

새로운 리간드를 가지는 4족 올레핀 중합촉매

이 의 모

1. 서 론

올레핀 중합반응에 1950년대에 소위 Ziegler-Natta 촉매 ($TiCl_4/AlEt_3$)가 활용되기¹ 시작한 이래 1980년 Kaminsky와 Sinn이 메탈로센 촉매계 ($Cp_2ZrCl_2 + MAO$ (methylaluminoxane))를 발표함으로써² 큰 전기를 맞이하게 되었다. 요약하면 촉매의 구조와 고분자 생성물의 물성 및 구조와의 관계가 수많은 연구결과를 통하여 확인되면서 “맞춤형 고분자 (tailor-made polymer)”의 합성이 가능하게 되었으며, 촉매의 구조를 새로이 고안함으로써 새로운 물성의 고분자 생산이 가능할 것으로 예상되고 있다.

지난 약 15년간 보고된 촉매는 주로 시클로펜타디엔(Cp) 형의 리간드를 가지는 4족의 금속(주로 Ti, Zr) 화합물이 주류를 이루었으며, 상업화의 초기단계에 진입한 것으로 판단되고 있는 이 분야에서 선두를 형성하고 있는 화합물의 형태는 소위 굽은 메탈로센(A, Scheme 1)과 반샌드위치 아미드 촉매(B, 일명 constrained-geometry catalyst(CGC))로 알려진 화합물들이다.

그러나 최근의 연구추세는 생성된 고분자물질의 물성에 대한 더 향상된 조절이 가능하며 다양한 관능기를 가지는 단량체의 중합이 가능한 촉매계의 확보에 주력하고 있다. 이러한 목적으로 최근 많은 연구에서는 다양한 관능기와의 반응성이 완화될 수 있는 후전이금속(late transition metal)을 중심금속으로 가지는 촉매계가 시험되고 있으며, 1998년 Gibson과 Brookhart에 의하여 독립적으로 보고된 Fe 촉매계,³ Brookhart가 주도하고 있는 Ni, Pd 촉

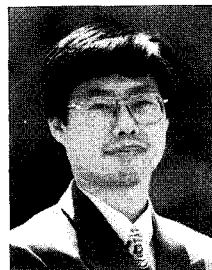
매계가⁴ 새로이 주목을 받고 있다.

한편, 이러한 연구와 병행하여 전통적 4족금속을 중심금속으로 하면서 Cp 리간드를 새로운 리간드로 대체하여 동일한 목적을 달성하고자 하는 연구도 활발한 실정이다. 이러한 접근 방법은 올레핀 중합반응에 활성이 있는 촉매 화합물에서 리간드의 역할이 배위수, 배위구조 및 산화수의 조절과 활성점의 보호와 입체 선택성에 대한 통제임을 이해함에 따른 결과이다.

본 총설에서는 올레핀 중합반응에 활성이 있는 4족 금속화합물 중에서 Cp형 리간드를 가지는 화합물의 합성법과 제한된 범위에서 독특한 특성을 가진 메탈로센 화합물, Cp형 리간드를 제외(다만 CGC는 포함)하고 어떠한 리간드가 사용되고 있는가를 살펴보고 활성의 정도를 살펴보고자 한다.

2. 본 론

본 총설은 참고문헌 5에 정리한 최근의 보문을 최

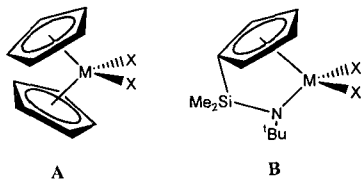


이 의 모

1979 서울대학교 공업화학과(B.S.)
 1981 서울대학교 공업화학과(M.S.)
 1981~ 육군사관학교 교수부 화학과
 1984 (전임장사)
 1984~ Ohio State University 화학
 1989 과(Ph. D.)
 1989~ University of Waterloo 화학
 1990 과(Post Doc.)
 1990~ 인하대학교 화학과 교수
 현재

Olefin Polymerization Catalysts of Group 4 with non-Cp Ligands

인하대학교 화학과(Ik-Mo Lee, Department of Chemistry, Inha University, 253 Yonghyundong, Namku, Incheon 402-751, Korea)



Scheme 1

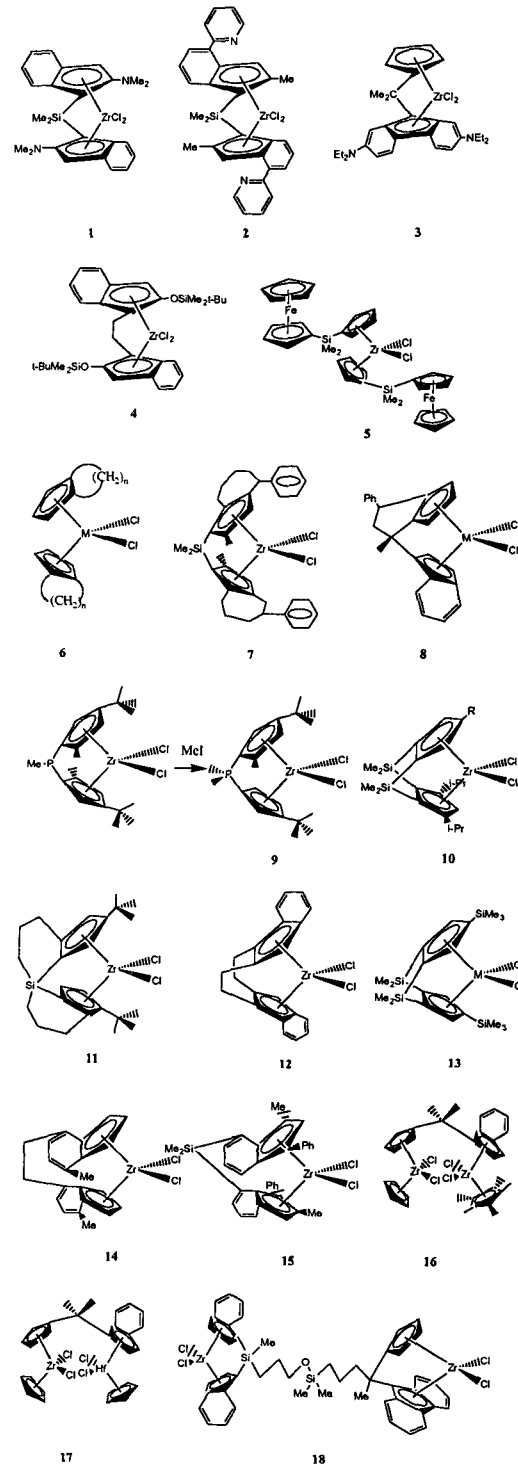
근의 근간으로 일반적인 메탈로센 화합물의 합성법과 일부 화합물의 특성을 간단히 언급하였으며, Cp 리간드를 제외한 새로운 리간드를 가지는 화합물의 경우에는 구조를 중심으로 재구성하였으며, CGC 부분은 참고문헌 5에서 언급되지 않았지만 중요하다고 생각되는 화합물을 추가로 언급하였다.

2.1 메탈로센

일반적으로 메탈로센 착물을 합성하는 가장 간단한 방법은 Cp 탈양성자화에 의한 금속염($M' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}, \text{Mg}, \text{MgCl}$ 등)을 생성하고 MCl_4 또는 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (or $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$)와 반응시켜 좁은 메탈로센 착물을 얻는 방법이나 일부 예외적인 경우를 제외하고는 수율이 일반적으로 낮으며, 안사 리간드를 사용하는 경우에는 라세미 이성질체와 함께 메조 이성질체가 생성되는 문제점들이 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 새로운 방법들이 사용되어 왔다.

새로운 합성법으로 Cp 탈양성자후 R_3ECl ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)과 반응시켜 $\text{Cp}(\text{ER}_3)$ 를 얻고 다시 MCl_4 와의 반응으로 원하는 좁은 메탈로센 착물을 얻는 방법과 같이 리간드의 반응성을 개선하는 방법과 MCl_4 를 $\text{ZrCl}_2(\text{acac})_2$ ($\text{acac} = \text{acetylacetonate}$), $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 와 같은 새로운 금속화제를 활용하는 방법으로 상당한 효과를 얻고 있는 것으로 보고되고 있다. 특히 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ 를 활용하는 경우에는 자유 Cp형 리간드의 산성 성질을 이용하는 것으로 리간드의 전처리(탈양성자화)가 필요없다는 점에서 반응단계를 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나 아민 제거반응(amine elimination)이 일반적인 것은 아니고 일부의 경우에는 일차환 생성물이 생성되기도 하며 Cl 리간드를 SiR_3Cl 또는 암모늄염($[\text{NR}_3\text{H}]\text{Cl}$ 등)을 이용하여 다시 도입하여야 하기도 한다.

