

폴리메틸렌 가지로 연결된 이핵 아릴옥시 티타늄 화합물을 이용한 스티렌의 신디오탁틱 중합

금돈호 · 정우성 · 김경식 · 노석균[†] · 이동호* · 류원석**

영남대학교 디스플레이화학공학부, *경북대학교 고분자공학과,

**영남대학교 섬유패션학부

(2005년 11월 3일 접수, 2005년 12월 30일 채택)

Syndiotactic Polymerization of Styrene Catalyzed by Dinuclear (Cyclopentadienyl)(Aryloxy)Titanium(IV) Complexes with Polymethylene Bridge

Don-Ho Kum, Woosung Jung, Kyungsik Kim, Seok Kyun Noh[†], Dong-Ho Lee*, and Won Seok Lyoo**

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University,

214-1 Daedong, Gyeongsan 712-749, Korea.

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

**School of Textile, Yeungnam University, Daedong, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received November 3, 2005; accepted December 30, 2005)

초록 : 길이가 다른 폴리메틸렌 가지로 연결되고 chloride 대신 aryloxy 기가 치환된 dinuclear half-titanocene [(η⁵-cyclopentadienyl) (aryloxy) TiCl₂]₂[(CH₂)_n] (n=3, n=6, n=9)를 합성하고 이들의 중합특성을 조사하였다. Chloride 대신 치환된 aryloxy기는 2,6-diisopropylphenoxy를 사용하였다. 합성된 3 종류의 dinuclear half-titanocene은 ¹H NMR, ¹³C NMR, 원소분석, 그리고 질량분석을 통해 구조와 조성을 규명하였다. 3 가지 화합물의 중합특성을 비교 조사하기 위해 조촉매 (MMAO) 존재 하에서 스티렌의 중합실험을 수행하였으며, 그 결과 (i) 합성된 3 가지 촉매들은 모두 스티렌 중합으로부터 SPS(syndiotactic polystyrene)를 제조하는데 성공적인 촉매였고, (ii) 3 화합물 중에서 다리리간드의 길이가 가장 긴 화합물 6이 가장 높은 활성을 나타내었으나 가장 낮은 분자량의 SPS를 생성하였으며, (iii) aryloxy로 치환된 촉매가 치환되기 전의 chloride 화합물에 비해 더 높은 활성을 보이는 치환체의 효과가 관찰되었다. 이 결과들은 dinuclear half-titanocene에 있어서의 촉매 특성은 다리리간드의 종류와 함께 티타늄에 결합된 음이온의 특성도 촉매의 중합특성에 중요한 영향을 미치는 것임을 보여주는 것이다.

Abstract : A series of dinuclear half-sandwich titanium complexes with aryloxy substituent at titanium[(η⁵-cyclopentadienyl) (aryloxy) TiCl₂]₂[(CH₂)_n](n=3, n=6, n=9) have been successfully synthesized and their styrene polymerization properties have been investigated. All complexes are characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis, and mass spectrometry. In order to examine the catalytic properties of the dinuclear complexes styrene polymerization has been conducted in the presence of MMAO. It was found that (i) all the prepared complexes were very effective catalyst for the production of SPS (syndiotactic polystyrene), (ii) the complex with the longest bridge between the two active sites exhibited greatest catalytic activity among the three catalysts, but produced SPS with the smallest molecular weight, (iii) the activities of dinuclear half-titanocens with aryloxy substitution at titanium metal were greater than those of the chloride substituted compounds. These results indicate that not only the nature of the bridge between the two active sites but also the property of substituents at the metal exert a significant influence on the polymerization behaviors of the dinuclear half-titanocene.

Keywords : metallocene, half-titanocene, dinuclear, styrene polymerization, syndiotactic polystyrene

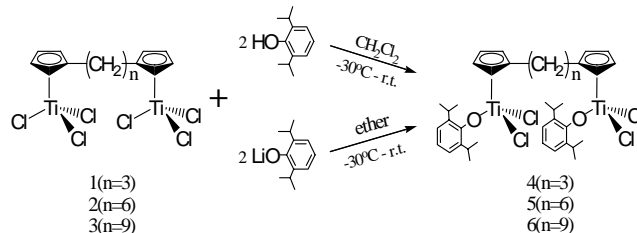
서 론

1980년 Kaminsky에 의해 발견된 메탈로센 촉매는 촉매의 구조를 조절함으로써 생성되는 고분자의 미세구조를 조절할 수 있다는 장점으로 인해 많은 주목을 받아왔다.^{1,3} 촉매를 구성하는 금속 주변의 리간드의 구조를 조절하면 리간드의 전기적 입체적 특징에 의해 촉

매의 특징이 변화되므로 이에 의해 생성되는 고분자의 구조가 변화 받게 된다. 지금까지의 연구 결과에 의하면 리간드의 미세한 변화에 의해서도 촉매의 특성은 민감하게 영향을 받아 생성되는 고분자의 분자량, 분자량분포, 공중합특성 등을 변화시킬 수 있다. 이를 이용하면 우리가 원하는 고분자의 특성을 촉매 구조의 고의적인 고안에 의해 제조할 수 있는 정밀구조제어 고분자합성이 가능해질 것으로 기대되고 있다. 이는 메탈로센 화합물을 이용한 고분자제조가 21세기 정보산업에 요구되는 고순도의 구조를 가진 고분자

