  중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있다.

[0063] (1) 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물을 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계

[0064] [반응식 1]



[0065]

[0066] 상기 반응식 1에서 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>, 및 n은 상기 화학식 3 내지 5에 대해 정의한 바와 같다.

[0067] 단계 (1)에서는 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물을 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조한다.

[0068] 상기 단계 (1)의 반응은 염기 조건에서 팔라듐 촉매의 존재 하에 이루어질 수 있으며, 이때 상기 반응은 톨루엔 등의 유기 용매 중에서 이루어질 수 있다.

[0069] 상기 팔라듐 촉매는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 팔라듐클로라이드(PdCl<sub>2</sub>), 팔라듐아세테이트(Pd(OAc)<sub>2</sub>), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(Pd(dba)<sub>2</sub>) 및 Pd(tBu<sub>3</sub>P<sub>2</sub>)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

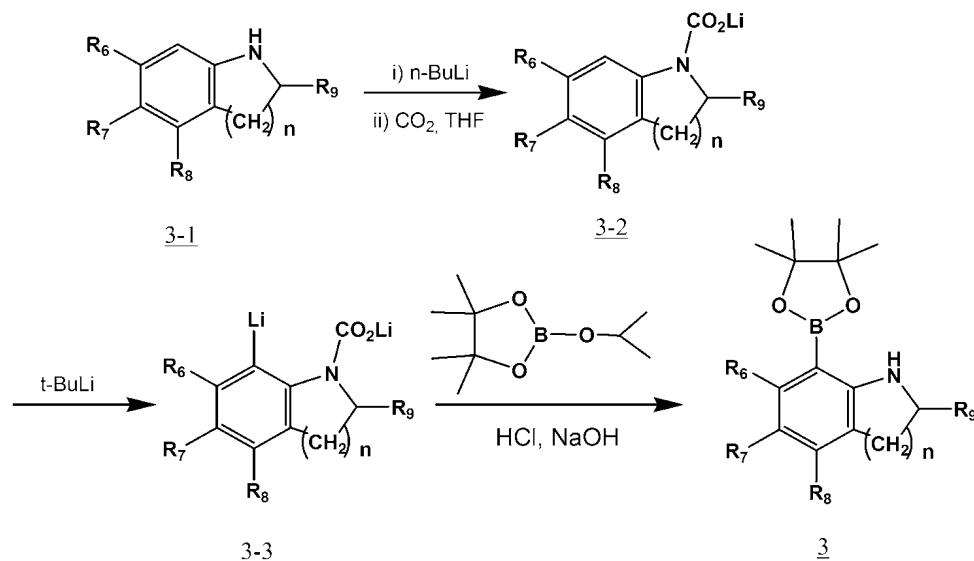
[0070] 상기 염기 조건을 이루기 위한 염기의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 구체적인 예로는 tBuOLi, 제삼인산칼륨(K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 탄산세슘(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 플루오르화 칼륨(KF), 플루오르화 나트륨(NaF), 플루오르화 세슘(CsF), 테트라부틸암모늄플루오라이드(TBAF), 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0071] 상기 단계 (1)의 반응은 0 내지 140°C의 온도 범위, 구체적으로 40 내지 100°C의 온도 범위에서 1 내지 48 시간, 구체적으로 2 내지 12시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0072] 상기 화학식 3의 화합물과 상기 화학식 4의 화합물은 우선적으로 각각 별도의 용매에 첨가된 후, 다시 혼합될 수 있으며, 혼합 이후에 팔라듐 촉매가 첨가될 수 있다. 예컨대, 상기 화학식 3의 화합물은 물과 에탄올 등의 알코올의 혼합 용매에 첨가될 수 있고, 상기 화학식 4의 화합물은 톨루엔 등의 용매에 첨가될 수 있다.

[0073] 이때, 상기 화학식 3의 화합물은 하기 반응식 2로 나타내는 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0074] [반응식 2]



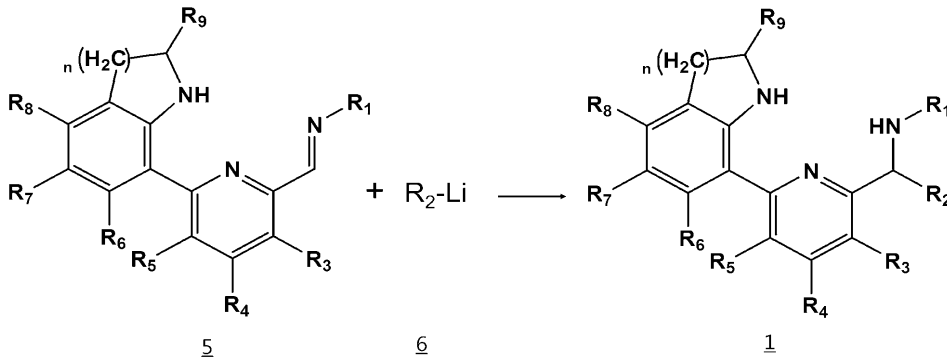
[0075]

[0076] 상기 반응식에서 R<sub>6</sub> 내지 R<sub>9</sub> 및 n은 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같다.

[0077] 화학식 3-1의 화합물을 헥산 등의 유기 용매에 넣고, -80℃ 내지 0℃의 온도 범위에서 n-BuLi을 첨가한다. 이때, 상기 n-BuLi은 상기 화학식 3-1의 화합물에 대하여 1:1 내지 1:2의 몰비로 반응될 수 있고, 구체적으로 1:1.1 내지 1:1.2의 몰비로 반응될 수 있다. n-BuLi의 첨가 후 실온에서 1 내지 48 시간 동안 반응시킨 후, 이를 여과한 다음, 얻어진 화합물에 용매를 넣고, -160℃ 내지 -20℃의 온도에서 CO<sub>2</sub>를 버블링하여 가함으로써 상기 화학식 3-2의 화합물을 얻을 수 있다. 얻어진 화학식 3-2의 화합물에 t-BuLi을 넣고, -80℃ 내지 0℃의 온도 범위에서 반응시키면 상기 화학식 3-3의 화합물을 얻을 수 있다. 상기 화학식 3-3의 화합물에 2-아이소프로필옥시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 -150℃ 내지 -20℃의 온도에서 첨가한 후, 상온까지 서서히 승온시켜 반응을 진행하여, 상기 화학식 3의 화합물을 얻을 수 있다. 이때 HCl과 에틸아세테이트(EA)를 넣고, 유기층을 NaOH와 NaHCO<sub>3</sub>로 세척한 후, MgSO<sub>4</sub>로 수분을 건조시키는 과정이 이루어질 수 있다.

[0079] (2) 화학식 5의 화합물과 화학식 6의 화합물을 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계

[0080] [반응식 3]



[0081]

[0082] 단계 (2)에서는 화학식 5의 화합물과 화학식 6의 화합물을 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조한다.

[0083] 상기 단계 (2)에서는 상기 화학식 5의 화합물에 화학식 6의 유기 리튬 화합물을 반응시켜 상기 화학식 5의 화합물에 R<sub>2</sub>를 도입한다.

[0084] 상기 단계 (2)에서 상기 화학식 5의 화합물과 상기 화학식 6의 화합물은 1:1 내지 1:3의 몰비를 가지고 반응될 수 있고, 구체적으로 1:1 내지 1:2의 몰비로 반응될 수 있다.

[0085] 상기 단계 (2)의 반응은 -160℃ 내지 -20℃의 온도 범위에서 상기 화학식 5의 화합물에 상기 화학식 6의 화합물을 가한 후 반응시키는 방법에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로 -120℃ 내지 -40℃의 온도 범위에서 상기 화학식 5의 화합물에 상기 화학식 6의 화합물을 가하여 반응시키는 방법에 의해 이루어질 수 있다. 상기 반응은 디에틸 에터 등의 유기 용매 중에서 이루어질 수 있고, 반응이 끝나면 NH<sub>4</sub>Cl 등으로 퀀치(Quench)가 이루어질 수 있다.

[0087] 상기 단계 (1) 및 (2)를 거쳐 제조된 화학식 1의 화합물은 추가적으로 (3) 재결정화 단계를 거칠 수 있으며, 따라서 본 발명의 일례에 따른 전이금속 화합물의 제조방법은 상기 단계 (2) 이후, (3) 상기 화학식 1의 화합물을 재결정화 하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0088] 상기 재결정화는 반응 용매와 같은 톨루엔 등의 유기 용매를 이용하여 이루어질 수 있으며, 재결정화를 통해 정제하여 순수한 화학식 1의 화합물을 얻을 수 있다.

[0090] 본 명세서에서 정의된 각 치환기에 대하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0091] 본 명세서에 사용되는 용어 '할로젠'은 다른 언급이 없으면, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 의미한다.

[0092] 본 명세서에 사용되는 용어 '알킬'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 탄화수소 잔기를 의미한다.

[0093] 본 명세서에 사용되는 용어 '알케닐'은 다른 언급이 없으면, 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐기를 의미한다.

[0094] 상기 분지쇄는 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.

[0095] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 실릴기는 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리프로필실릴, 트리부틸실릴, 트리헥

실실릴, 트리아소프로필실릴, 트리아소부틸실릴, 트리에톡실릴, 트리페닐실릴, 트리스(트리메틸실릴)실릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0096] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

[0097] 상기 알킬아릴기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아릴기를 의미한다.

[0098] 상기 아릴알킬기는 상기 아릴기에 의하여 치환된 알킬기를 의미한다.

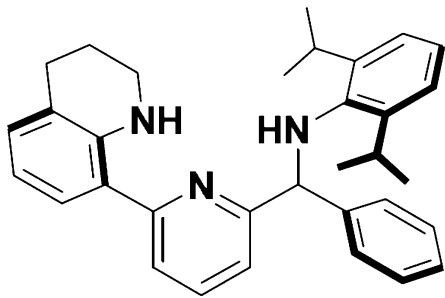
[0099] 상기 고리(또는 헤테로 고리)는 탄소수 5 내지 20개의 고리 원자를 가지며 1개 이상의 헤테로 원자를 포함하는 1가의 지방족 또는 방향족의 탄화수소기를 의미하며, 단일 고리 또는 2 이상의 고리의 축합 고리일 수 있다. 또한, 상기 헤테로 고리기는 알킬기로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 이들의 예로는 인돌린, 테트라하이드로퀴놀린 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이들로만 한정되는 것은 아니다.

[0100] 상기 알킬 아미노기는 상기 알킬기에 의하여 치환된 아미노기를 의미하며, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등이 있으나, 이들 예로만 한정된 것은 아니다.

[0101] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 20인 것이 바람직하며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 피리딜, 디메틸아닐리닐, 아니솔릴 등이 있으나, 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

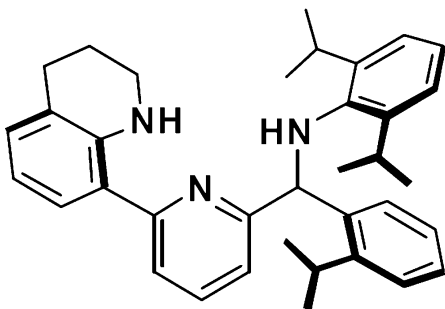
[0102] 본 발명의 일례에 따른 상기 화학식 1의 리간드 화합물은 구체적으로 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

[0103] [화학식 1a]



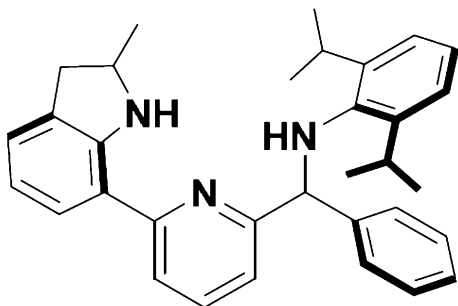
[0104]

[0105] [화학식 1b]



[0106]

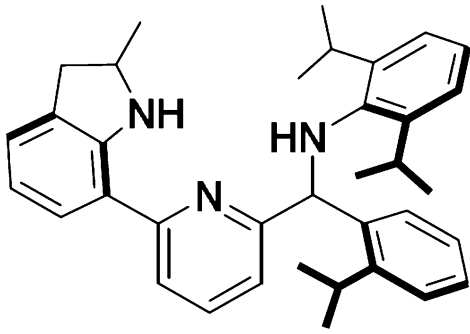
[0107] [화학식 1c]



[0108]

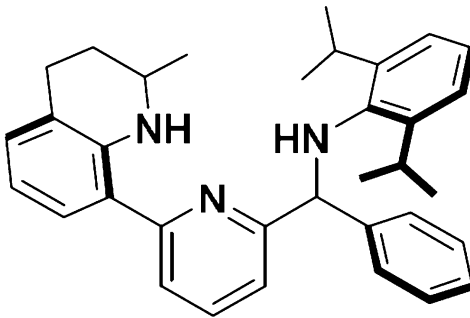


[0109] [화학식 1d]



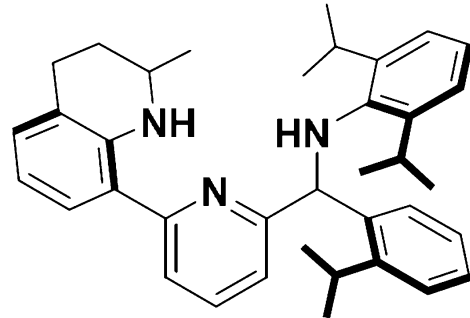
[0110]

[0111] [화학식 1e]



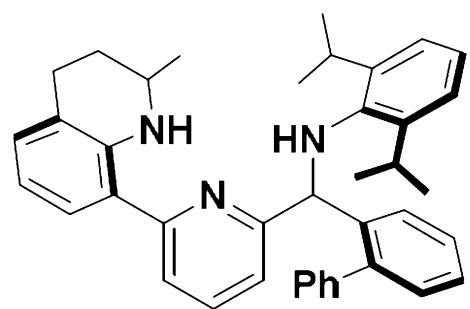
[0112]

[0113] [화학식 1f]



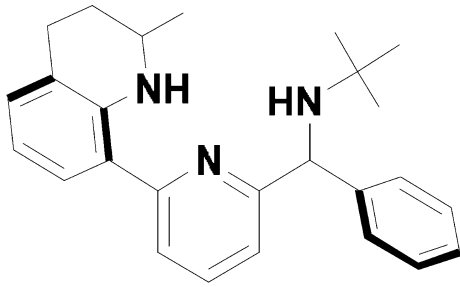
[0114]

[0115] [화학식 1g]



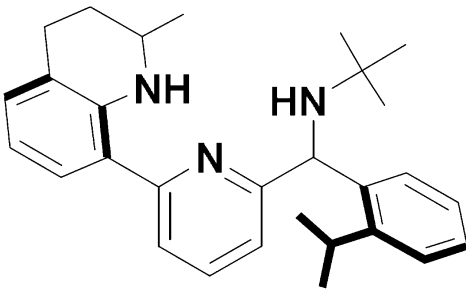
[0116]

[0117] [화학식 1h]



