

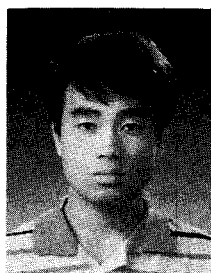
새로운 뒷전이금속촉매를 이용한 올레핀 중합

홍 대 식 · 정 동 욱 · 우 성 일

1. 서 론

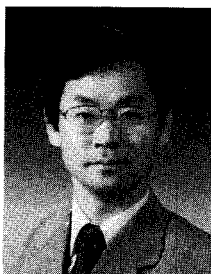
1950년대에 지글러와 나타가 전이금속촉매를 이용하여 폴리올레핀 제조가 가능하다는 사실을 밝혀낸 이후,^{1,2} 이 분야에 대한 연구는 활발히 진행되어 와서 현재까지 발표된 논문과 특허의 수가 20,000여편에 이르고 있다. 한편 메탈로센촉매의 경우도 1950년대에 연구가 시작되었다. 1951년 Pauson과 Miller가 각각 독립적으로 Fe금속과 시클로펜타디에닐(cyclopentadiene, Cp)로 구성된 화합물을 합성하였고,^{3,4} 다음해에 Wilkinson이 이들에 의해 합성된 오렌지색 고체가 2개의 사이클로펜타디에닐 리간드가 Fe금속과 위 아래에서 π -결합을 한 샌드위치 구조를 하고 있음을 규명하고⁵ 이것을 페로센(ferrocene)으로 부르기 시작하면서 메탈로센이라는 용어는 유기금속화학의 새로운 중심이 되었다. 하지만, 그 이후 1980년대까지 메탈로센 촉매는 유기금속화학적으로만 중요하게 인식되어 촉매 연구의 학문적인 분야로만 생각되어지고 있었다. 그러나, 1980년대에 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane, MAO)

이 발명되면서 폴리올레핀 중합기술은 새로운 기원을 맞이하게 되었다. 1980년 Kaminsky 등이 과량의 메틸알루미늄옥산의 존재하에서 Cp_2TiCl_2 촉매가 올레핀 중합에 높은 활성을 보인다는 것을 발표하고,⁶ Brintzinger 등도 Cp 리간드가 브릿지로 연결되어 있는 안사메탈로센(ansa-metallocene)계를 합성함으로써⁷ 메탈로센의 증흥기가 시작되었다. 이로 인해 새로운 전기를 맞았으며 폴리올레핀계 고분자 관련 기술과 관련하여 1980년대 중반 이후 Exxon, Dow, Dupont 등 세계 유수의 석유화학회사들에 의해 앞



정동욱

1987~ 한국과학기술원 화학공학과
1991 (공학사)
1991~ 한국과학기술원 화학공학과
1993 (공학석사)
1998~ 한국과학기술원 화학공학과
현재 (박사과정)

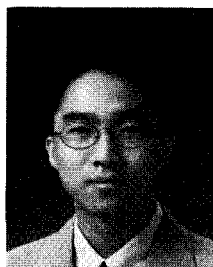


우성일

1973 서울대학교 화학공학(학사)
1975 한국과학원 화학공학(석사)
1978 고분자연구실(KIST) 연구원
1978~ 위스콘신대학교 화학공학
1983 (공학박사)
1983~ 토론토대학교 화학과 3M Co.
1985 연구원
1989 동경공대 교환교수
1990~ 독일 Max Planck 연구소 홈
1991 볼트 교환교수
1985~ 한국과학기술원 화공과 교수
현재

홍대식

1992~ 한국과학기술원 화학공학과
1997 (공학사)
1997~ 한국과학기술원 화학공학과
1999 (공학석사)
1999~ 한국과학기술원 화학공학과
현재 (박사과정)



Olefin Polymerization Catalyzed by Novel Late Transition Metal Catalysts

한국과학기술원 화학공학과(Dae Sik Hong, Dong Wook Jeong, and Seong Il Woo, Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology)

전이금속(early transition metal)을 중심금속으로 하는 메탈로센 중합촉매 관련 특허들이 수백편 이상 등록되었다. 하지만, 현재에 와서는 메탈로센과 관련 많은 연구논문과 특허들이 발표되었기 때문에 새로운 기술 개발 측면에서 새로운 리간드를 갖는 전이금속 개발의 필요성이 대두되었다. 이러한 관점에서, 본고에서는 메탈로센 촉매계 이후에 다양하게 연구되고 있는 비메탈로센 촉매계 중에서 뒷전이금속(late transition metal)에 속하는 철/코발트, 니켈/팔라듐계 촉매들의 특징에 관해서 간략하게 알아보 고자 한다.