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: sknoh@yumail.ac.kr

소재의 공급에 매우 효율적으로 이용될 수 있음을 말하는 것이다. 메탈로센을 이용한 고분자의 제조는 지난 20년간 매우 빠르게 성장하였으나 아직 완전한 정밀구조제어 중합의 수준에 이르기에는 더 많은 진전이 필요하고, 특히 새로운 구조를 더욱 향상된 특성을 가진 메탈로센의 제조와 이에 의한 중합연구는 여전히 지속적으로 주목을 받고 있다. 메탈로센 촉매는 그 구조에 따라 제조되는 고분자가 뚜렷하게 구분된다. 입체규칙성이 있는 폴리프로필렌은 두 개의 cyclopentadienyl 유도체가 다리리간드에 의해 연결된 ansa-metalloocene에 의해서만 제조될 수 있다.⁴⁶ 메탈로센 중합기술의 응용성이 가장 큰 에틸렌 공중합체는 Kaminsky 혹은 Exxon 촉매로 알려진 bent-metalloocene 촉매나 Dow에서 개발한 constrained geometry catalyst(CGC)에 의해 공단량체의 함량을 조절할 수 있는 것으로 보고되었다.⁷⁹ 반면 syndiotactic polystyrene(SPS)은 한개의 cyclopentadienyl을 가진 half-metalloocene에 의해서만 제조된다.¹⁰⁻¹² 이는 메탈로센의 전기적 입체적인 구조와 중합되는 단량체의 전기적 입체적 구조와 생성되는 촉매의 활성점 주위에서 최적화된 상호작용에 의해 단량체의 배위와 삽입이동의 중합단계가 규칙적으로 진행되어야 하기 때문이다. 최근 메탈로센 중합에 대한 특성이 밝혀짐에 따라 더욱 다양한 구조를 가진 중합기술들이 고안되어 새로운 구조를 가진 중합시스템이 개발되었다. 이 중에 특히 주목할 만한 것은 일반적으로 단량체의 중합과는 거리가 먼 것으로 알려졌던 뒤전이 금속을 이용하여 가지가 많은 폴리에틸렌을 제조하는 Brookhart 촉매이다.¹³⁻¹⁵ Brookhart 촉매의 등장은 효율적인 고분자 제조 촉매가 되기 위해서 중요한 요소는 일정한 정형을 가진 구조를 유지해야 한다는 일반적인 고정관념을 깬 것이다. 즉, 우수한 중합촉매가 되기 위해서는 일정한 형식을 가진 중합시스템을 유지하는 것도 중요하지만 더욱 필요한 것은 중합시스템을 구성하는 리간드와 중심금속의 특성이 중합되려는 단량체의 특성과 잘 조화되는 것이라는 점이다. 만약 이러한 조화가 만족된다면 어떠한 금속과 리간드에 의해서도 단량체는 배위되고 삽입이동되어 원하는 고분자가 잘 조절된 특성으로 제조될 수 있다는 것이다. 이로 말미암아 고분자제조 분야의 새로운 시스템의 개발 분야는 그 영역이 더욱 확장된 시대를 맞이하게 되었다. 최근 노무라가 개발한 촉매 시스템은 이러한 개념을 도입한 좋은 예가 될 것이다. 노무라는 에틸렌 공중합체 제조에 효과적인 Dow의 CGC 촉매가 한 개의 cyclopentadienyl과 한 개의 heteroatom이 다리리간드로 연결된 구조를 가지고 있다는 점과 SPS 제조에 효과적인 half-metalloocene인 한 개의 cyclopentadienyl을 가지고 있다는 점을 연결시켜 한 개의 cyclopentadienyl과 한 개의 heteroatom을 가진 half-metalloocene을 제조하여 효과적인 공중합체 제조촉매 개발을 시도하여 주목받는 결과를 보고하였다.¹⁰⁻¹² 그는 대표적인 SPS 제조 촉매인 CpTiCl₃의 염소원소 하나를 2,6-diisopropylphenoxy기로 치환시킨 화합물을 제조하고 이의 중합특성을 조사하였다. Aryloxy를 가진 half-titanocene은 SPS 제조 특성과 함께 에틸렌과 알파올레핀 및 스티렌의 공중합 특성도 뛰어나 aryloxy가 치환되기 전의 CpTiCl₃ 보다는 훨씬 다양한 특성을 나타내었다. 이는 염소대신 치환된 aryloxy 그룹인 2,6-diisopropylphenoxy기의 독특한 전기적 입체적 특성에 기인된 것으로 해석된다. 2,6-Diisopropylphenoxy기는 산소를 가지는 부피가 매우 큰 구조를 가지고 있어서 티타늄과 산소를 통해 결합하면 마치 CGC와 유사한 구조를 가지게 되고 이의 결과로서 촉매 특성도 CGC와 유사하게 될 수 있다는 아이디어가 실제로 맞아 떨어졌기 때문으로 설명하였다.



Scheme 1. Synthetic route of catalyst.