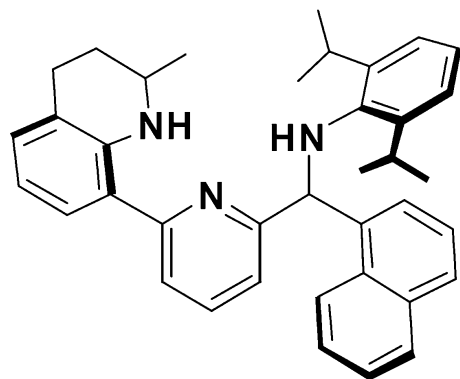
[0118]

[0119] [화학식 1i]



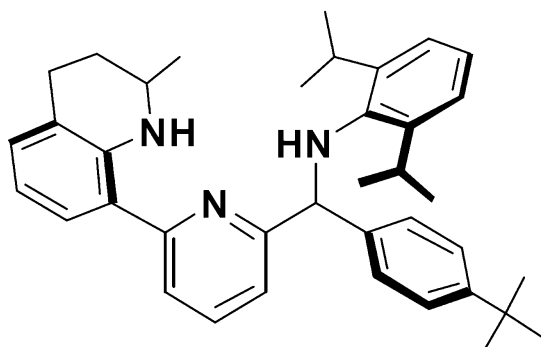
[0120]

[0121] [화학식 1j]



[0122]

[0123] [화학식 1k]

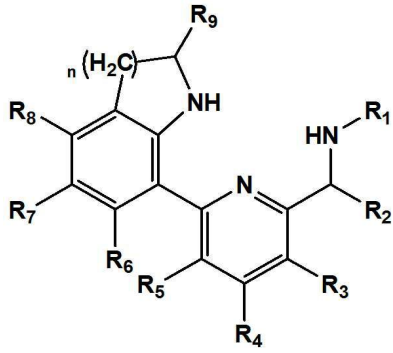


[0124]

[0126] 또한, 본 발명은 (a) 하기 화학식 1의 화합물과 유기 리튬 화합물을 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계; 및

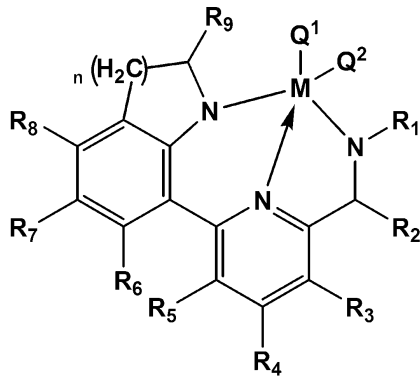
[0127] (b) 하기 화학식 7의 화합물을 하기 화학식 8의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는, 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0128] [화학식 1]



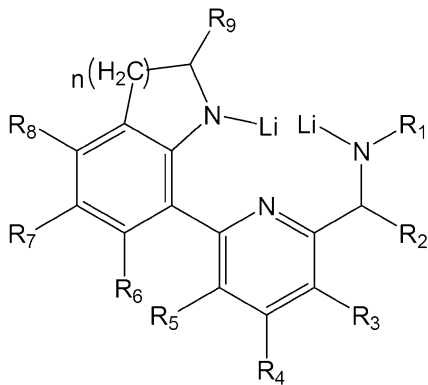
[0129]

[0130] [화학식 2]



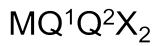
[0131]

[0132] [화학식 7]



[0133]

[0134] [화학식 8]



[0135]

[0136] 상기 화학식에서,

[0137] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소, 실릴, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로 카르빌로 치환된 14족 금속의 메탈로이드 라디칼이고; 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub> 중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있고; n은 1 또는 2이고;

[0138] Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있고;

지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도, 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐이고;

[0139] X는 할로젠이며;

[0140] M은 Ti, Zr 또는 Hf이다.

[0141] 또한, 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴, 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있고; 상기 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>8</sub> 중 서로 인접하는 2 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며; 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있다.

[0143] 또한, 본 발명의 전이금속 화합물의 제조방법은 상기 화학식 2의 화합물을 하기 화학식 9의 그리나드(Grignard) 시약과 추가로 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0144] [화학식 9]

### QMgBr

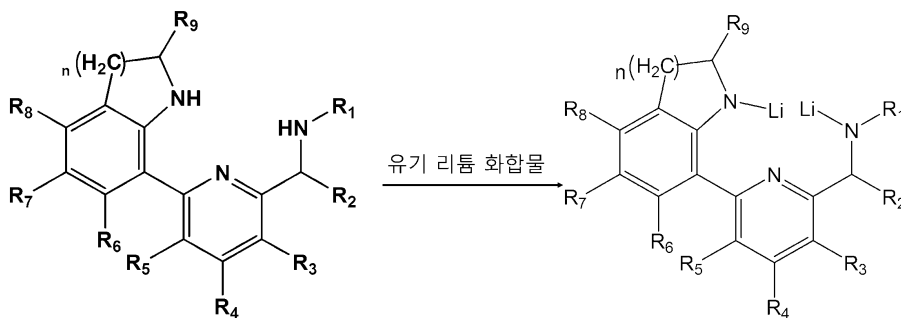
[0145]

[0146] 상기 화학식 9에서, Q는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐, 탄소수 6 내지 20의 아릴, 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬 아미도, 탄소수 6 내지 20의 아릴 아미도, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬리텐이다.

[0147] 이때, 상기 화학식 9의 그리나드 시약과 반응이 이루어지는 상기 화학식 2의 화합물은 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> 또는 이들 모두가 할로젠인 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 화학식 8의 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, 또는 이들 모두가 할로젠일 경우, 상기 화학식 2에서 M에 결합된 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, 또는 이들 모두가 할로젠인 화합물이 제조되고, 이 경우 상기 화학식 9의 그리나드 시약과의 추가적인 반응을 통하여, 상기 화학식 2에서 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, 또는 이들 모두를 할로젠에서 상기 Q로 치환시킬 수 있다.

[0149] 이하, 상기 본 발명에 따른 전이금속의 제조방법의 각 단계를 구체적으로 설명한다.

[0150] (a) 화학식 1의 화합물과 유기 리튬 화합물을 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계



[0151]

[0152] 단계 (a)에서는 화학식 1의 화합물과 유기 리튬 화합물을 반응시켜 화학식 7의 화합물을 제조한다.

[0153] 상기 단계 (1)에서 상기 화학식 1의 화합물과 상기 유기 리튬 화합물은 1:1 내지 1:3의 몰비를 가지고 반응될 수 있고, 구체적으로 1:1 내지 1:2의 몰비로 반응될 수 있다.

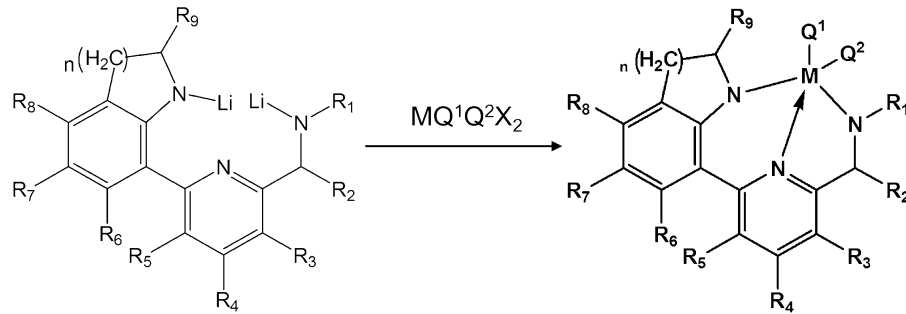
[0154] 상기 단계 (1)의 반응은 디에톡시에탄, 에테르와 같은 유기 용매 하에서 이루어질 수 있으며, 유기 용매 하의 상기 화학식 1의 화합물에 상기 유기 리튬 화합물을 가함으로써 이루어질 수 있다.

[0155] 상기 유기 리튬 화합물은 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, 사이클로헥실리튬, 알릴리튬, 비닐리튬, 페닐리튬 및 벤질리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0156] 상기 단계 (a)의 반응은 -78°C 내지 0°C의 온도 범위에서 상기 화학식 1의 화합물에 상기 유기 리튬 화합물을

가한 후 1 내지 6시간 동안, 구체적으로 1 내지 4시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행될 수 있다. 이때, 반응온도는 20℃ 미만, 구체적으로 -78℃ 내지 0℃일 수 있다.

[0158] (b) 화학식 7의 화합물을 하기 화학식 8의 화합물과 반응시켜 하기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계; 및



[0159]

[0160] 단계 (b)에서는 단계 (a)에서 얻어진 화학식 7의 화합물을 화학식 8의 화합물과 반응시켜 화학식 2의 화합물을 제조한다.

[0161] 상기 단계 (b)에서 상기 화학식 7의 화합물과 상기 화학식 8의 화합물은 1:0.8 내지 1:1.8의 몰비를 가지고 반응될 수 있고, 구체적으로 1:1 내지 1:1.2의 몰비로 반응될 수 있다.

[0162] 상기 단계 (b)의 반응은 40℃ 내지 140℃의 온도 범위, 구체적으로 70℃ 내지 120℃의 온도 범위로 승온 시킨 후, 1 내지 48 시간 동안, 구체적으로 1 내지 4시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행될 수 있으며, 상기 단계 (a)와 상기 단계 (b)에서의 반응은 한 스텝으로 이루어질 수도 있다.

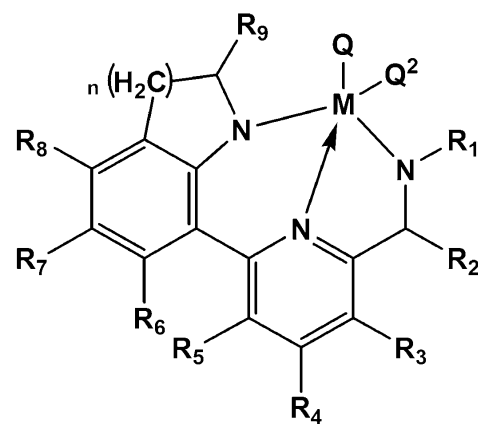
[0163] 즉, 상기 단계 (a) 및 단계 (b)의 반응은 -20℃ 내지 30℃의 온도 범위에서 상기 화학식 1의 화합물에 상기 유기 리튬 화합물을 가한 후, 추가로 화학식 8의 화합물을 가한 다음, 40℃ 내지 140℃의 온도 범위, 구체적으로 70℃ 내지 120℃의 온도 범위로 승온 시킨 후, 1 내지 48 시간 동안, 구체적으로 1 내지 4시간 동안 반응시키는 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0164] 이로써, 상기 화학식 2의 전이금속 화합물을 제조할 수 있다.

[0165] 또한, 상기 화학식 2의 전이금속 화합물에서 상기 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> 또는 이들 모두가 할로젠일 때에는 상기 화학식 9의 그리나드 시약과 추가적인 반응이 이루어질 수 있다. 이때, 상기 화학식 2의 전이금속 화합물과 상기 화학식 9의 그리나드 시약과의 반응은 알려져 있는 그리나드 반응에 따라 이루어질 수 있다.

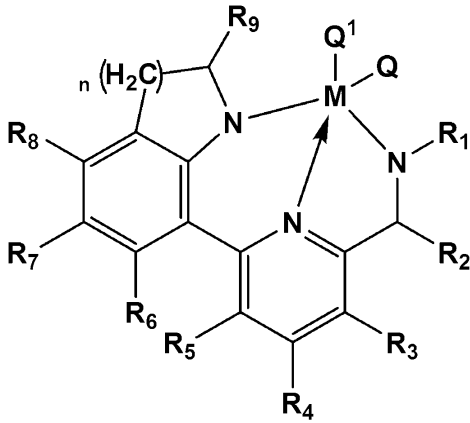
[0166] 상기 추가적인 반응에 따라 제조되는 전이금속 화합물은 하기 화학식 9a 내지 9c 중 어느 하나로 나타낼 수 있다.

[0167] [화학식 9a]



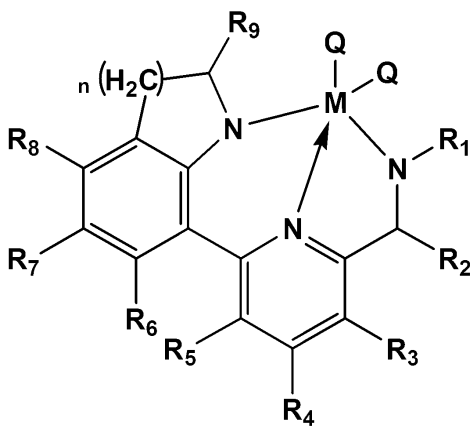
[0168]

[0169] [화학식 9b]



[0170]

[0171] [화학식 9c]



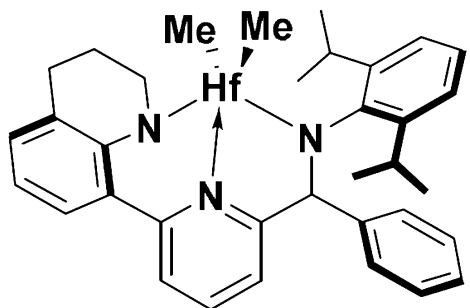
[0172]

[0173] 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물은 추가의 조촉매와 반응시켜 활성화한 다음에 올레핀 중합에 적용시, 높은 중합 온도에서도 고결정성, 고밀도, 및 고분자량을 갖는 폴리올레핀을 생성하는 것이 가능하다.

[0174] 특히, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 사용하여 CGC 대비 MWD가 좁고 공중합성이 우수하며 저 밀도 영역에서도 고분자량을 갖는 중합체의 제조가 가능하다.