2. 본 론

지글러-나타 촉매계와 메탈로센 촉매계를 중심으로 한 올레핀 중합 촉매의 연구는 현재까지 대부분 d 궤도에 전자가 하나도 없는 앞전이금속을 포함하는 촉매계(특히 4B족)와⁸⁻¹⁰ f 궤도에 전자가 존재하는 란탄족¹¹ 촉매에 국한되어 진행되어져 왔다. 뒷전이금속 촉매계는 앞전이금속 촉매계에 비해 낮은 활성을 보이고, 또한 중합되는 폴리올레핀이 빠른 β -수소제거 반응에 의해 제조되는 폴리올레핀이 대부분 이합체화(dimerization)되거나 소중합체화(oligomerization)된다고 알려져서, 1990년대 초반까지는 높은 분자량을 가지는 알파올레핀(α -olefin) 중합용 뒷전이금속 촉매계에 대한 보고가 거의 없었다.^{12,13} 그러나, 1995년에 North Carolina 대학의 Brookhart 교수 그룹에서 니켈과 팔라듐을 포함하는 촉매계를 조촉매인 메틸알루미늄옥산(MAO)이나 이온물질을 사용하여 높은 분자량과 입체선택성을 가지는 알파올레핀 고분자 합성에 성공하였다고 보고하였고,¹⁴ 철/코발트에 의한 촉매계도 메틸알루미늄옥산에 의해 고활성을 보임을 발표하였다.¹⁵ 기존의 지글러-나타 촉매계나 메탈로센 촉매계들은 중심금속의 산소친화성이 너무 높아서 기존의 에틸렌, 프로필렌, 비극성 알파-단량체 이외의 극성 단량체의 중합이 거의 불가능하였다. 그렇기 때문에 기존에는 에틸렌/아크릴레이트, 에틸렌/비닐아세테이트 등의 공중합물을 고압에서 라디칼반응을 통해 얻을 수 밖에 없었다. 하지만, 뒷전이금속 촉매계는 4족 메탈로센 촉매계와는 달리 중심금속의 산소친화성이 적은 특성 때문에 다양한 극성 단량체(예 : 메틸아크릴레이트)의 중합 및 다양한 공중합 촉매로 활용되어질 수 있다.¹⁶ 따

라서, 높은 활성으로 에틸렌과 프로필렌, 고급 알파-올레핀의 단일중합 및 공중합을 수행하여 원하는 높은 분자량을 가지는 고분자를 얻을 수 있는 가능성이 보이게 되어 더욱 더 많은 연구가 현재도 계속 행해지고 있는 실정이다.

2.1 니켈/팔라듐 촉매계

니켈/팔라듐 촉매계는 기존의 올레핀 중합을 위한 촉매로 활발히 연구된 균일계 앞전이금속 촉매계와 란탄 촉매계와는 다른 구조적 특징을 가진다. 즉 니켈/팔라듐 촉매계는 4족 메탈로센과 마찬가지로 4배위 화합물이지만, 보통 +4가의 산화상태(d^0 또는 d^0f^n)를 가지는 4족 메탈로센 중심금속과는 달리 중심금속이온인 니켈이나 팔라듐이 +2가의 산화상태(d^8)를 가진다. 자세한 촉매의 구조는 그림 1과 같다.¹⁷ 중심금속 주위에 두자리의 킬레이트(예 : 1,10-phenanthroline 또는 α,α' -bipyrimidine 등) 리간드와 2개의 할로젠이나 알킬기가 배위되어 있어서 전체적으로 사면평면착물로서 존재한다.