노무라 촉매의 문제점은 CGC와는 달리 높은 중합 온도에서는 촉매의 분해가 진행된다는 점이지만 half-metalloocene으로서 에틸렌 공중합체를 제조하는 촉매시스템의 개발이라는 점은 높이 평가되고 있다.

본 연구실에서는 지난 수년 동안 두 개의 메탈로센이 연결된 dinuclear metalloocene의 제조와 이들의 중합특성을 이해하는 연구를 꾸준히 추진하여 왔다.¹⁶⁻²⁰ 그 결과 dinuclear metalloocene에서는 두 메탈로센을 연결시키는 다리리간드의 길이가 중합에 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 특히 최근에는 Tobin Marks가 dinuclear constrained geometry catalysts(DCGC)에서 두 개의 음이온 특성을 가진 붕소 화합물이 에틸렌의 공중합에서 일반적인 mononuclear CGC에 비해 더 많은 양의 공단량체를 공중합체에 함유시킬 수 있음을 보고함으로써 다리리간드를 가진 다핵의 메탈로센이 새로운 특성을 가진 중합 촉매로서 효과적임을 보고한 바 있다.²¹⁻²³

본 연구는 dinuclear metalloocene연구와 노무라의 아이디어를 조합하여 heteroatom치환체를 가진 새로운 dinuclear half-titanocene을 합성하고 이의 스티렌과 에틸렌 공중합체 제조를 목적으로 추진된 프로젝트의 첫 번째 보고로서 스티렌의 중합에 관한 것을 요약한 것이다. 본 저자들은 다리길이가 다르고 2,6-diisopropylphenoxy를 가진 dinuclear half-titanocene을 합성하고 이들의 스티렌 중합 특성을 조사하였다(Scheme 1). 본 연구를 통해 half-titanocene에 있어서의 heteroatom의 치환체 효과와 이핵화 효과(dinucleation effect)가 서로 어떤 영향을 미치는지를 이해하기 위해 수행되었다.

실 험

시약 및 분석법. 모든 실험은 물과 산소가 제거된 질소분위기 하에서 수행되었으며, 물과 산소에 민감한 시약과 화합물들은 glove box에서 보관하여 사용하였다. 실험에 사용된 용매인 THF, ether, hexane, toluene은 sodium/benzophenone 중에서 증류하여 사용하였고, 메틸렌클로라이드는 CaH₂를 사용하여 증류하였으며, 1,3-dibromopropane, 1,6-dibromohexane, 1,9-dibromonane은 P₂O₅로 증류한 후 사용하였다. Sodium cyclopentadienylide(2M solution in THF, Aldrich Co. USA), *n*-BuLi (2.5M solution in hexane, Aldrich Co. USA), trimethyltin chloride(Aldrich Co. USA), titanium(IV) chloride(Aldrich Co. USA)는 별도의 정제 없이 사용하였다. 중합에 도입된 조촉매로는 modified methyl aluminoxane(type4, 4.1 wt% Al in toluene, Albemarle Co. USA)를 사용하였으며, 스티렌(Aldrich Co. U.S.A)은 NaOH로 정제하여 사용하였다. 분석에는 IR(Jasco FT/IR-5300), NMR(Burker DPX-300 FT-NMR), DSC(Perkin Elmer Pyris 6), Mass Spectrometry(Jeol JMS-700

Mstation)와 EA(EA1108 FISONs Instrument, Italy)를 사용하였다.

[Cp-(CH₂)₆-Cp][TiCl₃]₂의 합성. Dilithium 1,6-dicyclopentadienylhexane (2.5 g, 11.1 mmol)/ether(50 mL)를 0 °C 중탕에 담고 trimethyltin chloride(22.4 mmol)/ether(20 mL)를 적가하면서 서서히 상온으로 올린다. 6시간 반응시킨 후 LiCl을 celite하에서 여과하여 제거하고 감압 하에서 ether를 제거하면 노란색 액체의 distannylated 1,6-dicyclopentadienylhexane이 80% 수율(4.78 g)로 얻어진다. 합성된 trimethyltin 화합물/toluene 용액을 0 °C 중탕에 담고 TiCl₄(19.5 mL, 19.3 mmol)를 천천히 적가한다. 반응중시 흑갈색 용액이 형성되는 것을 볼 수 있으며 온도를 상온으로 올린 후 4시간 교반시킨다. 검은색 고체를 celite하에서 여과하여 제거한다. Ether를 감압 하에서 제거하고 hexane을 부가한 후 여과하면 노란색 고체가 39%의 수율로 얻어진다(1.80 g, 39%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.92 (t, 4H, C₅H₄), 6.82 (t, 4H, C₅H₄), 2.84 (t, 4H, CH₂), 1.67 (m, 4H, CH₂), 1.42 (m, 4H, CH₂). ¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃, -35 °C) δ 145.3, 124.0, 123.5, 32.2, 29.9, 29.3.

[Cp-(CH₂)₃-Cp][TiCl₃]₂[O-2,6-Pr₂C₆H₃]₂, 4의 합성.

방법(1); [Cp-(CH₂)₃-Cp][TiCl₃]₂(1.34 g, 2.8 mmol)를 CH₂Cl₂에 녹이고 -25 °C 중탕에 담고, HO-2,6-Pr₂C₆H₃(5.6 mmol)를 첨가한다. 서서히 상온으로 올리면서 10시간 반응시킨 후 CH₂Cl₂를 감압 하에 제거하면 노란색의 액체와 고체가 혼합된 물질이 얻어진다.