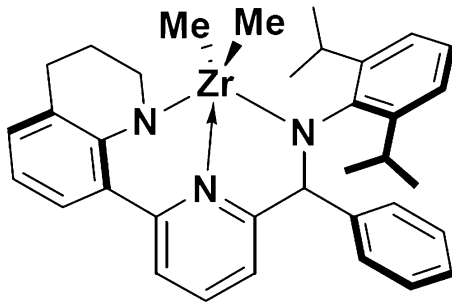
[0175] 상기 화학식 2의 화합물은 구체적으로 하기 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

[0176] [화학식 2a]



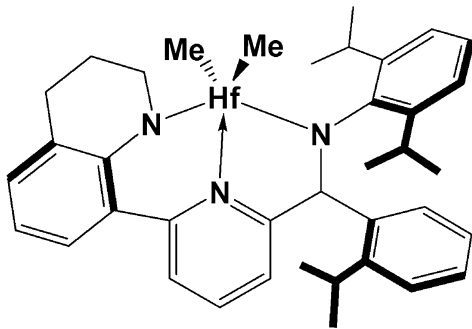
[0177]

[0178] [화학식 2b]



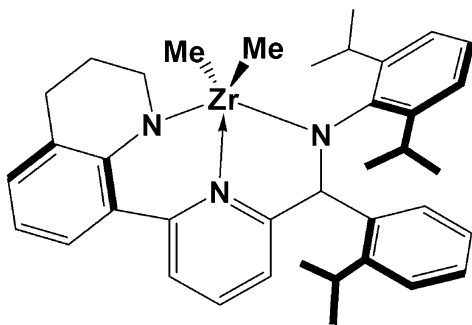
[0179]

[0180] [화학식 2c]



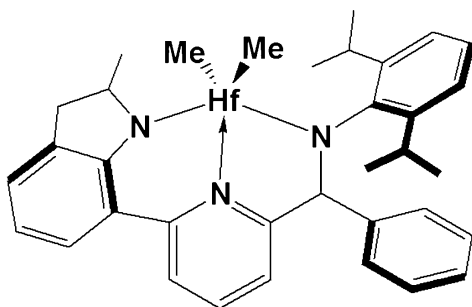
[0181]

[0182] [화학식 2d]



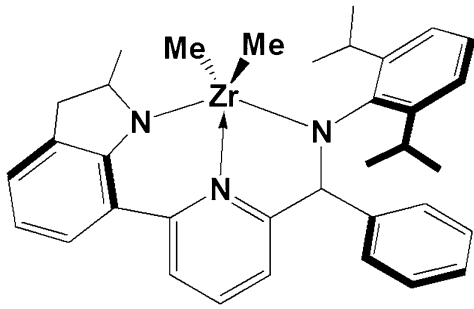
[0183]

[0184] [화학식 2e]



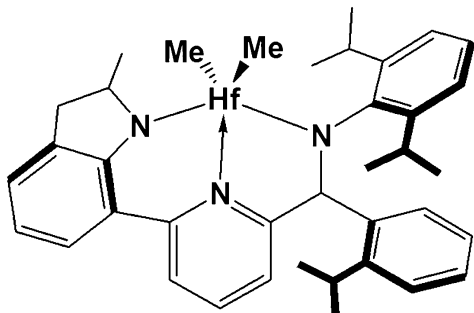
[0185]

[0186] [화학식 2f]



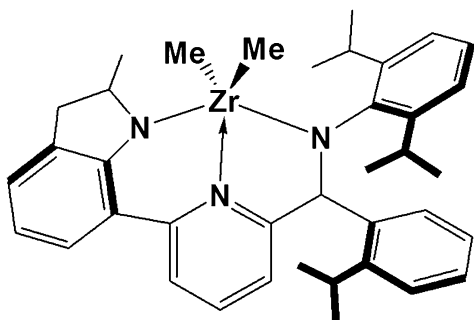
[0187]

[0188] [화학식 2g]



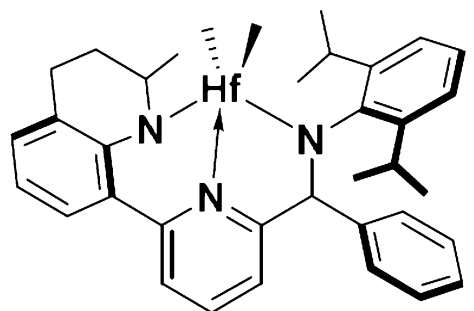
[0189]

[0190] [화학식 2h]



[0191]

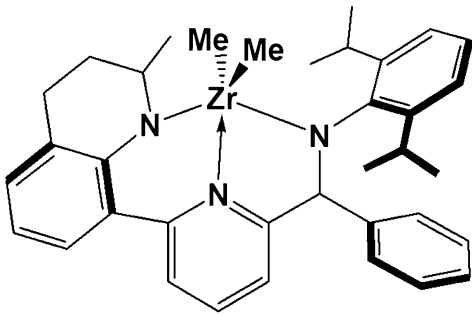
[0192] [화학식 2i]



[0193]

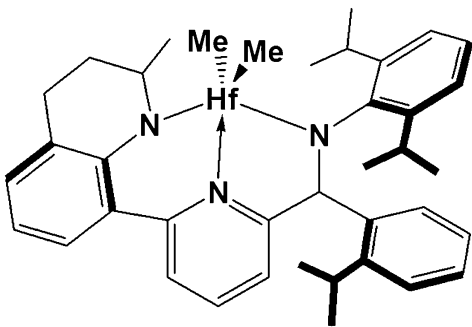


[0194] [화학식 2j]



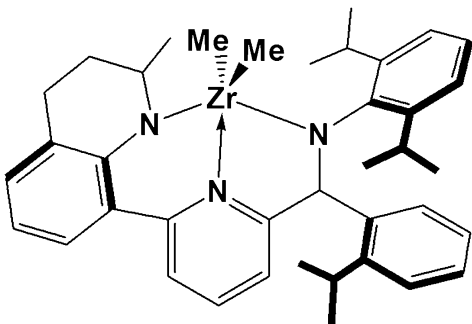
[0195]

[0196] [화학식 2k]



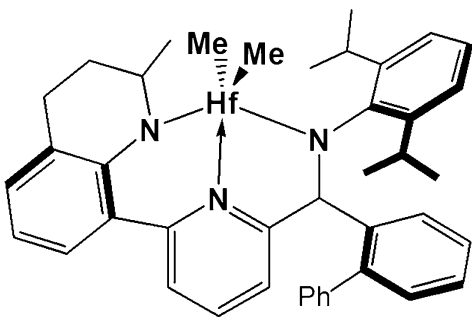
[0197]

[0198] [화학식 2l]



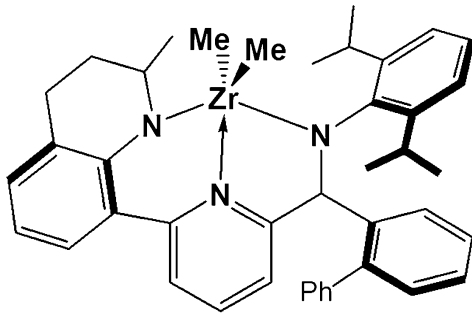
[0199]

[0200] [화학식 2m]



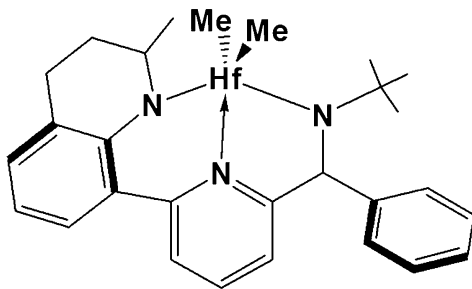
[0201]

[0202] [화학식 2n]



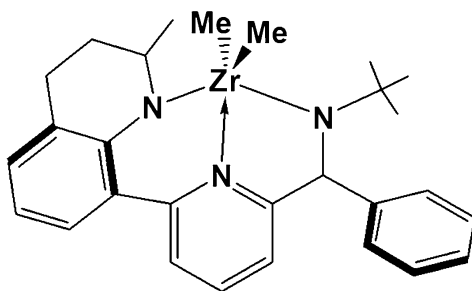
[0203]

[0204] [화학식 2o]



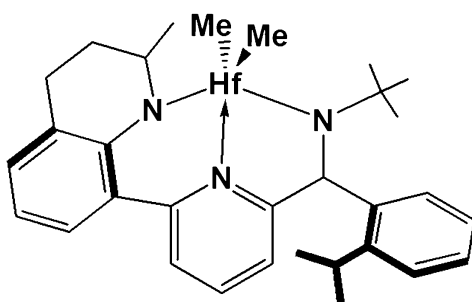
[0205]

[0206] [화학식 2p]



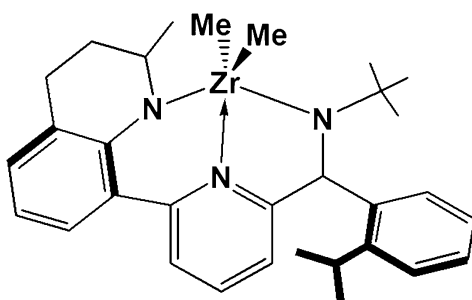
[0207]

[0208] [화학식 2q]



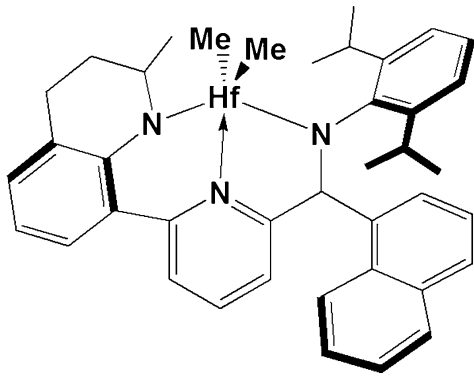
[0209]

[0210] [화학식 2r]



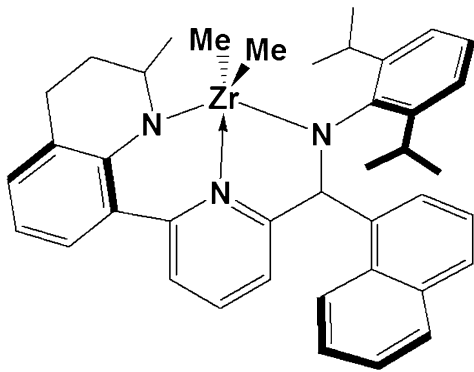
[0211]

[0212] [화학식 2s]



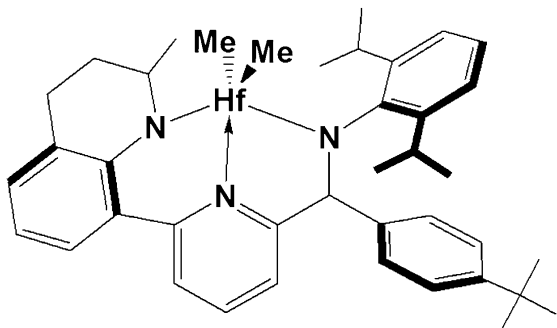
[0213]

[0214] [화학식 2t]



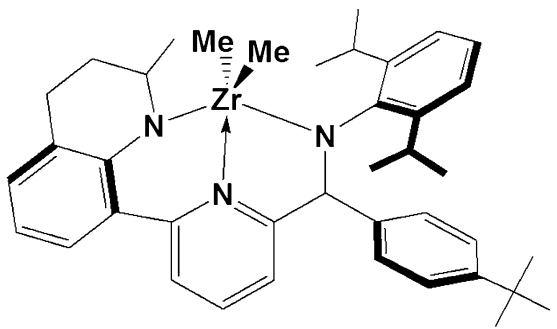
[0215]

[0216] [화학식 2u]



[0217]

[0218] [화학식 2v]



[0219]

[0221] 또한, 상기 화학식 2a 내지 화학식 2v 이외에 화학식 2의 화합물의 구체적인 각 치환기 및 이들의 조합을 하기 표 1 내지 5에 나타내었다.

1 표

no	n	M	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
1	1	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
2	1	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
3	1	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
4	1	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
5	2	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	H
6	2	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
7	2	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
8	2	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
9	2	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	비페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
10	2	Zr	Cl	Cl	t-부틸	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
11	2	Zr	Cl	Cl	t-부틸	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
12	2	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	나프틸	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
13	2	Zr	Cl	Cl	다이소프로필페닐	t-부틸페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
14	2	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	H
15	2	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
16	2	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
17	2	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
18	2	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	비페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
19	2	Hf	Cl	Cl	t-부틸	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
20	2	Hf	Cl	Cl	t-부틸	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
21	2	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	나프틸	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
22	2	Hf	Cl	Cl	다이소프로필페닐	t-부틸페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>

표 2

no	n	M	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
23	1	Hf	Me	Me	페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
24	1	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
25	1	Hf	Me	Me	페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
26	1	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
27	1	Hf	Me	Me	페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
28	1	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
29	1	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
30	1	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
31	1	Hf	Me	Me	페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
32	1	Hf	Me	Me	페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	H
33	1	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
34	1	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
35	1	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	H
36	1	Hf	Me	Me	페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
37	1	Hf	Me	Me	t-부틸	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
38	1	Hf	Me	Me	t-부틸	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
39	1	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	나프틸	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
40	1	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	t-부틸페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
41	1	Hf	Me	Me	t-부틸	페닐	H	H	H	H	H	H	H
42	1	Hf	Me	Me	t-부틸	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
43	1	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	나프틸	H	H	H	H	H	H	H



표 4

no	n	M	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
67	2	Hf	Me	Me	페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
68	2	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
69	2	Hf	Me	Me	페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
70	2	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
71	2	Hf	Me	Me	페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
72	2	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
73	2	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
74	2	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
75	2	Hf	Me	Me	페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
76	2	Hf	Me	Me	페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	H
77	2	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
78	2	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
79	2	Hf	Me	Me	이소프로필페닐	페닐	H	H	H	H	H	H	H
80	2	Hf	Me	Me	페닐	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
81	2	Hf	Me	Me	t-부틸	페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
82	2	Hf	Me	Me	t-부틸	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
83	2	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	나프틸	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
84	2	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	t-부틸페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
85	2	Hf	Me	Me	t-부틸	페닐	H	H	H	H	H	H	H
86	2	Hf	Me	Me	t-부틸	이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	H
87	2	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	나프틸	H	H	H	H	H	H	H
88	2	Hf	Me	Me	다이소프로필페닐	t-부틸페닐	H	H	H	H	H	H	H
89	2	Hf	Cl	Cl	페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>
90	2	Hf	Cl	Cl	이소프로필페닐	다이소프로필페닐	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>3</sub>





- [0238]  $J(R_7)_3$
- [0239] 상기 화학식 11에서,
- [0240]  $R_7$ 은 상기 화학식 10에서 정의된 바와 같고;
- [0241] J는 알루미늄 또는 보론이며;
- [0243] <화학식 12>
- [0244]  $[E-H]^+[ZA_4]^-$  또는  $[E]^+[ZA_4]^-$
- [0245] 상기 화학식 12에서,
- [0246] E는 중성 또는 양이온성 루이스 염기이고;
- [0247] H는 수소 원자이며;
- [0248] Z는 13족 원소이고;
- [0249] A는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 각각 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소, 알콕시 또는 페녹시로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아틸기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.
- [0250] 상기 화학식 10으로 표시되는 화합물의 예로는 메틸알루미늄옥산, 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등이 있으며, 더욱 바람직한 화합물은 메틸알루미늄옥산이다.
- [0251] 상기 화학식 11로 표시되는 화합물의 예로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리사이클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아이소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리오틸알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄메톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아이소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등이 포함되며, 더욱 바람직한 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄 중에서 선택된다.
- [0252] 상기 화학식 12로 표시되는 화합물의 예로는 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐보론, 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론, 트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐) 보레이트, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리메틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)알루미늄, 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄, N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐알루미늄, 디에틸암모늄테트라펜타텐트라페닐알루미늄, 트리페닐포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론, 트리페닐카보늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론 또는 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등을 들 수 있다.
- [0253] 구체적으로 알루미늄옥산을 사용할 수 있으며, 더욱 구체적으로는 알킬알루미늄옥산인 메틸알루미늄옥산(MAO)일 수 있다.
- [0254] 상기 촉매 조성물은, 첫 번째 방법으로서 1) 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 10 또는 화학식 11로 표시되는 화합물을 접촉시켜 혼합물을 얻는 단계; 및 2) 상기 혼합물에 상기 화학식 12로 표시되는 화합물을 첨가하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0255] 또한, 상기 촉매 조성물은, 두 번째 방법으로서 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물과 상기 화학식 10으

로 표시되는 화합물을 접촉시키는 방법으로 제조될 수 있다.