중합시에는 MAO 같은 조촉매나 약하게 배위하는 음이온과 같은 화합물로 니켈/팔라듐 촉매계의 활성점을 생성시킬 수 있다.^{18,19} 물론 4족 메탈로센 촉매계에서도 약하게 배위하는 음이온을 이용한 양이온 형태의 촉매가 존재하지만, 그 중합 활성이 조촉매로 MAO를 사용했을 때에 비해 훨씬 적은 편이었다. 이러한 팔라듐 촉매계에 사용되는 약하게 배위하는 음이온은 양이온형태의 친전자성 뒷전이금속 알킬착물을 안정화시키기 위해서 4족 메탈로센에서 사용되는 음이온인 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 와는 다른, 화학적

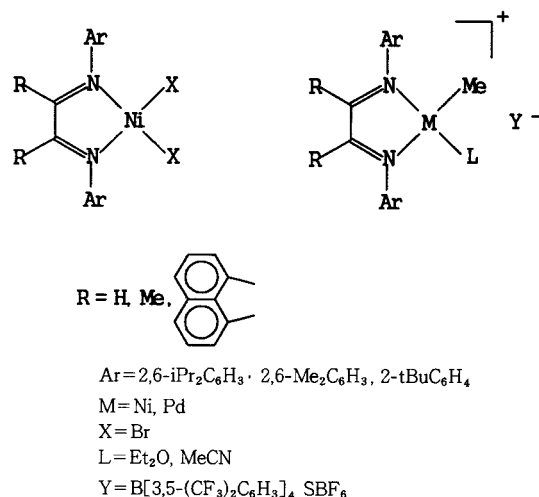


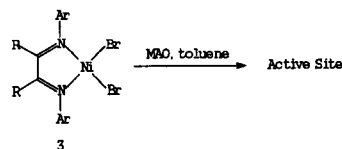
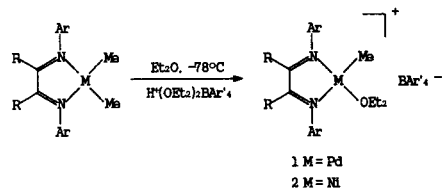
그림 1. 니켈/팔라듐 촉매계의 구조.¹⁷

안정성과 용해도가 뛰어난 $[(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ 등의 에테르착물 등이 사용된다. 팔라듐 촉매계에서는 MAO를 조촉매로 사용했을때보다 음이온을 사용했을 때가 활성이 높게 나타났으며, 또한 최소배위 음이온형 촉매는 저온(-30 °C)에서 훨씬 큰 안정성을 보이는 것으로 보고되었다.¹⁸

니켈/팔라듐 촉매계를 이용하여 Brookhart 그룹이 올레핀 단일중합을 한 결과는 다음과 같다.¹⁹⁻²¹

에틸렌, 프로필렌과 1-헥센의 단일 중합에 사용되는 촉매의 구조는 **그림 2**와 같다. 니켈/팔라듐 촉매계는 거대한 알파다이민(α -diimine) 리간드를 가지고 있는 화합물로서 **그림 2**와 같은 반응을 통해서 활성점이 생성된다.¹⁹

이 촉매계들을 이용한 올레핀 단일중합 결과는 **표 1**에 나타내었다.¹⁹⁻²¹ 촉매 1a, 1b, 2a는 약하게 배위하는 음이온을 이용하여 올레핀을 중합하였으며 3a, 3c, 3d는 MAO를 조촉매로 사용하여 올레핀을 단일중합한 것이다. 약하게 배위하는 음이온을 사용하는 경우는 촉매의 전구체가 2개의 메틸기를 가지고 있고, 메틸알루미늄옥산을 사용한 경우는 할로겐원소가 중심금속과 결합되어 있다. **표 1**에서 보듯 니켈 촉매계의 경우는 최소배위음이온형 촉매계의 활성이 MAO를 사용한 것에 비해 낮음을 알 수 있다. 한편 팔라듐 촉매계의 경우는 일반적으로 니켈 촉매계에 비해 활성이 떨어지고 사슬내 가지수가 많이 관찰된다. 전반적으로 고분자중합은 촉매구조뿐만 아니라 반응온도와 압력 등에 크게 영향을 받기 때문에 반응조건에 따라 사슬내 가지형태 및 분포 등을 조절할 수 있다. 반응압력이 증가하면 활성은 큰 변화가 없으나 분자량은 증가하며 사슬내 가지수는 감소하