최근에 보고된 화합물들 중에서 관심을 끄는 것은 극성 치환기(아미노 착물 **1, 2, 3**) 또는 alkoxo(착물 **4**)를 Cp 고리에 가지고 있는 것이며, 에틸렌 및 프로필렌의 입체특이성 중합에 활성을 보이고 있음이 확인되었고,⁶ 아민 치환기를 가지고 있는 것 중



Scheme 2

에서 $(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{i-Pr})_2)_2\text{MCl}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$)은 수소화시켰을 때 활성의 저하없이 수분 및 공기중에

서 안정하다는 점이 주목된다.⁷

또한 철 매계 Cp기와 같이 매우 큰 리간드를 가지는 촉매계(착물 5)도 보고되고 있으며, 이러한 화합물은 Cp₂ZrCl₂에 비하여 활성이 높고 에틸렌, 프로필렌, diene의 삼원공중합이 보다 효과적인 것으로 보고되고 있다.⁸

Annulated 고리계(인접한 고리가 결합된 형태) 특히 인덴, 플루오렌을 벗어난 보다 큰 고리를 가지는 촉매계(착물 6, 7)도 합성되었으며 이소특이성 프로필렌 중합에 활용되었다.⁹

고리를 이어주는 브릿지기의 역할은 고리를 특정한 방향으로 고정시키고 고리-금속-고리의 각도를 변화시켜 활성점의 개방정도를 조절하여 촉매활성을 조정하는 역할을 한다. 1,2-ethylene, dimethylsilyl 등은 지금까지 가장 보편적으로 활용되었던 기능기이나 최근에 새로운 브릿지기를 도입하여 이들의 효과를 살펴보고자 하는 시도가 활발하다. 특히 주석 브릿지기를 가지고 있는 화합물은 실란 브릿지기의 화합물보다도 활성이 높은 것으로 보고되고 있으며, 최근에는 Ge 유사체 등이 보고되고 있다.¹⁰ 또한 붙은 고리계로 2개의 고리가 연결되어 있는 촉매계(착물 8)도 소개되었으며, 이 화합물은 에틸렌과 고리형 올레핀의 공중합에 사용되었다.¹¹ 이와 더불어 눈길을 끄는 것은 BASF에서 보고된 Me₂P⁺가 브릿지로 존재하는 화합물(착물 9)이다.¹² 이 화합물은 프로필렌 중합에 활성을 보이지만 중성 포스핀 작용기를 가진 화합물은 활성이 없었다.

최근에는 다양한 이중 브릿지계의 보고가 두드러지는 경향이 있으며 촉매의 대칭에 따라 생성된 고분자의 구조가 영향을 받음이 알려졌다. 착물 10은 C_s 대칭을 가지고 있으며 신디오타틱 폴리프로필렌(PP)이 생성되며,¹³ C₂ 대칭을 가진 착물 11과¹⁴ 12는¹⁵ 이소타틱 PP를 생성한다. 그러나 C_s 대칭의 착물 13은¹⁶ 매우 낮은 활성으로 완전히 아타틱 고분자를 생성한다.

또한 Cp 고리가 아니라 annulated 고리를 연결하는 새로운 형태의 ansa 화합물도 보고되었으며 Cp 고리의 치환기가 없고(착물 14), 있음(착물 15)에 따라 아타틱, 이소타틱 PP가 합성되었다.¹⁷

또한 메탈로센 촉매 연구의 새로운 추세는 2개 이상의 금속 센터를 가지는 촉매계의 개발이다. 이러한 촉매계는 금속 또는 리간드 환경의 적당한 조합을 통하여 분자량과 공단량체 분포의 조정이 가능하며 열적 안정성을 향상시킬 수 있다는 장점 때문에

주목되고 있으나 아직은 연구가 활발하지는 않은 실정이다.

Tosoh의 연구진은 이인덴을 이용하여 (Ind-Ind)(CpZrCl₂)₂를 합성하여 에틸렌 중합활성이 있음을 보고하였으며,¹⁸ 뒤이어 [(Ind)Me₂SiCH₂CH₂SiMe₂(Ind)]²⁻와 CpZrCl₃를 이용한 이핵 촉매전구체,¹⁹ [Cp-Me₂Si-O-SiMe₂-O-SiMe₂-Cp]²⁻와 TiCl₄,²⁰ (Ind)ZrCl₃를²¹ 이용한 촉매계가 소개되었고, Green은 금속과 리간드 환경이 모두 다른 복금속계(착물 16, 17)가 합성되었다.²² 또한 브릿지 기의 반응을 이용하여 새로운 이핵 착물(착물 18)이 합성되어 이소특이성, 신디오 특이성 자리를 동시에 가지고 있는 촉매계도 보고되었다.²³

2.2 Cp를 제외한 새로운 리간드를 가지는 화합물

올레핀 중합반응에 활성이 있다고 알려진 화합물들의 구조는 초기의 굽은 메탈로센이 가지는 사면체 구조(Td, A, Scheme 3)를 비롯하여 삼각쌍피라미드 구조(TBP, B), 팔면체 구조(oh, C) 등을 가지고 있으며 각 구조에서 올레핀 단량체가 배위될 빈 배위자리와 단량체가 삼입될 알킬 리간드를 제공할 수 있는 두 배위자리(일반적으로 사용하는 1전자주게 음이온형태의 리간드를 표기하는 X대신 편의상 Y로 표시, 할로겐화물 또는 알킬 리간드)가 인접한 일반적 특성을 보여주고 있다.

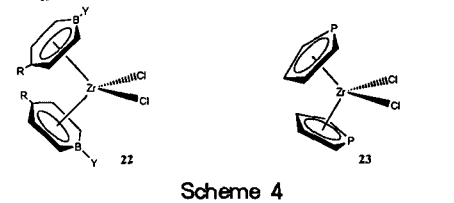
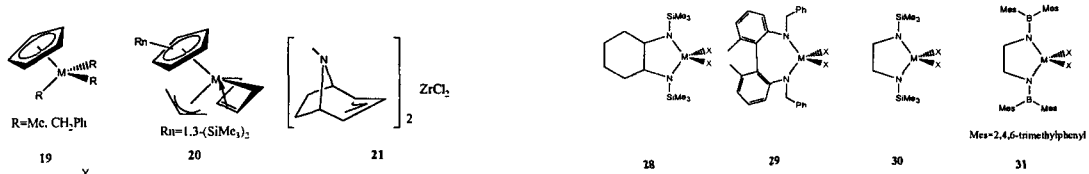
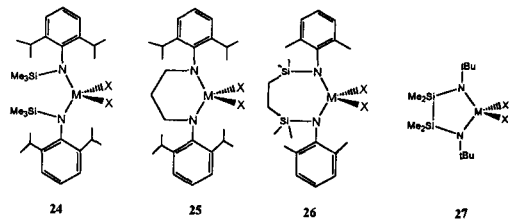
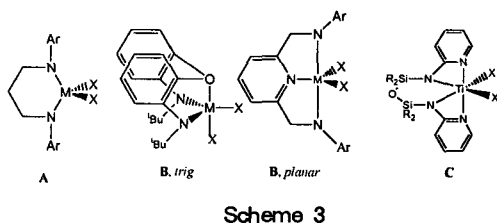
2.2.1 사면체 구조

중심금속의 산화수가 4를 유지하기 위하여 2개의 Y 리간드를 제외하고 2개의 추가적인 X형 리간드(홀수전자주게 리간드)를 필요로 하며 다양한 리간드 조합이 시험되었다.

2.2.1.1 C-based 리간드

Scheme 4에서 볼 수 있듯이 X형(알킬), XL형(η^3 -allyl)와 XL₂형(Cp 유사체) 리간드를 포함하는 조합이 사용되었으며 많은 경우에 Cp형의 리간드를 포함하고 있다.