여기에 hexane을 첨가하여 녹은 부분을 분리하여 -30 °C에서 재결정하면 오렌지색의 고체 생성물 0.74 g(35%)이 얻어진다.

방법(2); [Cp-(CH₂)₃-Cp][TiCl₃]₂(1.34 g, 2.8 mmol)를 ether에 녹이고 -25 °C 중탕에 담고, LiO-2,6-Pr₂C₆H₃(5.6 mmol)를 첨가한다. 서서히 상온으로 올리면서 10시간 반응시킨 후 ether를 감압 하에 제거하면 노란색의 액체와 고체가 혼합된 물질이 얻어진다.

여기에 hexane을 첨가하여 녹은 부분을 분리하여 -30 °C에서 재결정하면 오렌지색의 고체 생성물 0.8 g(38%)이 얻어진다.

IR (KBr, Cm⁻¹) 3099, 2962, 2926, 2866, 1460, 1429, 1327, 1251, 1197, 916, 833, 750.; ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 7.0~7.1(m, 6H, C₆H₃), 6.5(t, 4H, C₅H₄), 6.4(t, 4H, C₅H₄), 3.19(m, 4H, (CH₃)₂CH-), 2.88(t, 4H, CH₂), 1.98 (m, 2H, CH₂), 1.21(d, 24H, J=6.8 Hz, (CH₃)₂CH-); ¹³C NMR(300 MHz, CDCl₃, -35 °C) δ 163.7, 140.1, 137.7, 124.2, 123.2, 120.4, 120.3, 30.2, 26.8, 23.3.; Anal. Found: C, 58.2; H, 6.3. C₃₇H₄₈O₂Cl₄Ti₂. Calc.: C, 57.8; H, 6.2%; EI/MS: m/z=762 ([M+]).

[Cp-(CH₂)₆-Cp][TiCl₃]₂[O-2,6-Pr₂C₆H₃]₂, 5의 합성. [Cp-(CH₂)₆-Cp][TiCl₃]₂[O-2,6-Pr₂C₆H₃]₂, 5의 합성은 기본적으로 화합물 4와 동일한 과정을 통해 제조된다. 단, 반응물[Cp-(CH₂)₃-Cp][TiCl₃]₂ 대신에 [Cp-(CH₂)₆-Cp][TiCl₃]₂를 사용한다. 반응 후의 수율은 40%였다.

IR(KBr, Cm⁻¹) 3065, 2962, 2928, 2864, 1460, 1429, 1251, 1195, 914, 827, 750.; ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ 7.0~7.1(m, 6H, C₆H₃), 6.5(t, 4H, C₅H₄), 6.4(t, 4H, C₅H₄), 3.22(m, 4H, (CH₃)₂CH-), 2.81(t, 4H, CH₂), 1.61(m, 4H, CH₂), 1.31(m, 4H, CH₂), 1.21(d, 24H, J = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH-); ¹³C NMR (75.46 MHz, CDCl₃, -25 °C) δ 163.7, 141.7, 124.1, 123.1, 120.5, 120.4, 30.8, 30.0, 26.9, 23.3.; Anal. Found: C, 59.7; H, 6.7. C₄₀H₅₄O₂Cl₄Ti₂. Calc.: C, 60.2; H, 6.8%; EI/MS: m/z = 804([M+]).

[Cp-(CH₂)₉-Cp][TiCl₃]₂[O-2,6-Pr₂C₆H₃]₂, 6의 합성. [Cp-(CH₂)₉-

Cp][TiCl₃]₂[O-2,6-Pr₂C₆H₃]₂, 6의 합성은 기본적으로 화합물 4와 동일한 과정을 통해 제조된다. 단, 반응물[Cp-(CH₂)₃-Cp][TiCl₃]₂ 대신에 [Cp-(CH₂)₉-Cp][TiCl₃]₂를 사용한다. 반응 후의 수율은 40%였다.

IR (KBr, Cm⁻¹) 3061, 2962, 2926, 2856, 1460, 1431, 1327, 1253, 1199, 912, 823, 752.; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.0-7.1 (m, 6H, C₆H₃), 6.5 (t, 4H, C₅H₄), 6.4 (t, 4H, C₅H₄), 3.23 (m, 4H, (CH₃)₂CH-), 2.79 (t, 4H, CH₂), 1.6 (m, 4H, CH₂), 1.27 (br 10H, CH₂), 1.22(d, 24H, J = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH-); ¹³C NMR (75.46 MHz, CDCl₃, -25 °C) δ 163.6, 141.9, 137.6, 124.0, 123.1, 120.6, 120.4, 30.9, 30.2, 29.4, 29.2, 26.8, 23.2.; Anal. Found: C, 61.0; H, 7.0. C₄₃H₆₀O₂Cl₄Ti₂. Calc.: C, 61.7; H, 7.3%; EI/MS: m/z = 846([M+]).

