

올레핀중합용 첨단 양이온형 제4족 유기금속 착물

김

일

1. 서 론

유기금속 중합촉매는 Ziegler와 Natta에 의해 처음으로 소개되었으나, 1985년에 Kaminsky와 1984~1986년에 Ewen에 의해 합성된 $\text{rac-Et[Ind]}_2\text{ZrCl}_2$ 와 $\text{rac-Et[Ind]}_2(\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ 착물을 알루미늄 산화물(alumoxane , $[\text{Al}(\text{CH}_3)(\mu\text{-O})]_n$, MAO)으로 활성화시키면 이소택틱 폴리프로필렌을 합성할 수 있다는 획기적인 결과가 발표되면서 현재까지 급속한 발전이 이룩되고 있는 첨단 촉매라 할 수 있다. 수많은 연구기관에 의해서 Ti, Zr 혹은 Hf를 함유하는 유기금속화합물에 대한 집중적인 연구가 수행된 것은 당연한 일이다. 특히 1986/1987년에는 이 첨단 촉매를 상업화할 목표로 폴리올레핀 생산기술을 보지하고 있는 Amoco/Chisso, BASF, Dow, Exxon, Fina Oil, Hoechst, Mitsubishi, Mitsui, Mobil사 등에서 집중적인 투자를 하였다. 그 결과 1989년에는 Exxon사가 처음으로 연간 15,000톤 규모의 EXXPOL공정을 상업화한다는 발표가 있었으나, 촉매기술과 공정기술상의 여러가지 노후화로 인하여 대부분의 연구가 베일에 쌓인 채로 진행되고 있는 실정이다.

이와같이 투자를 이끼지 않는 데는 유기금속촉매계를 이용하여 제조된 폴리올레핀이 전통적인 비균질촉매로 제조된 것에 비하여 입체규칙성이 극도로 높거나, 공중합시에 공단량체의 도입량과 도입순서가 보다 쉽게 조절되어 물성상으로 여러가지 장점이 있을 뿐만 아니라 활성이 낮아 현재까지 상업화할 수 없었던 신디오택틱 폴리스티렌이나 폴리싸클로알칸 등 특정한 물성을 가진 고분자를 제조할 수 있는 가능성이 크기 때문이다. 이 분야의 연구에 종사하고 있는 관계자들의 의견을 종합하면 유기금속촉매기술이 발전을 계속할 경우 1995년에서 2000년까지는 이 촉매를 이용하여 다음과 같은 고분자가 출현될 것으로 예측된다.¹

(i) 올레핀/디엔 공중합물(예 : 스티렌/에틸렌 공중합물-

엔지니어링 플라스틱)

(ii) PVC대체용 플라스틱

(iii) ABS대체용 엔지니어링 플라스틱인 신디오택틱 폴리스티렌

(iv) 신디오택틱 PP, 새로운 물성의 이소택틱 PP와 PE 및 공중합물

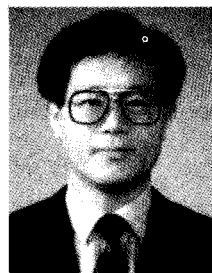
그러나, 이와같은 발전이 이룩되기 위해서는 현재 걸림돌이 되고있는 다음과 같은 문제를 해결하여야 할 것으로 보인다.

(i) 유기금속 촉매를 활성화시키는 공촉매인 MAO의 사용량이 지나치게 과량 필요하다(액상에서 1 : 800에서 1 : 1500).

(ii) MAO의 제조단가가 비싸고, 제조과정에서 과량의 미반응 Al종이 생성되기 때문에 세심한 정제가 필요하다.

(iii) MAO를 재연성있게 제조하기 힘들고, 기상중합에 사용하기에는 여러가지 제한이 뒤따른다.

MAO에 의한 문제점은 유기금속촉매와 MAO와의 반응에 의해 형성되는 활성점이 유기금속양이온이라는 점을 이용하여 여러가지 비반응성, 비배위성 상대음이온을 MAO



김 일

1978.3~ 연세대학교 화학공학과(공학사)
1982.2 사)
1982.3~ 한국과학기술원 화학공정공학과(공학석사)
1984.2 파(공학석사)
1984.3~ 효성바스프(주) 영업기술부
1990.1
1987.3~ 한국과학기술원 화학공학과(공학박사)
1990.2
1990.3~ 울산대학교 화학공학과 조교수
1994.3
1994.4~ 울산대학교 화학공학과 부교수
현재

Novel Cationic Group 4 Metal Alkyl Complexes for Olefin Polymerization

울산대학교 화학공학과(II Kim, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Ulsan, P. O. Box 18, Ulsan, Kyung Nam 680-749, Korea)

대신에 사용하여 해결할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 이와같은 방법으로 MAO계가 가지고 있는 문제점을 해결하고, 보다 성능이 우수한 촉매계를 찾기 위해서는 활성점으로 작용하는 유기금속 양이온의 합성방법과 구조 및 반응성에 대한 철저한 이해가 필요함은 두말할 나위가 없다. 본고에서는 이를 위하여 현재까지 알려진 유기금속 양이온과 관련된 화학을 자세히 조사하여, 이 분야와 관련된 연구에 종사하는 연구자들이 가이드로 사용하고, 나아가 새롭고 생산적인 유기금속 화합물을 개발하는데 도움이 될 수 있도록 편집하였다.

일반형으로 $Cp_2M(R)_2$ ($R=H$, hydrocarbyl) 혹은 $Cp_2M(R)(X)$ ($X=$ 이전자공여체 음이온)로 나타내는 제 4족 중성 d^0 알킬금속착물은 연구가 가장 활발히 진행된 제 4족 유기금속물에 속한다. 1970년대 후반에는 $(C_2Me_5)_2ZrH_2$ 와 같은 수소화합물이 CO와 N_2 환원에 적용할 수 있고² 수소첨가 지르콘화시약인 $Cp_2Zr(H)Cl$ 이 유기금속 합성용으로 사용될 수 있다³는 점이 밝혀지면서 연구가 가속화되었다. 특히 $Cp_2Zr(R)(X)$ 착물을 이용한 삽입반응(insertion), 수첨분해반응(hydrogenolysis) 및 금속교환반응(transmetallation)에 대한 연구가 집중적으로 진행되었다.^{3~6} 최근에는 $Cp_2Zr(benzynes)$, $Cp_2Zr(dienes)$ 및 유사유도체를 이용한 C-C 제조합반응에 대한 관심이 높아지고 있다.⁷ 대개 중성의 알킬티탄인 $Cp_2Ti(R)(X)$ 는 Zr 유사체에 비하여 안정성이 떨어져 연구가 활발하지 못하였다. 그러나, titanacyclobutane은 온화한 조건에서도 열분해에 의해 알킬티탄으로 되는 점을 이용하여 유기합성과 고리형 올레핀 개환 복분해중합에 이용하려는 연구가 행해지기도 하였다.^{8,9}

1980년대 중반에는 16전자 양이온 착물인 $Cp_2M(R)(L)^+$ ($M=Ti, Zr$)와 루이스염기가 없는 14전자체 착물인 $Cp_2M(R)^+$ 와 관련된 화학에 대한 연구가 Jordan 등의 주도로 활발히 진행되었다.¹⁰ 이들 착물은 중성의 유사체에 비하여 양이온 금속센터의 루이스산도가 증가와 불안정한 리간드(L)의 존재, 불포화도의 증가 등으로 인하여 반응성이 대단히 강하다. 따라서, 올레핀류, 아세틸렌류, 수소, C-H 결합 및 다른 기질(substrate)들의 배위와 활성화를 촉진시키고 중성의 16전자 유사체로는 진행되지 않는 반응경로를 여는데 사용할 수 있다. 그러므로 16전자 및 14전자 양이온 착물은 친전자성이 강한 금속알킬로 분류한다.

16전자 d^0 $Cp_2M(R)(X)$ 화학종은 그림 1에 나타냈듯이 기질배위에 이용되는 Cp리간드사이의 적도평면에 하나의 하치(low-lying) 금속센터 LUMO를 갖고있다.¹¹ Zr-X의 π 결합($X=OR$, halides 등)은 이 궤도를 이용하므로 반응성이 떨어지게 된다.⁵ 양이온형 $Cp_2M(R)(L)^+$ 착물은 중성 착물과 전자구조는 유사하나 금속의 전하에 의해 LUMO가 안정화되어 금속의 루이스산도가 더욱더 커지게 된다. 염기가 없는 14전자 착물은 2개의 하치 금속센터 공

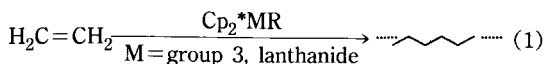
궤도를 가지고 있으며 $AlR_2^+ + d^0 Cp_2M(R)$ ($M=$ 제 3족, 란탄계)과 isolobal하다.

본고에서는 비교적 그 구조와 역할이 잘 알려진 $Cp_2M(R)(L)^+$ 와 $(Cp_2M(R))^+(M=Ti, Zr)$ 알킬 착물과 관련된 화학에 초점을 맞추고자 한다. 또한 이들 착물이 오늘날 관심의 대상이 되고 있는 가장 중요한 이유의 하나가 이들을 올레핀 중합용 촉매로 사용할 수 있다는 점이므로 이들 계를 이용한 올레핀 중합에 대해서도 자세히 다루고자 한다. 본고에서 사용된 약어는 다음과 같은 의미를 갖고 있다. 즉, $Cp=C_5H_5$ 혹은 Cp리간드, $Cp'=C_5H_4Me$, $Cp^*=C_5Me_5$, Ind=indenyl, EBTHI=ethylenebis(tetrahydroindenyl), THF=tetrahydrofuran.

2. Ziegler-Natta 올레핀중합을 위한 양이온 착물 적용의 역사

일반형이 Cp_2MX_2/AlR_nX_{3-n} 인 유기금속 촉매계에 의한 Ziegler-Natta 올레핀중합에서 양이온형 알킬금속종인 $d^0 Cp_2M(R)^+$ 가 활성점으로 작용하는가에 대해서는 오랫동안 논란의 대상이었다. 1960년대초에 Shilov는 전도도와 전기투석실험을 통하여 균질 촉매계인 Cp_2MX_2/AlR_nX_{3-n} 의 활성점이 양이온형이라고 제안하였고,¹² 비슷한 시기에 Breslow 등은 UV-VIS 분광분석과 다른 화학적인 분석을 통하여 이 유기금속 촉매계의 활성점은 염소다리를 가진 $Cp_2Ti(R)-Cl-AlR_{n-1}Cl_{4-n}$ 이거나, 이 화학종으로부터 유도된 이온쌍인 $[Cp_2Ti(R)][AlR_{n-1}Cl_{5-n}]$ 이라고 제안하였다.¹³ Breslow 등은 이 촉매계에서 Al 공촉매는 전이금속을 알킬화시키고 결과적으로 유도된 $Cp_2M(R)(Cl)$ 종을 루이스산 착물화나 할로겐의 제거에 의해 올레핀이 배위되어 첨가반응이 일어날 수 있도록 활성화시키는 역할을 하는 것으로 보고하였다.¹⁴ 그러나 초창기의 이와같은 연구결과는 이 촉매계에 우연히 가해진 물이 MAO를 형성하고 Cp_2TiX_2 를 기초로하는 계에서 효과적인 공촉매로 작용하여 활성을 크게 증가시킴이 밝혀지면서 혼란에 빠졌다.^{15,16} 따라서, 수정된 많은 반응기구가 제안되었다.¹⁷

1980년대 초의 새로운 관심과 함께 행하여진 여러가지 연구로 인하여 균질 중합촉매계에서 활성점이 양이온인 $Cp_2M(R)^+$ 라는 주장이 다시 관심의 대상으로 떠오랐다. Watson 등은 $Cp_2M(R)^+$ ($M=Ti, Zr$)과 등전자체(f 전자는 무시함)인 중성의 단량체형 $Cp_2^*M(R)$ 과 $[Cp_2^*M(H)]_2$ ($M=$ 제 3족, 란탄계) 화학종이 에틸렌중합에서 활성을 나타냄을 밝혀냈다.¹⁸



특히 Watson은 $(C_5Me_5)_2Lu(R)$ 착물에 의해서도 올레

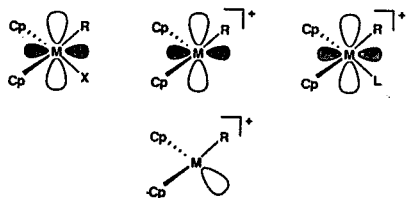
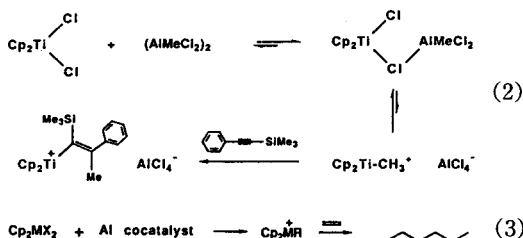


그림 1. Low-lying empty orbitals of d^0 $\text{Cp}_2\text{M(R)(X)}$, $\text{Cp}_2\text{M(R)}^+$, and $\text{Cp}_2\text{M(R)(L)}^+$ complexes.