[0256] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 첫 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 10 또는 화학식 11로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/5,000 내지 1/2이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1/1,000 내지 1/10 이고, 가장 바람직하게는 1/500 내지 1/20이다. 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 10 또는 화학식 11로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1/2을 초과하는 경우에는 알킬화제의 양이 매우 작아 금속 화합물의 알킬화가 완전히 진행되지 못하는 문제가 있고, 몰 비율이 1/5,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 알킬화는 이루어지지만, 남아있는 과량의 알킬화제와 상기 화학식 12의 화합물인 활성화제 간의 부반응으로 인하여 알킬화된 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못하는 문제가 있다. 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 12로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/25 내지 1이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1/10 내지 1이고, 가장 바람직하게는 1/5 내지 1이다. 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/상기 화학식 12로 표시되는 화합물의 몰 비율이 1을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고, 몰 비율이 1/25 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.

[0257] 상기 촉매 조성물의 제조방법 중에서 두 번째 방법의 경우에, 상기 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물/화학식 10으로 표시되는 화합물의 몰 비율은 1/10,000 내지 1/10 이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1/5,000 내지 1/100이고, 가장 바람직하게는 1/3,000 내지 1/500이다. 상기 몰 비율이 1/10을 초과하는 경우에는 활성화제의 양이 상대적으로 적어 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지 못해 생성되는 촉매 조성물의 활성도가 떨어지는 문제가 있고, 1/10,000 미만인 경우에는 금속 화합물의 활성화가 완전히 이루어지지만, 남아 있는 과량의 활성화제로 촉매 조성물의 단가가 경제적이지 못하거나 생성되는 고분자의 순도가 떨어지는 문제가 있다.

[0258] 또한, 본 발명의 일례에 있어서, 본 발명에 따른 전이금속 화합물이 중합 반응의 촉매로 사용되는 경우에, 사슬 서플링제를 추가로 포함하는 조성물 형태로, 중합 반응의 촉매로 사용될 수 있다.

[0259] 상기 사슬 서플링제는 올레핀 중합 조건 하에, 2개의 올레핀 중합 촉매의 2개 이상의 활성 촉매 부위 사이에서 중합체성 사슬(즉, 중합체 사슬 또는 단편)을 교환하게 할 수 있는 것을 특징으로 할 수 있는 화합물을 의미하며, 이때 상기 2개의 올레핀 중합 촉매는 본 발명의 전이금속 화합물일 수 있다. 즉, 중합체 단편의 전달은 전이금속 화합물의 활성 부위들 중 하나 이상에서 일어난다.

[0260] 상기 사슬 서플링제의 예로는 트리알킬 알루미늄 및 다이알킬 아연 화합물, 특히 트리에틸알루미늄, 트리(i-프로필)알루미늄, 트리(i-부틸)알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄, 트리에틸갈륨 또는 다이에틸아연을 들 수 있고, 또한 유기금속 화합물, 구체적으로 트리((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)알킬)알루미늄 또는 다이((C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)알킬)아연 화합물, 특히 트리에틸알루미늄, 트리(i-프로필)알루미늄, 트리(i-부틸)알루미늄, 트리(n-헥실)알루미늄, 트리(n-옥틸)알루미늄 또는 다이에틸아연을 화학양론적 양(하이드로카빌 기의 수 대비) 미만의 1급 또는 2급 아민, 1급 또는 2급 포스핀, 티올, 또는 하이드록실 화합물, 특히 비스(트리메틸실릴)아민, t-부틸(다이메틸)실란올, 2-하이드록시메틸피리딘, 다이(n-펜틸)아민, 2,6-다이(t-부틸)페놀, 에틸(1-나프틸)아민, 비스(2,3,6,7-다이벤조-1-아자사이클로헥탄아민), 다이페닐포스핀, 2,6-다이(t-부틸)티오페놀 또는 2,6-다이페닐페놀과 조합하여 형성된 반응 생성물 또는 혼합물을 들 수 있다. 바람직하게는, 충분한 아민, 포스핀, 티올 또는 하이드록실 시약은, 금속 원자 당 하나 이상의 하이드로카빌 기가 잔류하도록 사용된다. 서플링제로서 본 발명에서의 사용에 가장 바람직한 상기의 조합의 주요 반응 생성물은 n-옥틸알루미늄 다이(비스(트리메틸실릴)아미드), i-프로필알루미늄 비스(다이메틸(t-부틸)실록사이드), 및 n-옥틸알루미늄 다이(피리딘일-2-메톡사이드), i-부틸알루미늄 비스(다이(n-펜틸)아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,6-다이-t-부틸페녹사이드), n-옥틸알루미늄 다이(에틸(1-나프틸)아미드), 에틸알루미늄 비스(t-부틸다이메틸실록사이드), 에틸알루미늄 다이(비스(트리메틸실릴)아미드), 에틸알루미늄 비스(2,3,6,7-다이벤조-1-아자사이클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(2,3,6,7-다이벤조-1-아자사이클로헥탄아미드), n-옥틸알루미늄 비스(다이메틸(t-부틸)실록사이드), 에틸아연(2,6-다이페닐페녹사이드), 및 에틸아연(t-부톡사이드)이다.

[0261] 상기 촉매 조성물의 제조시에 반응 용매로서 펜탄, 헥산, 헵탄 등과 같은 탄화수소계 용매, 또는 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족계 용매가 사용될 수 있다.

[0262] 또한, 상기 촉매 조성물은 상기 전이금속 화합물과 조촉매 화합물을 담체에 담지된 형태로 포함할 수 있다.

[0263] 구체적으로, 상기 전이금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에 올레핀계 단량체를 중합하는 중합 반응은 하나의 연속식 슬러리 중합 반응기, 루프 슬러리 반응기, 기상 반응기 또는 용액 반응기 등을 이용하여, 용액 중합 공정, 슬러리 공정 또는 기상 공정에 의해 수행될 수 있다. 또한, 하나의 올레핀 단량체로 호모중합하거나 또는 2종 이상의 단량체로 공중합하여 진행할 수 있다.

[0264] 상기 폴리올레핀의 중합은 약 25 내지 약 500°C의 온도 및 약 1 내지 약 100 kgf/cm<sup>2</sup>에서 반응시켜 수행할 수 있다.

[0265] 구체적으로, 상기 폴리올레핀의 중합은 약 25 내지 약 500°C, 바람직하게는 약 25 내지 200°C, 보다 바람직하게는 약 50 내지 100°C의 온도에서 수행할 수 있다. 또한 반응 압력은 약 1 내지 약 100 kgf/cm<sup>2</sup>, 바람직하게는 약 1 내지 약 50 kgf/cm<sup>2</sup>, 보다 바람직하게는 약 5 내지 약 40 kgf/cm<sup>2</sup>에서 수행할 수 있다.

[0266] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전이금속 화합물 및 조촉매를 사용한 중합 가능한 올레핀계 단량체의 예로는 에틸렌, 알파-올레핀, 사이클릭 올레핀 등이 있으며, 이중 결합을 2개 이상 가지고 있는 디엔 올레핀계 단량체 또는 트리엔 올레핀계 단량체 등도 중합 가능하다.

[0267] 본 발명에 따라 제조되는 폴리올레핀에 있어서, 상기 올레핀계 단량체의 구체적인 예로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-아이토센 등이 있으며, 이들을 2종 이상 혼합하여 공중합한 공중합체일 수 있다.

[0268] 상기 폴리올레핀은 프로필렌 중합체일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0269] 상기 중합체는 호모 중합체 또는 공중합체가 모두 가능하다. 상기 올레핀 중합체가 에틸렌과 다른 공단량체의 공중합체인 경우에, 상기 공중합체를 구성하는 단량체는 에틸렌 및 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 및 4-메틸-1-펜텐, 및 1-옥텐으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 공단량체인 것이 바람직하다.

[0271] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0273] 리간드 및 전이금속 화합물의 합성

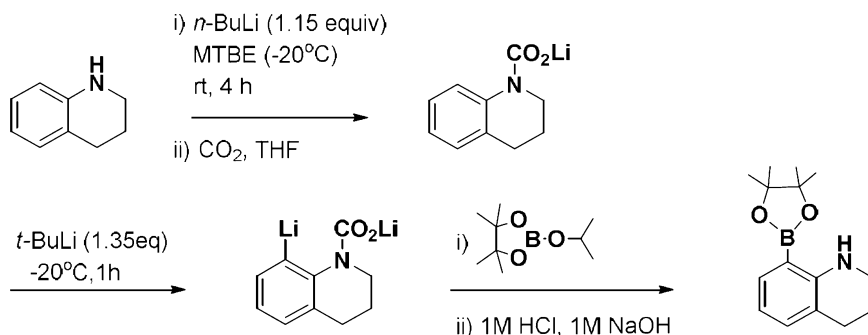
[0274] 유기 시약 및 용매는 알드리치(Aldrich)사와 머크(Merck)사에서 구입하여 표준 방법으로 정제하여 사용하였다. 합성의 모든 단계에서 공기와 수분의 접촉을 차단하여 실험의 재현성을 높였다. 화합물의 구조를 입증하기 위해 500 MHz 핵자기 공명기(NMR)를 이용하여 각각 스펙트럼과 도식을 얻었다.

[0276] <실시예>

[0277] 실시예 1

[0278] <리간드 화합물의 합성>

[0279] 8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린의 제조



[0280]

[0281] 쉬랭크 플라스크에 THQ(6 g, 45.05 mmol, 1eq)를 넣은 뒤 진공 건조(vacuum dry)하고, 여기에 헥산(150 mL, 0.3 M)을 첨가한 후 -20°C에서 *n*-BuLi(19.82 mL, 49.56 mmol, 1.1 eq, 2.5 M in hexane)을 첨가하였다. 이것을 밤새 상온에서 반응시킨 뒤 리튬 화합물을 여과하여 얻었다. 이렇게 얻어진 리튬 화합물(3 g, 21.56 mmol, 1 eq)에 디에틸 에터(53.9 mL, 0.4 M)를 넣고 -78°C에서 CO<sub>2</sub> 버블링을 하였다. 이를 상온에 밤새 방치한 뒤

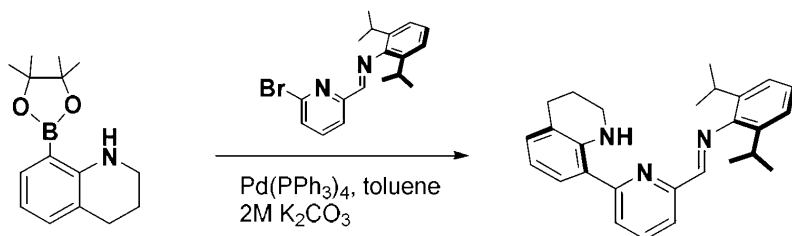
-20℃에서 THF(1.1 eq, 1.71 g, 23.72 mmol)를 첨가하였다. 여기에 t-BuLi(13.95 mL, 23.72 mmol, 1.1 eq, 1.7 M)를 넣어 -20℃에서 2시간 동안 반응시킨 뒤 2-아이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(10.03 g, 53.9 mmol, 2.5 eq)을 -78℃에서 첨가하였다. 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 반응이 끝난 후 0℃에서 1M HCl 수용액과 EA를 넣었다. 유기층을 1M NaOH와 1M NaHCO<sub>3</sub>로 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 수분을 건조시켰다. 노란색 오일인 생성물을 1.4 g, 25% 수율로 얻었다.

[0282] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.42 (d, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.48 (t, 1H), 5.70 (s, 1H), 3.34 (m, 2H), 2.73 (t, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.31 (s, 12H)

[0284] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-브로모피리딘-2-일)메탄이민의 제조

[0285] 2-포르밀-6-브로모피리딘(9.22 g, 49.57 mmol, 1 eq)에 *p*-톨루엔설폰산(3 방울), 몰레큘라 시브(molecular sieve, 1 g)를 넣은 후, 톨루엔(100 mL)을 첨가하였다. 여기에 2,6-디이소프로필 아닐린(9.66 g, 54.52 mmol, 1.1 eq)을 첨가하고 70℃에서 12시간 교반한 후, 실온으로 냉각하였다. 몰레큘라 시브를 여과한 뒤 용매를 제거하고, 고체가 생성되도록 진공 건조시켰다. 50℃ 가열 상태에서 MeOH를 첨가한 다음 실온으로 냉각하여 고체를 얻었다. 이것을 1차 여과하여 고체를 얻어내고, 2차로 이를 냉장고에서 재결정하여 2차 고체를 얻었다. 이를 통하여 고체 15.5 g을 90.5% 수율로 얻을 수 있었다.

[0287] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민의 제조



[0288]

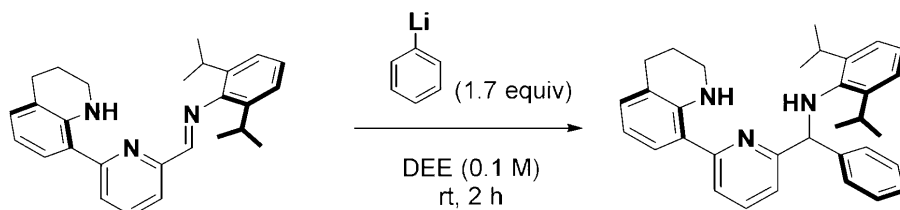
[0289] 상기에서 제조된 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-브로모피리딘-2-일)메탄이민(1.799 g, 5.209 mmol, 1 eq)에 톨루엔(8 mL)을 넣고 교반하는 한편, 이와 별도로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1.380 g, 13.0225 mmol, 2.5 eq)와 테트라하이드로퀴놀린-보롤란(THQ-보롤란)(1.350 g, 5.209 mmol, 1 eq)을 H<sub>2</sub>O(1.6 mL)와 EtOH(1.6 mL) 1:1인 용매에 넣고 교반하였다.

[0290] Br-이민 톨루엔 용액을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 THQ-보롤란의 용액으로 옮긴 뒤, 여기에 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.018 g, 0.0156 mmol, 0.3 mol% Pd)를 넣었다. 70℃에서 4 시간 동안 교반한 뒤 실온으로 냉각시켰다. 유기층을 톨루엔/염수(brine)로 추출하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시켰다(생성물 0.98 g, 수율 47%).

[0291] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.88 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.33

[0292] (d, 2H), 7.20 (t, 1H), 7.18 (t, 2H), 6.91 (d, 1H), 6.63 (t, 1H), 3.20 (m, 4H), 2.62 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.20 (d, 12H)

[0294] 2,6-디이소프로필-N-(페닐(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린의 제조



[0295]

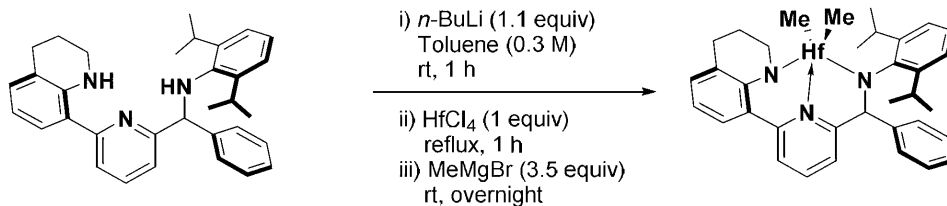
[0296] 상기에서 제조된 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민(0.95 g, 2.39 mmol, 1 eq)을 디에틸 에터(23.9 mL)에 녹이고 -78℃로 온도를 낮춘 뒤, 페닐 리튬(3.583 mL, 6.45 mmol, 2.7 eq, 1.8 M in DBE)을 넣었다. 반응이 끝나면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(quench)하고 디에틸 에터와 물로 워크-업(work-up)하였다. 오렌지색 고체를 1.2 g(정량수율) 수득하였다.