(a) R=H, Ar=2,6-C₆H₃(iPr)₂

(b) R=Me, Ar=2,6-C₆H₃(iPr)₂

(c) R=H, Ar=2,6-C₆H₃Me₂

(d) R= , Ar=2,6-C₆H₃(iPr)₂

그림 2. 단일중합에 사용되어지는 니켈/팔라듐 촉매계의 활성 반응.¹⁹

게 된다. 또한 반응온도가 높아질수록 분자량은 감소하고 가지수는 증가하며 알파다이민 리간드가 클수록 분자량과 가지수가 모두 증가하는 경향을 보이고 있다.¹⁴ 이러한 니켈/팔라듐 촉매계 올레핀 단일중합 메카니즘은 **그림 3**과 같다.

그림 3에서 볼 수 있듯이 4의 화합물이 에틸렌 삽입을 통한 사슬성장과정(4→3)외에 β -수소제거반응과정(4→5)을 통해 성장하던 알킬 사슬이 떨어져 나가 고급 알파 올레핀을 형성하게 된다. 이것이 다시 중합에 참여하면 가지가 있는 폴리올레핀이 형성되고(5→7), 그렇지 않으면 그대로 종결반응이 되는 것이다. 한편, 5 화합물에서 6 화합물의 단계로 넘

표 1. 니켈/팔라듐 촉매계를 이용한 올레핀 단일중합 결과.¹⁹⁻²¹

촉 매	촉매량 (μ mol)	반응조건	단량체 ^a	수율(g)	$M_n (\times 10)^{-4}$	M_w/M_n	사슬내 가지수 (1,000개 탄소당)
1a	100	50 mL CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 24 h	에틸렌	9.7	0.06	3.0	116
1b	100	100 mL CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 17 h	에틸렌	45.3	2.9	3.9	103
1b	50	50 mL CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 16 h	프로필렌	19.5	1.5	4.3	213
1b	100	50 mL CH ₂ Cl ₂ , 25 °C, 2 h	1-헥센	10.9	3.1	2.5	88
2a	0.83	75 mL toluene, 0 °C, 30 min	에틸렌	1.5	9.2	3.0	6.0
3a/MAO	1.7	100 mL toluene, 25 °C, 15 min	에틸렌	4.6	3.1	2.5	38
3c/MAO	17	100 mL toluene, 25 °C, 30 min	에틸렌	7.2	1.4	2.9	29
3d/MAO	0.83	100 mL toluene, 25 °C, 30 min	에틸렌	1.8	19	2.2	71
3d/MAO	17	50 mL toluene, 0 °C, 2 h	프로필렌	4.3	15	1.6	300
3d/Et ₂ AlCl	17	50 mL toluene, 0 °C, 2 h	1-헥센	2.1	14	2.2	100

^a 에틸렌 중합은 1 atm에서 진행.

19

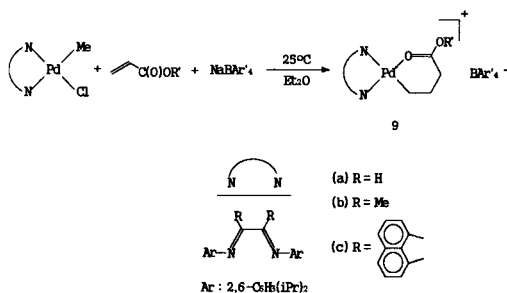


그림 5. 공중합용 팔라듐 촉매계의 활성화 반응.²²

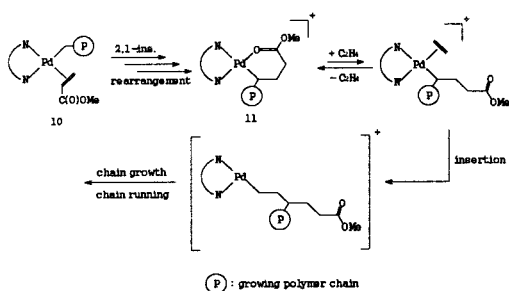


그림 6. 팔라듐 촉매계의 공중합 메커니즘.²³

합성이 쉽고 다양한 단량체를 사용할 수 있다. 1998년, Gibson 그룹과 Brookhart 그룹에서 트리덴테이트(tridentate) 화합물에 커다란 아릴(aryl) 그룹이 붙은 리간드를 가진 철/코발트 촉매계를 합성하였으며, 이를 이용하여 높은 분자량을 고분자를 고활성으로 얻을 수 있다고 보고하였다.²⁴⁻²⁶ 그림 7은 철/코발트 촉매계의 합성방법을 도시한 것이다.