핀 중합에서 중요한 반응인 올레핀 삽입반응(연쇄성장반응), β -H와 β -alkyl 제거반응 및 Lu-R결합 수첨분해반응(사슬이동반응과 정지반응)이 진행될 수 있음을 함을 밝혀냈다.¹⁹

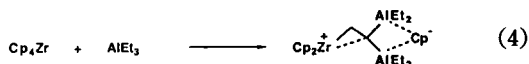
1985년에 Eisch 등은 $(\text{Me}_3\text{Si})-\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})$ 와 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlMeCl}_2$ 의 반응에 의해 이온쌍 착물인 $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Me})(\text{Ph}))][\text{AlR}_4]^-$ 를 분리하는 방법을 제안하였다.²⁴ 알킬화와 Cl^- 제거반응이 먼저 일어나고 이어서 아세틸렌이 첨가되어 반응 (2)에 나타난 것과 같이 양이온인 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)^+$ 화합물이 생성된다고 제안하였다. 또한 올레핀 중합반응에서도 비슷한 반응순서에 의해 식 (3)에 나타냈듯이 양이온 활성점이 생성되었다. 이과정에서 양이온 착물 $\text{Cp}_2\text{M(R)}^+$ 가 $\text{Cp}_2\text{MX}_2/\text{MAO}$ 와 담지형 $\text{Cp}_2\text{M(R)}_2/\text{alumina}$ 촉매계의 활성종인 것으로 생각되었다.²¹⁻²³



양이온종이 활성점이라는 이와같은 제안은 초기 유기금속 착물을 이용한 많은 연구에 의해서도 간접적으로 입증되었다. 대개 4배위 d^0 알킬금속인 $\text{Cp}_2\text{M(R)(X)}$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$, $\text{X}=\text{alkyl, aryl, halide}$ 등)¹와 3배위 d^1 착물인 $\text{Cp}_2\text{Ti(R)}$ ²⁴ 및 중성과 양이온형 d^2 알킬올레핀 착물인 $\text{Cp}_2\text{M(R)(olefin)}^{n+}$ ($\text{M}=\text{제 5족, 제 6족}$)²⁵는 올레핀 삽입반응을 하지 않음이 밝혀졌다. 이와 같은 결과들은 유기금속 촉매에서 올레핀의 삽입반응과 중합반응에 대한 활성을 보이기 위해서는 3배위 14전자체인 d^0 $\text{Cp}_2\text{M(R)}^{n+}$ 종($n=0$, 제 3족, 란탄계; $n=1$, 제 4족)이나 불안정한 리간드 L을 함유하고 있는 $\text{Cp}_2\text{M(R)(L)}^{n+}$ 종이 형성되어야 함을 암시하는 결과라 할 수 있다. 따라서, 이와 같은 양이온형 제 4족 알킬금속을 합성하고 분리하는 연구가 활발히 진행되었고 현재에도 관심의 초점이 되고 있다.¹⁰

3. $\text{Cp}_2\text{M(R)(L)}^+$ 과 $\text{Cp}_2\text{M(R)}^+$ 착물의 합성방법

Ziegler-Natta 촉매계에서 $\text{Cp}_2\text{M(R)}^+$ 착물을 분리하는 방법중에서 비교적 잘 알려진 방법은 두가지가 있다. 1976년에 Kaminsky 등은 $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Zr}$ 과 AlEt_3 의 반응(식 (4))에 의해서 이온쌍인 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}(\text{H})-(\text{AlEt}_2)_2)][\text{C}_5\text{H}_5]^-$ 를 분리하는 방법을 발표하였다.²⁶



X-선 분석을 통하여 이 화합물은 C_5H_5^- 상대이온이 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{AlEt}_2)_2$ 리간드의 β 탄소에 있는 AlEt_2 치환체와 단단하게 이온결합되어 있음을 알아냈다. 이미 언급하였듯이 Eisch 등도 sylylacetylene인 $(\text{Me}_3\text{Si})-\text{C}\equiv\text{C}(\text{Ph})$ 의 존재하에서 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/[\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ 의 반응에 의해 이온형 착물인 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Me})(\text{Ph}))][\text{AlCl}_4]^-$ 를 분리하는 방법을 고안하였다.²⁰ Al 화합물을 사용하지 않고 $\text{Cp}_2\text{M(R)(L)}^+$ 과 $\text{Cp}_2\text{M(R)}^+$ 착물을 분리하는 방법으로는 $\text{Cp}_2\text{M(R)}_2$ 착물의 Zr-R결합을 산화적으로 절개시키거나 양성자 첨가분해반응시키는 두가지가 있다.

3.1 $\text{Cp}_2\text{M(R)}_2$ 착물의 M-R결합의 산화적 절개(oxidative cleavage)

중성의 $\text{Cp}_2\text{Zr(R)}_2$ 착물을 리간드 L의 존재하에서 일전자 산화제인 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Fe}^+$ 혹은 Ag^+ 와 같은 화합물과 반응시켜 양이온 $\text{Cp}_2\text{M(R)(L)}^+$ 착물을 합성할 수 있음이 Jordan 등에 의해 처음으로 밝혀졌다.²⁷⁻²⁹

이 반응은 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Zr}$, $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{Zr}$ ³⁰ 및 (EBTHI)Zr과 같은 키랄제³¹와 같이 여러가지 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}$ 계에 일반적으로 적용할 수 있다. 이 반응을 진행시키는데 있어서 간단하지만 중요한 점은 BPh_4^- 와 같은 비배위, 비반응성 상대이온이 안정한 염의 분리를 위해 필요하다는 것이다. CF_3SO_3^- 와 BF_4^- 같은 음이온은 $\text{Cp}_2\text{M(R)}^+$ 와 $\text{Cp}_2\text{M(R)(THF)}^+$ 와 강하게 배위하거나 반응하기 때문에 적합하지 않다.^{32,33} 본고에서 다른 언급이 없으면 상대이온은 BPh_4^- 이다. 이들 반응에 유용한 시약은 $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ 로 열적으로 안정하며, CH_2Cl_2 와 톨루엔, THF 등을 용매로 하여 $\text{Cp}_2\text{Zr(R)}_2$ 착물과 반응시킬 수 있다. 비 치환형 ferrocenium염 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$ 는 열적으로 불안하여 실용적이지 못하다. $\text{Ag}[\text{BPh}_4]$ 는 CH_3CN 하에서만 효과적이지만 첫단계에서 얻어지는 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr(R)(CH}_3\text{CN)}^n^+$ 착물에서 CH_3CN 첨가반응($\text{R}=\text{H, Ph}$)이 빠르게 일어나 계속하여 일어나야 할 리간드 치환반응($\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$)을 방해하기 때문에 유용하지 못하다.

$\text{Cp}_2\text{Ti(R)}_2$ 착물의 일전자 산화반응에 의해서는 일반적으로 $\text{Cp}_2\text{Ti(R)(L)}^+$ 착물이 생성되지 않는다. Cp_2Ti

(CH₃)₂는 Ag[BPh₄]와 효과적으로 반응하지 않기 때문이다.³⁴ 벤질착물인 Cp₂Ti(CH₂Ph)₂는 CH₃CN용매하에서 Ag⁺와 반응하여 산화적으로 유도된 순수한(net) 환원적 제거반응(reductive elimination)에 의해 Ti(III) 생성물과 bibenzyl을 형성한다. Titanocyclobutane도 Ag⁺, Cp₂Fe⁺, DDQ, TCNQ 등과 비슷한 경로로 반응하여 cyclopropane을 형성한다.⁴¹ 이들 반응은 금속-리간드결합의 최외각전자 하나에 의해 산화반응을 거쳐 진행되는 것으로 받아들여지고 있다. Zr의 경우에는 이어서 R라디칼이 손실되고 결과적으로 형성되는 Cp₂Zr(R)⁺ 양이온이 L에 의해서 잡히는 반응이 뒤따르게 된다. 티탄의 경우에는 산화반응이 순수한 R-R의 환원적 제거반응을 유도하게 된다. Cp₂M(R)₂의 HOMO는 M-R결합특성을 갖는다.¹¹

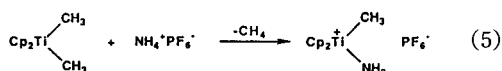
이따른 더욱 정교한 연구를 통하여 Zr 양이온의 형성과정에 대한 신빙성있는 정성적인 결과들이 발표되었다.^{35,36} 이들을 요약하면

- (i) 약한 Zr-CH₂Ph결합이 쉽게 절개된다.
- (ii) 강한 Zr-Ph결합을 함유한 Cp₂Zr(Ph)₂ 착물은 반응성이 작다.
- (iii) 알킬라디칼과 Cp₂Fe⁺의 재조합반응에 의해 부반응 생성물인 alkyl ferrocene이 형성된다.

위의 결과들은 이미 논의한 반응기구와 일치하는 결과를 얻을 수 있다.

3.2 양성자 첨가분해반응에 의한 Cp₂M(R)⁺ 착물의 합성

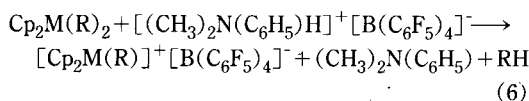
1986년에 Bochmann 등은 THF용매하에서 Cp₂Ti(CH₃)₂를 [NH₄]⁺X⁻와 상온에서 반응시켜 [Cp₂Ti(CH₃)(NH₃)]⁺X⁻(X=PF₆⁻, ClO₄⁻)를 합성하는 방법을 발표하였다(반응식 5).³⁷ BPh₄⁻염



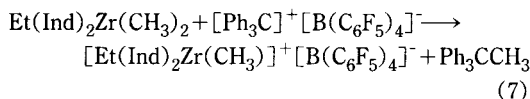
으로서 이용할 수 있는 크기가 더 큰 암모늄 시약인 HN(nBu)₃⁺와 HNMe₂Ph⁺가 이 반응에서 16전자 Cp₂M(R)(L)⁺와 무염기 14전자 Cp₂M(R)⁺ 착물을 형성하도록 한다. Hlatky와 Turner는 Cp₂*Zr(CH₃)₃와 [HN(nBu)₃][BPh₄]⁻를 톨루엔에서 반응시켜 Zr-CH₃결합의 양성자 첨가분해반응에 이은 BPh₄⁻ aryl C-H결합 활성화에 의해 양성성이온 착물인 Cp₂*Zr⁺C₆H₄BPh₃⁻를 합성하였다.³⁸ 금속화된 B(C₆H₄-p-Et)₄⁻ 음이온을 함유한 유사 착물도 X-선 회절분석과 함께 보고하였다.

안정하며 올레핀중합에서 매우 높은 활성을 보이는 Cp₂M(R)⁺ 양이온은 N,N-dimethyl-anilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate와 같은 비배위 Brønsted산의

염과 반응시켜 합성할 수도 있다.³⁹



전형적인 Cp₂M(R)⁺형의 착물은 아니지만 최근에 그 반응성의 우수함으로 인하여 상업화 목표순위 상위에 올라 있는 에틸기가 브릿지된 인덴일착물도 양성자 첨가분해반응에 의해 식 (7)에 나타낸 것과 같이 양이온으로 된다. 이 양이온에 프로필렌을 도입하면 삽입반응이 급격히 일어날 뿐만 아니라 이소택틱도가 우수한 폴리프로필렌을 합성할 수 있는 것으로 알려져 있다.⁴⁰ 반응 (7)의 진행여부는 Ph₃CCH₃의 생성을 NMR로 추적하여 쉽게 알아볼 수 있다.

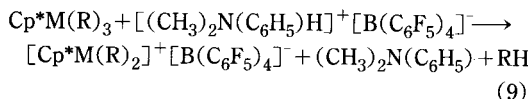


개념적으로 유사한 반응에서 (C₅Me₄R)₂Zr(CH₃)₂(R=Me, Et)의 Zr-CH₃결합을 양성자화시키기 위해 산성 carborane인 C₂B₉H₁₃을 이용하기도 하였다. 반응식 (8)에 나타냈듯이



C₂B₉H₁₂⁻는 B-H-Zr다리를 경유하는 약한 배위 리간드로 작용하여 [(C₅Me₄R)₂Zr(CH₃)]⁺[C₂B₉H₁₂]⁻ 착물이 형성되도록 한다. Turner 등은 비슷한 양성자화반응을 이용하여 올레핀 중합촉매로 사용할 수 있는 무염기 양이온종을 즉석에서 형성시키는 방법을 고안하였다.⁴¹ 이 연구에서 그들은 (dicarbolyde)₂M (M=Fe, Co), B(C₅F₅)₄⁻, CB₁₁H₁₂⁻와 같은 새로운 음이온종을 사용하였다.

일반형이 CpM(R)₃인 착물의 한가지인 Cp*리간드가 하나 치환된 티탄착물 Cp*Ti(CH₃)₃를 tetrakis(pentafluorophenyl)borate의 염과 반응시키면 이온쌍인 [Cp*Ti(CH₃)₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻를 합성할 수 있으며, 이 착물은 놀랍게도 스티렌의 삽입반응을 촉진시켜 신디오택틱 폴리스티렌을 합성하는데 사용할 수 있음이 밝혀졌다.⁴² 유사착물인 Cp*Ti(Bz)₂⁺도 비슷한 양성자 첨가분해반응으로 합성할 수 있으며 메틸착물보다도 스티렌 삽입반응이 잘 일어난다.