중합. 중합은 150 mL 유리반응기를 사용하였고 반응기 내부의 수분과 공기를 진공을 통해 완전히 제거한 후 질소분위기를 유지하면서 중합을 진행하였다. 중합온도는 순환항온조를 이용하여 일정하게 유지하였다. 중합은 용매인 toluene과 스티렌을 넣은 후에 조촉매인 MMAO를 첨가하여 반응기 내부의 남아있는 불순물을 제거한 후에 촉매를 주입함으로써 중합이 시작되었다. 중합은 일정시간이 지난 후 소량의 염산이 함유된 에탄올을 넣고 중합을 종료시켰다. 생성된 중합체는 MEK(methyl ethyl ketone)에 약 24시간 끓인 후 녹지 않는 부분인 SPS를 분리하였다.

결과 및 토론

메탈로센 화합물 합성. 본 연구에서는 2,6-diisopropylphenoxy 치환체를 가진 3 종류의 새로운 dinuclear half-titanocene이 합성되었다. Scheme 1에 나타난 바와 같이 두 개의 CpTiCl₃이 다리리간드로 결합된 dinuclear half-titanocene 1-3을 알코올인 2,6-diisopropylphenol 이나 알코올의 lithium 염과 반응시키는 전형적인 방법을 사용하여 얻어졌다. 다리길이가 다른 3가지 화합물은 모두 대부분의 유기용매에 잘 녹는 노란색의 고체로서 재결정을 통해 정제되고 분리되었으며, 수율은 약 40% 정도였다. 분리된 화합물은 질량분석, NMR, elemental analysis에 의해 구조와 조성이 확인되었다. 특히 질량분석을 통해 합성된 화합물의 조성은 쉽게 확인된다. 왜냐하면 합성된 촉매들은 모두 4개의 염소원소를 가지고 있으므로 질량분석에서 독특한 동위원소 비를 나타내기 때문이다. 질량분석 결과 합성된 모든 촉매들은 분명한 molecular ion(4, m/e=762; 5, m/e=804; 6, m/e=846)을 보였으며, 4 개의 chloride를 가진 특징적인 분석 패턴이 질량 2의 차이를 두고 확실하게 나타났다. 이것은 6개의 염소를 가진 출발물질이 반응을 통해 두 개의 diisopropylphenoxy와 4개의 염소를 가진 화합물로 변화하였음을 보여주는 좋은 증거이다. ¹H NMR과 ¹³C NMR 스펙트럼은 생성된 화합물의 구조를 확인하는 데에 매우 유용하다. 생성된 2,6-diisopropylphenoxy의 치환체를 가진 dinuclear half-titanocene의 수소핵 NMR 스펙트럼은 cyclopentadienyl(Cp), polymethylene bridge, 2,6-diisopropylphenoxy의 3 부분으로 구성되어 있다. 이 중에서 가장 중요한 것은 Cp에 존재하는 4개 수소의 chemical shift 이다. 생성물의 Cp 수소들은 두 개의 triplet으로 6.4와 6.5 ppm에서 나타나는데, 이는 aryloxy기가 치환되기 전의 화합물에 비해 0.4 ppm 정도 downfield shift한 것으로서 치환의 효과가 분명하게 관찰되었다. 이러한 결과는 노무라의 mononuclear half-titanocene에서 관찰된 결과와 일치하는 것이다. 나

Table 1. Results of Styrene Polymerization Using Dinuclear Half-Titanocene

Catalyst	T_p^a (°C)	[St] ^b	[Al]/[Ti]	Activity ^c	T_m (°C)	S.I. ^d	M_w ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n
2	25	1.32	2000	49.3	270.8	95.3	23.1	2.1
	25	1.32	4000	73.4	270.1	93.8	21.6	2.0
	40	1.32	2000	51.8	268.4	91.4	15.0	1.7
	40	1.32	4000	90.3	266.7	93.7	13.3	1.9
4	25	1.32	2000	22.8	272.9	95.0	24.9	2.6
	25	1.32	4000	36.1	270.4	96.7	27.5	2.5
	40	1.32	2000	48.1	269.7	90.9	22.0	2.8
	40	1.32	4000	69.8	265.0	87.8	26.5	2.5
5	25	1.32	2000	55.4	269.3	97.0	21.4	2.1
	25	1.32	4000	79.5	271.9	94.2	17.3	1.7
	40	1.32	2000	80.7	268.3	97.1	14.3	2.4
	40	1.32	4000	112.0	269.0	95.8	14.4	2.2
6	25	1.32	2000	57.3	267.9	93.9	17.7	1.9
	25	1.32	4000	91.5	269.6	91.5	19.5	1.9
	40	1.32	2000	102.4	267.4	94.4	14.0	2.3
	40	1.32	4000	148.1	268.7	94.6	14.7	1.9

Polymerization condition : [Ti]= 0.83×10^6 mol/L, Time = 1 h, Solvent = Toluene.
^a T_p = Polymerization temperature. ^b [St] = Styrene concentration(mol/L). ^c Activity = Kg-Polymer/mol of [Ti].h.atm. ^d S. I. = Syndiotactic index.

머지 NMR 스펙트럼에 대한 자세한 데이터는 실험 부분에 표시하였다.