철과 코발트는 높은 스핀 상태를 가지는 상자성 원소들이므로 5배위 화합물인 pseudo-square-based pyramide 구조를 가진다. 그림 7에서 보면 트리덴테이트 화합물에 붙어있는 거대한 아릴 그룹은 3개의 질소와 중심금속이 이루는 평면과 수직으로 붙어있는 형태라서 아릴기의 ortho 위치에 붙어있는 R₂, R₃가 중심금속의 상하좌우를 감싸주고 있어 회합치환반응이 잘 일어날 수 없게 하는 역할을 하고 있다. 표 3에서는 코발트 촉매계에서 트리덴테이트 옆에 붙어있는 거대 아릴기의 변화에 따른 분자량의 변화를 보여주고 있다.¹⁶ 표를 보면 알 수 있듯이 아릴기의 2개의 오르소 위치에 크기가 큰 그룹인 아이소프로필 그룹이 붙었을 때, 더 높은 분자량을 가지는 고분자가 형성되며, X기도 수소보다는 크기가 큰 메틸기가 붙어있을 때, 높은 분자량을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

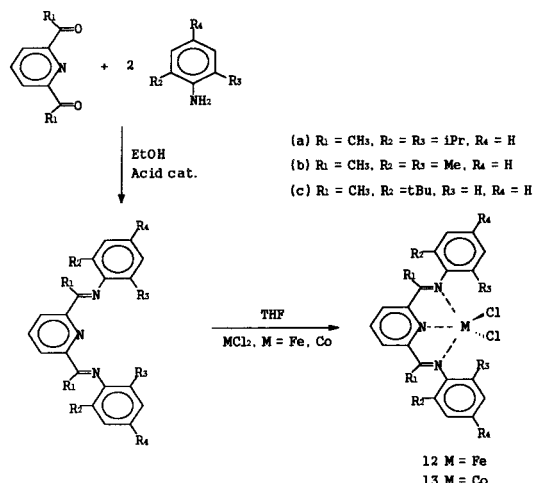


그림 7. 철/코발트 촉매계 합성 방법.²⁴

표 3. 코발트 촉매계에서 아릴 그룹의 변화에 따른 분자량의 변화.¹⁶

							$\xrightarrow[\text{1 atm C}_2\text{H}_4]{\text{MAO}}$	
X	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		
N-Ar								
Mw	Oligomer	900	17,500	31,000	46,000	18,400		

표 4는 철/코발트 촉매계들의 에틸렌 단일중합 결과를 종합해놓은 것이다.^{26,27} 철/코발트 촉매계의 특징을 요약하면 다음과 같다.

i) 일반적으로 철 촉매계가 코발트 촉매계보다 활성이 수배정도 좋으며, 분자량도 전반적으로 높게 나타남을 알 수 있다.

ii) 철 촉매계의 경우는 기존의 뒷전이금속들에게서는 보이지 않던 알루미늄으로의 사슬이전반응 실험조건 : 조촉매 = 메틸알루미늄옥산이 일어났다.²⁶

iii) 철 촉매계의 경우는 열적으로 안정하여 높은 온도(90 °C 이상)에서도 활성을 보이며, 반응기 내의 에틸렌 압력이 높아짐에 따라 중합활성이 점점 높아지고 있다. 하지만, 코발트 촉매계의 경우는 에틸렌 압력이 증가되어도 중합활성은 크게 증가하지

