

## 메탈로센 중합 촉매 : 싸이클로펜타디엔닐 리간드 합성 면에서의 고찰

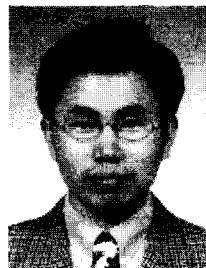
이 분 열

### 1. 서 론

1980년대 이후 학계 및 석유 화학업계에서 메탈로센 중합 촉매 개발에 상당한 노력과 투자가 이루어져 왔다. 이러한 배경에는 현재 전 세계적으로 약 4천만톤 이상의 고분자가 Ziegler-Natta 촉매로 대표되는 전이금속 촉매에 의하여 생산되고 있는 현실이 있다. Ziegler-Natta 촉매는 비균일계 촉매로 촉매의 활성화된 종 (active species)의 정확한 모습을 알 수 없어 연구하는데 한계가 있고 또한 활성화 된 종이 한 촉매에 여러 가지가 있어 얻어진 고분자의 분자 구조가 균일하지 않다. 반면에 메탈로센 촉매의 균일계 단일활성점 촉매 (homogeneous single-site catalyst)로 활성화된 촉매의 모양을 정확히 알 수 있고 얻어진 고분자의 미세구조 (microstructure)가 균일하다. 더욱 기대되는 것은 촉매의 리간드의 구조를 변화시킴에 의해 촉매의 활성도와 얻어지는 고분자의 미세구조를 조절할 수 있다는 것이다. 촉매의 구조에 따라 프로필렌 단량체로부터 isotactic-PP, atactic-PP, syndiotactic-PP, isotactic-atactic block-PP 등 고분자의 미세구조가 다양한 고분자를 얻을 수 있다. 또한 그 동안 Ziegler-Natta 촉매로는 얻을 수 없었던 syndiotactic-PS, ethylene-styrene 공중합체 (ESI), ethylene-cycloolefin 공중합체 (COC) 등 새로운 고분자를 얻을 수 있는 길도 제공하였다.

이 새로운 촉매를 이용한 상업화가 1990년 초 PE에서 가시화되었고 그 후로 PP 및 신규 공중합체에서 이루어지고 있으나 초기 학계 및 산업계에

서 기대한 것 만큼 빨리 이루어 지고 있는 상황은 아니다.<sup>1</sup> 상업화가 더딘 이유는 시장의 냉담한 반응 때문이다. 이미 너무 다양한 수지들이 개발되어 제품에 정착되어 있기 때문에 우수한 물성을 보이는 수지가 출시된다고 해도 시장에서 기존의 수지에 맞게 갖추어진 설비를 쉽게 바꾸려 하지 않기 때문이다. 더군다나 메탈로센계 촉매의 단가가 여전히 높아 수지의 가격에 부담을 주고 있어 이것이 상업화를 가로 막는 요소로 작용하고 있다. 그러나, 향후 전개될 수지 시장 상황을 감안할 때 메탈로센계 촉매의 역할이 기대된다. 즉, 지금은 시장에서 값 싼 제품이 사용되고 있지만 향후 수지 자체 및 수지 생산에 환경 친화성 문제가 점점 부각이 될 것이고 그로 인해 법적 제재가 생겨날 가능성이 많다. 이런 상황 속에서는 수지의 경제적인 측면과 아울러 환경적 요소가 시장을 점유하는데 중요한 역할을 하게 되고 이것이 환경 친화적인 수지 개발에 더욱 박차를 가하게 될 것이다. 이런 경우 균일계 단일 활성점 메탈로센계 촉매의 역할이 더욱 기대된다.<sup>2</sup>



이분열

1990 서울대학교 화학과 (학사)  
 1992 서울대학교 화학과 (석사)  
 1995 서울대학교 화학과 (박사)  
 1995~ LG화학기술연구원 선임연구원  
 1999  
 1999~ U. C. Santa Barbara  
 2001 (Post-doc)  
 2001~ 아주대학교 분자과학기술학과  
 현재 교수

**Metallocene Polymerization Catalyst : Review in the Point of Synthesis of the Cyclopentadienyl Ligands**  
 아주대학교 분자과학기술학과 (Bun Yeoul Lee, Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 442-749, Korea)

균일계 단일 활성점 촉매는 주촉매와 조촉매로 구성되어 있다. 조촉매는 주로 메틸알루미늄옥센(MAO) 또는 펜타플루오로페닐 기를 가지고 있는 보레인, 또는 보레이트가 전부이다. 그러나 주촉매는 유기 금속화합물로 중심금속과 유기물질인 리간드로 구성된 다양한 화합물이 가능하다. 이 주촉매의 구조에 의하여 촉매의 활성도, 얻어지는 고분자의 미세 구조 및 이에 따른 물성이 조절된다. 초기에는 주로 중심금속에 티타늄계 4족 화합물이 쓰이고 리간드로 싸이클로펜타디엔닐(Cp) 리간드가 사용되었는데 그 후 여러 연구자들에 의해 중심 금속은 V, Cr, Co, Fe, Ni, Pd, Cu 등 전반적인 모든 전이금속으로 확대가 되었고 리간드도 Cp 리간드 이외에 아미도, 이민 등 다양한 리간드가 개발되었다. 그 중에 대표되는 것이 Brookhart 교수에 의하여 개발된 알파-다이이민 리간드를 가지고 있는 니켈 또는 팔라듐계 촉매와<sup>3</sup> Brookhart 교수와 Gibbson 교수에 의하여 개발된 피리딘으로 유래된 비스이민 리간드를 가지고 있는 철 또는 코발트계 촉매와<sup>4</sup> Fujita에 의하여 개발된 펜옥시이민 리간드의 지르코늄 또는 티타늄 촉매<sup>5</sup> 등이다.

그러나, 여전히 이러한 촉매들은 초기 개발된 메탈로센 촉매에 비해 약점을 가지고 있다. 활성면에서도 메탈로센 촉매가 여전히 우위를 차지하고 있고 특히 열적으로 불안정한 단점이 있다. 중합 공정은 중합열을 제거하는 것이 관건이기 때문에 공정 온도가 대부분 상온보다 높다. 개발된 촉매가 상업화된 공정에 투입되기 위해서는 이런 중합온도에서 견디어야 하는데 새롭게 개발되는 촉매들은 상온에서는 좋은 활성을 보이거나 실제 공정이 요구하는 고온에서는 쉽게 분해되는 경향이 있다. 이런 이유로 아직까지 상업 공정에 투입된 촉매는 메탈로센 촉매계이다.