중합특성과 SPS 특성. Aryloxy 기가 치환된 dinuclear half-titanocene 4-6의 중합특성을 조사하기 위해 조촉매 MMAO를 사용하여 스티렌 중합을 실시하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Aryloxy기의 치환효과를 조사하기 위해 치환되기 전의 촉매인 6 methylene bridged dinuclear half-titanocene, 2,의 중합도 동시에 수행하였다. 중합온도는 25 °C와 40 °C를 사용하였고, [Al]/[Ti] 비율은 2000과 4000이었다.

촉매의 특성을 조사하는 가장 직접적이고 일반적인 방법은 촉매의 중합활성을 비교하는 것이다. 촉매의 활성은 Table 1에 나타난 바와 같이 중합조건과 촉매 활성점의 전기적 입체적 변화를 매우 민감하게 반영하기 때문이다. 실험결과를 바탕으로 본 연구에서 사용된 촉매들의 활성과 촉매 구조와의 관계를 우선 살펴보자. 동일한 온도에서 촉매의 활성은 4 < 5 < 6의 순서로 증가함을 알 수 있다. 예로서 중합온도 40 °C와 [Al]/[Ti] 비율 4,000에서 촉매의 중합 활성은 69.8(4) < 112.0(5) < 148.1(6)로 증가하고 있으며, 이러한 경향은 중합조건에 변화에도 불구하고 일관성 있게 관찰되었다. 촉매 4, 5, 6은 촉매구조의 관점에서 동질성과 상이점을 동시에 가지고 있다. 동질성은 중합을 진행하는 활성점의 구조로서 세 촉매 모두 titanium을 중심금속으로 하는 half-metallocene으로 구성되어 있다. 반면 상이점은 두 개의 활성점을 연결시키는 다리리간드의 길이이다. 즉, dinuclear metallocene 4, 5, 6은 half-titanocene이 3개, 6개, 9개의 CH₂로 연결된 구조를 가지고 있고, 중합활성은 다리리간드의 길이가 길어짐에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 촉매의 구조에 따라 나타나는 촉매 중합특성의 차이는 이들 세 촉매의 상이점인 다리리간드 길이의 차이에서 기인된 것으로 이해할 수 있다. 다리리간드의 길이가 길어지면 촉매의 활성이 증가하는 현상은 폴리메틸렌 다리리간드를 가진 다른 종류의

dinuclear metallocene에서도 일관성 있게 관찰된 결과이다.¹⁶⁻²⁰ 다리리간드의 길이가 증가하면 전기적으로 활성점에 전자밀도를 증가시키는 효과가 증가하며 이러한 효과는 전자가 부족한 특성을 가진 활성점의 안정성을 증대시켜 촉매의 활성을 높이게 되는 것으로 보인다. 또한, 입체적으로는 다리리간드의 길이가 짧아지면 두 활성점의 거리가 가까워져 서로에게 미치는 영향이 커지게 된다. 두 활성점이 인접하게 되면 부피가 큰 활성점이 각자 서로에게 입체적으로 방해할 수 있게 된다. 이러한 방해는 활성점 주위를 혼잡하게 만들어 단량체인 에틸렌이 활성점에 접근하여 배위하는 속도를 저하시킴으로써 전체적인 중합속도를 떨어뜨려 촉매의 중합활성을 낮아지게 하는 것이다. 반면 두 활성점을 연결하는 다리리간드의 길이가 길어지면 두 활성점의 거리가 멀어져서 서로에게 미치는 입체적인 방해에 의한 효과가 사라짐으로써 촉매 활성에 부정적인 요소가 사라지게 되어 활성이 감소하지 않게 된다.

촉매의 구조가 활성에 미치는 두 번째 효과는 aryloxy의 치환효과이다. 본 연구에서 합성된 3가지 촉매들은 모두 염소를 aryloxy로 치환시킨 dinuclear metallocene이므로 aryloxy의 치환효과가 촉매특성에 미치는 영향을 조사하는 것은 본 연구의 중요한 목적 중의 하나이다. 노무라의 연구에 의하면 aryloxy의 치환효과는 촉매의 활성과 공중합성을 모두 향상시키는 것으로 드러났다.¹⁰⁻¹² 촉매 1은 aryloxy가 치환되지 않고 6개의 methylene 다리를 가진 dinuclear half-titanocene이며, 촉매 5는 촉매 1에 존재하는 한 개의 염소가 aryloxy로 치환된 촉매이다. 따라서 이들 두 촉매의 중합특성을 비교한다면 dinuclear half-titanocene에서의 aryloxy 치환효과를 관찰할 수 있을 것이다. 촉매활성적인 측면에서 aryloxy가 치환된 촉매가 저온(25 °C) 중합에서는 10% 그리고 40 °C 중합에서는 30% 이상 증가하였다. 이것은 aryloxy 그룹이 염소에 비해 전자공여효과가 크기 때문으로 해석된다. 치환체의 전자공여효과가 증가하면 양이온 특성을 가진 활성점에 전자가 제공되어 활성점을 안정화시킬 수 있기 때문이다.