알킬 리간드를 가지는 경우는 대개 수십 g/mmol·h·bar 정도의 활성을 보여주고 있으며 Pellecchia,²⁴ Bochmann²⁵ 등이 보고한 homoleptic σ -hydrocarbyl 리간드를 가지는 M(CH₂Ph)₄(M=Ti, Zr)과 적당한 루이스 산(MAO, [Me₂NHPh][B(C₆F₅)₄], [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], B(C₆F₅)₃)로 구성된 촉매계, Zambelli,²⁶ Baird²⁷ 등의 Cp*TiR₃(Cp*=C₅Me₅)계(착물 19, Cp 리간드수가 증가할수록 활성이 증가(Cp₂ZrR₂>CpZrR₃>ZrR₄)), Baird²⁸ 등이 보고한 Cp-C₆F₅ 조합의 촉매계 등이 있다.



자수는 14개)에 비하여 훨씬 친전자성을 보이고 궁극적으로 촉매활성이 더 높을 가능성이 크다고 예상되었다.

이러한 예상아래 **Scheme 5**에서 볼 수 있듯이 다양한 아미드 리간드를 가지는 화합물들이 합성되었으며 촉매활성이 조사되었다. 이러한 화합물의 특징은 아미드 리간드의 치환기가 적어도 하나는 큰 것을 가지고 있다는 것이다. 이러한 치환기는 MAO가 아미드 리간드를 공격하는 것을 방지하는 역할을 하여 리간드 해리와 분자내 C-H 활성화에 의하여 촉매가 비활성화되는 것을 억제하는 것으로 추정되고 있다.

보고된 이미드 리간드를 가지는 촉매들은 대체로 킬레이트형(chelating) 이아미드 리간드를 가지며 지난 수년간 집중적으로 연구된 반면, 1자리 아미드 리간드를 가지는 경우는 많지 않다. **Scheme 5**에 도시된 화합물 **24**은 MAO에 의하여 활성화된 경우 13 g/mmol·h·bar 정도의 활성을 보이는 것으로 보고되고 있다.³³ **Scheme 5**의 도시된 화합물의 촉매활성은 **25**에서 **31**로 갈수록 낮아지는 경향을 보여주고 있다. **30, 31** 화합물은^{34,35} 촉매활성이 매우 낮았으며, Cloke의 **29**는 중간 정도의 활성을 보였다.²⁶ **28** 형태의 Zr 화합물은 50 g/mmol·h·bar 정도의 활성을 보여주었으나 Ti 화합물의 중합활성은 보고되지 않았다.³⁷ 6원자 금속고리를 형성하는 McConville 촉매(착물 **25**)³⁸는 상당히 높은 활성을 보여주며 Ti 착물의 경우 1-헥센을 사용할 때 리빙 중합이 진행됨이 보고되었다.^{38(b)} 한편, Si를 포함하는 치환기는 고리를 형성하는 주쇄에 위치할 때(착물 **27**) 더 높은 활성을 보이고 있으며 이러한 현상을 소위 “실리콘

알릴 리간드를 가지는 촉매계는 알릴이 Cp에 비하여 반응성이 커서 상대적으로 관심이 적었던 촉매계이며 Bochmann이²⁹ 보고한 [Cp(allyl)Zr(dienyl)]계(착물 **20**), Bergman이³⁰ 보고한 (allyl)₂ZrCl₂(착물 **21**)정도가 이 범위에 들 수 있으며 활성은 알킬계와 비슷하다. 이때 Bochmann 촉매계의 경우 넓은 분자량 분포를 보여주고 있으며 이는 활성점의 균일성이 파괴되기 때문으로 해석하고 있다.

Cp 리간드의 변형된 형태 중 주목되고 있는 것은 boratabenzene[C₅B⁻](착물 **22**)과 phosphacyclopentadienyl [C₄P⁻](착물 **23**)이다. 앞의 리간드를 가지는 촉매계는 Bazan³¹ 등에 의하여 개발되었으며 약 100 g/mmol·h·bar 정도의 활성을 보여주었으나 보른의 치환기에 따라 활성 및 분자량이 민감한 것으로 판명되었다. 최근에 주목되고 있는 후자의 리간드를 가지는 촉매계도 이염화지르코넨에 필적하는 매우 높은 활성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.³²

2.2.1.2 N-based 리간드

지난 10여년간 Cp type의 리간드를 가진 올레핀 중합용 촉매를 대체할 수 있는 가장 가능성이 있는 촉매계로 간주되어 주목을 받았던 것이 아미드 리간드를 가지는 화합물들이며, 아미드 리간드는 공유모델에서 3전자 주개로 간주되므로 활성중간체로 예상되는 [(R₂N)₂ZrR]⁺(총전자수는 10개)는 메탈로센의 경우에 생성되는 화학종인 [Cp₂ZrR]⁺(총전

효과”라³⁹ 한다. 이러한 높은 활성은 Si의 빈 d 궤도를 이용하여 중심금속의 전자밀도를 낮추어 친전자성을 증가시키기 때문으로 해석되고 있다. 이러한 경향성을 고려하여 Gibson 등은 실리콘 주쇄(7원자 금속 고리)를 가지며 큰 치환기를 가지는 촉매계(착물 26)를 합성하였으며 에틸렌 중합활성이 매우 높음(990 g/mmol·h·bar)을 보여 주었다. 한편, 킬레이트 고리 크기는 촉매활성에 많은 영향을 줌도 확인되었다.⁴⁰

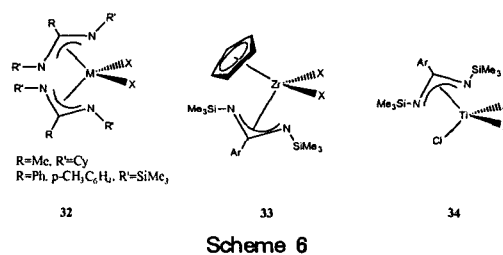
Amidinate 리간드는 아미드와 이민의 조합을 가지는 단일 음이온 리간드로 공유모형에서는 5전자 주개(이온 모형에서는 6전자 주개)로 이 리간드를 가지고 있는 화합물의 구조는 관점에 따라 논란의 여지는 있지만 본 총설에서 알릴, Cp 리간드를 가지는 경우 이러한 리간드를 한 개의 배위자리만을 가지고 있는 것으로 분류한 바 있으므로 명확한 다른 구조를 가진 것으로 분류될 수 있는 것을 제외하고는 Td 구조로 편의상 분류하여 소개하고자 한다.

Scheme 6에서 도시된 바와 같이 극히 제한된 치환기를 가지는 두 개의 amidinate 리간드를 함유한 화합물들(착물 32)만이 합성되었으며,⁴¹ 한 개의 amidinate 리간드 대신에 Cp, 할로젠 등과 함께 존재하는 화합물들(착물 33, 34)도^{42,43} 소개되었으나 모두 중간정도의 활성을 보이고 있다.

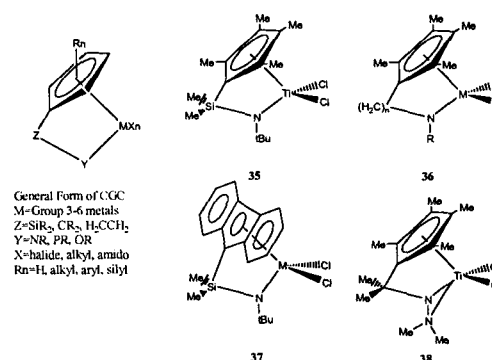
2.2.1.3 아미드 및 Cp 리간드(Constrained Geometry Catalyst: CGC)

Dow와 Exxon에 의하여 개발된 올레핀 중합 촉매 중 중요한 부류를 이루는 화합물은 “hybrid half-metallocene” 또는 “constrained-geometry catalysts”로 알려진 것들이며,⁴⁴ Scheme 7에 도시한 바와 같이 Cp 리간드와 아미드 리간드(CpA에 표시)를 가지고 있다. 특히 Cp*와 아미드의 치환기가 *t*-Bu인 촉매(착물 35)는 에틸렌 중합 활성이 매우 높고(1500 g/mmol·h·bar) 에틸렌과 α -올레핀과의 공중합에 있어서도 α -올레핀의 도입이 양호함이 확인됨에 따라 상업화가 가장 진전되고 있음은 잘 알려진 사실이며 최근에 이 분야의 다양한 발전 상황에 대한 보문이^{5(b)} 보고되었다.