새로운 촉매를 개발한다는 것은 새로운 리간드를 개발하여 금속을 붙여 새로운 유기금속화합물을 합성하는 것을 의미한다. 특히 새로운 메탈로센 촉매를 개발한다는 것은 중심 금속은 지르코늄, 티타늄, hafnium으로 고정되어 있어 새로운 Cp 유도체의 리간드를 개발한다는 의미이다. 그 동안 많은 사람에 의하여 다양한 Cp 리간드가 합성되었고 이로부터 메탈로센 촉매가 합성되어 중합 테스트가 이루어져왔다. 어떻게 보면 더 이상의 새로운 Cp 리간드 개발은 무의미하다고 주장할 수도 있다. 그러나, Cp 유도체들 합성이 생각만큼 쉽지 않아 아

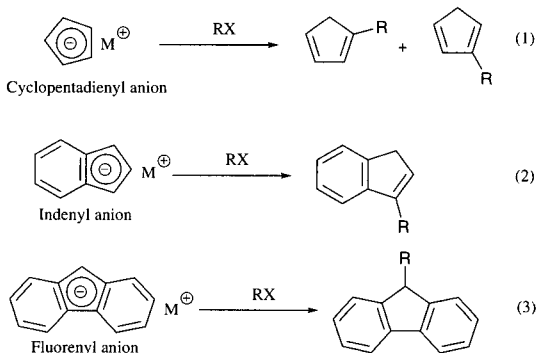
직 개발될 여지는 남아 있다고 본다. 특히, Exxon에서 보유하고 있는 메탈로센 중합 촉매의 기본 특허가 곧 말소하는 상황에서 새로운 Cp 리간드 합성 및 이를 통해 얻어진 메탈로센 촉매는 기본 특허 침해 없이 사용할 수 있다는 점에서 매력적 더욱 있다.

본 총론에서는 메탈로센 촉매의 리간드로 쓰이는 Cp 및 인데닐 및 플루오레닐 리간드를 포함한 이리간드의 합성법을 고찰해 보고자 한다. 이를 통하여 새로운 Cp 리간드의 개발 가능성도 타진해 보자 한다.

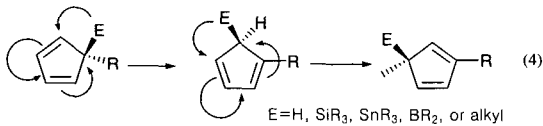
## 2. Cp 음이온의 친핵성 반응을 통한 Cp 유도체 합성

싸이클로펜타디엔, 인덴, 플루오렌의 CH<sub>2</sub> 탄소에 붙어 있는 수소는 산성도가 상당히 커서(각각의 pK<sub>a</sub> 16.6, 19.9, 22.7) *n*-BuLi, LDA 등 강한 염기에 의하여 쉽게 deprotonation 되어 Cp 및 인데닐 및 플루오레닐 음이온이 얻어진다. 더 저렴하게는 THF 용매에서 Na 또는 K 금속을 넣어 주면 수소 가스가 발생하면서 원하는 음이온이 얻어진다. 이렇게 얻어진 음이온은 nucleophilicity가 상당히 커서 다양한 electrophile과 반응할 수 있고 이 반응을 이용하여 다양한 유도체들을 제조할 수 있다. Electrophile로는 alkyl halide, alkyl tosylate, silicon halide, boron halide 화합물 등이 쓰일 수 있다(반응식 1-3).

친핵체 공격에 의하여 얻어진 싸이클로펜타디엔 및 인덴 유도체의 화합물의 메틸렌의 탄소에 붙어 있는 수소는 가만히 붙어 있지 못하고 1,5-sigmatropic rearrangement에 의하여 오각 고리 위

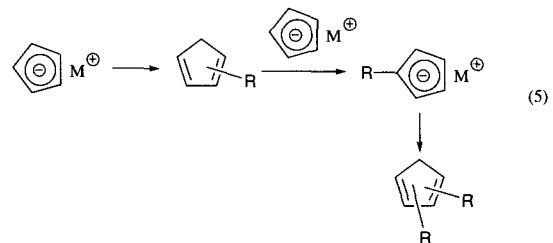


에서 fluxional motion을 한다.<sup>6</sup> 이러한 fluxional motion은 H 원자뿐만 아니라 Si 및 Sn 원자 및 심지어는 높은 온도인 경우 alkyl group에서도 관찰된다 (반응식 4). 이러한 운동으로 말미암아 싸이클로펜타디엔인 경우는 위 반응식 (1)에서 명기한 두 가지 아이소머가 NMR에서 주로 관찰된다. R이 sp<sub>3</sub> 탄소에 붙어 있는 경우도 존재하나 그 화합물은 열역학적으로 R이 sp<sub>2</sub> 탄소에 붙어 있는 화합물보다 상대적으로 불안정하여 주로 상기 반응식 (1)에 제시한 두 개의 화합물만이 관찰된다. 이러한 이성질체의 존재로 말미암아 새로 얻어진 싸이클로펜타디엔 화합물의 정확한 분석이 어렵고 이것이 연구자를 괴롭히는 경우가 가끔 있게 된다.



싸이클로펜타디엔 화합물은 그 자체로 보관이 어렵다. 즉, 두 분자의 Diels-Alder 반응이 잘 일어나 디싸이클로펜타디엔으로 쉽게 변해 가고 우리는 시중에서 이 디싸이클로펜타디엔을 구입하여 이것을 150 °C 이상에서 cracking하여 싸이클로펜타디엔을 얻자 마자 사용한다. 싸이클로펜타디엔 화합물에 치환체가 붙으면 Diels-Alder 반응성이 떨어져 어느 정도 보관할 수 있으나 여전히 Diels-Alder 반응이 진행될 여지는 남아 있다. 일반적으로 치환체가 많이 붙으면 붙을수록 치환체가 크면 클수록 Diels-Alder 반응에 의한 dimerization 반응이 일어나는 속도는 늦어진다. 반응식 (1)에서 보여준 바와 같이 치환체가 하나 붙어 있는 것의 경우도 dimerization이 상당히 일어나 반드시 저온에서 보관해야 하고 오래 보관하지 말고 수일 내로 사용해야 한다. 또한 화합물의 이런 불안정성은 화합물을 정제하는데도 상당한 제한을 가한다. 상기 반응식 (1)의 반응은 R에 따라 차이가 있을 수 있으나 R이 primary alkyl halide 또는 tosylate인 경우 수율이 전반적으로 60% 수준이다. 주 부반응은 반응 초기에 제조된 생산물이 반응물인 Cp 음이온에 의하여 deprotonation 되고 음이온이 반응 물질인 alkyl halide를 또 공격하여 두 개 이상의 R이 도입되는 것이다 (반응식 5). 유기 물질은 주로 실리카-겔 위에서 크로마토그래피 방법으로 정제를 하