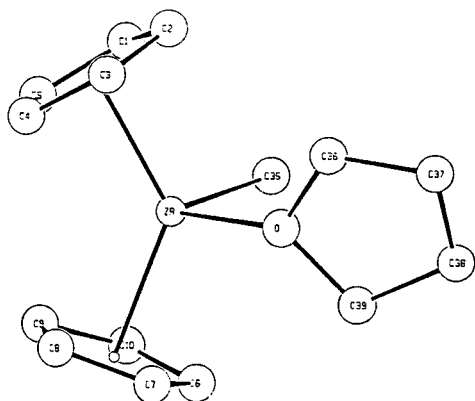


그림 2. X-ray structure of $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)(\text{THF})^+$ cation.

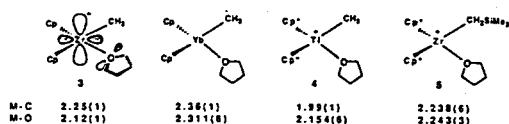


그림 3. Comparison of structures and M-C and M-O bond length of $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)(\text{THF})_n^+$ ($n=0,1$) complexes. M-O π bonding is possible for 3, but not for $\text{CpYb}(\text{CH}_3)(\text{THF})$, 4 or 5.

4. 양이온 알킬금속 착물의 구조

4.1 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})(\text{THF})^+$ 착물

양이온 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})(\text{THF})^+$ 착물은 d^0 양이온 금속센터의 강한 루이스산도에 의해 여러가지 재미있는 구조적 특징이 나타난다. 그림 2에 가장 간단한 알킬 착물인 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{THF})][\text{BPh}_4]$ 의 구조를 나타냈다.²⁸ 양이온은 일반적인 4배위 굽은 유기금속구조(중심-Zr-중심각=129.6°)로 되어 있으며 뚜렷한 양이온-음이온 상호작용이 없다. THF는 Cp리간드사이의 평면과 거의 직각방향으로 배향되어(C-36-O-C-39/O-Zr-CH₃ 이면각=77.7°) 채워진 O p (b_1) 궤도가 Zr LUMO와의 상호작용을 통하여 O-Zr π 결합의 형성이 쉽도록하는 구조로 되어있다(그림 3).¹¹ Zr-O 결합거리는 대단히 짧은데(2.12(1) Å대 Zr-C 2.25(1) Å), 이는 위와같은 π 결합이 효과적이며, THF가 가장 우수한 4전자(σ , π) 공여체임을 의미하는 결과이다.

비교를 위하여 재미있는 란탄계 착물을 예로 들어보자. f 궤도 전자를 무시하면 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)(\text{THF})^+$ 와 등전자체인 란탄계 착물인 $\text{CpYb}(\text{CH}_3)(\text{THF})$ 에 있는 THF리간드는 Cp리간드 사이의 평면에 근접하여 있다(C-O-C/C-Yb-O 이면각=16°, 그림 3).⁴³ 란탄계 착물에서는 입체장애 효과가 결합과 중첩의 방향성을 결정하기 때문에 평면상의 THF배향은 입체적으로 $d^0 \text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)(\text{THF})_n^+$ 구조로

되려는 경향이 있다. 따라서 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})^+$ 에서 THF가 직각방면의 배향을 갖는 것은 입체장애효과보다는 전자적 효과에 기인하는 것으로 볼 수 있다. Bochmann과 Hursthouse는 BPh_4^- 와 염의 형태로 존재하는 $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{THF})^+$ 의 구조(그림 3의 4)를 보고하였다.⁴⁴ 이 경우에 THF는 Cp^* 리간드 사이의 평면과 평행하게 결합되어 Ti-O π 결합을 억제하는 배향을 가진 구조로 되어 있으며, Ti-O결합거리는 2.154(6) Å으로 상당히 크다(Ti-C 1.99(1) Å). $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})^+$ 도 비슷한 구조로 되어 있다(그림 3의 5),⁴⁵ THF리간드는 Cp^* 리간드 사이의 평면에 근접하여 있으며(C-O-C/C-Zr-O 이면각=13.6°), Zr-O결합거리는 2.2433(3) Å으로 상당히 크다(Zr-C 2.238(6) Å). 그림 3의 구조 4와 5에서는 THF와 Cp^* 리간드 사이의 입체장애효과에 의한 반발작용이 전자적으로 더욱 안정한 THF의 직각방향으로의 배향을 방해함이 틀림없다. $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})(\text{THF})^+$ 착물에서 Zr-O 상호작용은 반응성에 큰 영향을 미친다.

4.2 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{L})^+$ 착물

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{THF})^+$ 양이온의 THF리간드를 2전자 공여체 리간드로 바꾸면 Zr에 공체도가 생겨 구조의 왜곡이 발생된다. 분광학을 통하여 얻은 자료를 조합하면 양이온 벤질 착물 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})^+$ 는 일반적인 η^1 -벤질리간드를 가지고 있다. 이 착물은 CH_3CN 과 비가역적으로 반응하여 η^2 -벤질 착물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 이 된다. 이 양이온은 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ 를 CH_3CN 하에서 직접 산화시켜 얻을 수도 있다. X-선 결정 구조에 대한 연구로부터 메틸렌탄소와 페닐의 계가 결합을 형성할 수 있도록(Zr-C(0) 2.344(8), Zr-C(1)ipso 2.648(6) Å) 벤질리간드가 몹시 꼬여있음을 알아냈다[Zr-C(0)-C(1) 84.9(4)°].

제 4족 금속 tetrabenzyl인 $\text{M}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ 와 다른 d^0 및 $d^0 f^n$ 벤질착물을 이용하여도 유사한 구조의 착물을 합성할 수 있다.^{46,47} ¹H과 ¹³C NMR자료를 통하여 이 구조는 용액 상태로 유지되는 것을 밝혀냈다. 유사한 $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{L})^+$ 와 (EBTHI)Zr(CH₂Ph)(L)⁺계를 이용해서도 매우 유사한 결과가 얻어졌다.^{31,48} 양 경우에 THF 착물은 일반적인 구조를 가지나 CH_3CN 착물은 2-벤질구조로 되어 있다.

4.3 $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{L})^+$ 양이온에서 agostic interaction

NMR과 IR자료로부터 양이온 알킬착물인 $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{THF})^+$ 는 뒤뜰이 없는 알킬기를 갖고있음이 밝혀졌다. PMe_3 와의 반응에 의해 유리 THF가 생성되고 상응하는 PMe_3 착물이면서 반응식 (9)에 나타난 것과 같이 강한 β -agostic interaction을 보이는 $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{PMe}_3)^+$ 가 생성된다[R=H(착물 6), Et(착물 7), Ph(착물 8), CMe_3 (착물 9)].^{49,50}

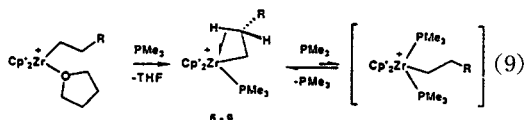


Fig. 4에 나타난 에틸착물 6의 X-선 분석으로부터 Zr-C α -C β 각은 84.7(5) $^{\circ}$ 로 예각이며, Zr-C β 의 거리는 2.629(9) $\text{\AA}$ 으로 짧고, C α -C β 거리도 1.47(2) $\text{\AA}$ 으로 줄어들었음을 알 수 있다. 브릿지된 H는 3중심, 2전자 상호작용에 필요한 Zr LUMO가 있는 평면상에 위치하여 있다 (Zr-H $_{\text{bridge}}$ 2.16 $\text{\AA}$). 착물 6은 2395와 2312 cm^{-1} 에서 IR흡수밴드가 나타나는데 이는 agostic H에 대한 $\nu_{\text{C-H}}$ 에 기인한 것으로 보인다. 따라서 C β -H결합은 심하게 약화되며 에틸리간드는 β -H 제거반응 좌표를 따라 비틀리게 된다.

NMR 연구결과 식 (9)의 고차 알킬착물 7, 8 및 9에서도 유사한 β -H 제거반응이 일어나며, 용액상태로 유지되고 agostic 및 말단 β 수소의 교환반응이 빠르게 일어남이 밝혀졌다.

Agostic 착물 6~9가 평범한 알킬리간드를 가진 유리 PMe_3 , bis- PMe_3 착물과 빠른 속도로 친화성 교환반응을 하나, 과잉량의 PMe_3 가 존재하는 저온에서도 안정하지 않다(식 9).¹ 이는 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2^+$ 화학종에서 있을 수 있는 극심한 입체장애효과를 어느정도 반영하는 결과라 할 수 있다. 비교를 위해 다른 예를 들면 대응하는 수소화합물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{PMe}_3)_2^+$ 는 안정하나 메틸착물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)_2^+$ 는 분리는 가능하나 상온에서 PMe_3 가 쉽게 해리되어 버린다.⁵¹

4.4 무염기 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})^+$ 계의 구조

현재까지 알려지기로는 3가지의 무염기 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})^+$ 계 구조적으로 잘 알려져 있으며 모두가 금속센터의 강한 루이스산도로 인하여 비교전적 결합을 하고 있다. Sinn-Kaminsky 착물인 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}(\text{H})-(\text{AlEt}_2)_2)][\text{C}_5\text{H}_5]$ (식(4))는 $\text{C}_5\text{H}_5/\text{Al}$ 상호작용을 통하여 강한 이온쌍을 형성하기 때문에 분명한 양이온과 음이온을 함유하고 있다.²⁶ 그림 5에 양이온의 주요원소에 대한 2가지 방향에서의 구조를 나타냈다. Cp_2Zr 골격은 평범하다(중심-Zr-중심각도 = 128.9 $^{\circ}$). 그러나, $\text{CH}_2\text{C}(\text{H})-(\text{AlEt}_2)_2$ 리간드 매우 뒤틀려 있는데 Zr-C α -Ca β 각이 75.7(3) $^{\circ}$ 로 예각이고, Zr-C β 결합길이가 2.393(4) $\text{\AA}$ 으로 짧으며, 두개의 Cp리간드사이의 평면에 놓여있는 사실(중심-Zr-중심/Zr-C α -C β 이면각 = 96.9 $^{\circ}$)은 이를 뒷바침하는 결과이다. 이와같은 뒤틀림은 $\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ 착물인 $\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})^+$ (착물 11)에서와 유사하게 Zr-C β 결합이 강하기 때문에 일어난다. β 탄소는 2개의 전기양성 Al 치환기때문에 풍부한 전자를 갖고 있으며, 하나의 Al기(Al-2)는 Zr-C α -C β 평면에서 0.3 $\text{\AA}$ 이내에 있어 Al-2-C β

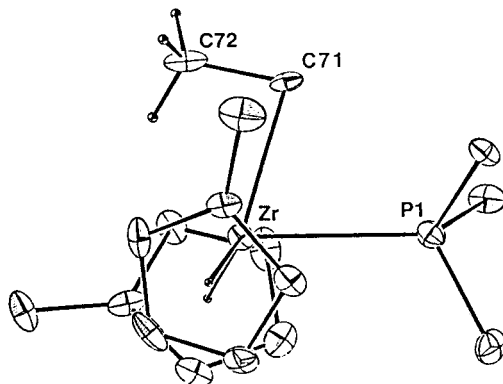


그림 4. X-ray structure of $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{PMe}_3)^+$ cation.

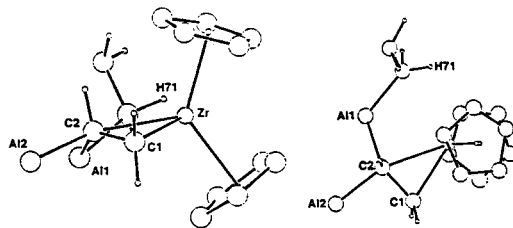


그림 5. Two views of the key elements of the $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}[\text{CH}_2\text{C}(\text{H})-(\text{AlEt}_2)_2]^+$ cation. Two ethyl groups from Al-2 and one ethyl group from Al-1 have been removed for clarity. The Cp^- counterion is strongly ion-paired with Al-1 and Al-2 but is also not shown.

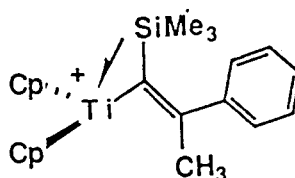


그림 6. Agostic Zr-Si interaction in the $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[(\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})(\text{Me}))]^+$ cation.

결합의 역로브와 Zr LUMO중의 하나 사이에 효과적인 중첩이 일어날 수 있는 구조로 되어있다.

Eisch 양이온인 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}[(\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}(\text{Ph})(\text{Me}))]^+$ 는 식(2)에 나타냈듯이 AlCl_4^- 염으로 분리할 수 있으며, C-Ti의 결합을 막을 수 있도록 Cp리간드사이의 평면에 알켄리간드를 가진 평범한 구부러진 유기금속 구조로 되어 있다.²⁰ Ca의 각은 뒤틀려 있고(Ti-C α -Si각 = 88.9 $^{\circ}$, Ti-C α -C 각 = 144.9 $^{\circ}$), SiMe_3 기는 금속센터쪽으로 구부러져 있다. 이는 그림 6에 나타난 것처럼 Ca-Si결합과 Ti상의 공결도중의 하나가 초공액(hyperconjugation)상태로 되기

때문에 즉, Ti-Si-C의 agostic 작용때문인 것으로 생각된다.⁵²

구조적으로 잘 알려진 양이온중에서 가장 재미있는 것은 Turner와 Hlatky의 양쪽성이온 화합물인 $3(C_5Me_5)_2Zr[2-Et, 5-[B(p\text{-ethylphenyl})_3]phenyl]^+$ 일 것이다. 이 착물은 양이온과 음이온이 금속화된 Ph고리로 연결되어 있다.⁴⁷ 금속화된 고리는 크기가 매우 큰 두개의 C_5Me_5 리간드사이의 평면에 한정되어 있어서 Zr-C의 π 결합이 일어나지 않는다. 그러나, Zr-(β -aryl-H)에는 강한 agostic작용이 있어(Zr-H의 결합길이는 2.14 Å) Zr-C-13-C-12각이 87.2°로 예각을 이룬다.