CGC 촉매의 근간을 이루는 CpA 리간드의 합성은 Cp 부분에 실란 브릿지, 아민기를 단계적으로 결합시키는 방법을 사용하고 있으며, 식 (1)에 요약되어 있다. 첫 번째 방법은⁴⁵ 몇가지 약점(부산물인 Cp’₂SiMe₂ 생성되어 정제과정 필요, 반응이 정량적이지 않음)이 인지되어 최근에는 두 번째 방법⁴⁶ 주

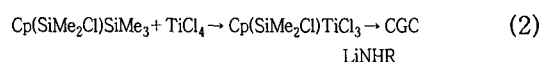
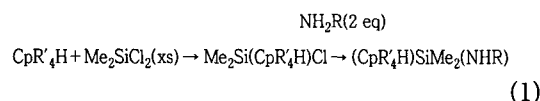


Scheme 6

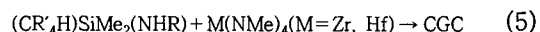
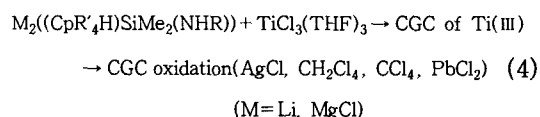
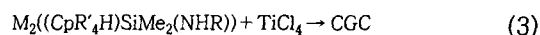


Scheme 7

로 활용되고 있으며 최근에는 금속형판을 활용하는 방법도⁴⁷ 소개되고 있다(식 (2)).



이러한 방법으로 합성된 CpA를 이용하여 CGC를 합성하는 방법은 초기에 주로 사용하였던 수율이 낮은(20-40%) 메타시스스 경로(식 (3))로부터⁴⁸ 후 금속화 산화(식 (4)),^{48(c),49} 양성자분해반응 경로(식 (5))의⁵⁰ 활용까지 발전하고 있다.



식 (5)는 완전히 일반적인 반응은 아니어서 CpMe₄를 가진 경우에는 반응이 진행되지 않았으며 이 반응의 결과 얻어진 아미드 착물은 NH₄Cl, 과잉의 Me₃SiCl에 의하여 염소 리간드를 가진 화합물로 완전히 변형이 가능하다.⁵¹

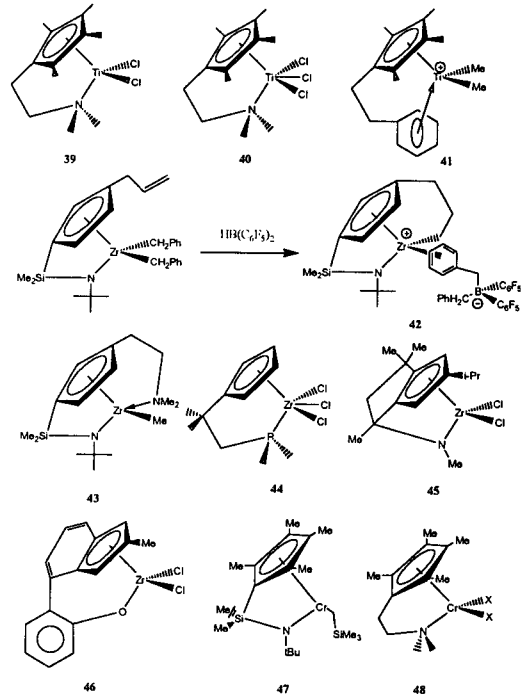
한편, CpMe₄ 부분을 가진 CpA 리간드는 M(Bz)₄ (M=Ti, Zr)와 반응하여 디알킬 리간드를 가지는 CGC를 생성하며 이는 MAO 또는 보란 조촉매를 이용하여 활성화시키고 있다.⁵²

최근에 Scheme 7과 8의 기본형태에서 다양한 변형이 보고되고 있는데, Teuben, Green 등이 실리콘 브릿지 대신에 카본 브릿지를 가지는 촉매들(착물 36)의 합성을,⁵³ Okuda는 Cp*대신에 다양한 Cp 유사체를 가진 촉매(착물 37)를 보고하였다.⁵⁴ 또한 Dow에서는 소위 “wing-span modified” Cp 리간드를 가진 촉매(CGIC 기본형에서 Cp*대신에 치환기를 가진 Cp 유사체로 치환; 2-RInd, 3-MeInd, 1,3-Me₂-IndH₄, 2,3-Me₂Ind, 2-Me-4-PhInd, 2,3,4,6-Me₄Ind, 2,3,4,6,7-Me₅Ind, FluH₄, FluH₈)를 이용한 성과를^{45,55} 보고하였으며, 박준택 등은 아미드 리간드 대신 히드라진 유도체를 가지는 새로운 촉매계(착물 38)를 소개하였다.⁵⁶ 또한 일반적인 CGC 촉매계에 대한 이론적 연구도 활발하다.⁵⁷

대부분의 CGC가 M(IV)인 중심금속을 가지고 있는데 비하여 DSM에 의하여 개발된 소위 Lovacat (low valent catalysts)는 Ti(III)인 중심금속을 가지고 있으며(착물 39) 높은 중합활성과 고온에서의 안정성을 보이고 있다.⁵⁸ 이와 유사하나 Ti(IV) 중심을 가지고 있는 화합물(착물 40)은 프로필렌과 스티렌에 대하여 중합활성을 보인다.⁵⁹ 또한 독립적으로 합성된 화합물은 아니지만 (C₅Me₄CH₂CH₂Ph)TiMe₃와 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]⁻의 반응에서 생성된 중간체(착물 41)가 중합활성을 보이고 있음도 관찰되었다.⁶⁰

한편 Cp 고리에 부착 작용기를 가지고 있는 화합물들도 보고되고 있는데 알릴기를 가지는 경우에는 HB(C₆F₅)₂와 반응하여 소위 “tuck-in” 착물이라는 조촉매를 가지지 않는 단일 성분 착물(착물 42)를 합성하는데 사용하였으며,⁶¹ 디메틸아미노에틸기(착물 43)를 가지는 경우에는 아미노기가 활성점을 막아 중합활성이 없음도 보고되었다.⁶²

최근에는 아미드기 대신에 디알킬포스피노기를 가지고 있는 화합물(착물 44)도 보고되고 있으며 이 화합물은 에틸렌 중합이 가능하다.⁶³



Scheme 8

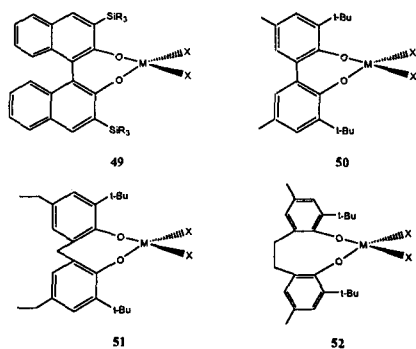
CGC의 변형의 또 다른 추세는 브릿지를 Cp 고리에 연결하는 것이 아니라 annulated 고리에 연결하는 전략이며 Erker⁶⁴(착물 45), Kawai⁶⁵(착물 46) 등에 의하여 보고되었다.

중심금속이 4족금속이 아닌 경우도 많이 보고되고 있지만 Cr을 중심으로 하는 촉매계에서 흥미로운 사실이 발견되어 간단히 소개하고자 한다. 이러한 부류에 속한 화합물들은 대개 Cr(III) 화합물이지만 Cp, 아미드 리간드를 가지는 경우(착물 47)는 매우 활성이 낮고 공중합시 α -올레핀의 결합이 발견되지 않고 있으며,⁶⁶ Cp, 아민, 할로젠화물 리간드를 가지는 경우(착물 48)에는 MAO를 100배정도밖에 사용하지 않음에도 불구하고 매우 높은 활성(8,300 g/mmol·h·bar)을 보여주며 에틸렌, 노보렌 공중합시 교대중합이 일어남이 보고되었다.⁶⁷

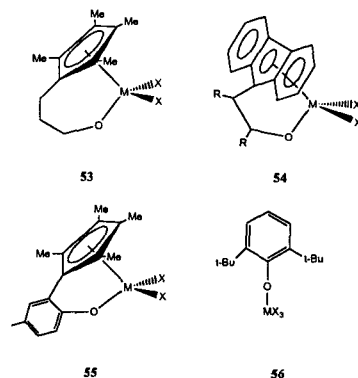
2.2.1.4 O-based 리간드

Phenoxide 리간드와 같은 전자공여체를 가진 화합물들도 올레핀 중합 활성을 가질 수 있음이 보고되었으며 이러한 부류로 분류될 수 있는 화합물들(착물 49-52)을 Scheme 9에 도시하였다.