나 싸이클로펜타디엔 화합물은 실리카에서 쉽게 깨진다. 깨지는 정도도 주로 R의 크기 및 개수 등에 좌우된다. 일반적으로 짧은 실리카-겔 관 위에서 빠르게 크로마토그래피를 하여 분리를 하거나 또는 좀더 반응성이 낮은 알루미늄을 이용하여 분리를 할 수 있다. 큰 scale로 합성할 시는 크로마토그래피를 사용할 수 없고 진공 증류를 해야 하는데 싸이클로펜타디엔 화합물이 열에도 잘 견디지 못해 온도를 높이 올릴 수 없다. 일반적으로 80 °C 이하에서 진공 증류를 해야 하는데 이것은 R의 크기를 제한하게 한다.



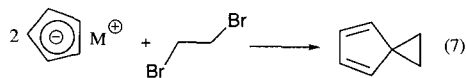
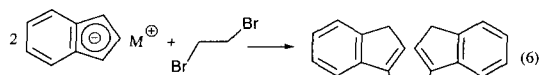
이 방법의 더 큰 단점은 두 개 이상의 치환체를 넣을 경우 반응식 (5)에서 볼 수 있듯이 두 번째의 치환체가 들어가는 것의 regio-selectivity가 작다는 것이다. 합성을 하는 화학자들이 바라는 것은 Cp 리간드에 원하는 치환체를 원하는 위치에 넣는 것인데 이 방법을 이용해서는 이러한 목적을 달성하기가 어렵다. 두 번째 치환체가 들어가는 것이 어느 정도 regioselective할 경우라도 각각의 regioisomer를 분리하는 것이 현실적으로 어렵다. 이러한 이유로 치환체가 두 개 이상인 Cp 리간드를 이러한 방법으로 제조하는 것의 예들이 별로 없고 다음에서 기술할 cyclopentenone으로부터 제조하는 것이 많이 개발되었다.

인데닐인 경우는 상황이 좀 더 단순하다. 우선 얻어진 화합물이 상기 반응식 (2)에서 볼 수 있듯이 주로 하나의 이성질체로 얻어진다. 우선 R이 sp<sub>3</sub> 탄소에 붙어 있는 것이 얻어질 것이나, 1,5-sigmatropic rearrangement에 의하여 열역학적으로 더 안정한 상기 반응식 (2)에서 보여준 형태의 화합물로 변해 간다. 인데닐 음이온에서 2-위치 (가운데 위치)의 탄소는 친핵성이 없어 그 위치로 R이 들어갈 수가 없다. 인데닐 화합물도 열이나 빛, 실리카-겔 등에 약해 정제 및 보관 시 주의가 요구되나 싸이클로펜타디엔만큼 심하지는 않다. 두 번째 치환체를 넣을 때도 들어 갈 수 있는 위치가 이미

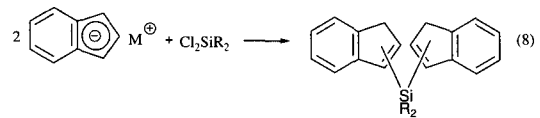
R이 붙어 있는 탄소나 그 반대편 3-위치 탄소 들 밖에 없고, 이미 치환체가 있는 곳으로 들어 가는 것이 입체장애 효과 때문에 어려워 주로 1-과 3-위치에 치환체가 있는 것을 얻을 수 있다. 그러나, 2-위치에 치환체를 넣는 것은 이 방법으로 불가능하다. 플루오레닐인 경우는 치환체가 들어 가는 곳이 한 곳 뿐이므로 상황이 단순하다.

이러한 방법으로 다양한 리간드들이 합성되었고 그로부터 메탈 complex가 합성되어 이의 중합 거동이 연구되었다. Ansa-metalocene complex (bridged complex)는 더욱 유용한 중합 거동을 보여 줘 합성의 관심 대상이다. 특히 PP중합의 tacticity control은 주로 ansa-metalocene complex의 리간드 구조에 의해 조절되기 때문에 다양한 화합물이 합성되어 보고되었다. PP뿐만 아니라 PE 중합에서도 ansa-complex는 분자량이 상대적으로 큰 고분자를 주고 또 공단량체에 대한 반응성이 우수하여 유용하다. 노보넨과 같은 입체 장애가 큰 공단량체의 공중합에서도 ansa-complexes가 더 좋은 반응성을 보여 준다. 이런 ansa-complexes를 제조할 수 있는 리간드의 많은 부분이 이 반응에 의하여 제조되었다. 하기 반응식 (6)은 isotactic PP를 제조할 수 있는 EBI 촉매의 리간드를 제조하는 방법을 보여 준다. 비슷한 유형의 리간드로 같은 합성 경로를 통하여 제조된 리간드의 예를 **그림 1**에서 보여준다.<sup>7-11</sup> Ethylene-bridged 리간드는 주로 인덴이나 플루오렌으로 구성되어 있고 Cp를 포함하는 경우는 제조된 예가 드물고 이 합성경로를 통하여 제조할 수 없다. 그 이유는 2 당량의 Cp계 음이온을 ethylenedibromide에 넣어 주었을 때 원하는 화합물이 생성되지 않고 주로 반응식 (7)에서 보여 주는 바와 같은 화합물이 얻어지기 때문이다. 이러한 부반응은 인덴이나 플루오렌을 근간으로 하는 ethylene-bridged 리간드 제조 시에도 나타나 반응 수율을 낮추는 주 원인이 된다.