표 4. 철/코발트 촉매계들의 에틸렌 단일중합 결과.^{26,27}

촉매	촉매량(μ -mol)	압력(psig)	반응온도($^{\circ}$ C)	반응시간(min)	수율(g)	$M_w(\times 10^{-3})$
12a	1.1	15	25	50	3.09	71.0
12b	1.2	15	25	50	2.78	33.0
12c	1.3	15	25	50	2.88	81.0
12a	0.6	15	0	50	1.35	19.0
12a	0.6	200	50	10	12.8	26.6
12a	0.5	600	50	10	28.5	31.1
12a	1.3	600	90	10	46.6	17.4
13a	1.4	15	25	50	1.20	24.0
13b	1.6	15	25	50	2.99	0.1
13c	1.2	15	25	50	1.00	183.0
13a	0.8	15	0	50	0.45	43.0
13a	8.0	200	50	12	17.5	11.3
13a	8.0	600	50	12	21.6	8.9

실험조건 : 조촉매 = 메틸알루미늄옥산.

않았다.²⁴

3. 결 론

이상으로 최근에 새로이 연구되어 지고 있는 뒷전 이금속촉매인 철/코발트, 니켈/팔라듐 촉매계에 대해서 살펴보았다. 아직까지 많은 단량체에 대한 연구와 새로운 형태의 고효성 촉매에 관한 연구가 남아있다. 사용되는 킬레이트 리간드들은 여러 가지의 변형이 가능하고 새로운 형태의 리간드 합성도 용이하기 때문에 기존에 알려지지 않은 많은 형태의 새로운 철/코발트, 니켈/팔라듐계 촉매를 만들어 낼 수 있다. 최소배위음이온의 경우도 문헌에 보고된 것 이외에도 다른 형태의 음이온을 적용하여 기존에 알려진 촉매와 반응시켜 새로운 형태의 실질적인 촉매활성점을 가진 물질을 합성할 수 있다. 이렇게 만들어진 팔라듐 촉매계는 열적, 화학적 안정성을 가지며 저온에서도 안정한 형태를 유지하기 때문에 활성 메커니즘에 대한 연구와 값비싼 조촉매인 MAO를 사용하지 않아 비용절감을 가져올 수 있다. 이렇게 새로이 합성된 촉매계를 이용한 중합연구를 통하여 새로운 물성을 갖는 고분자를 합성하면 상업적인 응용도 가능할 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, and H. Breil, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955).
2. G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
3. T. J. Kealy and P. J. Pauson, *Nature(London)*, **168**, 1039 (1951).
4. S. A. Miller, J. A. Tebboth, and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **74**, 1632 (1952).
5. G. Wilkinson, M. Rosenblum, and M. C. Witing, *J. Chem. Soc.*, **74**, 2125 (1952).
6. H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, and R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980).
7. J. A. Smith and H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **218**, 159 (1981).
8. I. Kim, J. H. Kim, and S. I. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 837 (1989).
9. T. K. Han, H. K. Choi, D. W. Jeung, Y. S. Ko, and S. I. Woo, *Macromol. Chem. and Phys.*, **196**, 2637 (1995).
10. T. K. Han, S. C. Yoon, Y. S. Ko, B. W. Woo, J. T. Park, and S. I. Woo, *Polym. Bull.*, **37**, 35 (1996).
11. C. J. Schaverien, *Advances in Organometallic Chemistry*, **36**, 283 (1994).
12. W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, and C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 466 (1978).
13. G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 185 (1988).
14. C. M. Killian, M. Brookhart, L. K. Johnson, and D. Templel, *Proc. of SPO '96*, 117 (1996).
15. B. L. Small, M. Brookhart, and A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998).
16. A. M. A. Bennett, *Chemtech.*, July, 24 (1999).
17. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, and D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **38**, 429 (1999).
18. M. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Feldman et al., PCT Int. Appl. WO 96/23 010 (1996).
19. L. K. Johnson, C. M. Killian, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).

20. C. M. Killian, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Organometallics*, **16**, 2005 (1997).
21. M. Brookhart, C. M. Killian, L. K. Johnson, and D. J. Tempel, *MetCon '97* (1997).
22. L. K. Johnson, S. Mecking, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996).
23. S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998).
24. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, and D. J. Williams, *Chem. Commun.*, 849 (1998).
25. A. M. A. Bennet, PCT Intl. Appl. WO 98/27 124 (1998).
26. B. L. Small, M. Brookhart, and A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998).
27. B. L. Small and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7143 (1998).