촉매구조와 함께 중합조건도 중합활성에 영향을 미친다. 메탈로센 중합에서 활성에 영향을 주는 중요한 조건은 조촉매인 MMAO의 양과 중합온도이다. 본 실험에서 나타난 활성과 조촉매의 양과의 관계를 보면 조촉매의 양이 증가할수록 활성이 증가하였다. 이러한 경향은 일반적인 경향이다. 조촉매는 중합 시에 메탈로센의 활성점을 생성하는 기능과 함께 중합계 내의 불순물을 제거하는 기능을 가진다. 따라서 반응계 내에 조촉매인 MMAO의 양이 많아지면 중합계가 매우 깨끗하여 촉매의 분해가 지연되는 효과가 있고, 이는 결국 반응계 내에 활성점의 수를 유지시켜줌으로써 전체적인 활성증가에 기여한다. 중합온도가 증가하면 단량체의 배위와 배위된 단량체의 이동 속도가 빨라져 전체적인 반응속도가 증가하여 촉매의 활성을 증가시킨다.

일반적으로 half-titanocene에 의해 생성되는 폴리스티렌은 교대배열의 입체규칙성을 나타낸다. 이미 보고된 바와 같이 본 연구실에서 합성한 몇 가지 종류의 dinuclear half-titanocene에 의해 생성된 폴리스티렌도 교대배열구조를 나타내었다. 일반적인 half-titanocene과 dinuclear half-titanocene의 차이점은 활성적인 측면에서는 유사하였으나 생성된 SPS의 입체규칙성은 dinuclear half-titanocene이 더 높았다.¹⁶⁻²⁰ 이로부터 두 개의 half-titanocene을 다리로 연결시키면 활성은 변화가 없으나 입체규칙성이 높은 고분자를 제조할 수 있음을 말한다. 본 실험을 통해 만들어진 aryloxy가 치환된 half-titanocene의

가장 큰 특징은 중합온도에 관계없이 높은 입체규칙성을 가진 SPS를 제조할 수 있다는 것이다. 실험에 의하면 중합조건에 상관없이 대부분의 제조된 SPS는 SI가 94% 이상을 나타내고 있어 입체규칙성이 매우 높았다. 일반적으로는 중합온도가 증가하면 촉매의 활성은 향상되지만 생성되는 고분자의 입체규칙성은 감소하게 된다. 이러한 경향은 일반적인 half-titanocene에서 매우 분명하게 나타나지만 본 실험에서처럼 dinuclear half-titanocene에서는 중합온도가 상승해도 생성되는 고분자의 입체규칙성은 여전히 높게 유지되는 장점을 보인다. 실험결과 dinuclear half-titanocene의 다리리간드 구조와 생성되는 고분자의 입체규칙성과의 상관관계는 큰 영향이 없어 보인다. 촉매 5에 의해 생성된 SPS의 입체규칙성이 촉매 4와 6에서 제조된 것보다 다소 높지만 그 차이는 실험적인 오차범위 정도이다. 마지막으로 aryloxy의 치환효과와 입체규칙성과의 관계를 살펴보기 위해 치환된 촉매 5와 치환되지 않은 촉매 2로부터 얻어진 고분자의 SI를 비교하면 촉매 5로부터 만들어진 SPS의 SI가 1~2% 정도 높게 나타났다. 이는 aryloxy의 치환이 생성되는 고분자의 입체규칙성에는 영향을 미치지 않음을 뜻하는 것으로 해석된다. 티타늄 주변에 부피가 큰 aryloxy기가 치환됨으로써 나타나는 효과는 촉매 활성점 주위가 상대적으로 위축된다는 것을 들 수 있다. 중합온도가 증가하면 촉매주위의 치환체가 상대적으로 더욱 활발한 움직임을 가지게 되어 결과적으로 활성점 주위의 공간이 증가되는 효과가 나타나고 이는 촉매 활성점에서의 반응 선택성을 감소시켜 생성되는 고분자의 입체규칙성이 감소하게 되는 것으로 이해된다. 티타늄 주변에 염소 대신 부피가 큰 aryloxy가 치환되면 중합온도가 증가하더라도 치환체의 움직임으로 인한 활성점 주변의 공간변화가 영향을 상대적으로 작게 받게 될 것이다. 따라서 중합온도가 증가하여도 생성되는 SPS의 입체규칙성은 큰 영향을 받지 않게 되는 효과가 있을 것으로 이해된다.

Dinuclear half-titanocene의 구조와 생성된 고분자의 분자량과의 상관관계는 매우 분명하다. 첫째는 dinuclear half-titanocene의 다리길이가 길어질수록 생성되는 고분자의 분자량은 감소하였다. 즉, 중합온도 25 °C, 조촉매의 양 $[Al]/[Ti]=2000$ 에서 다리리간드가 trimethylene, hexamethylene, nanomethylene으로 길어짐에 따라 생성되는 SPS의 분자량은 24900에서 21400 그리고 17700으로 점차 감소하였다. 둘째는 중합온도가 상승하면 생성되는 고분자의 분자량이 감소하는 경향이다. 이러한 경향은 촉매의 종류나 중합조건에 상관없이 일관성 있게 관찰된다. 본 연구에서 관찰된 dinuclear half-titanocene과 생성되는 SPS의 분자량과의 관계는 지금까지 알려진 결과들과 잘 일치된 결과들이다. 중합온도가 증가하면 단량체가 활성점에 배위하는 속도와 단량체의 이동속도가 증가하지만 중합의 종결속도는 더욱 빠른 속도로 증가하기 때문에 생성되는 고분자의 분자량이 감소하게 되는 것으로 이해된다.