[0297] <sup>1</sup>H-NMR(toluene-d<sub>8</sub>): 8.01 (s, 1H), 7.41 (d, 2H), 7.31 (d, 1H), 7.15 (m, 4H), 7.06 (m, 3H), 6.86 (d,

2H), 6.73 (t, 1H), 6.61 (t, 1H), 5.24 (d, 1H), 4.32 (d, 1H), 3.05 (m, 2H), 3.0 (m, 2H), 2.52 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.01 (m, 12H)

[0299] 실시예 2

[0300] <전이 금속 화합물의 합성>



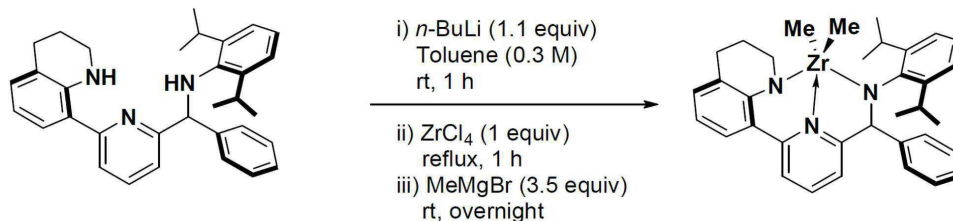
[0301]

[0302] 상기에서 제조된 2,6-디이소프로필-N-(페닐(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린 (0.8 g, 1.682 mmol, 1 eq)과 톨루엔(5.607 mL, 0.3 M)을 넣고 교반한 후, n-BuLi(1.413 mL, 3.532 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.566 g, 1.766 mmol, 1.0 eq)를 넣고 2 시간 동안 90 내지 100℃에서 가열시켰다. 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(1.962 mL, 5.887 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)한 후 여과하였다. 노란색 고체 588 mg을 51.2% 수율로 얻을 수 있었다.

[0303] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.29 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.12 (m, 1H), 7.11 (m, 2H), 7.05 (m, 6H), 6.89 (t, 1H), 6.67 (t, 1H), 6.51 (d, 1H), 5.93 (s, 1H), 4.38 (d, 1H), 3.89 (t, 1H), 3.49 (t, 1H), 3.11 (m, 1H), 2.86 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.43 (d, 3H), 1.23 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 0.56 (s, 3H), 0.46 (d, 3H), 0.00 (s, 3H)

[0305] 실시예 3

[0306] <전이 금속 화합물의 합성>



[0307]

[0308] 상기에서 제조된 2,6-디이소프로필-N-(페닐(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린 (0.82 g, 1.724 mmol, 1 eq)을 톨루엔(5.747 mL, 0.3 M)에 넣고 교반한 후, n-BuLi(1.45 mL, 3.6204 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. ZrCl<sub>4</sub>(0.422 g, 1.810 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2 시간 동안 90 내지 100℃에서 가열하였다.

[0309] 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.011 mL, 6.034 mmol, 3.5 eq, 3.0M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)한 후 여과하였다. 셀라이트 여과된 여액을 건조시키고 여기에 핵산을 넣고 교반한 뒤 진공 건조(vacuum dry)하고 다시 펜탄을 넣고 교반한 다음, 진공 건조(vacuum dry)시켰다. 고체가 얻어지면 여기에 펜탄을 넣고 침전시켜 촉매를 얻어낸다. 오렌지색 고체를 672 mg, 65.5% 수율로 얻을 수 있었다.

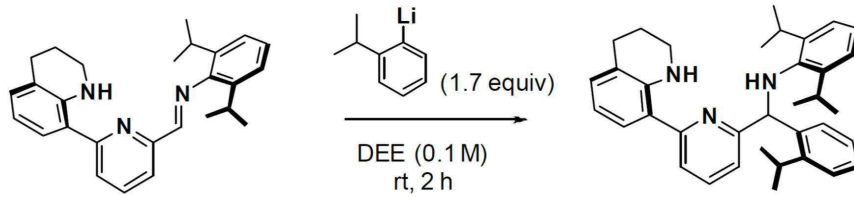
[0310] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.30 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.12 (m, 2H), 7.06 (m, 7H), 6.89 (t, 1H), 6.67 (t, 1H), 6.54 (d, 1H), 5.73 (s, 1H), 4.80 (d, 1H), 3.99 (m, 1H), 3.57 (t, 1H), 3.07 (m, 1H), 2.86 (m, 1H), 2.67 (m, 1H), 1.95 (m, 2H), 1.45 (d, 3H), 1.21 (d, 3H), 0.96 (d, 3H), 0.68 (s, 3H), 0.50 (d, 3H), 0.09 (s, 3H)

[0312] 실시예 4

[0313] <리간드 화합물의 합성>

[0314] 2,6-디이소프로필-N-((2-이소프로필페닐)(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린의 합

성



[0315]

[0316]

1-Br-2-이소프로필벤젠(2.13 g, 10.67 mmol, 2.7 eq)을 THF(21.38 mL)에 넣고 -78°C에서 t-BuLi(13.62 mL)을 넣었다. 이것을 2시간 동안 반응시킨 뒤 상온으로 승온시켰다.

[0317]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민에 디에틸 에터를 넣고 큐멘 리튬을 -78°C에서 적가하였다. 상온으로 승온시켜 밤새 반응시킨 뒤 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 킨치(quenched)하고 에터/H<sub>2</sub>O 워크-업을 실시하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시킨 뒤 회전 증발 농축기(Rotavapor)로 용매를 진공 건조(vacuum dry)시켰다. 깨끗한 노란색 오일을 2.22 g, 정량수율로 얻을 수 있었다.

[0318]

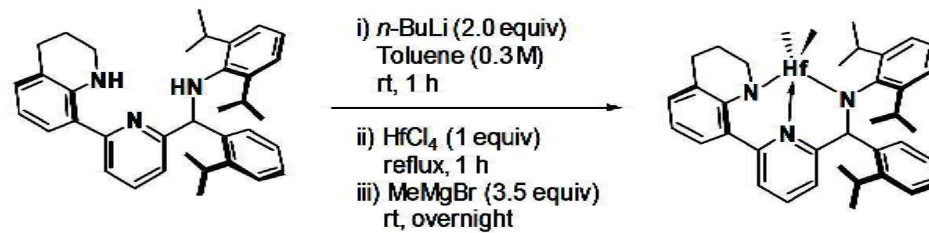
<sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.97 (s, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.30 (d, 1H), 7.14 (m, 8H), 6.83 (d, 1H), 6.56 (t, 1H), 5.61 (d, 1H), 4.04 (d, 1H), 2.9 (m, 5H), 2.5 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.01 (d, 12H), 1.00 (d, 3H), 0.97 (d, 3H)

[0320]

실시예 5

[0321]

<전이 금속 화합물의 합성>



[0322]

[0323]

상기에서 얻은 2,6-디이소프로필-N-((2-이소프로필페닐)(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린(1 g, 1.9314 mmol, 1 eq)과 톨루엔(6.433 mL, 0.3 M)을 넣고 교반한 다음, n-BuLi(1.622 mL, 4.056 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.619 g, 1.9314 mmol, 1.0 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100°C에서 가열시켰다. 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.2533 mL, 6.76 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)한 후 여과하였다. 노란색 고체를 680 mg, 33% 수율로 얻을 수 있었다.

[0324]

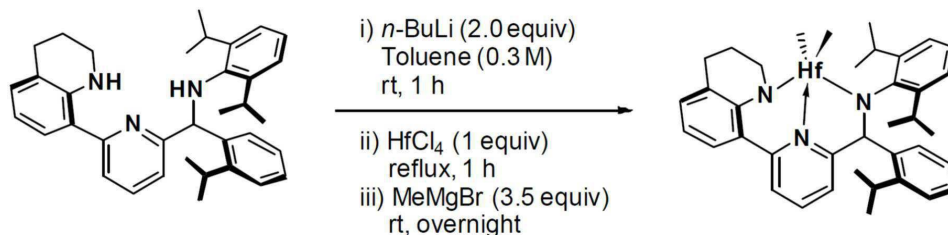
<sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.29 (m, 2H), 7.21 (d, 1H), 7.10 (m, 6H), 6.88 (t, 1H), 6.89 (t, 1H), 6.68 (t, 1H), 6.60 (d, 1H), 6.55 (s, 1H), 4.42 (d, 1H), 3.93 (m, 1H), 3.49 (t, 1H), 3.19 (m, 1H), 2.82 (m, 2H), 2.67 (m, 1H), 1.97 (m, 2H), 1.41 (d, 3H), 1.18 (m, 6H), 1.01 (d, 3H), 0.70 (d, 3H), 0.60 (s, 3H), 0.45 (d, 3H), 0.03 (s, 3H)

[0326]

실시예 6

[0327]

<전이 금속 화합물의 합성>



[0328]

[0329]

상기에서 얻은 2,6-디이소프로필-N-((2-이소프로필페닐)(6-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메

틸)아닐린(1.32 g, 2.5494 mmol, 1 eq)과 톨루엔(8.5 mL, 0.3 M)을 넣고 교반시킨 후 *n*-BuLi(2.1415 mL, 5.354 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. ZrCl<sub>4</sub>(0.594 g, 2.5494 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100°C에서 가열시켰다.

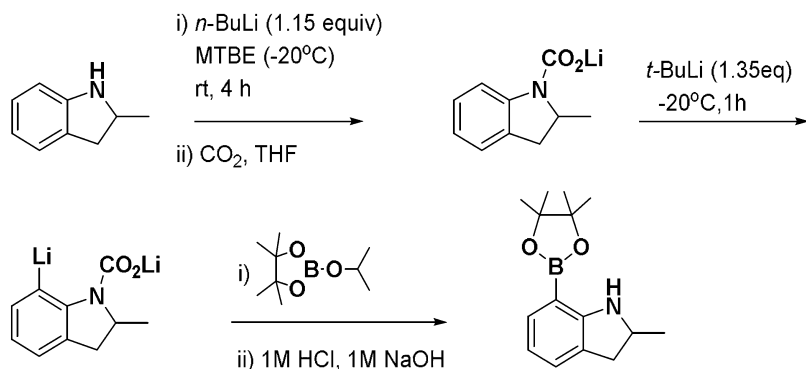
[0330] 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.974 mL, 8.923 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣고 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)한 후 여과시켰다. 셀라이트 여과된 여액을 건조시키고 여기에 헥산을 넣고 교반한 뒤 진공 건조(vacuum dry)하고 다시 펜탄을 넣고 교반한 뒤 진공 건조(vacuum dry)하였다. 고체가 얻어지면 여기에 펜탄을 넣고 침전시켜 촉매를 얻어낸다. 오렌지색 고체를 310 mg, 20% 수율로 얻을 수 있었다.

[0331] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.26 (m, 2H), 7.23 (d, 1H), 7.10 (m, 6H), 7.02 (m, 1H), 6.87 (t, 1H), 6.69 (t, 1H), 6.64 (d, 1H), 6.36 (s, 1H), 4.85 (d, 1H), 4.03 (m, 1H), 3.56 (t, 1H), 3.15 (m, 1H), 2.85 (m, 2H), 2.67 (m, 1H), 1.97 (m, 2H), 1.42 (d, 3H), 1.17 (m, 6H), 0.94 (d, 3H), 0.71 (m, 6H), 0.49 (d, 3H), 0.12 (d, 3H)

[0333] 실시예 7

[0334] <리간드 화합물의 합성>

[0335] 메틸-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)인돌린의 합성



[0336]

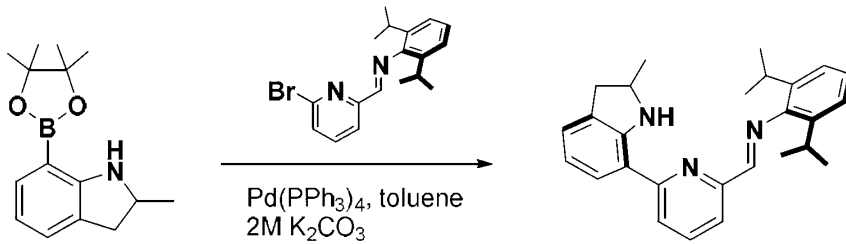
[0337] 2-메틸인돌린(10 g, 75.08 mmol, 1 eq)을 헥산(250 mL, 0.3 M)에 녹인 뒤 *n*-BuLi(33.03 mL, 82.59 mol, 1.1 eq)을 넣어 리튬치환반응(lithiation)하고 밤새 반응을 진행한 뒤 여과하여 고체를 얻었다.

[0338] 수득한 리튬 화합물(5.52 g, 39.675 mmol, 1 eq)에 디에틸 에터(99.2 mL, 0.4 M)를 넣고 -78°C에서 CO<sub>2</sub> 버블링을 하였다. 이를 상온에서 하루 교반한 뒤 -20°C에서 THF(1.1 eq, 3.54 mL, 43.643 mmol, 1.1 eq)를 첨가하였다.

[0339] 여기에 *t*-BuLi(27.8 mL, 43.643 mmol, 1.1 eq, 1.57 M)을 넣어 -20°C에서 2시간 동안 반응시킨 뒤 2-아이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(20.24 g, 99.19 mmol, 2.5 eq)을 -78°C에서 첨가하였다. 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 반응이 끝난 후 0°C에서 1M HCl 수용액과 EA를 넣었다. 유기층을 1 M NaOH와 1 M NaHCO<sub>3</sub>로 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 H<sub>2</sub>O를 건조시켰다. 이를 통해 베이지색 고체 3.1 g을 30% 수율로 얻을 수 있었다.

[0340] <sup>1</sup>H-NMR (CDC13): 7.36 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.58 (t, 1H), 4.93 (s, 1H), 4.01 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 2.60 (m, 1H), 1.31 (s, 12H), 1.25 (s, 3H)

[0342] N-(2,6-디소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸인돌린-7-일)피리딘-2-일)메탄이민의 제조



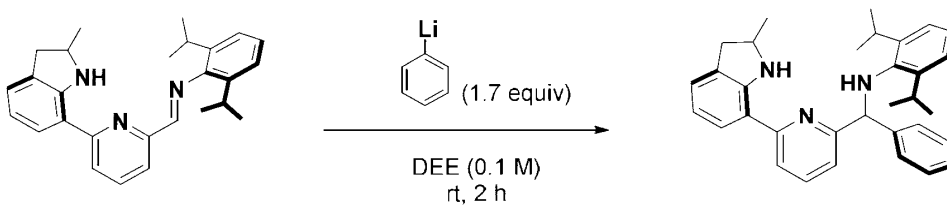
[0343]

[0344] 상기에서 제조된 N-(2,6-디소프로필페닐)-1-(6-브로모피리딘-2-일)메탄이민(3 g, 8.69 mmol, 1 eq)에 톨루엔(13.33 mL)을 넣고 교반하는 한편, 이와 별도로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2.303 g, 21.725 mmol, 2.5 eq)와 2 M 2-메틸-7-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)인돌린(I-보롤란)(2.25 g, 8.69 mmol, 1 eq)을 H<sub>2</sub>O(2.66 mL)와 EtOH(2.66 mL) 1:1인 용매에 넣고 교반하였다.