5. 양이온 착물의 반응성

5.1 루이스산-염기 반응

알선 구조자료로부터 예측할 수 있었던 $Cp_2M(R)(L)^+$ 와 $Cp_2M(R)^+$ 의 강한 루이스산도는 Scheme 1에 나타난 것처럼 $Cp_2Zr(R)(THF)^+$ 착물의 여러가지 간단한 반응을 살펴보면 확실해진다. 이 착물에서 THF는 불안정하여 상온에서 NMR시간척도로 짧은시간에 해리적 혹은 친화적 반응기구에 의해 유리 THF와 교환반응한다. 알켄일류인 $Cp'_2Zr\{C(Me)=C(R)(Me)\}(THF)^+$ 는 예외로서 NMR 시간척도로를 기준으로 해서는 늦게 일어나나 실험실 척도로는 역시 빠르게 THF 교환반응을 한다. CH_2Cl_2 용매에서는 THF해리량은 많지않다. 그러나, $Cp_2Zr(CH_2Ph)(THF)^+$ 양이온에서는 THF의 해리가 심하여 η^2 -결합에 의해 안정화될 수 있는 해리산물인 $Cp_2Zr(\eta^2-CH_2Ph)^+$ 가 생성된다.²⁹ 물론 bis-THF는 생성되지 않는다.

양이온 $Cp_2Zr(R)(THF)^+$ 는 니트릴, 작은크기의 포스핀, 피리딘 및 기타의 이종원자고리 등과 반응하여 리간드 치환이 일어난다. PMe_3 , CH_3CN 및 N-methylimidazole과 같이 작으면서도 2전자 공여체인 화합물과는 18전자체인 $Cp_2Zr(R)(L)^+$ 양이온을 형성하기도 한다. 대표적인 예로 $(C_5H_4R)_2Zr(H)(PMe_3)_2^+$ ($R=H, Me$), $(C_5H_4$

$Me)_2Zr(R)(CH_3CN)_2^+$ ($R=alkyl$), $(C_5H_5)_2Zr(R)(PMe_3)_2^+$ ($R=CH_3, Ph$), $(C_5H_5)_2Zr(CH_3)(N\text{-methylimidazole})_2^+$ 등을 들 수 있다. 반면에 중성의 16전자 착물인 $Cp_2Zr(R)(X)$ 는 여러가지 반응에서 중간체로서 혹은 전이상태 화합물로서 중요한 화학종이기는 하나, 안정한 18전자 $Cp_2Zr(R)(L)(X)$ 를 형성하지 못한다.^{53,54} 이와같은 차이는 양이온화합물의 전자친화력이 크기 때문에 유발되는 결과이다.

$Cp_2Zr(R)(L)^+$ 양이온에 할로젠화합물의 염과 반응시키면 예상할 수 있듯이 중성의 $Cp_2Zr(R)(X)$ 가 생성된다. $Cp_2Zr(R)(THF)^+$ 착물을 CH_2Cl_2 에서 서서히 반응시키면 Cl^- 추출반응을 통하여 분해되어 $Cp_2Zr(R)(Cl)$ 이 초기 산물로 생성된다. 25°C에서 행한 실험을 보면 이 반응은 $Cp_2Zr(Et)(THF)^+$ 에서는 반감기가 28시간으로 느리나, $Cp_2Zr(Ph)(THF)^+$ 에서는 12시간이하로 빠르다. 18전자 착물인 $Cp_2Zr(\eta^2\text{-pyridyl})(L)^+$ ($L=THF, PMe_3, py$)와 킬레이트착물인 $Cp_2Zr(\eta^2\text{-N, C-CH}_2CH_2py)^+$ 는 CH_2Cl_2 용액에서 안정하다.⁵⁵ Teuben의 $Cp_2^*M(CH_3)(THT)^+$ 착물은 CH_2Cl_2 , C_6H_5Cl 및 $C_6H_5CF_3$ 와 빠르게 반응하여 처음에 $Cp_2^*M(CH_3)(X)$ 가 생성되는데 이는 THT착물의 불안정성이 크기 때문이다.⁵⁶

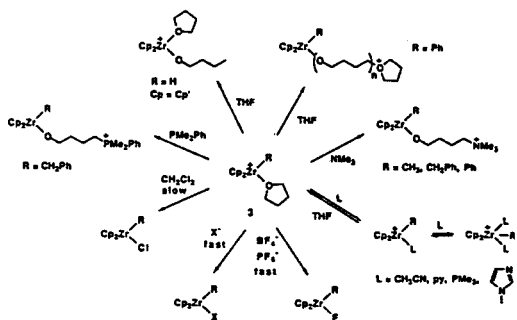
루이스산은 THF의 α 탄소를 친핵성 공격하여 THF의 개환반응이나 개환중합이 일어나도록 한다.⁵⁷ 그러나, $Cp_2Zr(R)^+$ 화학종은 루이스산도는 높지만 $Cp_2Zr(R)(THF)^+$ 양이온이 보이는 일반적인 특성을 따르지 않는데 이는 입체적 장애와 Zr을 공격하는 친핵성 경향때문으로 생각된다. 현재까지 연구된 $[Cp_2Zr(R)(THF)][BPh_4]$ 착물중에서는 $Cp_2Zr(Ph)(THF)^+$ 만이 감지할 수 있는 속도로 THF 개환중합을 개시시킨다. $Cp_2Zr(R)(THF)^+$ ($R=CH_3, CH_2Ph, Ph$)를 크기가 작은 친핵성 아민인 NMe_3 와 반응시키거나 벤질치환체를 PMe_3 와 반응시키면 친핵성 개환반응이 일어나 Zr alkoxide가 생성된다.²⁹ $Cp_2Zr(R)(THF)^+$ 착물이 THF 개환반응에 대해서는 안정하나, 배위된 THF가 불안정한 점은 초기금속 양이온화학에서 이 착물을 중간체로서 매우 유용하게 사용할 수 있게 하였다.⁵⁸

양이온 티탄착물인 $Cp_2Ti(CH_3)(L)^+$ 는 TI(IV)의 반지름이 작기때문에 일반적으로 18전자 $Cp_2Ti(CH_3)(L)^+$ 양이온이 형성되지 않는다는 점을 제외하고는 Zr 유사체와 비슷한 성질을 갖고 있다.^{34,37,59}

5.2 삽입반응(insertion) 화학

수소함유 착물인 $Cp_2Zr(H)(THF)^+$ 는 올레핀을 비롯한 다른 기질과의 다양한 삽입반응을 한다. 이 절에서는 간단한 단일 삽입반응만을 다루며, 다중 삽입반응인 중합과 관련하여 중요한 올레핀과의 반응은 5.6절에서 다루겠다.

$Cp_2M(R)(L)^+$ 양이온이 다양한 삽입반응을 한다는 사실은 이 착물이 Jordan 등에 의해서 합성되기 시작되면서



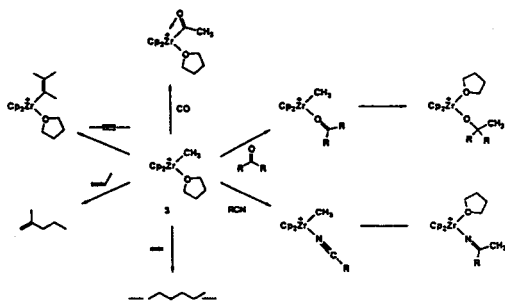
Scheme 1.

알려지기 시작했다.^{27,37} 가장 간단한 알킬지르코늄 양이온인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})^+$ (착물 3)과 관련하여 알려진 대표적인 삽입반응을 Scheme 2에 나타냈다. 양이온 착물 3은 일산화탄소와 비가역적으로 삽입반응하여 η^2 -아실 화합물이 생성되며, 케톤, 니트릴, 아세틸렌 등과도 온화한 조건(23°C, CH_2Cl_2 하에서 수분간 반응)에서도 반응한다. 또한 양이온 3은 에틸렌중합과 프로필렌 올리고머화의 촉매로도 작용한다. CH_2Cl_2 용액에서 양이온 3과 2-부틴과 삽입반응은 THF를 첨가할 경우 심한 방해 받는데, 이는 THF의 소실과 기질의 배위가 첨가반응을 앞선다는 것을 암시하는 결과이다.

고차 알킬착물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{THF})^+$ 도 2-부틴과 쉽게 반응하지만 페닐착물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Ph})(\text{THF})^+$ (착물 14)와 알켄일착물 $\text{Cp}_2'\text{Zr}[\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})(\text{R})](\text{THF})^+$ (착물 15)는 2-부틴과 반응하지 않는다. 이는 2-부틴이 더욱 강하게 결합되어 있는 THF치환시키지 못하기 때문일 것이다.⁴⁸ 이와같은 해석은 착물 14와 15가 강한 친핵성 CH_2CN 과 빠르게 리간드 교환반응을 하고, 이어서 CH_3CN 이 빠르게 삽입된다는 실험결과를 보면 신빙성이 커진다.⁶⁰ 중성의 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{IV})$ 는 일산화탄소와 가역적으로 반응하나 니트릴, 케톤, 아세틸렌과는 온화한 조건에서 반응하지 않는다는 점은 비교를 위해 유용한 결과이다.^{5,6,61,62} 이처럼 양이온계의 반응성이 큰 것은 i) THF 리간드의 적당한 불안정성, ii) 기질의 배위와 활성화를 돕는 Zr의 전하 등의 요소가 조합되었기 때문이다.⁶³

Bochmann 등은 티탄 유사계와 관련된 삽입반응 화학을 발전시켰다.⁶⁴ 메틸착물 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 는 일산화탄소 및 isocyanide와 반응하여 각각 dihapto acyl과 iminoacyl 착물을 형성한다. $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{THF})^+$ 는 BuNC 과 반응하여 isocyanide 첨가생성물 중간체로 되며, 니트릴착물인 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{RCN})^+$ 와 $(\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{RCN})^+$ 는 온화한 조건에서 RCN과 삽입반응하여 azaalkenylidene 착물을 형성한다.

$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{L})^+$ 착물의 CH_3CN 화학은 상당히 다른 양상을 보인다. bis- CH_3CN 첨가생성물 $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 착물은 온화한 조건에서는 삽입반응이 일어나지 않



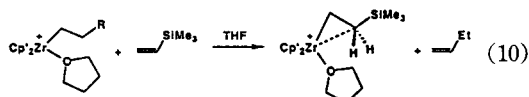
Scheme 2.

고, 오히려 일부는 $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$ 와 $\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3\text{CN})_2^{+2}$ 로 불균등화가 일어난다.⁶⁵ 이 반응에 대한 평형상수는 23°C에서 0.19이다.

5.3 β -H 제거반응

Hart와 Schwartz는 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})$ 가 내부 올레핀과 반응하여 말단 알킬 Zr이 형성됨을 밝혀냈는데,^{3,66} 이는 이차 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})(\text{Cl})$ 알킬착물에서는 빠른 β -H 제거반응에 의한 재삽입반응이 일어남을 의미하는 결과이다. 그러나 일차 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{Cl})$ 알킬착물에서는 β -H 제거반응이 잘 일어나지 않는다. 예를들면 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{Cl})$ 착물은 에틸렌과 반응하여 예상할 수 있는 β -H 제거반응산물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Et})(\text{Cl})$ 과 유리 올레핀을 생성하지 못한다.^{3,67}

THF 착물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{THF})^+$ 에서도 제거반응이 잘 일어나지 않는다. 예를 들면 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{nBu})(\text{THF})^+$ 는 THF 용액에서 삼메틸비닐실란과 반응하여(23°C에서 반감기 > 24시간) 느린 β -H 제거반응에 의한 삼메틸비닐실란의 재삽입반응이 일어나 반응식 (10)에 나타난 것과 같이 안정한 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})^+$ (착물 11)와 1-부텐을 형성한다. 반면에 대응하는 PMe_3 착물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{PMe}_3)^+$ (착물 6~9)에서는 빠른 β -H 제거반응이 일어난다.



부틸 착물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{Bu})(\text{PMe}_3)^+$ (착물 7)는 비닐 TMS 하에서 상온에서 빠르게 반응하여(반감기 = 55분) β -H 제거반응이 더이상 일어날 수 없는 착물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{TMS})(\text{PMe}_3)^+$ (착물 12)와 1-부텐을 생성한다. PMe_3 하에서도 유사한 반응이 일어나 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{H})(\text{PMe}_3)_2^+$ (착물 16)과 1-부텐을 얻을 수 있다.⁶⁸ 위의 모든 반응에서 율속반응인 β -H 제거반응이 일어난 후에는 재삽입반응이 빠르게 일어난다.