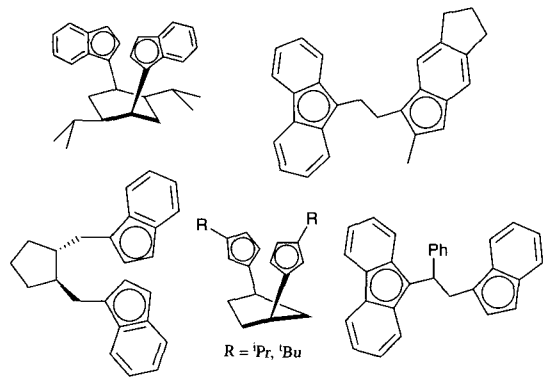
에틸렌 브리지 대신에 SiR<sub>2</sub>가 브리지 된 촉매도



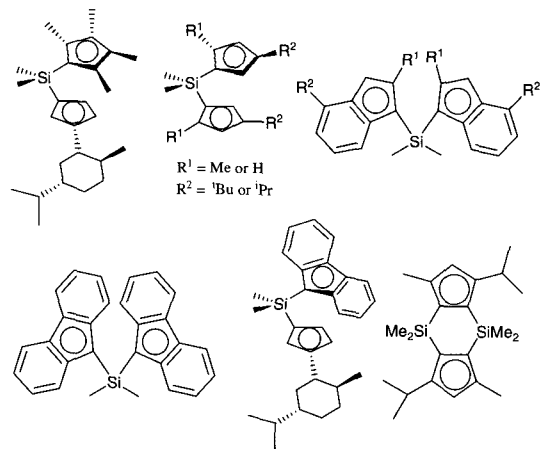
Cp, 인덴일, 플루오레닐 음이온과 R<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>를 반응시켜 얻을 수 있다 (반응식 8). 상기 에틸렌 브리지와는 다르게 Cp인 경우도 제조가 가능하고 브리지의 R 및 Cp, 인덴일, 플루오레닐의 치환체를 바꾸면서 다양한 리간드를 합성할 수 있는 장점이 있어 많은 화합물이 합성되었다. 그 예들 중 몇을 **그림 2**에 정리하였다.<sup>12-17</sup>



동일한 실리콘 브리지된 촉매이지만 하나는 Cp계 리간드이고 하나는 amido 리간드인 촉매가 Dow에 의하여 개발되어 큰 반향을 불러 일으켰다. 이러한 유형의 촉매를 CGC (Constrained Geometry



**그림 1.**



**그림 2.**

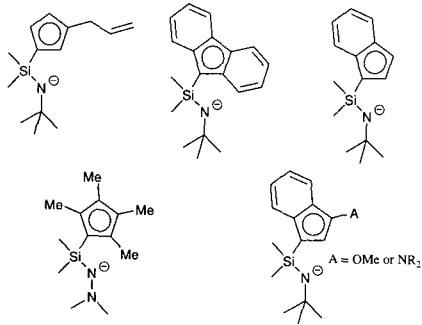
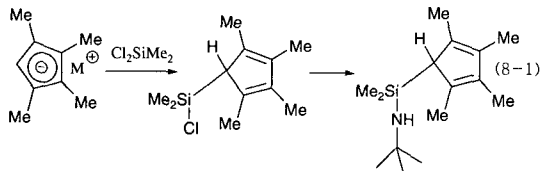


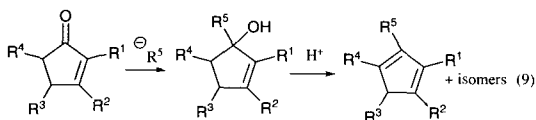
그림 3.

Catalyst)라고 명명하는데 이 유형의 촉매도 동일하게 Cp 음이온의 nucleophilicity를 이용하여 제조된다(반응식 8-1). 합성이 보고된 유도체들을 그림 3에서 정리하였다.<sup>18-22</sup>



### 3. Cyclopentenone으로부터 합성

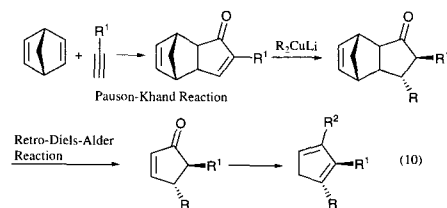
Cp 음이온으로부터 친핵체 반응을 통하여 2개 이상의 치환체를 원하는 위치에 도입하기가 어려운 문제를 위에서 기술하였다. 이 문제를 극복하는 한 방법이 cyclopentenone으로 싸이클로펜타디엔 유도체를 제조하는 것이다. 원하는 위치에 치환체를 적당히 가지고 있는 cyclopentenone을 다양한 유기 반응으로 합성하고 여기에 R<sup>5</sup> 음이온을 1,2-addition하여 allyl alcohol을 합성하고 이를 산 조건에서 물을 elimination하여 원하는 모양의 싸이클로펜타디엔 화합물을 합성하는 것이다(반응식 9).

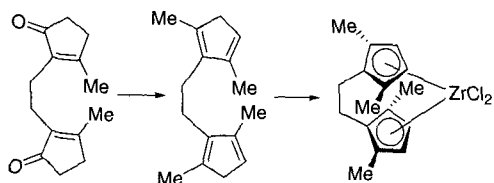
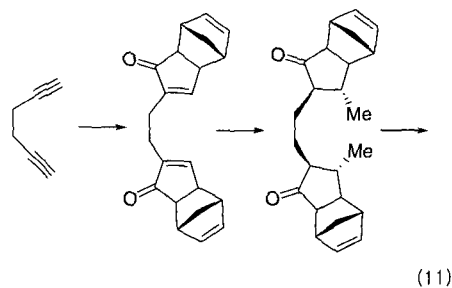


R<sup>5</sup> 음이온으로는 alkyl lithium 화합물이 가장 적당하고 Grignard reagent도 사용될 수 있으나 이 경우 1,4-addition된 부 반응물이 종종 나타나 반응 수율을 낮춘다. 이럴 경우 CeCl<sub>3</sub>를 부가적으로 첨가하여 부반응을 줄일 수 있다. 산 촉매 하에 물을 elimination하는 반응은 싸이클로펜타디엔 화합