[0345] Br-이민 톨루엔 용액을 I-보롤란의 용액으로 옮긴 뒤, 여기에 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.0301 g, 0.026 mmol, 0.3 mol% Pd)를 넣었다. 70°C에서 4시간 동안 교반한 뒤 실온으로 냉각시켰다. 유기층을 톨루엔/염수(brine)로 추출하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시켰다. 생성물을 1.78 g, 52% 수율로 얻을 수 있었다.

[0346] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.38 (s, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.38 (d, 2H), 7.19 (t, 1H), 7.13 (m, 3H), 6.68 (t, 1H), 3.89 (m, 1H), 3.15 (m, 2H), 2.89 (m, 1H), 2.40 (m, 1H), 1.18 (m, 12H), 1.1 (m, 3H)

[0348] 2,6-디소프로필-N-((6-(2-메틸인돌린-7-일)피리딘-2-일)(페닐)메틸)아닐린의 제조



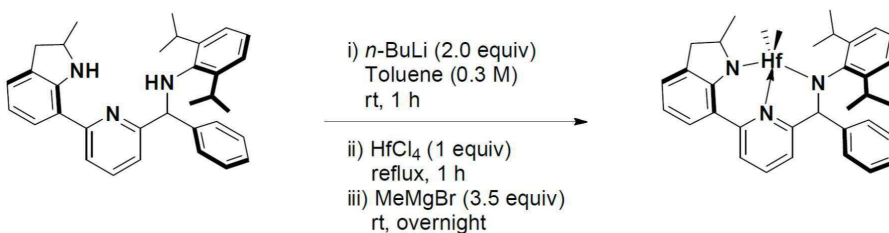
[0349]

[0350] 리간드 전구체에 페닐을 붙이기 위해서 합성된 리간드 전구체(750 mg, 1.886 mmol, 1 eq)를 디에틸 에터(18.86 mL)에 녹이고 -78°C로 온도를 낮춘 뒤, 페닐 리튬(2.83 mL, 5.093 mmol, 2.7 eq, 1.8 M in DBE)을 넣었다. 반응이 끝나면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(querch)하고 디에틸 에터와 물로 워크-업(work-up)하였다. 이로써, 리간드를 880 mg(정량수율) 수득하였다.

[0351] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.40 (m, 3H), 7.24 (d, 1H), 7.14 (m, 3H), 7.06 (m, 4H), 6.92 (m, 2H), 6.74 (d, 1H), 6.65 (m, 1H), 5.26 (m, 1H), 4.34 (m, 1H), 3.74 (m, 1H), 3.05 (m, 2H), 2.83 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 1.02 (m, 12H), 0.93 (m, 3H)

[0353] **실시예 8**

[0354] <전이 금속 화합물의 합성>



[0355]

[0356] 상기에서 합성된 리간드인 2,6-디소프로필-N-((6-(2-메틸인돌린-7-일)피리딘-2-일)(페닐)메틸)아닐린(0.7 g, 1.4716 mmol, 1 eq)과 톨루엔(4.905 mL, 0.3 M)을 넣고 교반한 n-BuLi(1.236 mL, 3.09 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.495 g, 1.5452 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100°C에서 가열하였다. 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(1.72 mL, 5.1506 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 실온에서 밤새 반응시켰다.



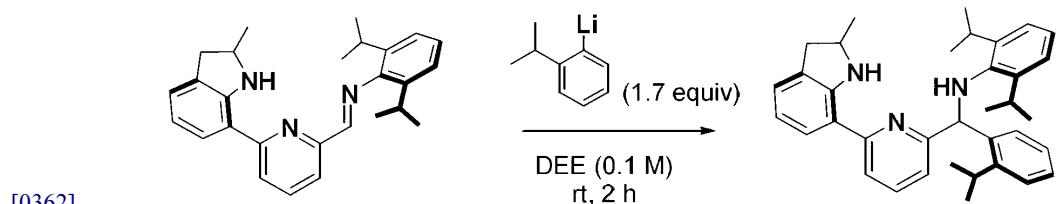
용매를 진공 건조(vacuum dry)한 후 여과하였다. 셀라이트 여과된 여액을 건조시키고 여기에 헥산을 넣고 교반한 뒤 진공 건조(vacuum dry)하고 다시 펜탄을 넣고 교반한 뒤 진공 건조(vacuum dry)시켰다. 고체가 얻어지면 여기에 펜탄을 넣고 침전시켜 표제 화합물인 촉매를 노란색의 고체 492 mg, 49% 수율로 얻을 수 있었다.

[0357] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.40 (d, 1H), 7.30 (d, 1H), 7.17 (d, 2H), 7.04 (m, 6H), 6.91 (t, 2H), 6.67 (t, 1H), 6.45 (d, 1H), 5.72 (s, 1H), 4.99 (m, 1H), 3.83 (m, 1H), 3.26 (m, 1H), 3.03 (m, 1H), 2.50 (d, 1H), 1.44 (d, 3H), 1.32 (d, 3H), 1.17 (d, 3H), 0.95 (d, 3H), 0.70 (s, 3H), 0.49 (d, 3H), 0.16 (s, 3H)

[0359] **실시예 9**

[0360] <리간드 화합물의 합성>

[0361] 2,6-디이소프로필-N-((2-이소프로필페닐)(6-(2-메틸인돌린-7-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린의 제조

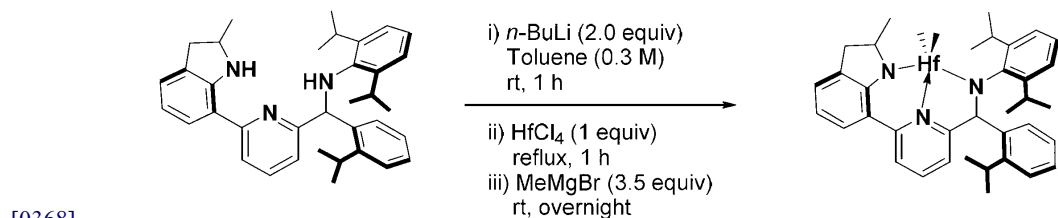


[0363] 1-Br-2-이소프로필벤젠(1.352 g, 6.79 mmol, 2.7 eq)에 THF (13.58mL)를 넣고 -78℃에서 t-BuLi(8.65mL)을 넣었다. 이를 2시간 동안 반응시킨 뒤 상온으로 승온시켰다. 리간드 전구체(1 g, 2.515 mmol, 1 eq)에 디에틸 에터 25.15 mL)를 넣고 큐멘 리튬을 -78℃에서 적가하였다. 상온으로 승온하여 밤새 반응시킨 뒤 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(quench)하고, Ether/H<sub>2</sub>O 워크-업(work-up)을 하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시킨 뒤 회전 증발 농축기(Rotavapor)로 용매를 진공 건조시켰다. 노란색 오일을 1.49 g, 정량수율로 얻을 수 있었다.

[0364] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.75 - 5.60 (m, 15H), 4.08 - 2.30 (m, 7H), 1.13 - 1.02 (m, 21H)

[0366] **실시예 10**

[0367] <전이 금속 화합물의 합성>



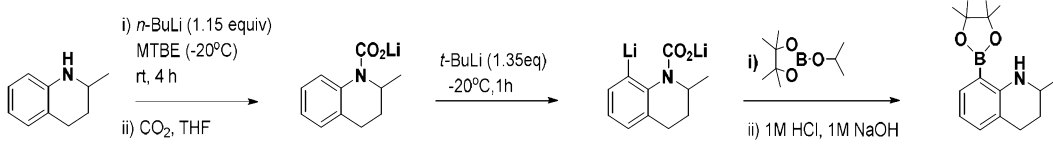
[0369] 상기에서 합성된 리간드인 2,6-디이소프로필-N-((2-이소프로필페닐)(6-(2-메틸인돌린-7-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린(1.17 g, 2.26 mmol, 1 eq)과 톨루엔(7.533 mL, 0.3 M)을 넣고 교반한 후 n-BuLi(1.898 mL, 4.745 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.724 g, 2.26 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100℃에서 가열하였다. 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.637 mL, 7.91 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 실온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)한 후 여과시켰다. 셀라이트 여과된 여액을 건조시키고 여기에 헥산을 넣고 교반한 뒤 진공 건조하고, 다시 펜탄을 넣고 교반한 뒤 진공 건조시켰다. 고체가 얻어지면 여기에 펜탄을 넣고 침전시켜 노란색 고체 400 mg을 25% 수율로 얻을 수 있었다.

[0370] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.37 (d, 1H), 7.28 (d, 2H), 7.18 (d, 1H), 7.10 (m, 5H), 6.89 (t, 1H), 6.67 (t, 1H), 6.59 (d, 1H), 6.42 (s, 1H), 5.01 (m, 1H), 3.92 (m, 1H), 3.26 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 2.84 (m, 1H), 2.52 (d, 1H), 1.40 (d, 3H), 1.34 (d, 3H), 1.16 (dd, 6H), 0.95 (d, 3H), 0.74 (s, 3H), 0.68 (d, 3H), 0.45 (d, 3H), 0.20 (s, 3H)

[0372] **실시예 11**

[0373] <리간드 화합물의 합성>

[0374] 2-메틸-8-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린의 제조



[0375]

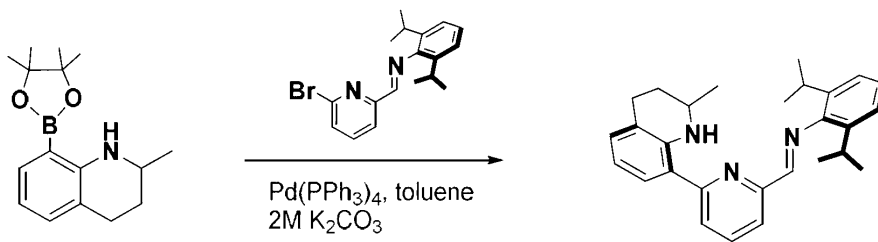
[0376] 쉬랭크 플라스크에 2-메틸-THQ(10 g, 67.925 mmol, 1 eq)를 넣은 뒤 진공 건조(vacuum dry)하고 여기에 핵산(226 mL, 0.3 M)을 첨가한 후 -20°C에서 n-BuLi(29.89 mL, 74.718 mmol, 1.1 eq, 2.5 M in hexane)을 첨가하였다. 이것을 밤새 상온에서 반응시킨 뒤 리튬 화합물을 여과하여 얻었다. 이렇게 얻어진 리튬 화합물(10.40 g, 67.925 mmol, 1 eq)에 디에틸 에터(113.21 mL, 0.4 M)를 넣고 -78°C에서 CO<sub>2</sub> 버블링을 하였다. 이를 상온에 밤새 방치한 뒤 -20°C에서 THF(1.1 eq, 5.388 g, 74.72 mmol)를 첨가하였다. 여기에 t-BuLi(47.6 mL, 74.72 mmol, 1.1 eq, 1.7 M)을 넣어 -20°C에서 2시간 동안 반응시킨 뒤, 2-아이소프로필-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(31.6g, 169.8 mmol, 2.5 eq)을 -78°C에서 첨가하였다. 상온으로 서서히 승온시킨 뒤 반응이 끝난 후 0°C에서 1M HCl 수용액과 EA를 넣었다. 유기층을 1 M NaOH와 1 M NaHCO<sub>3</sub>로 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 수분을 건조시켰다. 노란색 고체인 생성물을 9.9 g, 53.4% 수율로 얻을 수 있었다.

[0377]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.45 (d, 1H), 7.01 (d, 1H), 6.52 (t, 1H), 5.83 (s, 1H), 3.48 (m, 1H), 2.80 (m, 2H), 1.91 (m, 1H), 1.58 (m, 1H), 1.35 (s, 12H), 1.26 (s, 3H)

[0379]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민의 제조



[0380]

[0381] 상기에서 제조된 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-브로모피리딘-2-일)메탄이민(3 g, 8.69 mmol, 1 eq)에 톨루엔(13.33mL)을 넣고 교반하는 한편, 이와 별도로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(2.303 g, 21.725 mmol, 2.5 eq)와 THQ-보롤란(2.373 g, 8.69 mmol, 1 eq)을 H<sub>2</sub>O(2.66 mL)와 EtOH(2.66 mL) 1:1인 용매에 넣고 교반하였다.

[0382]

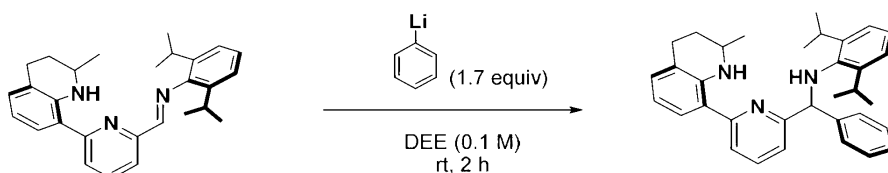
Br-이민 톨루엔 용액을 THQ-보롤란의 용액으로 옮긴 뒤 여기에 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.0301 g, 0.026 mmol, 0.3 mol% Pd)를 넣었다. 70°C에서 4시간 동안 교반한 뒤 실온으로 냉각시켰다. 유기층을 톨루엔/염수(brine)로 추출하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시켰다. 생성물을 3.08 g, 86% 수율로 얻을 수 있었다.

[0383]

<sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.96 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.33 (d, 2H), 7.19 (t, 1H), 7.13 (m, 3H), 6.94 (d, 1H), 6.64 (m, 1H), 3.30 (m, 1H), 3.16 (m, 2H), 2.72 (m, 1H), 2.61 (m, 1H), 1.56 (m, 1H), 1.36 (m, 1H), 1.19 (m, 12H), 1.05 (d, 3H)

[0385]

2,6-디이소프로필-N-((6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(페닐)메틸)아닐린의 제조



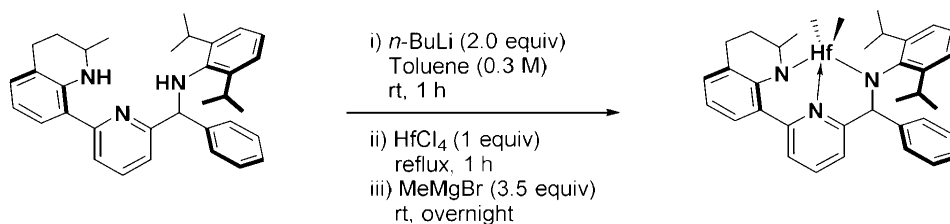
[0386]

[0387] 합성된 리간드 전구체인 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민(1 g, 2.43 mmol, 1 eq)을 디에틸 에터(24.3 mL)에 녹이고 -78°C로 온도를 낮춘 뒤, 페닐 리튬(3.645 mL, 6.561 mmol, 2.7 eq, 1.8 M in DBE)을 넣었다. 반응이 끝나면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(quen)하고 디에틸 에터와 물로 워크-업(work-up)하였다. 생성물을 1.2 g(정량수율) 수득하였다.