이 경우에도 주쇄의 고리 크기가 촉매활성에 영향을 미침이 Schaverien 등에 의하여 발견되었으며



Scheme 9



Scheme 10

(착물 49-51, 메틸렌 브릿지계가 보다 활성이 큼), β -탄소에 큰 리간드를 가지는 특성을 보이고 있다.⁶⁸ Okuda 등은 에틸렌 브릿지계(착물 52)를 에틸렌, 스티렌 공중합에 활용하였으며,⁶⁹ Morokuma 등은 이 화합물에 대한 이론적 연구를 수행하였다.⁷⁰

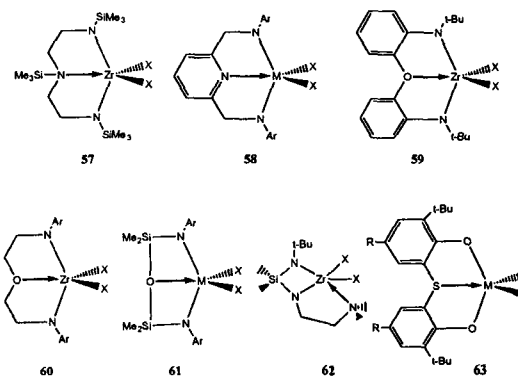
한편, Cp 리간드와의 조합을 이룬 화합물은 CGC 화합물과 유사한 구조(Scheme 10, 착물 53-56)를⁷¹⁻⁷³ 보이고 있는데, 특히 Marks 등에 의하여 소개된 Cp*와 아릴산화물을 가지는 화합물(착물 55)은⁷³ 에틸렌 중합에 있어 매우 높은 활성(2,100 g/mmol·h·bar)을 나타내었다. 아릴산화물과 할로젠화물 리간드를 가지는 촉매(착물 56)를 에틸렌, 스티렌 공중합에 활용하였으나 생성된 고분자는 공중합체가 아니라 단일중합체의 혼합물임이 밝혀진 것은 흥미롭다.⁷⁴

2.2.2 삼각쌍피라미드 구조

Scheme 11에 삼각쌍피라미드 구조를 가지는 화합물(착물 57-63)을 도시하였다. 이러한 구조를 가지는 화합물은 2개의 X형 리간드와 함께 L형 리간드가 추가적으로 필요로 하며, 대부분이 이아미드 또는 이알콕시드 리간드를 추가적인 전자공여체 원자(N, O, S)를 가지는 사슬로 연결된 세자리 리간드를 가지고 있다. 추가적인 공여체 원자는 두 개의 말단 이아미드 또는 이알콕시드 리간드 사이에 위치할 때 활성이 높아지는 경향성을 보인다. 그러나, 아직까지 아미드와 알콕시드를 말단기로 가지는 리간드는 보고되지 않고 있다.

2.2.2.1 N-기초 리간드

Horton이 합성한 [N,N,N] 리간드를 가지는 촉매(착물 57),⁷⁵ Bochmann이 합성한 [N,O,N] 리간드를 가지는 촉매(착물 61)⁷⁶ 등은 에틸렌 중합에 있어서 수십 g/mmol·h·bar 정도의 활성을 보였으나



Scheme 11

pyridyl 공여체를 가지는 지르콘 촉매(착물 58)는⁷⁷ 1500 g/mmol·h·bar와 같은 높은 활성을 보였다. 그러나 티탄 유사체는 매우 낮은 활성을 보였으며, 이는 Ti(III)으로 환원이 이루어졌기 때문으로 해석되고 있다. 59는 100 g/mmol·h·bar의 활성을 보이고 있으며,⁷⁸ 60은 [N,O,N] 리간드가 심각 및 평면 구조이성질체가 공존함이 보고되었으나 중합활성은 보고되지 않았다.⁷⁹ 이러한 촉매계에 있어서도 이아미드 리간드계에서와 마찬가지로 아미드 리간드의 치환기는 큰 특성을 가진다.

한편, Schrock 등은 아민기이 아미드 리간드 사이에 있는 것이 아니라 아미드기이 아미드, 아민 리간드 사이에 있는 화합물(착물 62)을 합성하였으나 1-헥센의 중합에 활성을 보이지 않았다.⁸⁰

2.2.2.2 O-기초 리간드

대부분 bis(alkoxides) 리간드에 추가적인 전자공여체 원자를 가지는 경우(착물 63)에 촉매활성이 급격히 개선되고 있다. Kakugo에 의하여 최초로 이

러한 부류의 화합물(착물 **63**)이 보고된^{81,82} 이후, Schaverien,⁶⁸ Okuda^{69(a),83} 등이 S 전자공여체 원자를 가지는 높은 활성의 촉매를 보고하였다. 이러한 향상된 촉매활성은 약하게 결합된 S에 의하여 활성을 보이는 양이온종을 안정화시키기 때문으로 분석되고 있다.⁸⁴

2.2.3 팔면체 구조

이러한 구조의 화합물은 사면체, 삼각쌍피라미드 구조에 비하여 상대적으로 많지는 않으며 이 부류에 속하는 화합물을 Scheme 12(착물 **64-70**)에 도시하였다. 이 화합물들은 2개의 X형 리간드와 함께 2개의 L형 리간드를 필요로 하고 있다.

2.2.3.1 N-기초 리간드

Amidinate 리간드의 이민 부분은 피린 또는 pyrimidine과 같은 방향족계로 구성되어 aminopyridinato 리간드를 형성(착물 **64**)할 수 있으나 활성은 매우 낮은 것으로 보고되고 있다.⁸⁵

한편, aminopyridinato 리간드와 아마이드 리간드를 가지는 Ti, Zr 화합물(착물 **65**)이 Kempe에 의하여 보고되었으며 프로펜과 1-부텐에 대하여 매우 높은 활성을 보이고 있다.⁴³

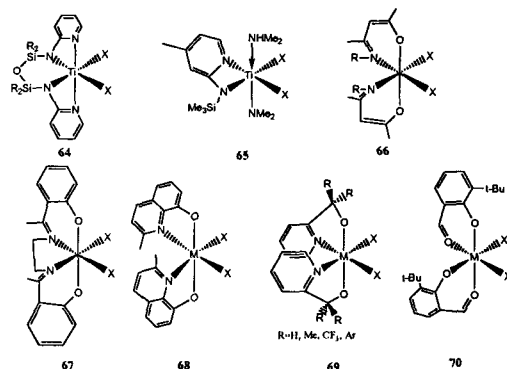
2.2.3.2 O-based 리간드

β -Ketoiminate 리간드를 가지는 촉매들(착물 **66-70**)이 Jordan 등에 의하여 시험되었으나 **66**은 중간정도의 활성을 보였다.⁸⁶ 한편, Salen형태의 리간드를 가진 **67**은 높은 활성이 보고되었다.⁸⁷ 피리딘에 알콕시 치환기를 가진 촉매계(착물 **68, 69**)에서는 주쇄 치환기의 종류에 따라 활성이 민감하게 변함도 보고되었다.⁸⁸ 또한 알데히드 치환기를 가진 페녹시이드계(착물 **70**)은 Matilainen에 의하여 개발되어 에틸렌 중합에 대하여 상당한 활성(400 g/mmole·h·bar)과 높은 분자량을 보였으나 넓은 분자량 분포를 보여 주었다.⁸⁹

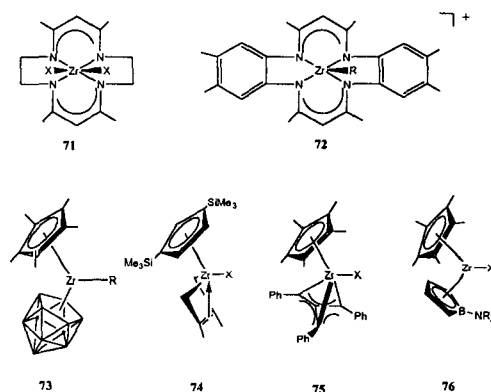
2.2.4 기타

이 절에서는 구조가 위에서 언급한 구조에 해당되지 않는 화합물을 정리하였고 Scheme 13(착물 **71-76**)에 도시하였다.