물 자체가 산에 약한 성질이 때문에 경우에 따라 반응 수율이 낮고 반응조건을 잘 잡아야 한다. 산에 약한 정도는 온도에 약한 정도와 마찬가지로 치환체가 많으면 많을수록 강하고 aryl group보다는 alkyl group이 치환되어 있을 때 강하다. 치환체의 수가 적고 aryl 기가 치환되어 있을 때는 생산물이 깨지는 것을 방지하기 위해 사용하는 산, 용매, 온도 및 반응시간 등을 잘 조절해 주어야 한다. 경우에 따라서는 neutral한 조건에서 MgSO<sub>4</sub>와 같은 흡수제를 사용하여 물 제거 반응을 유도할 수도 있다.<sup>23</sup> 경우에 따라서는 첫번째 단계의 work-up시 HCl 수용액(1~2 N)을 수분간 separatory funnel에 넣고 흔들어 줘 물 제거 반응을 *in-situ*로 유발시킬 수도 있다. 이 경우도 반응용매 및 반응시간 등을 또한 잘 조절해 주어야 좋은 수율을 얻을 수 있다.<sup>24</sup>

이 방법의 관건은 미리 유기 반응에 의하여 원하는 위치에 원하는 치환체가 있는 cyclopentenone을 합성하는 것이다. 유기 화학자들이 다양한 cyclopentenone 유도체들을 합성하는 방법을 개발해 왔으나 합성법들이 그리 쉽지가 않고 다양한 유도체를 제조하는데 제약이 있다. 개념상 다양한 cyclopentenone 화합물을 합성할 수 있는 방법이 cobalt 화합물을 이용한 Pauson-Khand 반응이다. Pauson-Khand 반응은 alkyne, alkene, CO의 trimerization에 의해 cyclopentenone 유도체를 제조하는 것으로 alkyne, alkene을 잘 선택하여 다양한 화합물을 제조할 수 있다. 초기에 개발된 반응들은 주로 1당량의 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>이 요구되었으나 그 후 촉매 반응이 개발되어 경제적 이용 가치가 있게 되었다.<sup>25</sup> 단순한 alkene은 Pauson-Khand 반응에 반응성이 좋지 않으나 norbornadiene과 같이 ring strain이 있는 alkene은 catalytic Pauson-Khand 반응의 좋은 기질로 다양한 alkyne과 반응하여 cyclopentenone을 제공한다. 이렇게 얻어진 Pauson-Khand 반응으로부터 기존에 합성이 용이하지 않았던 1,2,3 위치에 다양한 치환체를 가진 싸이클로펜타디엔 화합물을 합성하는 방법이 개발되었다(반응식 10, 11).<sup>19,26,27</sup>





Pauson-Khand 반응의 substrate로 1,4-pentadiyne을 사용하여 반응식 (11)에 따라 싸이클로펜타디엔을 제조하면 메틸렌 브리지된 ansa-complex를 제조할 수 있고 1,5-hexadiyne을 사용하면 에틸렌 브리지된 촉매를 제조할 수 있다. 이런 촉매의 경우 브리지 바로 옆에만 치환체를 가지고 있다는 점에서 신규성이 있고 이는 중합반응이 일어나는 위치의 입체 장애를 최소화하면서 브리지 옆에 붙어 있는 치환체로 중심 금속의 전자적 효과를 조절할 수 있다는 장점이 있어 입체 장애가 큰 노보넨과 같은 단량체의 공중합에 우수한 반응성을 보여준다.<sup>28,29</sup>

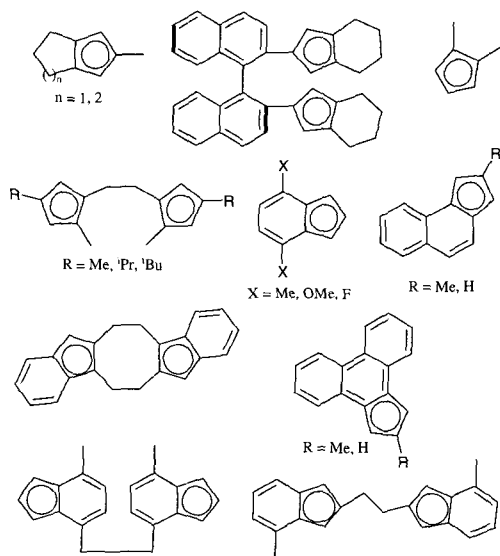
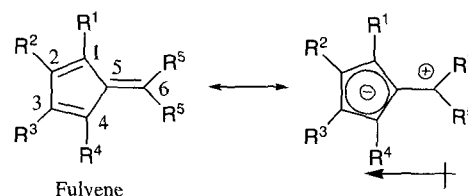


그림 4.

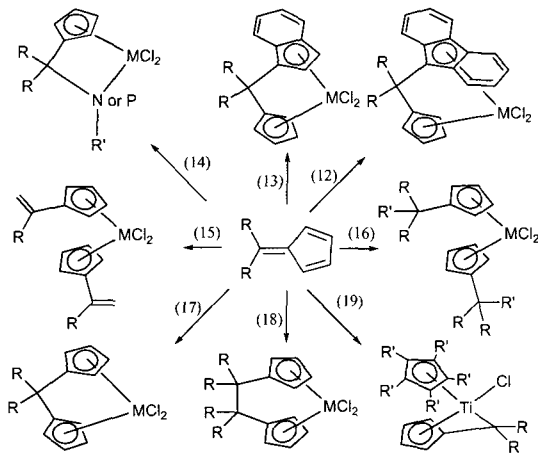
이러한 합성 방법으로 제조된 Cp 리간드의 예를 그림 4에서 보여준다.<sup>30-39</sup>

#### 4. Fulvene을 이용하는 방법

Fulvene은 다음과 같은 구조의 화합물로 독특한 성질을 갖는다. 유기물 중에서는 특이하게 노란색에서 빨간색의 색깔을 가지고 있고 그 공명 구조에 의하여 dipole moment를 갖는다. 이 공명 구조는 또한 6 위치의 탄소에 친전자성을 부여하여 다양한 친핵체가 공격하여 들어 갈 수 있다.