$\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{THF})^+$ 는 CH_3CN 과 반응하여 불안정한 bis- CH_3CN 착물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ 착물을 형성하며, 이 착물에서는 삽입반응과 β -H 제거반응이 경쟁적으로 일어난다.⁶⁹ β -H 제거반응에 의해서는 수소화합물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 가 형성되고, 이내 빠르게 비가역적인 재삽입반응이 일어난다. 이 사실은 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{H})(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 와 CH_3CN 의 반응으로 리간드 치환반응과 삽입반응이 빠르게 일어나는 결과를 보면 확인할 수 있다.⁴⁸ 에틸착물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ 에서는 삽입반응이 β -H 제거반응보다 85/15 비율로 우선적으로 일어난다. 위에서 처럼 탄소에 있는 알킬이나 아릴치환체는 β -H 제거반응을 가속화시키기 때문에 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ ($\text{R} = \text{alkyl, aryl}$) 착물에서는 β -H 제거반응

만이 일어난다. 속도론연구를 통해서도 삽입반응과 mono-CH₃CN으로부터의 β-H 제거반응이 일어나 안정하지는 않지만 bis-CH₃CN 착물과 평형에 있다는 결과를 확인할 수 있다. 중요한 속도론연구결과를 간추리면

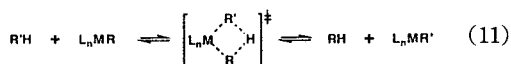
(i) 에틸기의 경우에 생성물비는 CH₃CN의 농도와 관계가 없다.

(ii) 반응속도는 CH₃CN의 농도증가로 늦어졌다.

β-H 제거반응에 대한 리간드효과에 대해서는 현재까지도 잘 알려지지 않고 있다. Cp₂'Zr(CH₂CH₃)(L)⁺ 계열에 대해서는 반응속도 경향이 CH₃CN>PMe₃>>THF순서로 나타났다. THF착물에서 이처럼 반응속도가 느린 것은 H⁻ 이동에 필요한 Zr 공례도를 사용하는 O-Zr의 전자 공여때문인 것으로 생각된다(그림 3). 이 케도는 PMe₃와 CH₃CN착물에 있는 β-H⁻는 잘 받아들인다.

5.4 Zr-R 결합 수첨분해반응(Hydrogenolysis)

여러가지 중성, 불포화 d⁰ 및 d⁰ⁿ 알킬금속에서는 H₂나 기질의 C-H결합이 활성화되는 σ-결합 복분해반응이 일어난다.^{18, 19, 70, 71, 72~74} 이 반응은 아래의 반응식에 나타낸 것과 같이



H-H나 C-H결합이 친전자성 금속중심과 배위하여 반응이 시작되는 4중심 전이상태를 통하여 진행되는 것으로 믿어지고 있다. 들어오는 H-H나 C-H결합과 상호작용을 하기 위해서는 하치 금속센터 LUMO를 이용할 수 있어야 한다는 사실이 Schwartz 등에 의한 Cp₂Zr(R)(X)의 수첨분해반응을 통하여 알려졌다. Zr-R결합의 수첨분해반응은 X가 OR이나 Cl과 같은 좋은 π-공여체리간드일 때는 느리게 진행되나,⁵ 양이온 Cp₂M(R)(L)⁺와 Cp₂M(R)⁺는 H-H와 리간드 C-H를 쉽게 활성화시킨다.

수첨분해반응에 대한 반응성을 그림 7에 나타냈다. Cp₂Zr(CH₃)(PR₃)⁺의 반응속도가 매우 빠른 것은 수소의 활성화에 사용되는 하치 Zr LUMO를 함유한 양이온 16전자 Zr센터의 전자친화도가 높기 때문이다. 이 LUMO는 O-Zr의 결합에 이용되고, 따라서 수첨분해반응이 심하게 방해받는다. Cp₂Zr(CH₃)₂에서 THF를 CH₃⁻로 바꾸면 금속의 산도가 낮아져 수첨분해반응은 더욱 느리게 된다. 18전자 착물인 Cp₂Zr(CH₃)(dmpe)⁺는 하치 Zr LUMO가 부족하여 수소와 반응하지 않는다. 그림 7에 나타난 경향은 다른 양이온 착물에서도 하나의 가이드로 사용할 수 있을 것이다.⁷⁵

5.5 리간드 C-H 활성화

중성 d⁰ Cp₂M(R) 착물(M=재 3족, 란탄계)은 여러가지 탄화수소와 C-H결합 활성화반응을 한다.^{18, 19, 70, 71, 73} 양이온 Cp₂M(R)⁺의 C-H활성화반응의 첫번째 예로 양성

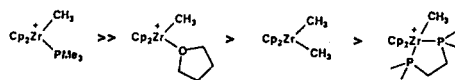


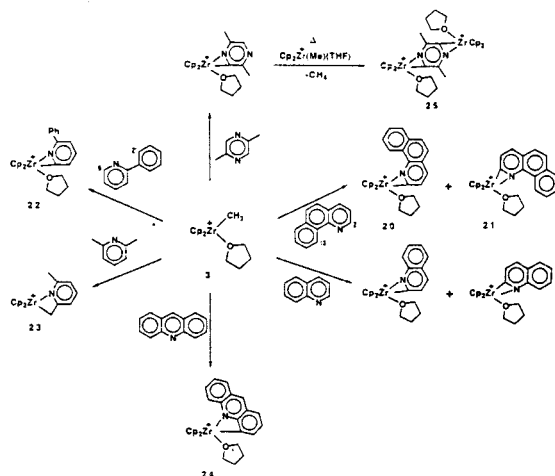
그림 7. Trend in H₂ reactivity of cationic and neutral Cp₂Zr methyl complexes.

자 첨가분해반응으로 생성된 무염기종인 (C₅Me₅)₂Zr(CH₃)⁺에 의한 BPh₄⁻의 금속화반응을 들 수 있다.³⁸

양이온 메틸착물 Cp₂Zr(CH₃)(THF)⁺ (착물 3)는 α-picoline과 반응하는 과정에서 처음에 리간드치환반응이 일어나고 이어서 빠른 C-H활성화와 CH₄ 제거반응이 일어난다(23°C, CH₂Cl₂용매하에서 반감기=6분), η²-pyridyl 착물인 Cp₂Zr(η²-N,C-picoyl)(THF)⁺ (착물 19)가 2개의 이성질체가 혼합된 상태로 얻어진다.^{85, 75} picoline 첨가생성물 중간체와 (C₅H₄Me)₂Zr 유사체의 저온 NMR연구로부터 이들 착물에는 β-aryl-H agostic 상호작용이 있음이 밝혀졌다. 착물 19는 PMe₃와 반응하여 상응하는 PMe₃ 첨가생성물이 얻어진다. 생성물은 최초에는 두개의 이성질체의 혼합물이나 서서히 하나의 이성질체로 변한다.

메틸 양이온 3은 피리딘과 훨씬 느리게 반응하여(50°C, CH₂Cl₂에서 수시간) 배위된 THF나 피리딘을 함유하는 혼합 피리딜착물이 만들어진다. 피콜린의 α-메틸기에 의해서 C-H의 활성화가 촉진되는 것은 Zr LUMO가 ortho C-H결합의 중점을 향상시킬 수 있는 특이한 입체장에효과 때문인 것으로 생각된다.⁷⁶ Cp₂Ti(R) 반응에서도 비슷한 경향이 나타난다.⁷⁷ 이경우에 THF와 피리딘 착물의 혼합물을 분리할 수 있는 것은 피리딘의 강한 루이스염기도를 반영하는 결과이다.

Scheme 3은 ortho C-H결합의 활성화와 더욱 멀리 떨어진 알킬이나 아릴 C-H결합의 활성화에 앞선 3원자 금속고리의 형성 및 4 혹은 5원자 금속고리의 형성의 일반적인



Scheme 3.

경향을 보여주고 있다. 이들 반응에 대한 선택도는 중기(middle)와 말기(late) 전이금속계에서 이들 리간드의 먼 쪽의 C-H결합을 활성화시키는 일반적인 경향과 정면으로 대조된다.⁷⁸ 예를 들어 착물 3은 7,8-benzoquinoline과 반응하여 C-2의 C-H를 활성화시켜 이성질체 혼합물(착물 20과 21)을 형성한다. 반면에 $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 는 7,8-benzoquinoline에 있는 C-10의 C-H를 활성화시켜 5원자 금속고리화합물을 생성한다.^{79,80} 마찬가지로 착물 3은 2-phenylpyridine의 ortho C-H결합(C-6)과 반응하여 3원자 금속고리인 착물 22로 되나, $(\text{CH}_3)_5\text{Mn}(\text{CO})_5$ 는 이 기질과 반응하여 C-2'의 활성화를 통해 5원자 금속고리로 된다.⁸¹ $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{L})^+$ 의 반응에서 ortho C-H활성화가 우선적으로 일어날 수 있도록 하는 선택도는 금속 LUMO의 모양, ortho C-H결합과 Zr의 상호작용을 촉진시키는 입체적 효과 등에 의한 것으로 예측된다. 산성이 강한 methyl C-H결합보다 피롤린과 이메틸피라진의 ortho C-H결합이 우선적으로 활성화되는 결과는 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{L})^+$ 착물의 C-H결합의 배향이 C-H활성화의 위치선택성(regioselectivity)을 결정한다는 중요한 사실을 암시하고 있다.

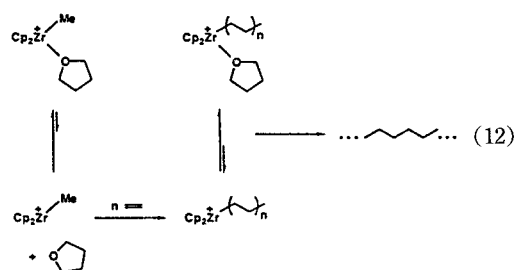
피리딘에 있는 두개의 ortho 활성점을 없애면 더욱 먼 곳의 C-H결합이 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)^+$ 의 배위권내에서 활성화될 수 있다. 착물 3과 2,6-lutidine의 반응으로 메틸 C-H결합이 활성화되어 4원자 금속고리화합물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-C}_4\text{N-CH}_2)(6\text{-methylpyridine})^+$ (착물 23)이 형성되며 배위된 THF가 없는 상태로 분리할 수 있다. 마찬가지로 2,3-dibenzoquinoline과 반응시키면 아릴 C-H활성화가 일어나 4원자 금속고리화합물 24가 생성되며, 이메틸피라진과 반응하여 복금속화가 일어나 25와 같은 재미있는 구조의 착물이 형성된다.

5.6 올레핀 삽입반응

분리가 가능한 양이온 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})^+$ 착물에 의한 올레핀 삽입 반응은 1976년에 Kaminsky 등에 의해 처음으로 발표되었다. 그들은 이온쌍인 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{AlEt}_2)_2][\text{Cp}]$ 를 알파올레핀 및 디엔과 삽입반응시켰다.^{26,82} 그러나, 반응속도나 반응의 생성물에 대한 정보는 없었다. 그들이 관심을 가졌던 것은 양이온의 구조가 뒤틀린 구조나 아니냐 하는 것과 Al치환체 및 이온쌍구조가 반응성에 어떤 영향을 미치는냐 하는 것이었다. 역사적인 관점에서 배위하는 Cl^- 나 ClAlEt_3^- 상대이온을 함유하고 있고, 알킬 Al을 첨가하면 알파올레핀 중합촉매로서 활성을 나타내는 두가지 밀접한 구조인 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{ClAlEt}_3)_2](\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)$ 와 $\text{Cp}_2\text{Zr}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{AlEt}_2)_2][\text{Cl}]$ 화합물을 언급할 필요가 있다. 뒤돌아보면 이 두 착물은 양이온형 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})^+$ 착물이 올레핀과 대단히 높은 반응성을 보일 수 있다는 실마리를 제공하였다.

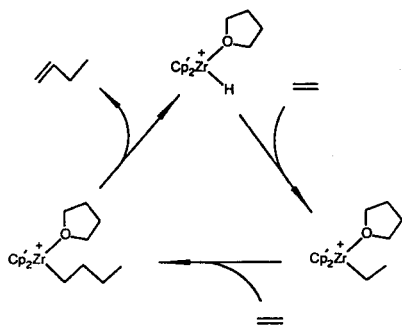
Jordan 등은 1986년에 CH_2Cl_2 용액에 들어있는 간단한 메틸착물인 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})][\text{BPh}_4]$ (착물 3)가 Al공촉매나 담지체가 없어도 온화한 조건(25°C , $1\sim 4\text{ atm}$)에서 에

틸렌 중합에 사용할 수 있음을 알아냈다(식 (12)).²⁸ 그러나, 착물 3에 결합되어 있는 THF가 에틸렌의 배위와 삽입반응을 저해하여 활성이 약 $12\text{ g PE}/(\text{mmol Zr arm h})$ 로 $\text{Cp}_2\text{MX}_2/\text{MAO}$ 계에 비하여 대단히 낮았다. 또한 착물 3은 용매와 반응하여 분해되어 반응성이 없는 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{Cl})$ 로 변했다. 중합계에 THF를 첨가하면 중합반응이 저해되어 CH_3CN 이나 THF용액에서는 상온에서 아무런 활성도 보이지 않았다. 착물 3이 두번째 THF와는 배위하지 않는 점을 감안하면 위의 결과는 식 (12)에 나타난 것처럼 THF의 손실이 삽입반응보다 선행되는 해리성 공정에 의해 반응이 일어남을 암시하고 있다. Jordan 등에 의한 더욱 자세한 연구결과 유사 벤질착물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{THF})^+$ 도 온화한 조건에서 에틸렌중합에 활성을 보였다.²⁹ 이 경우에는 중합조건에서는 THF와의 교환반응이 너무 빨라 직접적으로 관측을 할 수 없었지만 무염기착물인 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-CH}_2\text{Ph})^+$ 가 관찰됨을 저온 NMR연구를 통하여 알아냈다.