우선 언급할만한 화합물은 tetraaza macrocyclic 리간드를 가지는 촉매계로 Jordan 등에 의하여 보고되었다.⁹⁰ 킬레이트된 β -diketiminate는 위에서 언급한 amidinate 리간드의 고차 유사체 유사체로 간주될 수 있으며 이러한 리간드를 포함하는 Zr 화합물(착물 **71**)은 올레핀 중합반응에 대하여 중간정도의 활성을 보이고 있는 것으로 보고되었으나 양이온



Scheme 12



Scheme 13

착물(착물 **72**)의 경우는 매우 낮은 활성을 보이는 것으로 알려졌다.

포피린도 Zr, Hf 알킬 착물의 당지 리간드로 사용되었으나 에틸렌 중합에 활성을 보이지 않았다.⁹¹

최근에 중성 화합물이 또한 주목을 받고 있는데 가장 중요한 이유는 MAO와 같은 값비싼 조촉매를 근본적으로 사용하지 않아도 되기 때문이다. 또한 감소된 친전자성은 다양한 관능기를 포함한 단량체의 중합에 유용할 가능성이 있으며 실제로 이러한 전략이 후전이금속 촉매의 경우 활용되고 있다. 그러나 중심금속의 증가된 전자밀도는 M-C 결합의 세기를 약화시켜 β -H 제거반응을 촉진시킬 가능성도 제기되고 있다.⁹² 이러한 화합물을 합성하는데 사용한 전략은 단일 음이온 Cp⁻ 리간드를 isolobal 음이온 리간드로 대체하는 것이다. 다시 말하자면, 전체적인 구조와 금속의 프론티에 궤도의 성질을 변화시키지 않으면서 전체 화합물의 전하를 1단위 감소시키는 전략이다.

이러한 전략하에서 합성된 화합물은 Jordan 등에

의하여 합성된 Cp-carborane Zr 착물(착물 73),⁹³ Bochmann 등에 의하여 보고된 Cp-diene 착물(착물 74),⁹⁴ Bazan 등에 의하여 소개된 Cp-trimethylenemethane 촉매(착물 75),⁹⁵ Bercaw의 borrolide 착물(착물 76)⁹⁶ 등이 있으며 10^2 - 10^3 g/mmol·h·bar 정도의 촉매활성을 보이고 있는 것으로 알려졌다.

4. 결 론

위에서 살펴 보았듯이 다양한 리간드가 Cp 리간드를 대신하였고 상당한 촉매활성을 보이고 있다. 따라서 과거와 같이 촉매활성을 나타내기 위하여 Cp형의 리간드를 반드시 가져야 한다는 환상은 이미 깨어진 상태라고 할 수 있다. 그러므로 많은 사람들의 연구결과 활성이 큰 촉매 화합물이 가져야 할 다음의 몇가지 특성을 제시할 수 있다.³

1) 중심금속에 전자부족 상태 부여

활성이 큰 화합물은 몇 개의 예외적 경우를 제외하고 14개 또는 그 이하의 전자를 가짐.

2) 활성점에서는 성장고분자주사슬과 인접한 빈 자리를 가짐.

단량체의 배위와 고분자주사슬을 위한 두 개의 Y기는 항상 cis 위치.

3) 활성 중간체는 중심금속이 양으로 하전된 상태를 선호

중심금속이 양으로 하전되면 보다 친전자성이 증가되어 활성증가 및 비활성화 방지에 유리

4) 담지 리간드 치환기는 별크한 특성

활성점을 보호할 뿐만 아니라 단량체에 대한 선택성이 증가하고 생성된 고분자의 분자량 및 구조를 통제하는데 유리.

따라서 이러한 특성을 줄 수 있는 어떠한 리간드의 조합도 충분히 시도할 가치가 있다고 할 수 있으며, 미래에 전혀 새로운 촉매의 탄생의 가능성을 완전히 배제할 수 없다고 할 것이다. 다만 문헌상에 보고된 촉매 활성의 경우는 중합 반응조건외 최적화가 되어 있다고는 할 수 없기 때문에 일반적인 추세의 이해에 그쳐야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.*, **6**, 1 (1968).

2. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).

3. (a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Sloan, A. J. P. White, and D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **120**, 849 (1998). (b) B. L. Small M. Brookhart, and A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998). (c) B. L. Small and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7143 (1998).

4. (a) L. K. Johnson, C. M. Killian, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995). (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreuzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, and M. S. Brookhart(Dupont), WO-A 96/23010 (1996) [*Chem. Abstr.* **1996**, 125, 222773t].

5. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, and D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 428 (1999). (a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, and D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 428 (1999). (b) A. L. McKnight and R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **98**, 2587 (1998). (c) G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 243 (1999). (d) C. Janiak, "Metallocenes", eds. by A. Togni and R. L. Halterman, vol. II, chapter 9, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, 1998.

6. (a) H. Plenio and D. Burth, *J. Organomet. Chem.*, **519**, 269 (1996). (b) E. Barsties, S. Schaible, M.-H. Proscenc, U. Rief, W. Roell, O. Weyand, B. Oorer, and H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 63 (1996). (c) H. J. G. Luttkhedde, R. P. Leino, C. E. Wilen, J. H. Naesman, M. J. Ahlgren, and T. A. Pakkanen, *Organometallics*, **15**, 3092 (1996). (d) F. Kuber, M. Riedel, B. Bachman, and A. Winter, *Eur. Pat. Appl.* 743,317 (1996). (e) M. Sone, S. Hasegawa, S. Yamada, and A. Yano, *Eur. Pat. Appl.* 709,393 (1996). (f) R. Leino, H. Luttkhedde, C. E. Wilen, R. Sillanpaa, and J. H. Nasman, *Organometallics*, **15**, 2450 (1996).

7. (a) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, and H. G. Stammler, *Chem. Ber.*, **129**, 1509 (1996). (b) P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, and H. G. Stammler, *Organometallics*, **15**, 4153 (1996).

8. (a) M. Mitani, M. Hayakawa, T. Yamada, and T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2967 (1996). (b) M. Mitani, K. Oouchi, M. Hayakawa, T. Yamada, and T. Mukaiyama, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1815 (1996).

9. (a) M. W. Kim, E. Hong, T. K. Han, S. I. Woo, and Y. Do, *J. Organomet. Chem.*, **523**, 211 (1996). (b) T. Sugano, H. Uchino, K. Imaeda, E. Taniyama, and N. Iwama, *Eur. Pat. Appl.* 697,418 (1996).

10. (a) W. A. Herrmann, J. J. A. Morawietz, H. F. Herrmann, and F. Kuber, *J. Organomet. Chem.*, **509**, 115 (1996). (b) H. F. Herrmann, F. Kuber, W. A. Herrmann, and M. Morawietz, *Eur. Pat. Appl.* 742, 225 (1996).