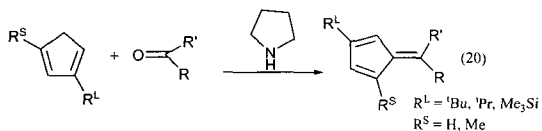


하기 반응식 12-19는 이 fulvene으로부터 얼마나 다양한 메탈로센 촉매를 제조할 수 있는지를 잘 정리하여 보여 준다. Fulvene에 공격하여 들어 가는 친핵체로 플루오레닐 음이온을 사용하면 ansa-complex용 리간드가 얻어지게 되고 이 촉매는 syndiotactic PP 제조용 촉매 및 알파-올레핀에 대한 공중합성이 상당히 좋아 PE용 촉매로도 개발되어 왔다(반응식 12).<sup>40</sup> 인데닐 음이온도 fulvene을 치고 들어갈 수 있는데 이렇게 얻어진 촉매들은 반응점에서의 입체장애가 적어 COC용의 촉매로 연구가 많이 진행되어 왔다(반응식 13).<sup>41-43</sup> R'NH<sup>-</sup>, R'PH<sup>-</sup>도 공격하여 들어 갈 수 있는데 이 경우 얻어지는 촉매는 탄소 브리지된 CGC 촉매가 얻어진다(반응식 14).<sup>44,45</sup> RLi이나 RMgX도 공격하여 들어가 새로운 Cp 리간드를 제조할 수 있고 이로부터 브리지 안된 촉매를 얻을 수도 있다(반응식 16). Fulvene의 6-위치에 붙어 있는 R group이 CH<sub>2</sub>로 시작될 경우 LDA(lithium diisopropyl amide)와 같은 base를 처리해 주면 deprotonation된 vinyl Cp 리간드가 얻어지고 이로부터 vinyl 기가 있는 촉매를 얻을 수 있다. 이 vinyl 기를 광반응에 의하여 2+2 cyclo-addition시키면 브리지된 촉매도 얻을 수 있다(반응식 15).<sup>46</sup> 경우에 따라서는 Cp 음이온 자체도 fulvene을 공격할 수 있어 반응식 (17)에서 보여준 화합물을 제조할 수 있는데 이 경우 리



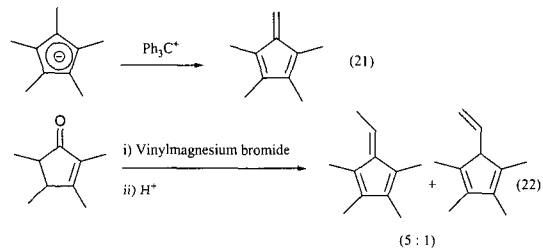
간드 제조 수율이 일반적으로 좋지 않다. 그러나 최근에 fulvene에 R'PH<sup>-</sup>를 공격시켜 얻어진 Cp 리간드로부터 브리지 안된 촉매를 제조하려고 시도하는 중에 반응식 (17)에서 보여준 화합물이 좋은 수율로 얻어졌다는 결과가 보고되었다. 에틸렌 브리지된 화합물을 fulvene을 in-situ로 제조된 "ZrCl<sub>2</sub>" 또는 "TiCl<sub>2</sub>"와 직접 반응시켜 제조하는 방법이 개발되었다 (반응식 18).<sup>47</sup> 또한 fulvene화합물을 직접 리간드로 사용하여 티타늄이 2가에서 4가로 산화되면서 η<sup>5</sup>; η<sup>1</sup> bonding을 갖는 화합물의 합성법이 개발되었다 (반응식 19).<sup>48</sup>

위에서 설명하였듯이 다양한 fulvene의 합성은 다양한 메탈로센 촉매를 제공할 수 있는 관문이다. Fulvene을 합성하는 대표적인 방법은 싸이클로펜타디엔과 aldehyde 또는 ketone을 염기 촉매 하에서 반응시키는 것이다. 초기에는 알코올 용매에서 OH<sup>-</sup>를 염기로 써서 반응시켰으나 이 경우 수율이 좋지 않고 aldehyde 경우 제조하기가 어려웠다. 그 후에 OH<sup>-</sup> 대신에 pyrolidine을 사용할 경우 반응 수율이 획기적으로 높아졌고 반응시간도 짧아졌고 aldehyde도 coupling 시킬 수 있음이 보고 되었고 이 방법이 여전히 fulvene을 제조하는 가장 좋은 방법으로 여겨지고 있다 (반응식 20).<sup>49</sup>



이 합성 방법에 의하여 3번 위치에 치환체가 하나 있는 fulvene의 제조가 가능하다. 1번 또는 3번

위치에 치환체가 두 개 있는 fulvene의 합성도 가능한데 이 경우 반응에서 입체 장애 효과 때문에 반드시 크기가 큰 것이 3번 위치에 들어 가게 된다. 치환체가 많을 경우 반응속도 및 수율이 감소하는 경향이 있어 1 주일 간 반응시켜야 할 경우도 있다. 1-4번 위치에 치환체가 모두 있는 것은 이러한 방법으로 제조하기가 어려워 다른 방법이 개발되었다. 특히 1-4번 위치에 모두 메틸이 있는 것이 여러 면에서 관심의 대상이 되었는데 한 방법은 pentamethylcyclopentadienyl 음이온에 Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>와 같은 친전자체를 반응시켜 얻는 것이고 (반응식 21) 다른 방법은 tetramethylcyclopentenone에 vinyl magnesium bromide를 공격시킨 후 물을 제거하여 싸이클로펜타디엔 화합물을 얻고 이것을 isomerization하는 것이다 (반응식 22). 위에 기술한 것 외에 원하는 위치에 원하는 치환체가 있는 fulvene을 자유자재로 제조하기는 여전히 그리 쉽지 않다.

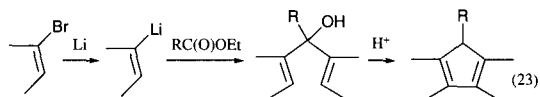


## 5. 기타 방법에 의한 Cp 리간드 합성

### 5.1 Nazarov Cyclization 반응에 의한 방법

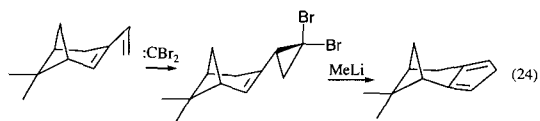
유기 금속화학에서 많이 이용되는 pentamethylcyclopentadienyl 리간드 (Cp\*) 및 CGC 촉매의 출발 물질인 tetramethylcyclopentadienyl 리간드가 이 반응에 의해 큰 스케일로 제조될 수 있다 (반응식 23).<sup>50</sup> 이 방법의 단점은 Nazarov cyclization이 p-TsOH와 같이 강산이 요구되는 반응이어서 치환체가 적게 있는 싸이클로펜타디엔인 경우 그 싸이클로펜타디엔 자체가 산에 약한 이유로 합성하기가 어렵다는 것이다. 치환체가 3개 이상인 경우의 합성 예들만 문헌에 보고되었고 중간체인 allylic alcohol의 베타 위치에 치환체가 없는 경우는 cyclization이 잘 일어나지 않는 것을 경험하였다. 출발물질로 vinyl lithium이 사용되는데 이의 전구체인 vinyl bromide 화합물이 다양하지 않아 제조할 수 있는 화합물의 다양성을 제한한다. Vinyl lith-

ium 화합물을 좀 더 쉽게 구할 수 있는 ketone 화합물로부터 이를 arylsulfonylhydrazone으로 바꾼 후 butyllithium을 2당량 투입하여 제조할 수 있는데 이 경우 큰 scale로 리간드를 합성하는데 문제가 있다.<sup>51</sup>