위에서 언급한 조건에서 착물 3으로 합성된 폴리에틸렌은 선형으로 분자량은 30,000 정도였고, 분자량분포는 2.5 이었다. 말단기분석 결과 비닐 말단기가 약 25%이었다. 이 결과는 사슬이동반응과 정지반응이 $\beta\text{-H}$ 제거반응과 순수한 Zr-R 결합 수첨분해반응에 의해 진행됨을 보여주고 있다. 수첨분해반응을 할 경우 예기치 않은 물이라든지 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})^+$ 와 용매의 반응에 의해서 생성된 CH_3Cl^+ 로부터 유도된 산성 화학종 혹은 C-H활성화반응에 의한 생성물이 반응에 참여할 수 있다. 식 (12)의 간단한 삽입반응기구는 (i) 분리한 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{L})^+$ 로 구축한 삽입반응화학 모델, (ii) 선형 폴리에틸렌의 생성, (iii) 중성의 $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{R})$ 과 Ti/Al 촉매계로 얻은 결과 등과 일치함을 알 수 있다.^{18,83}

Cp^* 알킬 유사종인 $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{R})(\text{THF})^+$ 도 CH_2Cl_2 용액에서 에틸렌을 중합시킬 수 있으며, THF용액에서 에틸렌을 서서히 올리고머화시켜 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등이 생성되게 한다(반응온도 $= 23\sim 50^\circ\text{C}$).⁴⁸ 이 반응은 Scheme 4에 나타난 것처럼 표준 삽입반응/ $\beta\text{-H}$ 제거반응기구로 진행된다.⁸⁴ 예상할 수 있듯이 $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{R})(\text{THF})^+$ ($\text{R}=\text{Et}, \text{Bu}$)도 50°C , 1기압에서 약 0.3 turnover/h로 비슷한 활성을 보인다. 에틸양이온은 상온에서 1-부텐과 반응하지 않



Scheme 4.

는데 이는 알파올레핀 삽입이 시슬성장에 중요하지 않음을 보여주는 결과라 할 수 있다. 활성용액에 대한 자세한 ^1H NMR분석결과 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{R})(\text{THF})^+$ ($\text{R}=\text{Et}, \text{Bu}$, 삽입반응으로 인하여 많은 양의 알파올레핀이 생성된 후에는 중첩공명으로 인하여 H는 구분할 수 없음)는 관찰되었으나 수소화합물인 $\text{Cp}_2'\text{Zr}(\text{H})(\text{THF})^+$ 는 관찰되지 않았다. 따라서 중합계에서 촉매의 상태는 알킬단계로 있지 수소화합물단계로 존재하는 것이 아님을 알 수 있다. 이 사실은 수소함유 Zr 화합물 양이온에서 올레핀 삽입반응이 매우 빠르다는 결과 및 열역학적인 관점과 일치한다.⁸⁵ CH_2Cl_2 에 비하여 THF용액에서 이 중합계의 활성과 분자량이 낮은 것은 THF해리반응의 저해, 결과적으로 올레핀 삽입반응의 저해때문이다.

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})(\text{THF})^+$ 착물들에 대하여 논의한 위의 결과는 이들 착물이 올레핀과 직접 반응하는 간단한 제 4족 유기 금속화합물을 대표하는 첫번째 경우이므로 대단히 중요하다. 무염기 양이온과 THF보다 불안정한 리간드를 가진 착물은 올레핀중합에서 훨씬 높은 활성을 나타낸다. Turner와 Hlatky는 양쪽성이온 $\text{Cp}_2^*\text{Zr}[2-\text{CH}_3, 5-\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_3\text{Ph}]$ 와 이온쌍 계인 $\text{Cp}_2^*\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12})^+$ 에 의한 에틸렌중합을 자세히 연구하였다.³⁸ 톨루엔 용매하에서 중합활성은 각각 90°C , 90 psig에서 375 g PE/(mmol Zr atm h)와 40°C , 240 psig에서 265 g PE/(mmol Zr, atm h)로 높게 나타났으며, 양 경우에 모두 선형의 폴리에틸렌이 생성되었다. Teuben의 tetrahydrothiophene 착물인 $[\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{CH}_3)(\text{THT})][\text{BPh}_4]$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$)도 에틸렌중합에서 상당히 좋은 활성을 보였다. PhOMe 나 PhNMe_2 용매에서 Zr과 Hf 착물은 25°C , 1기압에서 약 170 g PE/(mmol M atm h)의 활성을 보였으며, 선형의 고분자가 합성되었다.³⁸ THT용액에서는 활성이 전혀 없었으며, 염소함유 용매에서는 안정하지 않았다. Turner-Hlatky 착물과 THT착물의 활성은 $\text{Cp}_2^*\text{ZrX}_2/\text{MAO}$ 촉매계의 활성과 비슷하다.^{86,87}

$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{L})^+$ 착물의 에틸렌중합 화학은 대응하는 Zr계의 것과 비슷하다. 불안정한 리간드(THF, Et_2O ,

EtOPh)를 가진 착물은 CH_2Cl_2 용액에서 낮은 활성을 보인다. Taube의 연구에 의하면 THF착물의 에틸렌중합 활성은 약 3 g PE/(mmol Ti atm h)이었다(25°C , 1 atm, CH_2Cl_2 용매).⁸⁸ 좀더 안정한 리간드인 피리딘, RCN, PR_3 착물은 같은 조건에서 활성이 나타나지 않았다.³⁴ 이상하게도 methylcyclopentadienyl계인 $\text{Cp}_2^*\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{L})^+$ ($\text{L}=\text{THF}, \text{THT}$)는 THF와 THT가 상당히 불안정함에도 불구하고 에틸렌중합에서 아무런 활성도 보이지 않았다.^{44,56} 이것은 아마도 극심한 입체장애효과와 줄어든 금속의 루이스 산도로 인하여 단량체의 배위가 저해되기 때문일 것이다.

Bochmann 등은 중합과정에서 직접 생성된 무염기 착물인 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)^+$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$)을 이용하여 에틸렌중합을 연구하였다.⁸⁹ 인덴틸착물인 $(\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)^+$ 는 CH_2Cl_2 용매하에서 -40°C 에서 에틸렌중합을 개시시켰다. 이와같은 조건에서 얻어진 폴리에틸렌의 분자량분포는 전형적인 단일활성점 촉매(single-sited catalyst)에서 얻어지는 2.0이었다. 활성도는 $(\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)^+ > (\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)^+ > (\text{Cp})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CN})^+$ 착물의 CH_3CN 삽입반응에서 얻은 순서와 같았다.

Turner 등과 Bochmann 등은 중합과정중 측석에서 생성된 무염기 착물인 $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)^+$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$)가 프로필렌의 중합에도 활성을 보임을 알아냈다.^{41,89} 반면에 $\text{Cp}_2^*\text{M}(\text{CH}_3)(\text{THT})^+$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$)는 삽입반응/ β - CH_3 제거 반응 공정에 의해 온화한 조건(25°C , 1 atm, PhNMe_3 용매)에서 프로필렌을 올리고머화시켰다. 전형적인 β -H제거에 의해 사슬이동반응이 일어나지 않은 것은 $\text{C}\beta$ -치환체와 크기가 큰 Cp^* 리간드사이의 극심한 입체장애효과 때문이다. Hf계로는 C_6 와 C_9 만 얻을 수 있었으며, Zr계에서는 같은 조건에서 C_{24} 까지의 올리고머들을 얻을 수 있었다.

하나의 Cp^* 리간드가 치환된 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{Bz})_2^+$ 와 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2^+$ 양이온은 스티렌과 삽입반응하여 특이한 물성을 가져 상업화 가능성이 큰 신디오택틱 폴리스티렌으로 된다. $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{R})_2]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 이온쌍을 톨루엔 용매하에서 50°C 에서 스티렌과 반응시키면 신디오택티도가 99%인 폴리스티렌을 얻을 수 있었다.⁴² 이 촉매계는 프로필렌의 삽입반응도 촉진시키나 입체규칙성을 가진 고분자로 되지는 않았다.

에틸브릿지된 인덴틸함유 이온쌍인 $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 를 저온에서 프로필렌과 반응시키면 삽입반응이 급격히 일어나 10 g PP/(mol Zr mol C_3H_6 h) 이상의 활성이 나타났다. 반응온도가 낮을수록 삽입반응이 촉진되는 흥미로운 결과도 얻어졌으며, 특히 MAO를 공촉매로 사용할 때 보다 같은 조건에서 6배이상의 삽입반응활성이 얻어진 점은 주목할만 하다. 이반응에서 얻어진 폴리프로필렌의 이소택티도는 MAO를 사용할 때 보다 높은 96.3%이었고, 분자량은 160,000으로 높았다.⁸²

중성의 Cp_2ZrMe_2 의 존재하에서 $Cp_2ZrMe(THF)^+$ 양이온을 CH_2Cl_2 용매하에서 메틸메타크릴레이트와 반응시키면 예기치않게 기능기이전 삽입반응이 일어나 분자량이 93,000이고 분자량분포가 1.4로 좁은 폴리메틸메타크릴레이트가 얻어졌다.⁹⁰ 이 고분자는 신디오택틱도가 80%인 특이한 구조로 계속적인 연구가치가 있는 것으로 생각된다.

$M(R)_4$ 형인 $Zr(CH_2Ph)_4$ 를 $B(C_6H_5)_3$ 와 톨루엔 용액에서 반응시키면 $[Zr(CH_2Ph)_3]^+[B(CH_2Ph)(C_6F_5)_3]^-$ 염이 얻어지는데, 이 착물도 π -틸렌과 프로필렌과 삽입반응을 잘 함이 최근에 알려졌다. 톨루엔 용매하에서 에틸렌을 삽입반응시킬 경우 2.5×10^4 g PE/(mol Zr atm h)의 속도로, 프로필렌과는 1.5×10^3 g PP/(mol Zr atm h)의 속도로 반응하였다.⁹¹

6. 양이온 착물의 응용

6.1 Ziegler-Natta 촉매반응에서의 양이온 알킬착물

균질 $Cp_2TiX_2/AlRnX_{3-n}$ Ziegler-Natta 촉매에 대한 초기의 연구에 대해서는 2절에서 이미 언급한 바 있다. 균질 촉매는 1980년에 Kaminsky 등에 의해 Cp_2MX_2/MAO 를 기초로한 촉매가 대단히 높은 활성을 나타낸다는 사실을 밝혀지면서 다시 각광을 받기 시작하였다.^{16, 86, 92} 이 계는 Cp_2MX_2 착물과 과량의 $MAO(AlMe_3)$ 의 가수분해반응을 조절하여 합성한 올리고머형 $[Al(CH_3)(\mu-O)]_n$ 의 혼합물)로 구성되어 있다. 이 촉매계의 특징을 요약하면^{93~100}

(i) 에틸렌 및 알파올레핀 중합에서 매우 높은 활성을 나타낸다.

(ii) 비교적 환원에 안정한 Zr과 Hf계가 높은 활성을 나타낸다.

(iii) 알파올레핀의 입체선택성 중합을 통하여 키랄성을 가진 이소택틱 및 신디오택틱 고분자를 합성할 수 있다.

(iv) 수소에 의해 분자량을 효과적으로 조절할 수 있다.

(v) Cp_2MX_2 의 대부분을 활성점 형성에 사용할 수 있다.

(vi) 올레핀 수첨 올리고머화반응 및 수소첨가반응, 디엔의 고리화/중합 반응과 같은 다른 반응에서도 고효성을 보인다.

이 계에 대한 더욱 자세한 논의는 본 보문의 성격에 맞지 않으므로 피하기로 한다.

2절에서 언급하였듯이 $Cp_2M(R)^+$ 와 $Cp_2M(R)(L)^+$ 착물화학을 연구하는 가장 중요한 이유중의 하나는 반응성에 대한 자료를 수집하여 이들 양이온이 Cp_2MX_2/MAO 촉매와 다른 Cp_2MX_2 를 기초로 한 Ziegler-Natta에서 어떤 역할을 하는지에 대하여 알아내는 일이다. 현재까지 발표된 결과중에는 이들 촉매계에서 활성점이 $Cp_2M(R)^+$ 양이온이라는 직·간접의 증거가 많이 있다.

제 3, 4 및 5절에서 논의한 유기금속화학을 중합하면 3

배위체 d^0 $Cp_2M(R)^+$ 양이온과 상당히 불안정한 $Cp_2M(R)(L)^+$ 착물이 다음과 같은 반응에서 중추역할을 할 수 있었다.

(i) 올레핀중합 (올레핀 삽입반응, β -H 및 β -CH₃ 제거 반응으로 이루어짐).

(ii) Zr-R 수첨분해반응.

(iii) 여러가지 형태의 리간드 C-H 활성화반응.