11. (a) M. Aulbach, F. Kuber, M. Riedel, and F. Helmer-Metzmann, *Eur. Pat. Appl.* 749,985 (1996). (b) T. Helmer-Metzmann, F. Osan, and M. Riedel, *Eur. Pat. Appl.* 749,988 (1996).
12. (a) D. Fischer, F. Langhauser, G. Schweier, H. H. Brintzinger, and N. Leyser, *PCT Int. Appl.* 96/26211 (1996). (b) J. H. Shin, T. Hascall, and G. Parkin, *Organometallics*, **18**, 6 (1999).
13. T. A. Herzog, D. L. Zubris, and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11988 (1996).
14. S. Mansel, U. Rief, M. H. Prosen, R. Kirsten, and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **512**, 225 (1996).
15. T. Kashiwamura, N. Yabunouchi, M. Watanabe, N. Tani, T. Okamoto, K. Yokota, M. Kanazawa, and T. Inoue, *Eur. Pat. Appl.* 818,458 (1998), based on PCT Int. Appl. 96/30380 (1996).
16. K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, and H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171 (1996).
17. (a) H. Uchino, J. Endo, T. Takahama, T. Sugano, K. Katoh, N. Iwama, and E. Taniyama, *US Patent* 5, 594,081 (1997). (b) T. Okamoto, M. Uemura, and M. Watanabe, *PCT Int. Appl.* 96/04317 (1996). (c) L. Resconi, I. E. Nifant'ev, Y. A. Dubitsky, E. Barbassa, C. Schaverien, and R. Ernst, *PCT Int. Appl.* 96/38458 (1996).
18. S. Hamura, T. Yoshida, and M. Sato, *U.S. Patent* 5, 770,666 (1998), based on *Eur. Pat. Appl.* 716,092 (1996).
19. M. Aulbach, C. Fritze, H. F. Herrmann, F. Kuber, W. Spaleck, and R. Zenk, *Eur. Pat. Appl.* 723,971 (1996).
20. S. K. Noh, G. Byun, C. Lee, D. Lee, K. Yoon, and K. S. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **518**, 1 (1996).
21. D. Lee, K. Yoon, S. Noh, and S. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 639 (1996).
22. (a) T. Ushioda, M. L. H. Green, J. Haggitt, and X. Yan, *J. Organomet. Chem.*, **518**, 155 (1996). (b) G. M. Diamond, A. N. chernega, P. Mountford, and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 921 (1996).
23. M. Aulbach, M. J. Brekner, F. Kuber, and R. Zenk, *Eur. Pat. Appl.* 739,897 (1996).
24. (a) C. Pellecchia, A. Proto, P. Longo, and A. Zambelli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 663 (1991). (b) *ibid.*, **13**, 277 (1992). (c) C. Pellecchia, A. Grassi, and A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1160 (1993).
25. M. Bochmann and S. J. Lancaster, *Organometallics*, **12**, 633 (1993).
26. (a) R. Quyoum, Q. Wang, M.-J. Tudoret, and M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6435 (1994). (b) Q. Wang, R. Quyoum, D. J. Gillis, M.-J. Tudoret, D. Jeremic, B. K. Hunter, and M. C. Baird, *Organometallics*, **15**, 693 (1996).
27. C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, and A. Zambelli, *Organometallics*, **12**, 4473 (1993).
28. S. W. Ewart, M. J. Sarsfield, D. Jeremic, T. L. Tremblay, E. F. Williams, and M. C. Baird, *Organometallics*, **17**, 1502 (1998).
29. G. Jimenez Pindado, M. Thornton-Pett, M. Bouwkamp, A. Meetsma, B. Hessen, and M. Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2358 (1997).
30. G. G. Lavoie and R. G. Bergman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2450 (1997).
31. (a) G. C. Bazan G. Rodriguez, A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, and C. Muller, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 2291 (1996). (b) G. C. Bazan, and G. Rodriguez, *Organometallics*, **16**, 2492 (1997). (c) J. S. Rogers, G. C. Bazan, and C. K. Sperry, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9305 (1997). (d) R. W. Barnhart, G. C. Bazan, and T. Mourey, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1082 (1998).
32. (a) T. Wada, T. Tsukahara, T. Sugano, T. Takahama, and H. Kurokawa (Mitsubishi Kagaku Kk), *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP-A* 07,188,335 (1995) [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 199705v]. (b) C. Janiak, K. C. H. Lange, U. Versteeg, D. Lentz, and P. H. M. Budzelaar, *Chem. Ber.*, **129**, 1517 (1996). (c) E. J. M. De Boer, H. J. Heeres, and H.J.R. De Boer (Shell), *EP-B* 638, 593, 1995 [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 199670e]. (d) T. Tsukahara, T. Wada, T. Sugano, T. Takahama, and K. Yamamoto (Mitsubishi Kagaku Kk), *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP-A* 07,188,319 (1995) [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 199704u].
33. (a) S. A. A. Shah, H. Dorn, A. Voigt, H. W. Roesky, E. Parisini, H. G. Schmidt, and M. Noltemeyer, *Organometallics*, **15**, 3176 (1996). (b) J. A. M. Canich and H. W. Turner (Exxon), *WO-A* 92/12162 (1992) [*Chem. Abstr.* **1993**, 118, 81615j].
34. S. Tinkler, R. J. Deeth, D. J. Duncalf, and A. McCamley, *Chem. Commun.*, 2623 (1996).
35. (a) T. W. Warren, R. R. Schrock, and W. M. Davis, *Organometallics*, **15**, 562 (1996). (b) *ibid.*, **17**, 308 (1998).
36. F. G. N. Cloke, T. J. Geldbach, P. B. Hitchcock, and J. B. Love, *J. Organomet. Chem.*, **506**, 343 (1996).
37. (a) N. A. H. Male, M. Thornton-Pett, and M. Cochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2487 (1997). (b) B. Tsuie, D. C. Swenson, and R. F. Jordan, *Organometallics*, **16**, 1392 (1997).
38. (a) J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, and J. J. Vittal, *Macromol.*, **29**, 5241 (1996). (b) J. D. Scollard, and D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10008 (1996). (c) J. D. Scollard, D. H. McConville, and S. J. Rettig, *Organometallics*, **16**, 1810 (1997). (d) J. D. Scollard, D. H. McConville, and J. J. Vittal, *Organometallics*, **16**, 4415 (1997).
39. F. Jaeger, H. W. Roesky, H. Dorn, S. Shah, M. Noltemeyer, and H. G. Schmidt, *Chem. Ber.*, **130**, 399 (1997).
40. V. C. Gibson, B. S. Kimberley, A. J. P. White, D. J. Williams, and P. Howard, *Chem. Commun.*, 313 (1998).