[0388] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.20 (s, 1H), 7.33-6.64 (m, 14H), 5.25 (m, 1H), 4.51 (m, 1H), 3.20 (m, 1H), 3.13 (m, 2H), 2.63 (m, 1H), 2.58 (m, 1H), 1.53 (m, 1H), 1.34 (m, 1H), 1.04 (m, 12H), 0.84 (m, 3H)

[0390] **실시예 12**

[0391] <전이 금속 화합물의 합성>



[0392]

[0393] 상기에서 제조된 리간드인 2,6-디이소프로필-N-((6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(페닐)메틸)아닐린(0.8 g, 1.634 mmol, 1 eq)과 톨루엔(5.44 mL, 0.3 M)을 넣고 교반시킨 후 n-BuLi(1.3722 mL, 3.431 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.549 g, 1.716 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100℃에서 가열하였다.

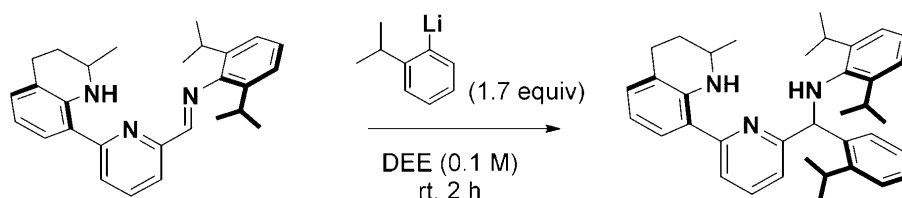
[0394] 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(1.906 mL, 5.719 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)시킨 후 여과하였다. 셀라이트 여과된 여액을 건조시키고 여기에 헥산을 넣고 교반한 뒤 진공 건조하고, 다시 펜탄을 넣고 교반한 뒤 진공 건조하였다. 고체가 얼어지면 여기에 펜탄을 넣고 침전시켜 노란색 고체인 촉매를 430 mg, 41% 수율로 얻을 수 있었다.

[0395] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.31 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.10 (m, 9H), 6.89 (t, 1H), 6.68 (t, 1H), 6.52 (d, 1H), 5.90 (s, 1H), 4.80 (s, 1H), 3.90 (m, 1H), 3.04 (m, 2H), 2.61 (m, 1H), 2.19 (m, 1H), 1.80 (m, 1H), 1.45 (d, 3H), 1.30 (d, 3H), 1.18 (d, 3H), 0.95 (d, 3H), 0.62 (s, 3H), 0.50 (d, 3H), -0.02 (s, 3H)

[0397] **실시예 13**

[0398] <리간드 화합물의 합성>

[0399] 2,6-디이소프로필-N-((2-이소프로필페닐)(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린의 제조



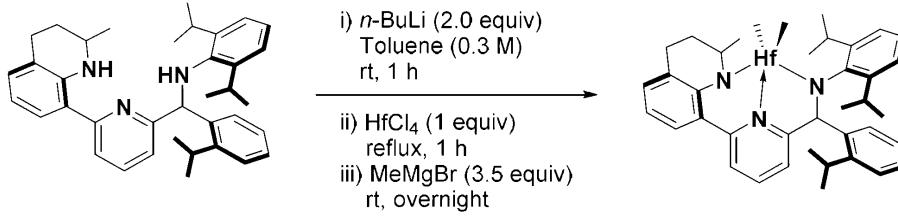
[0400]

[0401] 1-Br-2-이소프로필벤젠(1.306 g, 6.561 mmol, 2.7 eq)에 THF(13.122 mL)를 넣고 -78℃에서 t-BuLi(8.36 mL)을 넣었다. 이것을 2시간 동안 반응시킨 뒤 상온으로 승온시켜 리튬 큐멘을 제조하였다. 상기에서 제조된 리간드 전구체인 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민(1 g, 2.43mmol, 1eq)에 디에틸 에터(24.3mL)를 넣고 상기 리튬 큐멘을 -78℃에서 적가하였다. 상온으로 승온시켜 밤새 반응시킨 뒤 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(quench)하고 Ether/H<sub>2</sub>O로 워크-업(work-up) 하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시킨 뒤 회전 증발 농축기(rotavapor)로 용매를 진공 건조시켰다. 노란색 오일을 1.48 g, 정량수율로 얻을 수 있었다.

[0402] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.30 - 5.60 (m, 15H), 4.73 - 2.59 (m, 10H), 1.14 - 0.84 (m, 21H)

[0404] **실시예 14**

[0405] <전이 금속 화합물의 합성>



[0406]

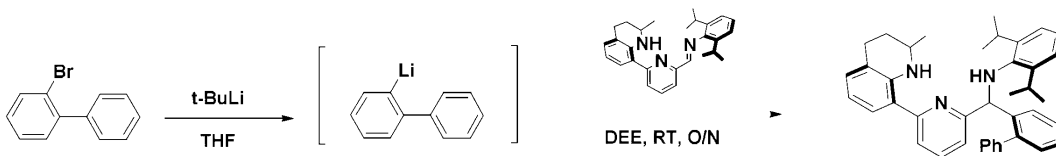
[0407] 상기에서 제조된 리간드인 2,6-디이소프로필-N-((2-이소프로필페닐)(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)아닐린(1.21 g, 2.27 mmol, 1 eq)과 톨루엔(7.567 mL, 0.3 M)을 넣고 교반시킨 후 n-BuLi(1.907 mL, 4.767 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.7634 g, 2.3835 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100℃에서 가열하였다. 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.65 mL, 7.945 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)시킨 후 여과하였다. 셀라이트 여과된 여액을 건조시키고 여기에 헥산을 넣고 교반한 뒤 진공 건조시킨 다음, 다시 펜탄을 넣고 교반한 뒤 진공 건조시켰다. 고체가 얻어지면 여기에 펜탄을 넣고 침전시켜 노란색 고체인 촉매를 320 mg, 19% 수율로 얻을 수 있었다.

[0408] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.34 (d, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.12 (m, 3H), 7.10 (m, 1H), 7.07 (m, 3H), 6.86 (t, 1H), 6.69 (t, 1H), 6.60 (d, 1H), 6.523 (s, 1H), 4.82 (m, 1H), 3.95 (m, 1H), 3.10 (m, 1H), 3.01 (m, 1H), 2.79 (m, 1H), 2.63 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 1.83 (m, 1H), 1.42 (d, 3H), 1.31 (d, 3H), 1.13 (m, 6H), 0.93 (d, 3H), 0.71 (d, 3H), 0.65 (s, 3H), 0.48 (d, 3H), 0.01 (s, 3H)

[0410] 실시예 15

[0411] <리간드 화합물의 합성>

[0412] N-([1,1'-비페닐]-2-일(6-((S)-2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)-2,6-디이소프로필 아닐린의 제조



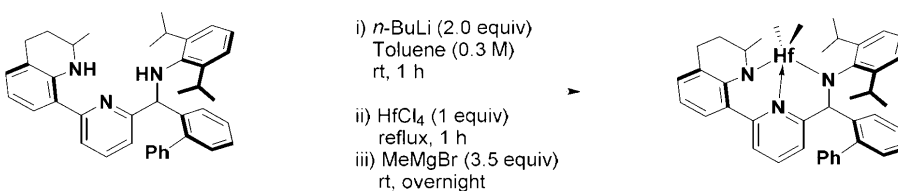
[0413]

[0414] 상기에서 제조된 리간드 전구체인 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄아민(1.31 g, 3.178 mmol, 1 eq)을 디에틸 에터(31.78 mL)에 녹이고 -78℃로 온도를 낮췄다. 2-Br-비페닐(2 g, 8.580 mmol, 2.7 eq)을 THF(17.16 mL)에 녹인 후, t-BuLi(10.86 mL, 17.16 mmol, 5.4 eq)을 넣어 리튬 치환 반응을 시켰다. 리튬 치환 반응이 완료되면 이를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄아민의 용액에 옮기고, 반응이 끝나면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(quench)하고 디에틸 에터와 물로 워크-업(work-up)하였다. 이를 통해 생성물을 2.38 g, 100% 수율로 수득하였다.

[0415] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.50 - 6.64 (m, 18H), 5.50 - 1.48 (m, 9H), 0.9 (m, 15H)

[0417] 실시예 16

[0418] <전이 금속 화합물의 합성>



[0419]

[0420] 상기에서 제조된 N-([1,1'-비페닐]-2-일(6-((S)-2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메틸)-

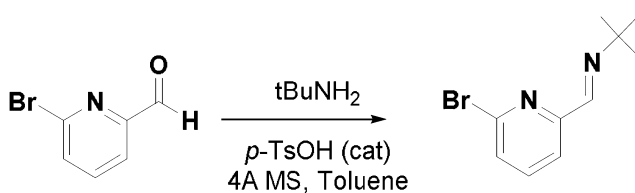
2,6-디이소프로필 아닐린(2.38 g, 4.2064 mmol, 1 eq)과 톨루엔(14.02 mL, 0.3 M)을 넣고 교반시킨 후 n-BuLi (3.533 mL, 8.834 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(1.415 g, 4.417 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100℃에서 가열하였다. 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(4.907 mL, 14.72 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)한 후 여과하였다. 생성물을 290 mg, 10% 수율로 얻을 수 있었다.

[0421] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.63 (d, 1H), 7.26 (d, 2H), 7.15 (m, 4H), 7.10 (m, 2H), 7.07 (m, 4H), 7.03 (m, 3H), 6.67 (t, 2H), 6.02 (s, 1H), 4.84 (m, 1H), 4.13 (m, 1H), 2.990 (m, 1H), 2.60 (m, 2H), 2.18 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), (m, 1H), 1.47 (d, 3H), 1.30 (d, 3H), 0.80 (d, 3H), 0.72 (s, 3H), 0.61 (d, 3H), 0.29 (d, 3H), 0.01 (s, 3H)

[0423] **실시예 17**

[0424] <리간드 화합물의 합성>

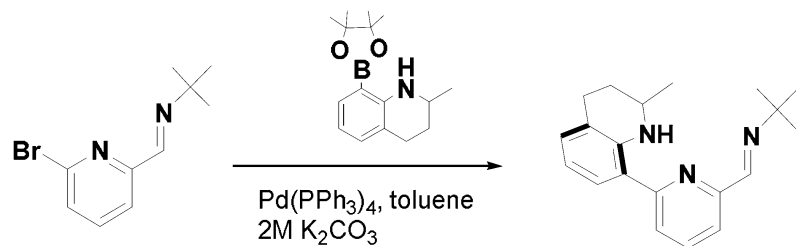
[0425] N-(t-부틸)-1-(6-브로모피리딘-2-일)메탄이민의 제조



[0426]

[0427] 2-포르말-6-브로모피리딘(3 g, 16.13 mmol, 1 eq), p-톨루엔설폰산(3 방울), 및 몰레큘라 시브(molecular sieve, 1 g)를 슈렝크 플라스크에 넣은 후, 톨루엔(32.26 mL, 0.5 M)을 첨가하였다. 여기에 t-BuNH<sub>2</sub>(1.30 g, 17.74 mmol, 1.1 eq)를 넣고, 70℃에서 밤새 교반한 후, 실온으로 냉각하였다. 몰레큘라 시브를 여과한 뒤 용매를 진공 건조하여 제거하고, 차가운 MeOH를 이용해서 침전시켜 고체가 생성되도록 하여 생성물을 수득하였다. 이를 통하여 흰색 고체 3.2 g을 82.3% 수율로 얻을 수 있었다.

[0429] N-(t-부틸)-1-(6-(1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민의 제조

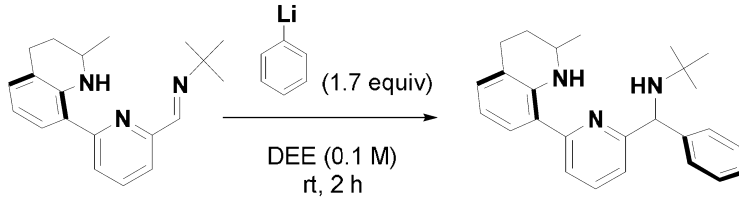


[0430]

[0431] 상기에서 제조된 N-(t-부틸)-1-(6-브로모피리딘-2-일)메탄이민(3 g, 12.44 mmol, 1 eq)을 톨루엔(20 mL)에 넣고 교반하는 한편, 이와 별도로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.30 g, 31.1 mmol, 2.5 eq)와 메틸테트라하이드로퀴놀린-보롤란(MeTHQ-보롤란)(3.4 g, 12.44 mmol, 1 eq)을 H<sub>2</sub>O(4 mL)와 EtOH(4 mL) 1:1인 용매에 넣고 교반하였다.

[0432] N-(t-부틸)-1-(6-브로모피리딘-2-일)메탄이민 톨루엔 용액을 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 THQ-보롤란의 용액으로 옮긴 뒤, 여기에 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.043 g, 0.0373 mmol, 0.3 mol% Pd)를 넣었다. 70℃에서 밤새 교반한 뒤 실온으로 냉각시켰다. 유기층을 톨루/염수(brine)로 추출하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시켰다. EtOH 와 MeOH 를 이용하여 고체를 만들어 보려고 했으나, 고체가 잘 생기지 않아서 출발물질이 포함된 상태로 다음 반응을 진행하여야 하였다(70% 순도). 생성물은 오렌지색 오일로 4 g, >100% 수율로 얻을 수 있었다.

[0434] 2-메틸-N-((6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로메틸퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(페닐)메틸)프로판-2-아민의 제조



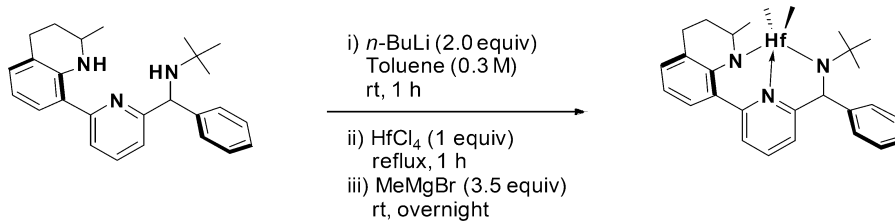
[0435]

[0436] 상기에서 제조된 N-(t-부틸)-1-(6-(1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민(1.17 g, 3.806 mmol, 1 eq)을 디에틸 에터(0.1 M)에 녹이고 -78°C로 온도를 낮춘 뒤, 페닐 리튬(5.71 mL, 10.275 mmol, 2.7 eq)을 넣고 상온으로 승온시켰다. 밤새 반응시킨 뒤 TLC로 체크한 뒤 반응이 끝나면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(Quench)하고 디에틸 에터와 물로 워크-업(work-up)하였다. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시킨 뒤, 회전 증발 농축기(Rotavapor)로 용매를 진공 건조(vacuum dry)시켰다. 오렌지색 오일을 1.52 g >100% 수율로 수득하였다.

[0437] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.52 (m, 12H), 5.14 (m, 1H), 3.34 - 1.38 (m, 6H), 1.05 (s, 3H), 1.01 (s, 9H)

[0439] **실시예 18**

[0440] <전이 금속 화합물의 합성>



[0441]

[0442] 상기 실시예 17에서 합성된 리간드인 N-((6-(1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(페닐)메틸)-t-부탄-1-아민(0.86g, 2.2305mmol, 1eq)을 톨루엔(7.435 mL, 0.3 M)에 녹이고 교반한 후 -40°C에서 n-BuLi(1.874 mL, 4.684 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.75015 g, 2.342 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2 시간 동안 90 내지 100°C에서 가열하였다.