### 5.2 Skattebøl Rearrangement에 의한 방법

Skattebøl rearrangement란 바로 옆에 이중 결합을 가지고 있는 dihalocyclopropane 화합물에 2당량의 MeLi를 첨가하여 carbene을 형성하고 이 형성된 carbene이 rearrange하여 싸이클로펜타디엔 유도체를 얻는 것을 말한다. 반응식 (24)가 그 예를 보여 준다.<sup>52</sup> 이 경우도 출발 물질인 부타디엔 유도체의 제조가 용이하지 않아 다양한 유도체를 제조하는데 한계가 있다. 이 반응에 의해 제조된 리간드의 몇 예를 그림 5에서 보여 준다.<sup>53-55</sup>



## 6. 결 론

이상에서 메탈로센 중합 촉매의 주 리간드로 사용되는 cyclopentadienyl 리간드의 합성 방법 및 그 합성 방법에 의하여 얻어진 리간드에 관하여 고찰하여 보았다. 메탈로센 촉매는 Cp 리간드를 하나 또는 둘을 가지고 있는 4족 화합물을 통칭한다. 모든 것을 포괄하는 대표도를 그리면 하기 그림과 같다. 합성 방법을 고려하지 않고 모든 가능한 화합물들을 상상하면 그 가능한 구조는 무궁무진하다. 흥미있는 것은 리간드의 작은 변화가 경우에 따라서

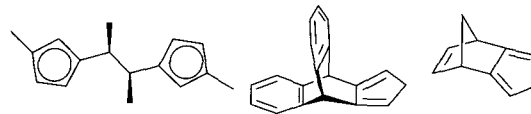
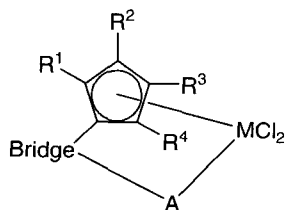


그림 5.

는 촉매의 활성도 얻어진 고분자의 물성 등에 상당한 영향을 끼친다는 것이다. 리간드의 구조에 따른 얻어지는 고분자의 미세구조와의 관계는 어느 정도 정립이 되어왔다. 특히, PP 중합에서 리간드 구조에 따른 tacticity의 관계 면에서는 많은 부분 정립이 되었지만 좀더 구체적인 연구에 들어가면 아직도 리간드 구조에 따른 미세구조 예측이 쉽지 않다. 특히, 리간드 구조와 촉매 활성 및 얻어진 고분자의 분자량과의 관계는 예측하기가 쉽지 않아 촉매를 합성하여 테스트해 보지 않으면 아무 말도 할 수가 없다.

상기 서론에서 언급했듯이 이제 메탈로센 촉매의 특허는 사멸해 가고 있고 메탈로센 촉매는 상업화 초기 단계에 있다. 아직까지 시장 상황이 좋지 않아 깊이 상업화에 성공하지는 못했지만 환경 친화형 고분자의 개발이 대두될 때는 이 메탈로센 촉매의 역할이 더욱 기대된다. 위에서 살펴 보았듯이 메탈로센 촉매의 리간드인 Cp 리간드 유도체를 합성하는 것이 그리 만만하지가 않다. 일반적으로 5각 고리를 가지고 있는 화합물은 벤젠 유도체와 같이 6각 고리를 가지고 있는 화합물에 비해 가격도 비싸고 유도체를 제조하는 것 자체도 쉽지 않다. 이런 면에서 이 분야에서의 더 깊이 있는 연구가 기대된다. 우리나라의 석유 화학 수지의 생산량은 세계 4위에 해당한다. 전 세계에서 개발된 다양한 process를 이용하여 국내에서 수지들을 생산하고 있다. 이 분야에서는 양 뿐만 아니라 시장에서의 우위를 확보해 가기 위해서는 좀 더 나은 촉매에 의한 우수한 물성을 가진 수지를 생산하는 길 밖에 없다. 새로운 촉매의 개발 및 이의 상업화가 이 석유 화학업계에 미칠 영향은 간과할 수 없을 것이다. 새로운 촉매 개발은 새로운 리간드 합성에서 시작된다.

마지막으로 신규 메탈로센 촉매 개발의 가능성을 본 실험실에서 연구하고 있는 한 연구 주제를 소개함에 의하여 보여 주고자 한다. 위에서 살펴 보았듯이 fulvene은 다양한 브리지드된 또는 브리지 안된 촉매를 만드는 중요한 전구체이다. 그러나 아직까지 만들어진 fulvene은 주로 1-4위치



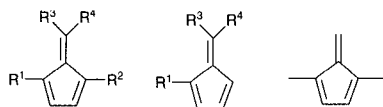


그림 6.

에 아무 치환체가 없는 것, 1번 위치에만 치환체가 있는 것, 1번, 3번 위치에만 치환체가 있는 것 모두 메틸 치환체가 있는 것 뿐이다. 아직 까지 1번 위치에만 치환체가 있는 것, 1번 4번 위치에만 치환체가 있는 것은 합성된 예가 없다(그림 6). 예를 들면 그림 6에서 보여준 탄소 8개, 수소 10개로 구성된 2,5-dimethylfulvene과 같은 간단한 화합물도 합성이 보고된 바가 없다. 이런 fulvene으로부터 얻어진 메탈로센 촉매는 치환체가 브리지 근처에만 몰려 있다는 면에서 신규성을 갖고 이로부터 다양한 중합 반응성이 기대된다. 이러한 fulvene의 합성법이 개발된다면 이로부터 다양한 촉매의 제조가 기대되어 이의 합성 연구를 수행하고 있다.