직접 합성하거나 $Cp_2M(R)(L)^+$ 의 리간드 해리반응에 의해 합성된 $Cp_2M(R)^+$ 가 올레핀 및 아세틸렌과 삽입반응을 잘하고 무염기 양이온인 $Cp_2^*M(R)^+$ 가 MAO를 사용한 촉매와 비슷한 수준의 중합활성을 보이는 것은 대단히 특기할만한 결과이다. 이와같은 양이온종의 화학은 제 3족과 란타넘계 $Cp_2^*M(R)$ 착물의 화학과 유사하다. 반면에 d^0 $Cp_2M(R)X$, d^1 $Cp_2M(R)$ 및 d^2 $Cp_2M(R)$ 착물은 올레핀 삽입반응에서 활성을 보이지 않는다.^{3, 24, 25} 이것은 Cp_2M 계에서 올레핀이 쉽게 삽입되기 위해서는 d^0 , 3배위종이 필요함을 의미한다. Cp_2M 조각이 Cp_2MX_2 를 기초로한 촉매에서 그대로 유지됨은 (EBTHI)MX₂/MAO 촉매와 유사 MAO 촉매계에 의한 알파올레핀의 입체규칙성 중합을 자세히 조사하여 밝혀냈다.^{93, 94, 101} d^0 $Cp_2M(R)^+$ 와 $Cp_2M(R)$ 의 특이한 반응성은 높은 루이스산도, 3배위체의 배위성 불포화, 올레핀의 배위 및 활성화를 증진시키는 14전자 금속센터에 의해 기인되는 것으로 보인다. 4배위체 중성착물인 $Cp_2M(R)X$ 는 올레핀과 배위하여 활성화시키기에는 친전자성이 약하고, 오히려 역결합(backbonding)에 의해 첨가유도체인 d^2 $Cp_2M(R)$ (olefin)을 안정화시켜 삽입반응을 저해한다.

$Cp_2M(R)^+$ 양이온이 활성점이라는 현재의 제안을 뒷받침하는 직접적인 증거가 3가지 있다. Ewen은 (EBTHI)MX₂/MAO, $Me_2C(Cp)(fluorenyl)MX_2/MAO$ 및 변형 Cp_2MX_2 유기금속성분을 함유한 촉매에 의한 알파올레핀의 중합과 Turner 시약인 $[HNR_3][B(C_6F_5)_4]$ 를 사용하여 $Cp_2M(CH_3)_2$ 로부터 측석에서 생성시킨 양이온종인 $Cp_2M(R)^+$ 에 의한 알파올레핀 중합을 비교하였다.^{41, 102} 프로필렌중합에서 MAO계와 양이온계는 비슷한 활성을 보였으며, 미세구조(위치화학적 및 입체화학적 배열오류의 형태와 빈도)가 거의 같은 폴리프로필렌이 얻어졌다. 대개 미세구조는 활성점의 구조와 밀접한 관계가 있음을 감안하면 두 촉매계의 활성점이 동일함을 의미한다.

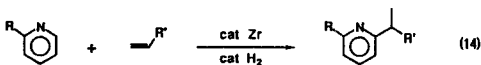
Gassman과 Callstrom은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)에 의해 Cp_2ZrX_2/MAO 촉매를 자세히 연구하였다.¹⁰³ XPS Zr(3d_{5/2}) 핵심결합에너지(core binding energy, CBE)는 Zr이 처해있는 전자적 환경을 직접적이고 정확히 예측할 수 있게 한다. 높은 CBE는 전자가 부족할 때 나타난다. Cp_2ZrCl_2 (CBE=181.7 eV)를 MAO와 반응시키면 CBE가 182.4 eV인 전자부족 화합물로 되었다. $Cp_2Zr(CH_3)Cl$ 이나 $Cp_2Zr(CH_3)_2$ 를 MAO와 반응시

의 에틸렌이 삽입되지 않는 것은 에틸렌을 더 이상 배위할 수 없게 하는 5원자 킬레이트고리의 안정성에 기인한다고 볼 수 있다. 착물 19는 2,1-삽입반응에 의해 스티렌과 반응하여 알파치환된 금속고리화합물을 형성하는 것은 재미 있는 결과이다. 이 경우에는 아릴치환체로 인하여 전자가 풍부한 Zr-C 알파탄소의 안정화가 상대적으로 바람직하지 못한 Cp와 아릴사이의 입체적 장애작용보다 지배적으로 일어남을 알 수 있다. 중성의 Cp_2Zr 수소화합물에서도 유사한 스티렌의 반응예를 많이 볼 수 있다.¹¹⁰ 비닐피리딘의 경우에도 착물 19와 같은 방식으로 반응하지만 초기 생성물이 빠르게 이성질화되어 4원자 금속고리화합물인 28이 생성된다. 이와같은 분자내 리간드치환반응이 일어나도록 하는 인자는 구조가 덜 조밀한 단일 치환종이 이치환종보다 결합력이 크기 때문이다.

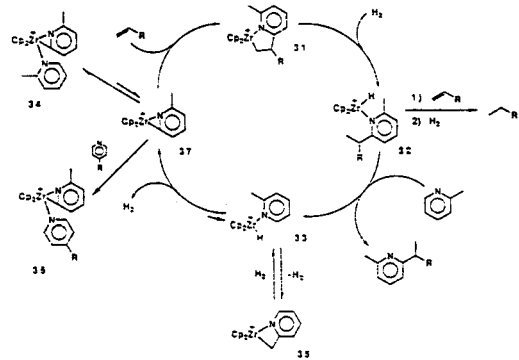
중성의 3원자 Zr 고리화합물에서는 위와 같이 다양한 종류의 삽입반응이 가능하나 $Cp_2Zr[(CH_2)_2SiMe_2]$ 와 $Cp_2Zr[(CH_2)_2CH_2]$ 와 같은 4원자 금속고리화합물은 극성 기질과 삽입반응하지 않는다.^{111~114} 그러나, $Cp_2Zr(CH_3)(THF)^+$ 에 의해 lutidine의 C-H를 활성화시켜 유도된 양이온형 4원자고리 azazirconacycle인 $Cp_2Zr(\eta^2-CH_2(6-methylpyridyl))^+$ (Scheme 3의 23)는 대단히 큰 활성을 나타낸다.¹¹⁵

6.3 리간드 C-H의 촉매활성화

위에서 언급한 C-H 활성화와 C-C 재조합반응 화학은 Zr로부터 피리딘을 분리시키는데 이용되는 가수분해와 β -H 제거반응에 의해 비반응성 Zr종으로 되기 때문에 화학양론적으로 진행된다. 예를 들어 bis- PMe_3 수소화합물에 있는 PMe_3 리간드는 안정하기 때문에 반응성이 없으며, CH_3CN 에 의해 유도된 β -H 제거반응의 azaalkenylidene 생성물은 Zr-N의 π 결합이 강하기 때문에 반응성이 없다. 그러나, Zr-R결합 수첨분해반응에 의해서는 이들 계로부터 피리딘이 조절할 수 있을 정도로 서서히 제거되기 때문에 촉매공정이 개입될 수 있는 기회를 제공한다.^{75, 116}



올레핀과 ortho치환 피리딘은 아래식에 나타난 것 처럼 수소존재하에서 $Cp_2Zr(R)^+$ 와 촉매공정에 의해 재조합된다. 이 반응의 선택도는 대단히 높으며, 온화한 조건에서 비교적 느린 속도로 반응한다. 예를 들어 프로필렌과 알파피클린은 $Cp_2Zr(\eta^2-CH_2CH(Me)(6-methylpyridyl))^+$ (착물 31)와 수소존재하에서 촉매적으로 재조합반응하여 2-methyl-6-isopropylpyridine으로 된다(23°C, 2 기압의 조건에서 2 turnover/h의 속도). 양론적 모델반응의 연구, NMR 실험, 기질농도와 압력에 따른 활성도 측정실험을 통하여 이 반응은 Scheme 5에 나타난 반응기구에 의해 진



Scheme 5.

행됨이 밝혀졌다.⁷⁵ 이 반응기구에서 수소함유 피리딘착물 33은 ortho금속화와 수소제거반응을 거쳐 η^2 -pyridyl종인 37로 되며, 이것은 18전자체인 착물 34와 평형을 이룬다. 착물 37과 올레핀을 반응시키면 금속고리화합물 31로 되며, 착물 31에 수소를 반응시키면 예상할 수 있듯이 수소함유 양이온종인 16전자체 착물 32가 생성된다. 이착물은 단일치환 피리딘기질에 의해 쉽게 치환될 수 있는 크기가 큰 2치환 피리딘리간드를 갖고 있는 것이 특징이다. 따라서 쉽게 치환되어 착물 33로 되며, 이렇게 하여 반응싸이클이 종료된다. 수소존재하에서는 반응이 촉매반응으로 진행되어 낮은 수소압력에서도 상당히 높은 활성이 얻어진다.

Scheme 5에서는 여러가지 부반응을 예상할 수 있다. 예를 들어 수소함유물 32나 33에 올레핀의 삽입반응이 일어난 후 Zr-C 수첨분해반응이 일어나는 올레핀수소화반응을 예상할 수 있다. 알파피클린과 프로필렌반응에서 각각 10 mol%의 프로판과 2-methyl-6-isopropylpyridine을 관측할 수 있다. 반면에 스티렌은 에틸벤젠으로 완전히 수소화되며, 알파피클린에서는 재조합반응이 일어나지 않는다. 동위원소를 이용한 실험으로부터 중간체 33에서는 가역적인 메틸기 C-H활성화가 일어나 착물 35가 생성됨을 알아냈다.

피리딘기질의 입체적 성질은 대단히 중요하다. ortho치환체가 부족한 피리딘은 안정하고 반응성이 없는 18전자 피리딜 피리딘착물 36으로 된다. 실제로 알파피클린 재조합반응에서 중요한 촉매 비활성화과정의 하나는 알파피클린에 있는 미량의 3- 및 4-methylpyridine불순물에 의해 생성된 착물 36의 형성에 의한 피독작용이다.

5.5절의 리간드 C-H활성화 화학과 6.2절의 삽입반응 및 C-C 재조합반응 화학을 조합함으로써 C-H활성화에 의한 화합물들을 합성할 수 있다. 이 화학에 대해서는 3가지 특징을 언급할 필요가 있다. 첫째로 C-H활성화단계의 생성물은 나중 단계의 반응에서 대단히 큰 활성을 보여 풍부한 반응 Scheme을 만들 수 있다. 이것은 σ -결합 복분해반응 기구에 의해 C-H가 활성화되는 d^0 계에서 보이는 일반적인

특징이다. 반면에 16전자 LnM종의 C-H활성화에 의해 생성된 18전자 LnM(R)(H) 착물에서는 삽입반응을 포함한 다른 반응이 잘 일어나지 않는다.^{117~120} 둘째로 올레핀 삽입반응도는 금속고리화합물의 고리크기를 조작하여 조절할 수 있다(즉, 다단 삽입반응인 중합보다는 단일삽입반응이 일어나게 할 수 있다). 대개 3원자와 4원자고리 azametallacycle은 활성이 크지만 4원자고리 및 5원자고리 금속화합물은 반응성이 없다. 마지막으로 Zr-R결합 수침해반응에 의해 금속에서 생성물을 분리할 때는 촉매공정이 개입될 수 있다.

7. 요약

양이온형 d^0 $Cp_2M(R)(L)^+$ 착물과 무염기 $Cp_2M(R)^+$ 착물은 $Cp_2M(R)_2$ 화합물로부터 쉽게 합성할 수 있다. 이들 친전자성 착물에서는 여러가지 리간드 교환반응, 삽입반응, β -H 제거반응 및 σ -결합 복분해반응이 일어날 수 있다. 일반적으로 $Cp_2M(R)(L)^+$ 착물은 불포화도와 전하가 크기때문에 중성의 $Cp_2M(R)(X)$ 나 $Cp_2M(R)_2$ 보다 반응성이 크며 d^0 $Cp_2^*M(R)^+$ (M =제 3족과 란탄계) 착물과 여러가지 반응에서 유사한 거동을 보인다. Cp_2MX_2 를 기초로하여 합성된 Ziegler-Natta 촉매에 의한 올레핀 중합에서 활성점이 $Cp_2M(R)^+$ 양이온이라는 여러가지 직접적인 증거가 발표되었다. 분리가능한 $Cp_2M(R)(L)^+$ 착물은 올레핀중합에서 높은 활성을 보이며, 유기합성의 관점에서 흥미있는 C-C 재조합반응과 같은 다른 여러가지 반응이 일어날 수 있는 기회를 제공한다.

감사의 글: 본 조사연구를 위하여 협조하여 주신 KAIST의 유기금속중합촉매 컨소시엄(책임교수: 우성일)에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. C. F. Payn, "MetCon '93 Proceedings", Catalyst Consultants Inc., 1993, p. 51.
2. P. T. Wolczanski and J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 121 (1980).
3. (a) J. Schwartz, and J. A. Labinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 333 (1976).
(b) E. Nehishi, *Aldrichimica Acta*, **18**, 31 (1985).
4. G. Erker, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 103 (1984).
5. (a) K. I. Gell, J. Schwartz, and G. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1846 (1982).
(b) J. A. Marsella, K. G. Moloy, and K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.*, **201**, 389 (1980).
6. D. B. Carr and J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3521 (1979).