41. (a) A. Little, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, and S. J. Brown, *Organometallics*, **17**, 446 (1998). (b) D. Herskorvics-Korine, and M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.*, **503**, 307 (1995). (c) D. Walther, R. Tischler, H. Goeris, J. Koch, and B. Schweder, *J. Organomet. Chem.*, **508**, 13 (1996). (d) R. Schlund, M. Lux, F. Edelmann, U. Rössmann, and W. Rohde (BASF), EP-B 687,693 (1995) [*Chem. Abstr.* **1996**, 124, 147160q]. (e) J. R. Hagadorn and J. Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3087 (1997). (f) J. C. Flores, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Organometallics*, **14**, 1827 (1995).
42. (a) A. N. Chernega, R. Gomez, and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1415 (1993). (b) R. Gomez, M. L. H. Green, and J. Haggitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2607 (1994). (c) R. Gomez, R. Cuchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, and M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **491**, 153 (1995).
43. H. Fuhrmann, S. Brenner, P. Arndt, and R. Kempe, *Inorg. Chem.*, **35**, 6742 (1996).
44. (a) J. A. M. Canich and H. W. Turner (Exxon), WO-A 92/12162 (1992) [*Chem. Abstr.* **1993**, 118,81615j]. (b) J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nikias, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S. Y. Lai (Dow Chemical Co.), EP-B 0416815 (1990) [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 13163m]. (c) Y. X. Chen and T. J. Marks, *Organometallics*, **16**, 3649 (1997).
45. (a) F. Amor and J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 245 (1996). (b) J. Okuda, F. J. Schattenman, S. Wocadlo, and W. Massa, *Organometallics*, **14**, 789 (1995).
46. P. N. Nikias, D. D. Devore, and D. R. Wilson (Dow), PCT Int. Appl. WO 93/08199 (1993).
47. (a) S. Ciruelos, T. Cuenca, R. Gomez, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, and P. Royo, *Organometallics*, **15**, 5577 (1996). (b) J. Okuda, S. Verch, T. P. Spaniol, and R. Stuermer, *Chem. Ber.*, **129**, 1429 (1996).
48. (a) J. A. M. Canich (Exxon), US Patent 5,026,798 (1991). (b) J. A. M. Canich, and G. F. Licciardi (Exxon), US Patent 5,057,475 (1991). (c) J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nikias, R. K. Rosen, R. K. Knight, and S.-Y. Lai (Dow), Eur. Pat. Appl. 0 416 815 A2 (1991).
49. (a) D. D. Devore (Dow), Eur. Pat. Appl. 0 514 828 A1 (1992). (b) G. A. Luinstra and J. H. Teuben, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1470 (1990).
50. (a) A. K. Hughes, A. Meetsma, and J. H. Teuben, *Organometallics*, **12**, 1936 (1993). (b) W. A. Herrmann and M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.*, **482**, 169 (1994).
51. (a) D. W. Carpenetti, L. Kloppenburg, J. Kupec, and J. L. Peterson, *Organometallics*, **15**, 1572 (1996). (b) A. L. McKnight, M. A. Masood, R. M. Waymouth, and D. A. Straus, *Organometallics*, **16**, 2879 (1997).
52. Y. X. Chen and T. J. Marks, *Organometallics*, **16**, 3649 (1997).
53. (a) P. J. Sinnema, K. Liekelema, A. Meetsma, B. Hessen, and J. H. Teube, *Abstr. Pap. 213th ACS National Meeting* (San Francisco, CA) 1997, INORG-285. (b) P. J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, and J. H. Teuben, *Organometallics*, **16**, 4245 (1997). (c) P. T. Gomez, M. L. H. Green, A. M. Martins, and P. Mountford, *J. Organomet. Chem.*, **541**, 121 (1997).
54. (a) J. Okuda, F. Schattenmann, S. Wocadlo, and W. Massa, *Organometallics*, **14**, 789 (1995). (b) F. G. Sernetz, R. Mullhaupt, T. Amor, T. Eberle, and J. Okuda, *J. Polym. Sci.*, **A35**, 1571 (1997).
55. (a) R. E. LaPointe, J. C. Stevens, P. N. Nikias, and M. H. McAdon (Dow), Eur. Pat. Appl. 0 520 732 A1 (1992). (b) P. N. Nikias, M. H. McAdon, and J. T. Patton (Dow), PCT Int. Appl. WO 95/00526 (1995). (c) Y. Obora, C. L. Stern, T. J. Marks, and P. N. Nikias, *Organometallics*, **16**, 2503 (1997).
56. J. T. Park, *The 2nd International Scientific Symposium on Advanced Materials and Chemical Engineering (ISS-AMCHE '98)*, Seoul, Korea, 1998.
57. (a) T. K. Woo, L. Fan, and T. Ziegler, *Organometallics*, **13**, 2252 (1994). (b) T. K. Woo, L. Fan, and T. Ziegler, *Organometallics*, **13**, 432 (1994). (c) L. Fan, D. Harrison, T. K. Woo, and T. Ziegler, *Organometallics*, **14**, 2018 (1995). (d) T. K. Woo, P. M. Margl, T. Ziegler, and P.E. Bloechl, *Organometallics*, **16**, 3454 (1997).
58. J. A. M. Van Beek, G. H. J. Van Doremaele, G. J. M. Gruter, H. J. Arts, and G. H. M. R. Eggels, PCT Int. Appl. 96/13529 (1996).
59. J. C. Flores, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Macromol.*, **29**, 8030 (1996).
60. J. C. Flores, J. S. Wood, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Organometallics*, **15**, 4944 (1996).
61. R. E. V. H. Spence and W. E. Piers, *Organometallics*, **14**, 4617 (1995).
62. Y. Mu, W. E. Piers, D. C. MacQuarrie, and M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.*, **74**, 1696 (1996).
63. K. Frey, G. von Massow, H. G. Alt, and M. B. Welch, US Patent 5,563,284 (1996).
64. M. Riedel, F. Kuber, M. Aulbach, G. Erker, and M. Konemann, US Patent 5,750,752 (1998), based on Eur. Pat. Appl. 749,975 (1996).
65. K. Kawai, T. Kitahara, and T. Fujita, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 08/325315(1996) [*Chem. Abstr.* **1996**, 126, 144669].
66. Y. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, and K. H. Theopold, *Organometallics*, **15**, 5284 (1996).
67. (a) R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Kruger, and G. P. J. Verhovnik, *Organometallics*, **16**, 1511 (1997). (b) P. W. Jolly, K. Jonas, G. P. J. Verhovnik, A. Dohring, J. Gohre, and J. C. Weber (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), WO-A 98/04570

- (1998) [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 167817v].
68. A. van der Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, and A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3008 (1995).
 69. (a) F. G. Sernetz, R. Mullhaupt, S. Fokken, and J. Okuda, *Macromol.*, **30**, 1562 (1997). (b) S. Fokken, T. P. Spaniol, J. Okuda, F. G. Sernetz, and R. Mullhaupt, *Organometallics*, **16**, 4240 (1997).
 70. R. D. J. Froese, D. G. Musaev, T. Matsubara, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7190 (1997).
 71. E. E. C. G. Gielens, J. Y. Tiesnitsch, B. Hessen, and J. H. Teuben, *Organometallics*, **17**, 1652 (1998).
 72. B. Rieger, *J. Organomet. Chem.*, **420**, C17 (1991).
 73. Y. X. Chen, P. F. Fu, C. L. Stern, and T. J. Marks, *Organometallics*, **16**, 5958 (1997).
 74. P. Aaltonen, J. Seppala, L. Matilainen, and M. Leskela, *Macromol.*, **27**, 3136 (1994).
 75. A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, and H. van de Weg, *Organometallics*, **15**, 2672 (1996).
 76. N. A. H. Male, M. Thornton-Pett, and M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2487 (1997).
 77. (a) F. Guerin, D. H. McConville, and J. J. Vittal, *Organometallics*, **15**, 5586 (1996). (b) F. Guerin, D. H. McConville, and N. C. Payne, *Organometallics*, **15**, 5085 (1996).
 78. R. Baumann, W. M. Davis, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3830 (1997).
 79. R. R. Schrock, F. Schattenmann, M. Aizenberg, and W. M. Davis, *Chem. Commun.*, 199 (1998).
 80. F. Schattenmann, R. R. Schrock, and W. M. Davis, *Organometallics*, **17**, 989 (1998).
 81. T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, and M. Kakugo, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 349 (1989).
 82. T. Miyatake, K. Mizunuma, and M. Kakugo, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **66**, 203 (1993).
 83. S. Fokken, T. P. Spaniol, H. C. Kang, W. Massa, and J. Okuda, *Organometallics*, **15**, 5069 (1996).
 84. L. Porri, A. Ripa, P. Colombo, E. Miano, S. Capelli, and S. V. Meille, *J. Organomet. Chem.*, **514**, 213 (1996).
 85. M. Oberthur, P. Arndt, and R. Kempe, *Chem. Ber.*, **129**, 1087 (1996).
 86. (a) E. B. Tjaden and R. F. Jordan, *Macromol. Symp.*, **89**, 231 (1995). (b) E. B. Tjaden, D. C. Swenson, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **14**, 371 (1995). (c) D. Jones, A. Roberts, K. Cavell, W. Keim, U. Englert, B. W. Skelton, and A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **255** (1998).
 87. T. Repo, M. Klinga, P. Pietikainen, M. Leskelae, A. M. Uusitalo, T. Pakkanen, K. Hakala, P. Aaltonen, and B. Loeffgren, *Macromol.*, **30**, 171 (1997).
 88. (a) X. Bei, D. C. Swenson, and R. F. Jordan, *Organometallics*, **16**, 3282 (1997). (b) T. Tsukahara, D. C. Swenson, and R. F. Jordan, *Organometallics*, **16**, 3303 (1997). (c) I. Kim, Y. Nishihara, R. F. Jordan, R. D. Rogers, A. L. Rheingold, and G. P. A. Yap, *Organometallics*, **16**, 3314 (1997).
 89. L. Matilainen, M. Klinga, and M. Leskelae, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 219 (1996).
 90. (a) R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8493 (1993). (b) A. Martin, R. Uhrhammer, T. G. Gardner, and R. F. Jordan, *Organometallics*, **17**, 382 (1998).
 91. H. Brand, J. A. Capriotti, and J. Arnold, *Organometallics*, **13**, 4469 (1994).
 92. C. Kreuder, R. F. Jordan, and H. Zhang, *Organometallics*, **14**, 2993 (1995).
 93. D. J. Crowther, N. C. Baenziger, and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1455 (1991).
 94. (a) G. Jimenez Pindado, M. Thornton-Pett, and M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3115 (1997). (b) B. Hessen and H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11670 (1996).
 95. (a) G. Rodriguez and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 343 (1997). (b) G. Rodriguez and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10155 (1995).
 96. A. Pastor, A. F. Kiely, L. M. Henling, M. W. Day, and J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **528**, 65 (1997).