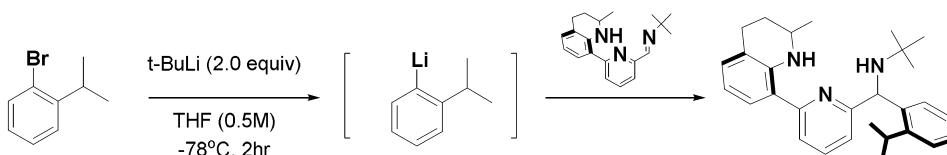
[0443] 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.602 mL, 7.807 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)를 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조한 후 여과하였다. 갈색(brown) 고체인 생성물을 210 mg, 16% 수율로 얻을 수 있었다. NMR 상으로 이성질체가 존재함을 알 수 있었다.

[0444] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.40 - 6.60 (m, 11H), 5.84 (m, 1H), 5.00 - 1.8 (m, 5H), 1.53 - 0.18 (m, 18H)

[0446] **실시예 19**

[0447] <리간드 화합물의 합성>

[0448] N-((2-이소프로필페닐)(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)-2-메틸프로판-2-아민의 제조



[0449]

[0450] 1-Br-2-이소프로필벤젠(1.626g, 8.167mmol, 2.7 eq)을 THF(21.38 mL)에 넣고 -78°C에서 t-BuLi(10.404 mL, 16.335 mmol, 5.4 eq)을 넣었다. 이것을 2시간 동안 반응시킨 뒤 상온으로 승온시켜 1-리튬-2-이소프로필벤젠을 얻었다.

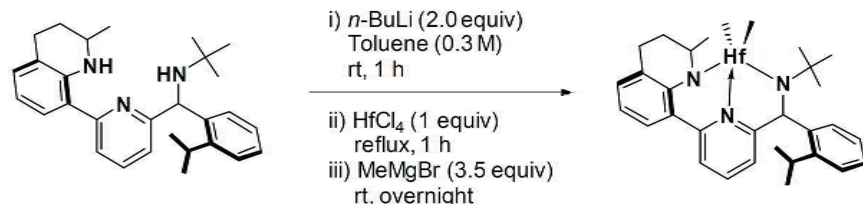
[0451] 상기 실시예 17에서 제조된 리간드 전구체인 N-(t-부틸)-1-(6-(1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민을 디에틸 에터(30.25 mL, 0.1 M)에 녹인 뒤, 상기에서 제조된 1-리튬-2-이소프로필벤젠을 이

에 옮겼다. 상온에서 밤새 반응시킨 뒤, TLC로 반응을 체크하여 반응이 완료되면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(Quench)하고 유기층을 에터/H<sub>2</sub>O 워크-업한 다음, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 수분을 건조시켰다. 뒤 회전 증발 농축기(Rotavapor)로 용매를 진공 건조(vacuum dry)시켰다. 오렌지색 오일을 1.14 g, >100%로 얻을 수 있었다.

[0452] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.28 - 6.62 (m, 11H), 5.52 (s, 1H), 3.66 - 1.40 (m, 7H), 1.14 (s, 3H), 1.06 (s, 15H)

[0454] **실시예 20**

[0455] <전이 금속 화합물의 합성>



[0456]

[0457] 상기 실시예 19에서 합성된 리간드인 N-((6-(1,2,3,4-테트라하이드로-2-메틸퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(2-이소프로필페닐)메틸)-t-부탄-1-아민(1.23 g, 2.876 mmol, 1 eq)을 톨루엔(9.587 mL, 0.3 M)에 녹이고 교반한 후 -40 °C에서 n-BuLi(2.416 mL, 6.0401 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.967 g, 3.0198 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2 시간 동안 90 내지 100 °C에서 가열하였다.

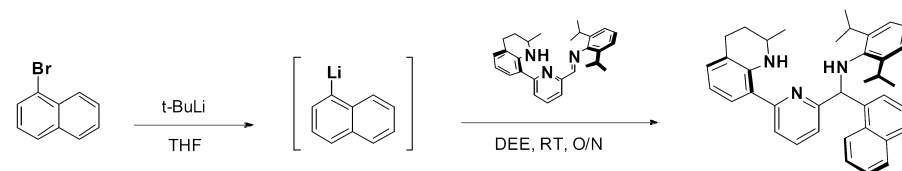
[0458] 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(3.355 mL, 10.066 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)를 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조한 후 여과하였다. 얻어진 생성물은 여러 이성질체가 존재하는 것으로 보였고, 갈색(brown) 고체인 생성물을 588 mg, 32% 수율로 얻을 수 있었다.

[0459] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.38 - 6.52 (m, 10H), 5.04 - 2.47 (m, 7H), 1.489 - 0.88 (m, 24H)

[0461] **실시예 21**

[0462] <리간드 화합물의 합성>

[0463] 2,6-다이소프로필-N-((6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(나프틸)메틸)아닐린의 제조



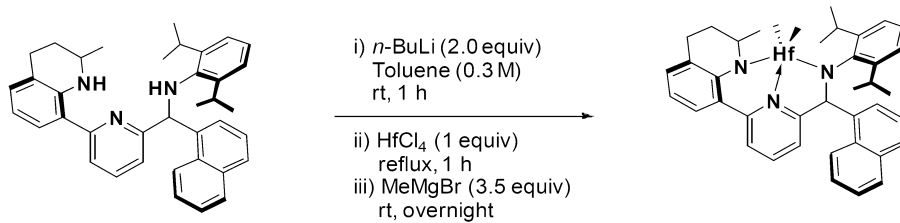
[0464]

[0465] 상기 실시예 11에서 제조된 리간드 전구체인 N-(2,6-다이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄아민(1.5 g, 3.644 mmol, 1 eq)을 디에틸 에터(36.44 mL)에 녹이고 -78 °C로 온도를 낮췄다. 1-브로모나프탈렌(2.04 g, 9.84 mmol, 2.7 eq)을 THF(19.68 mL)에 녹인 후, t-BuLi(12.53 mL, 19.68 mmol, 5.4 eq)을 넣어 리튬 치환 반응을 시켰다. 리튬 치환 반응이 완료되면 이를 N-(2,6-다이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄아민의 용액에 옮기고, 반응이 끝나면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(Quench)하고 디에틸 에터와 물로 워크-업(work-up)하였다. 이를 통해 생성물인 노란색 오일을 1.93 g, 98% 수율로 수득하였다.

[0466] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.401 - 5.909 (m, 17H), 4.45 - 1.20 (10H, m), 1.09 - 0.38 (m, 15H)

[0468] **실시예 22**

[0469] <전이 금속 화합물의 합성>



[0470]

[0471] 상기 실시예 21에서 제조된 리간드인 2,6-디이소프로필-N-((6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(나프틸)메틸)아닐린(1.13 g, 2.0935 mmol, 1 eq)과 톨루엔(6.98 mL, 0.3 M)을 넣고 교반시킨 후 n-BuLi(1.76 mL, 4.396 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.704 g, 2.198 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시간 동안 90 내지 100℃에서 가열하였다.

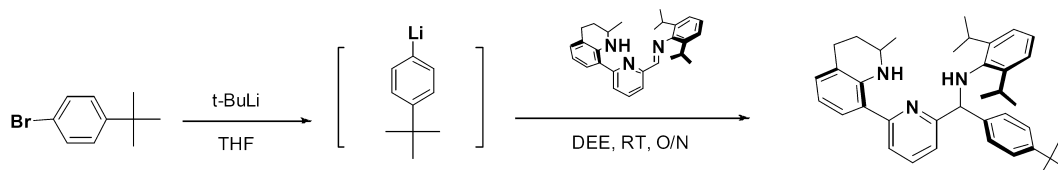
[0472] 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.44 mL, 7.33 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)시킨 후 여과하였다. 생성물은 노란색 고체로 210 mg, 13% 수율로 얻을 수 있었다.

[0473] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.60 - 6.38 (m, 16H), 4.87 (m, 1H), 3.27 - 1.81 (m, 7H), 1.30 - 0.0 (m, 2H)

[0475] **실시예 23**

[0476] <리간드 화합물의 합성>

[0477] 2,6-디이소프로필-N-((6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(4-tert-부틸페닐)메틸)아닐린의 제조



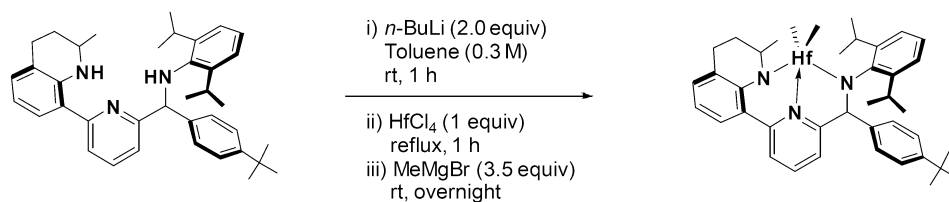
[0478]

[0479] 상기 실시예 11에서 제조된 리간드 전구체인 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민(2.146 g, 5.215 mmol, 1 eq)을 디에틸 에터(52.15 mL)에 녹이고 -78℃로 온도를 낮췄다. 1-tert-부틸-4-브로모페닐(3 g, 14.08 mmol, 2.7 eq)을 THF(28.16 mL)에 녹인 후, t-BuLi(17.82 mL, 28.161 mmol, 5.4 eq)을 넣어 리튬 치환 반응을 시켰다. 리튬 치환 반응이 완료되면 이를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1-(6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)메탄이민의 용액에 옮기고, 반응이 끝나면 1 N NH<sub>4</sub>Cl로 퀀치(quench)하고 디에틸 에터와 물로 워크-업(work-up)하였다. 이를 통해 생성물인 오렌지색 고체를 2.0 g, 70% 수율로 수득하였다.

[0480] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 8.23 - 6.64 (m, 14H), 5.33 - 1.50 (m, 9H), 1.21 - 0.99 (m, 24H)

[0482] **실시예 24**

[0483] <전이 금속 화합물의 합성>



[0484]

[0485] 상기 실시예 23에서 제조된 리간드인 2,6-디이소프로필-N-((6-(2-메틸-1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린-8-일)피리딘-2-일)(4-tert-부틸페닐)메틸)아닐린(1 g, 1.832 mmol, 1 eq)과 톨루엔(6.107 mL, 0.3 M)을 넣고 교반시킨 후 n-BuLi(1.539 mL, 3.847 mmol, 2.1 eq)을 적가하였다. HfCl<sub>4</sub>(0.616 g, 1.9236 mmol, 1.05 eq)를 넣고 2시



간 동안 90 내지 100℃에서 가열하였다.

[0486] 반응이 끝난 후 온도를 식히고 MeMgBr(2.137 mL, 6.412 mmol, 3.5 eq, 3.0 M in DEE)을 넣어 상온에서 밤새 반응시켰다. 용매를 진공 건조(vacuum dry)시킨 후 여과하였다. 빨간색 고체인 생성물을 1.04 g, 75% 수율로 수득하였다.

[0487] <sup>1</sup>H-NMR (toluene-d<sub>8</sub>): 7.32 - 5.93 (m, 13H), 4.81 - 1.80 (m, 8H), 1.15 -0.00 (m, 30H)

[0489] **실시예 25**

[0490] <에틸렌-옥텐 공중합체의 제조>

[0491] 2L 오토클레이브 반응기에 헥산 용매(1.0 L)와 옥텐(280 mL), 에틸렌(35 bar)을 가한 후, 고압 아르곤 압력으로 500 psi가 되도록 압력을 맞추고 반응기의 온도를 120℃로 예열하였다.  $5 \times 10^{-6}$  M의 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플로로페닐)보레이트 조촉매 10 당량을 고압 아르곤 압력을 가하여 반응기에 넣고, 트리이소부틸알루미늄 화합물로 처리된 상기 실시예 2의 전이금속 화합물( $1 \times 10^{-6}$  M, 2.0 mL)을 촉매 저장탱크에 넣은 후 고압의 아르곤 압력을 가하여 반응기에 넣었다. 중합 반응은 10분간 진행하였다. 반응열은 반응기 내부의 냉각 코일을 통해 제거하여 중합 온도를 최대한 일정하게 유지하였다. 중합 반응을 10분간 진행한 후, 남은 가스를 빼내고 고분자 용액을 반응기의 하부로 배출시키고 과량의 에탄올을 가하여 냉각시켜 침전을 유도하였다. 얻어진 고분자를 에탄올 및 아세톤으로 각각 2 내지 3회 세척한 후, 90℃ 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 에틸렌-옥텐 공중합체를 제조하였다.

[0493] **실시예 26 내지 37**

[0494] <에틸렌-옥텐 공중합체의 제조>

[0495] 상기 실시예 25에서 트리이소부틸알루미늄 화합물로 처리된 상기 실시예 2의 전이금속 화합물을 대신하여 트리이소부틸알루미늄 화합물로 처리된 상기 실시예 3, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 및 24의 전이금속 화합물을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 25와 마찬가지로의 방법으로 에틸렌-옥텐 공중합체를 제조하였다.

[0497] **실험예 : 물성의 측정**

[0498] 상기 실시예 25 내지 37에서의 공중합체 제조시의 촉매활성도, 그리고 제조된 공중합체의 용융지수(MI), 및 밀도를 하기와 같은 방법으로 각각 측정하고, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[0499] (1) 촉매 활성도: 제조한 공중합체 총 수득량에 대한 전이금속 화합물의 투입 몰비로부터 구하였다. 상세하게는, 중합 반응 완료 후 취한 반응 용액 일부분의 질량을 측정된 값과, 그 공중합체 일부분을 120℃에서 10분 동안 가열하여 헥산 용매와 잔류 단량체를 모두 제거하고 남은 공중합체의 질량을 측정된 값의 비율을 계산하고, 이에 기반하여 생성된 공중합체의 질량과 중합 반응에 사용한 전이금속 화합물의 몰수 및 중합 시간을 이용하여 촉매활성도를 계산하였다.

[0500] (2) 중합체의 용융지수(melt index, MI): ASTM D-1238(조건 E, 190℃, 2.16kg 하중)로 측정하였다.

[0501] (3) 중합체의 밀도(Density): ASTM D-792로 측정하였으며, 녹는점(Tm)은 TA사의 Q100을 사용하여 측정하였다.

**표 6**

[0503]	전이금속 화합물	촉매 활성도 (KgPE/mmol)	MI (190℃)	밀도	녹는점 (℃)
실시예 25	실시예 2	2.7	>500	0.860	24.6/124.6
실시예 26	실시예 3	0.8	42.44	0.897	68.9/122.3
실시예 27	실시예 5	5.6	62.9	0.879	69.4/122.3
실시예 28	실시예 6	0.74	84.6	0.887	64.4/123.2
실시예 29	실시예 8	1.0	71.51	0.869	54.9/122.1
실시예 30	실시예 10	2.2	14.4	0.868	51.4/121.5
실시예 31	실시예 12	2.3	3.71	0.870	57.1
실시예 32	실시예 14	3.9	0.01	0.874	57.1
실시예 33	실시예 16	2.7	0.02	-	72.9
실시예 34	실시예 18	0	-	-	-
실시예 35	실시예 20	0	-	-	-

실시예 36	실시예 22	0.74	0.22	-	-
실시예 37	실시예 24	1.5	0.04	-	-