결 론

Dinuclear half-titanocene의 다리구조와 치환체의 특성이 중합특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다리길이가 다르고 chloride 대신 2,6-diisopropylphenoxy가 치환된 3가지의 새로운 dinuclear half-titanocene($(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{aryloxy})\text{TiCl}_2$) $[(\text{CH}_2)_n]$ ($n=3, n=6, n=9$)을 합성하고 이들의 중합특성을 조사하였다. 합성된 화합물

들은 기기분석과 원소분석을 통해 구조와 조성이 확인되었다. 합성된 화합물의 중합촉매 특성은 half-titanocene의 일반적인 특성인 스티렌 중합을 통해 이루어졌다. 중합의 가장 기본적인 특성인 활성은 폴리에틸렌의 길이가 길수록 높은 활성을 나타내어 일반적인 dinuclear metallocene의 경향성을 따랐다. 반면 생성된 고분자의 분자량은 활성이 높은 촉매로부터 낮은 분자량의 고분자가 생성되었다. 이러한 결과는 dinuclear metallocene에서 관찰되는 입체적인 효과로 이해된다. 본 연구에서 나타난 가장 중요한 결과는 치환체의 효과이다. 중심금속에 결합된 3개의 chloride 중 하나를 aryloxy로 치환시켜 제조된 촉매들은 활성면에서 chloride만으로 구성된 촉매보다 높은 활성을 나타내었다. 이는 aryloxy기가 chloride에 비해 활성점에 전자를 공급하는 데에 훨씬 효과적인 치환체이기 때문으로 설명된다. 또한 dinuclear half-titanocene은 입체규칙성의 측면에서도 우수한 특성을 나타내었다. 본 연구를 통해 dinuclear half-titanocene의 특성은 다리의 구조와 함께 치환체의 종류도 촉매의 특성에 중요한 요소임을 발견하였다. 향후에 더욱 다양한 치환체를 도입한 촉매를 제조하여 중합 특성을 미세한 정도까지 조절 가능한 중합시스템을 개발할 예정이다.

감사의 글 : 본 연구는 과학재단 특장기초연구(과제번호 R01-2004-000-10563-0)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Kaminsky and A. Laban, *Applied Catalysis A: General*, 222, 47 (2001).
2. W. Kaminsky, B. Hinrichs, and D. Rehder, *Polymer*, 43, 7225 (2002).
3. W. Kaminsky, O. Sperber, and R. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, in Press, Corrected Proof Available online 21 July, 2005.
4. Abdulaziz Al-Humydi, J. C. Garrison, Muqtar Mohammed, Wiley J. Youngs and Scott Collins, *Polyhedron*, 24, 1234 (2005).
5. B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews*, in Press, Corrected Proof, Available online 23 June, 2005.
6. T. Yasin, Z. Fan, and L. Feng, *Polyhedron*, 24, 1262 (2005).
7. J. M. Canich, G. G. Hlatky, and H. W. Turner, *PCT Appl.* WO 92-00333 (1992)(Exxon Chemical Co.)
8. J. M. Canich, Eur. Patent Appl. EP 420 436-A1 (1991)(Exxon Chemical Co.).
9. J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S. Lai, Eur.Pat.Appl. EP 416 815-A2 (1991)(Dow Chemical Co.).
10. K. Nomura, K. Oya, and Y. Imanishi, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 174, 127 (2001).
11. K. Nomura, T. Komatsu, and Y. Imanishi, *Macromolecules*, 33, 8122 (2000).
12. K. Nomura, N. Naga, M. Miki, and K. Yanagi, *Macromolecules*, 31, 7588 (1998).
13. M. Brookhart, J. M. DeSimone, B. E. Grant, and M. J. Tanner, *Macromolecules*, 28, 5378 (1995).
14. F. A. Hicks and M. Brookhart, *Organometallics*, 20, 3217 (2001).
15. T. K. Woo and T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 591, 204 (1999).
16. S. K. Noh, S. H. Kim, Y. D. Yang, W. S. Lyoo, and D. H. Lee, *Eur. Polym. J.*, 40, 227 (2004).

17. J. H. Jung, S. K. Noh, D. H. Lee, S. K. Park, and H. J. Kim, *J Organomet. Chem.*, 595, 147 (2000).
18. S. K. Noh, J. M. Lee, and D. H. Lee, *J Organomet. Chem.*, 667, 53 (2003).
19. S. K. Noh, G. G. Byun, C. S. Lee, D. G. Lee, K. B. Yoon, and K. S. Kang, *J Organomet Chem.*, 518, 1 (1996).
20. S. K. Noh, J. M. Kim, J. H. Jung, C. S. Ra, D. H. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J Organomet. Chem.*, 580, 90 (1999).
21. H. Li, L. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, and A. L. Rheingold, *J Am. Chem. Soc.*, 125, 10788 (2003).
22. J. Wang, H. Li, N. Guo, L. Li, C. L. Stern, and T. J. Marks, *Organometallics*, 23, 5112 (2004).
23. N. Guo, L. Li, and T. J. Marks, *J Am. Chem. Soc.*, 126, 6542 (2004).