### 참 고 문 헌

1. *C&E News*, 2002, May 20.
2. M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, and U. Schneidewind, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **41**, 414 (2002).
3. S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
4. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solon, A. J. P. White, and D. J. William, *Chem. Commun.*, 849 (1998).
5. S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabararu, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, and T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6847 (2001).
6. P. Jutzi, *Chem. Rev.*, **86**, 983 (1986).
7. Z. Chen and R. L. Haltermann, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2276 (1992).
8. U. Dietrich, M. Hackmann, B. Rieger, M. Klinga, and M. Leskelä, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4348 (1992).
9. T. K. Hollis, A. L. Reingold, N. P. Robinson, J. Whelan, and B. Bosnich, *Organometallics*, **11**, 2812 (1992).
10. Z. Chen and R. L. Haltermann, *Organometallics*, **13**, 647 (1994).
11. B. Rieger, G. Jany, R. Fawzi, and M. Steimann, *Organometallics*, **13**, 3932 (1994).
12. M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3276 (1992).
13. W. Röhl, H.-H. Brintzinger, B. Rieger, and R. Zolk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 279 (1990).
14. W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, and W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 1347 (1992).
15. L. Resconi, R. L. Jones, A. L. Reingold, and G. P. A. Yap, *Organometallics*, **15**, 998 (1996).
16. Y. Obora, C. L. Stern, and T. J. Marks, *Organometallics*, **16**, 2503 (1997).
17. S. Miyake, L. M. Henling, and J. E. Bercaw, *Organometallics*, **16**, 5528 (1998).
18. R. E. v. H. Spence and W. E. Piers, *Organometallics*, **14**, 4617 (1995).
19. J. Okuda, F. J. Schattenmann, S. Wocadlo, and W. Massa, *Organometallics*, **14**, 789 (1995).
20. A. L. Mcknight, Md. A. Masood, and R. M. Waymouth, *Organometallics*, **16**, 2879 (1997).
21. S. C. Yoon, B. J. Bae, I. H. Suh, and J. T. Park, *Organometallics*, **18**, 2049 (1999).
22. J. Klosin, W. J. Kruper, Jr. P. N. Nikias, G. R. Roof, P. D. Waele, and K. A. Abboud, *Organometallics*, **20**, 2663 (2001).
23. B. Y. Lee, H. Moon, Y. K. Chung, N. Jeong, and G. B. Carpenter, *Organometallics*, **12**, 3879 (1993).
24. B. Y. Lee, J. W. Han, Y. K. Chung, and S. W. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **587**, 181 (1999).
25. Y. K. Chung, *Coordination Chemistry Reviews*, **188**, 297 (1999).
26. B. Y. Lee, H. Moon, Y. K. Chung, and N. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2163 (1994).
27. B. Y. Lee, J. W. Han, I. S. Lee, and Y. K. Chung, *J. Organomet. Chem.*, **627**, 233 (2001).
28. B. Y. Lee, Y. H. Kim, Y. C. Won, J. W. Han, W. H. Suh, I. S. Lee, Y. K. Chung, and K. H. Song, *Organometallics*, **21**, 1500 (2002).
29. B. Y. Lee, Y. H. Kim, Y. C. Won, C. B. Shim, D. M. Shin, and Y. K. Chung, *J. Organomet. Chem.*, in press.
30. W. A. Herrmann, R. Anwander, H. Riepl, W. Scherer, and C. R. Whitaker, *Organometallics*, **12**, 4342 (1993).
31. R. Haltermann and T. M. Ramsey, *Organometal-*

- lics, **12**, 2879 (1993).
32. W. Mengele, J. Diebold, C. Troll, W. Röhl, and H. -H. Brintzinger, *Organometallics*, **12**, 1931 (1993).
  33. S. Collins, Y. Hong, R. Ramachandran, and N. J. Taylor, *Organometallics*, **10**, 2349 (1991).
  34. N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Siron, and M. Moret, *Organometallics*, **9**, 2998 (1990).
  35. U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H. -H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994).
  36. R. L. Halterman, A. Tretyakov, D. Combs, J. Chang, and M. A. Khan, *Organometallics*, **16**, 3333 (1997).
  37. N. Schneider, M. E. Huttenloch, U. Stehling, R. Kirsten, F. Schaper, and H. -H. Brintzinger, *Organometallics*, **16**, 3413 (1997).
  38. R. Haltermann, D. Combs, and M. A. Khan, *Organometallics*, **17**, 3900 (1998).
  39. C. J. Schaverien, R. Ernst, P. Schut, and T. Dall'Occo, *Organometallics*, **20**, 3436 (2001).
  40. A. Razavi and J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 117 (1993).
  41. D. T. Mallin, M. D. Rausch, T. -G. Lin, S. Dong, and J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2030 (1990).
  42. W. Kamisky, R. Engehausen, and J. Kopf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2273 (1995).
  43. G. H. Klinas, R. O. Day, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *Organometallics*, **12**, 1283 (1993).
  44. K. Kunz, G. Erker, S. Dörig, R. Fröhlich, and G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6181 (2001).
  45. K. Kunz, G. Erker, S. Dörig, S. Bredeau, G. Kehr, and R. Fröhlich, *Organometallics*, **21**, 1031 (2002).
  46. G. Erker, S. Wilker, C. Kruger, and M. Nolte, *Organometallics*, **12**, 2140 (1993).
  47. J. J. Eisch, X. Shi, and F. A. Owuor, *Organometallics*, **17**, 5219 (1998).
  48. R. Beckhaus, A. Lützen, D. Haase, W. Saak, J. Stroot, S. Becke, and J. Heinrichs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 2056 (2001).
  49. K. J. Stone and R. D. Little, *J. Org. Chem.*, **49**, 1849 (1984).
  50. R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, and R. G. Bergman, *Org. Synth. Coll.*, **8**, 505.
  51. R. Haltermann and A. Tretyakov, *Tetrahedron*, **51**, 4371 (1995).
  52. L. A. Paquette, M. Gugelchuk, and M. L. McLaughlin, *J. Org. Chem.*, **52**, 4732 (1987).
  53. S. C. Sutton, M. H. Nantz, and S. R. Parkin, *Organometallics*, **12**, 2248 (1993).
  54. D. N. Butler and I. Gupta, *Can. J. Chem.*, **56**, 80 (1978).
  55. T. Sumimoto, Y. Kobuke, and J. Furukawa, *J. Org. Chem.*, **41**, 1457 (1976).