7. (a) S. L. Buchwald and R. B. Nielsen, *Chem. Rev.*, **88**, 1047 (1988).
(b) H. Yasuda and A. Nakamura, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 723 (1987).
(c) S. L. Buchwald, R. T. Lum, and J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7441 (1986).
(d) S. L. Buchwald, R. T. Lum, R. A. Fisher, and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9113 (1989).
(e) D. R. Swanson, C. J. Roussert, E. Negishi, T. Takahashi, T. Seki, M. Saburi, and Y. Uchida, *J. Org. Chem.*, **54**, 3621 (1989).
8. K. A. Wensley-Brown, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meingardt, J. R. Stille, D. Straus, and R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1733 (1983).
9. R. H. Grubbs and W. Tumas, *Science*, **243**, 907 (1989).
10. (a) R. F. Jordan, *J. Chem. Ed.*, **65**, 285(1988).
(b) R. F. Jordan, P. K. Bradley, R. E. LaPointe, and D. F. Taylor, *New J. Chem.*, **14**, 505 (1990).
11. (a) J. C. Green, M. L. H. Green, and C. K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **421** (1972).
(b) J. L. Petersen, D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske, and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6433 (1975).
(c) J. W. Lauher and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729 (1976).
(d) P. Hofmann, P. Stauffert, and N. E. Schore, *Chem. Ber.*, **115**, 2153 (1982).
(e) L. Zen and N. M. Kostic, *J. Organomet. Chem.*, **335**, 395 (1987).
12. (a) A. K. Zefirova and A. E. Shilov, *Dokl. nAcad. Nauk SSSR*, **136**, 599 (1961).
(b) F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, and A. E. Shilov, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, **16**, 2333 (1967).
13. (a) W. P. Long and D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1953 (1960).
(b) D. S. Breslow and N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 81 (1959).
14. (a) P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80 (1964).
(b) E. J. Arlman and P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 99 (1964).
15. W. P. Long and D. S. Breslow, *Liebigs Ann. Chem.*, **463** (1975).
16. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
17. J. Boor "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations." Academic Press, New York, 1979.
18. (a) P. L. Watson and G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51 (1985).
(b) M. E. Thompson and J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1 (1985).
(c) C. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Sweptson, H. Schumann, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985).
19. (a) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 337 (1982).
(b) P. L. Watson and D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6471 (1982).
(c) P. L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **276** (1983).
20. J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, and F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7219 (1985).
21. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).
22. E. Giannetti, G. Martino Nicoletti, and R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2117 (1985).
23. (a) M.-Y. He, G. Xiong, P. J. Toscano, R. L. Burwell, and

- T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 641 (1985).
- (b) P. * Toscano and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 653 (1985).
24. J. H. Teuben, in "Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry" (T. J. Marks and J. L. Fraga, eds.), p. 195. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1985.
25. (a) F. N. Tebbe and G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3793 (1971).
- (b) L. J. Guggenberger, P. Meakin, and F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5420 (1974).
- (c) M. L. H. Green, and R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **262** (1979).
- (d) G. W. S. Benfield, N. J. Cooper, and M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **76**, 49 (1974).
26. (a) W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, and H.-J. Vollmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 629 (1976).
- (b) J. Kopf, H.-J. Vollmer, and W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.*, **9**, 271 (1980).
27. R. F. Jordan, W. E. Dasher, and S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1718 (1986).
28. R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, and B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986).
29. R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, and R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4111 (1987).
30. R. F. Jordan, C. Kenyon, S. L. Borkowsky, and R. E. LaPointe, private communications.
31. R. F. Jordan, R. E. LaPointe, N. Baenziger, and G. D. Hinch, *Organometallics*, **9**, 1539 (1990).
32. R. F. Jordan, *J. Organomet. Chem.*, **294**, 321 (1985).
33. (a) D. M. Roddick, R. H. Heyn, and T. D. Tilley, *Organometallics*, **8**, 324 (1989).
- (b) B. D. Martin, S. A. Matchett, J. R. Norton, and O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7952 (1985).
- (c) A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, and W. M. Lamanna, *Organometallics*, **9**, 1290 (1990).
34. (a) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, and R. L. Short, *Organometallics*, **6**, 2556 (1987).
- (b) K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, and H. Takaya, *Organometallics*, **6**, 885 (1987)1.
35. M. J. Burk, W. Tumas, M. D. Ward, and D. R. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6133 (1990).
36. (a) A. L. J. Beckwith and R. J. Leydon, *Aust. J. Chem.*, **3055** (1966).
- (b) A. L. J. Beckwith and R. J. Leydon, *Tetrahedron*, **20**, 791 (1964).
37. M. Bochmann and L. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1610** (1986).
38. G. G. Hlatky, H. W. Turner, and R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2728 (1989).
39. C. Pellecchia, A. Proto, P. Longo, and A. Zambelli, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **13**, 277 (1992).
40. R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, and B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986).
41. (a) H. W. Turner and G. G. Hlatky, *Eur. Patent Appl.*, 0,277, 003 (1988).
- (b) H. W. Turner, *Eur. Patent Appl.*, 0,277,004 (1988).
42. J. W. Park, L. M. Henling, W. P. Schaefer, and R. H. Grubbs, *Organometallics*, **9**, 1650 (1990).
43. W. J. Evans, R. Dominguez, and T. P. Hanusa, *Organometallics*, **5**, 263 (1986).
44. M. Bochmann, A. J. Jagger, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, and M. Motevalli, *Polyhedron*, **8**, 1838 (1989).
45. J. S. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1647 (1988).
46. (a) G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, and A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **677** (1971).
- (b) G. R. Davies, J. A. Jarvis, and B. T. Kilbourn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1511** (1971).
- (c) I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, and G. J. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3787 (1971).
47. (a) E. A. Mintz, K. G. Moloy, T. J. Marks, and V. W. Say, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4692 (1982).
- (b) G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, and M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2789** (1984).
- (c) P. G. Edwards, R. A. Andersen, and A. Zalkin, *Organometallics*, **3**, 293 (1984).
- (d) S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, and J. C. Huffman, *Organometallics*, **4**, 902 (1985).
- (e) J. Scholz, M. Schegel, and K.-H. Theile, *Chem. Ber.*, **120**, 1369 (1987).
48. R. F. Jordan, R. E. LaPointe, P. K. Bradley, and N. Baenziger, *Organometallics*, **8**, 2892 (1989).
49. R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, and R. E. LaPointe, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1289 (1990).
50. (a) M. Brookhart, M. L. H. Green, and L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 1 (1988).
- (b) R. H. Crabtree and D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.*, **28**, 299 (1988).
51. R. F. Jordan, C. S. Bajgur, W. E. Dasher, and A. L. Rheinger, *Organometallics*, **6**, 1041 (1987).
52. N. Koga, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 108 (1988).
53. J. A. Marsella, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, and K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7244 (1980).
54. (a) K. I. Gell and J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2687 (1981).
- (b) J. Jeffery, M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, M. Webb, J. L. Atwood, and W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1593** (1981).
55. R. F. Jordan, D. F. Taylor, and N. C. Baenziger, *Organometallics*, **9**, 1546 (1990).
56. J. J. W. Eshuis, Y. Y. Tan, and J. H. Teuben, *J. Molec. Catal.*, **62**, 277 (1990).
57. (a) P. Dreyfuss, "Poly(tetrahydrofuran)", Gordon and Breach, New York, 1981.
- (b) J. S. Hrkach and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **23**, 4042 (1990).
58. Z. Guo, P. K. Bradley, and R. F. Jordan, private communication.
59. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976).
60. Y. Wang, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, and P. K. Bradley, *Organometallics*, **10**, 1460 (1991).
61. G. Fachinetti, G. Fochi, and C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1946** (1977).
62. T. Toshida and E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4985 (1981).
63. (a) T. C. Flood and J. A. Statler, *Organometallics*, **3**, 1795 (1984).
- (b) H. C. Clark, C. R. Jablonski, and C. S. Wong, *Inorg. Chem.*, **14**, 1332 (1975).
- (c) J. Kress and J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6346 (1983).
- (d) J. H. Wengrovius and R. R. Schrock, *Organometallics*, **1**,

- 148 (1982).
64. M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, and M. Motevalli, *Organometallics*, **7**, 1148 (1988).
65. G. D. Hinch, R. F. Jordan, and N. C. Baenziger, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1455 (1991).
66. D. W. Hart and J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 8115 (1974).
67. U. Annby, J. Alvhall, S. Gronowitz, and A. Hallberg, *J. Organomet. Chem.*, **377**, 75 (1989).
68. R. F. Jordan, P. K. Bradley, and Z. Guo, private communication.
69. Y. Wang, R. F. Jordan, P. K. Bradley, and R. E. LaPointe, *Organometallics*, **10**, 946 (1991).
70. M. E. Thempson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 203 (1987).
71. W. J. Evans, D. K. Drummond, S. G. Bott, and K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.*, **5**, 2389 (1986).
72. (a) Z. Lin and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7979 (1987).
(b) S. P. Nolan and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8538 (1989).
(c) S. L. Latesky, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, and J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5981 (1985).
(d) I. P. Rothwell, *Polyhedron*, **4**, 177 (1985).
73. W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6423 (1988).
74. (a) H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **171**, 337 (1979).
(1b) M. L. Steigerwald and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 308 (1984).
(c) H. Rabba, J.-Y. Saillard, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4327 (1986).
75. R. F. Jordan and D. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 778 (1989).
77. E. Klei and J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **214**, 53 (1981).
76. (a) A. J. Cheney, B. E. Mann, B. L. Shaw, and R. M. Slade, *J. Chem. Soc. D*, **1176** (1970).
(b) S. L. Buchwald, R. T. Lum, R. A. Fisher, and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9113 (1989).
78. (a) S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6647 (1984).
(b) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, and G. E. Kiefer, *Chem. Rev.*, **86**, 451 (1988).
79. F. Neve, M. Ghedini, A. Tiripicchio, and F. Uguzzoli, *Inorg. Chem.*, **28**, 3048 (1989).
80. M. Lavin, E. M. Holt, and R. H. Crabtree, *Organometallics*, **8**, 99 (1989).
81. M. I. Bruce, B. L. Goodall, and Matsuda, *Aust. J. Chem.*, **28**, 1259 (1975).
82. J. C. W. Chien and W.-M. Tsai, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **66**, 141 (1993).
83. (a) J. Soto, M. L. Steigerwald, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4479 (1982).
(b) L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 337 (1985).
84. R. Cramer, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 186 (1968).
85. L. Schock and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7701 (1988).
86. W. Kaminsky, K. Kulper, and S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **3**, 337 (1986).
87. J. A. Ewen, in "Catalytic Polymerization of Olefins" (T. Keii and K. Soga, eds.) p. 217. Elsevier, New York, 1986.
88. R. Taube and L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.*, **347**, C9 (1988).
89. M. Bochmann, A. J. Jagger, and J. C. Nicholls, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 780 (1990).
90. C. Pellecchia, A. Grassi, and A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1160 (1993).
91. S. Collins and D. G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5460 (1992).
92. A. Ahlers and W. Kaminsky, *Makromol. Chem., rapid Commun.*, **9**, 457 (1988).
93. (a) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, and J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988).
(b) J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, and H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987).
94. (a) W. Kaminsky, K. Kulper, H. H. Brintzinger, and F. R. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985).
(b) K. Soga, T. Shiono, S. Takemura, and W. Kaminsky, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 305 (1987).
95. D. T. Mallin, M. D. Rausch, Y. Lin, S. Dong, and J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4953 (1990).
96. W. Kaminsky and H. Luker, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 228 (1984).
97. (a) D. T. Mallin, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *Polymer Bull.*, **20**, 421 (1988).
(b) J. C. W. Chien and B.-P. Wang, *J. Polymer Sci. A, Polymer Chem.*, **27**, 1539 (1989).
98. P. Pino, P. Coini, and J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6189 (1987).
99. R. M. Waymouth and P. Pino, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4911 (1990).
100. L. Resconi and R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4953 (1990).
101. A. Zambelli, P. Longo, and A. Grassi, *Macromolecules*, **22**, 2186 (1989).
102. J. A. Ewen, M. J. Elder, A. Razavi, and H. N. Cheng, Abstracts of the 198th National ACS Meeting, 1989, PETR 0017.
103. P. G. Gassman and M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7875 (1987).
104. D. Heddon and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1647 (1988).
105. P. J. Toscano and T. J. Marks, *Langmuir*, **2**, 820 (1986).
106. D. J. Crowther, N. C. Baenziger, and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1455 (1991).
107. S. L. Buchwald, B. T. Watson, M. W. Wannamaker, and J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4486 (1989).
108. G. Erker and K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3659 (1979).
109. A. S. Guram and R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5842 (1992).
110. J. E. Nelson, J. E. Bercaw and J. A. Labinger, *Organometallics*, **8**, 2484 (1989), and references therein.
111. G. Erker, P. Czisch, C. Kruger, and J. M. Wallis, *Organometallics*, **4**, 2059 (1985).
112. J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, and F. Bickelhaupt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 248 (1983).
113. K. M. Doxsee and J. B. Farahi, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7239 (1988).
114. F. J. Berg and J. L. Petersen, *Organometallics*, **8**, 2461 (1989).
115. A. S. Guram, R. F. Jordan, and D. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1833 (1991).
116. R. F. Jordan and D. F. Taylor, *Pet. Div. Preprints*, **34**, 583

- (1989).
117. C. K. Ghosh and W. A. G. Graham, *J. Am. Soc.*, **111**, 375 (1989).
118. W. D. McGhee and R. G. Bergman, *J. Am. Soc.*, **110**, 4246 (1988).
119. M. J. Burk and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8025 (1987).
120. W. D. Jones and W. P. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5640 (1986).