

선형 알파 올레핀 합성: 다양한 반응 조건에서 조촉매 영향 비교

김건우[✉] · 최성호* · 손경선[†]

충남대학교 자연과학대학 화학과, *DL케미칼 대덕연구소
(2025년 11월 26일 접수, 2026년 3월 13일 수정, 2026년 3월 23일 채택)

Linear Alpha Olefin Synthesis via Ethylene Tri-/tetramerization: Comparison of the Effects of Co-catalysts under Various Conditions

Kunou Kim[✉], Sungho Choi*, and Kyung-sun Son[†]

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
*DL Chemical R&D Center, 106 Sinsungnamro, Yuseong-Gu, Daejeon 34108, Korea
(Received November 26, 2025; Revised March 13, 2026; Accepted March 23, 2026)

초록: 에틸렌의 선택적 올리고머화 촉매 기술은 현재 활발히 연구되고 있지만 상대적으로 조촉매 및 용매 효과를 다룬 연구는 부족하다. 본 연구에서는 높은 선택성과 활성이 보고된 두 개의 탄소로 연결된 다이포스핀 리간드(PCCP)를 갖는 Cr 복합체의 에틸렌 삼량체화 및 사량체화를 수행하였다. Triisobutylaluminum(TIBAL)과 dry methylaluminumoxane (DMAO)를 조촉매로 사용하였으며 조성비, 온도, 용매에 따른 활성과 선택성의 변화를 체계적으로 분석하였다. 촉매 합성은 원소 분석을 통해 확인하였고 생성된 선형 알파 올레핀의 분포는 기체 크로마토그래피 질량 분석법(GC-MS)으로 분석하였다. 본 연구는 PCCP-Cr 복합체가 촉매로 작용하는 선택적 에틸렌 삼량체화 및 사량체화에서 조촉매 및 용매 효과에 대한 기초적 이해와 참고 데이터를 제공한다.

Abstract: Selective oligomerization of ethylene has attracted significant attention in recent years. However, studies on the effects of co-catalysts and solvents remain limited. In this work, a chromium complex bearing a two-carbon-bridged diphosphine (PCCP) ligand, known for its high activity and selectivity in ethylene tri-/tetramerization, was investigated. Triisobutylaluminum (TIBAL) and dry methylaluminumoxane (DMAO) were employed as co-catalysts, and the influence of solvent conditions on catalytic activity and linear alpha olefin selectivity was examined. The synthesized catalyst was characterized by elemental analysis, and product distributions were determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). This study provides fundamental insights and reference data on the effects of co-catalysts and solvents in PCCP-Cr catalyzed selective ethylene oligomerization.

Keywords: selective oligomerization, linear alpha olefin, ethylene trimerization, Cr complex, co-catalyst.

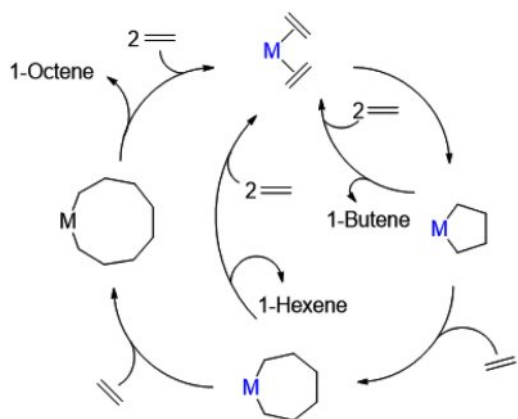
서론

에틸렌(ethylene)의 올리고머화(oligomerization)를 통해 선형 알파 올레핀(linear alpha olefin, LAO)을 합성하는 연구는 수십 년 전부터 현재까지도 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ LAO는 사슬 길이에 따라 다양한 산업적 용도로 사용된다. C₄-C₈ 범위의 올레핀은 공중합체의 원료로 사용되고 C₆-C₁₀은 가소제, C₈-C₁₈은 합성 윤활제, C₁₀-C₁₈은 세계 원료 등으로 사용된다.³ 특히 1-헥센(1-hexene)과 1-옥텐(1-octene)은 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene, LLDPE) 제조에 핵

심적인 공단량체(comonomer)로 사용되며 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다.⁴ 하지만 올리고머화 반응에서는 다양한 길이의 LAO가 동시에 생성되기 때문에 추가적인 분별 증류가 필요하다는 한계가 있다.⁵

따라서 특정 사슬 길이의 LAO를 선택적으로 생산하고 부산물을 최소화할 수 있는 에틸렌의 선택적 올리고머화(selective ethylene oligomerization)에 대한 연구가 필요하다.⁶ 선택적 올리고머화는 주로 금속 기반 촉매가 활용된다. 현재까지 Cr, Ti, Zr 등 다양한 금속 복합체(metal complex)가 보고되었다.⁷⁻⁹ 그 중 Cr 복합체는 높은 활성과 LAO 선택성을 나타내는 금속 촉매로 가장 활발히 연구되고 있다. 1970년대 Manyik *et al.*은 Cr 기반 촉매와 트리-아이소뷰틸 알루미늄(triisobutylaluminum, TIBAL)을 활용해 에틸렌을 선택적으로 1-헥센으로 전환하는 삼량체화(trimerization) 시스템을 최초로 보고하였다.¹⁰ 이후

[✉]To whom correspondence should be addressed.
kson@cnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-7804-1916
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.



Scheme 1. General mechanism of ethylene trimerization and tetramerization.

2004년 Sasol 연구진들은 디포스포노아민(diphosphinoamine, PNP) 리간드(ligand)로 배워된 Cr 촉매와 메틸알루미늄옥세인(methylaluminumoxane, MAO) 조촉매(co-catalyst)를 활용하여 에틸렌 사량체화(tetramerization) 연구를 보고했다.¹¹ 이 연구는 기존 삼량체화 반응 중심의 시스템에서 1-옥텐을 약 70% 선택성으로 생성한 획기적인 사례이다.

에틸렌의 삼량체화 및 사량체화는 일반적으로 메탈라사이클(metallacycle) 메커니즘(mechanism)에 의해 진행된다(Scheme 1). 초기 단계에서 두 개의 에틸렌 분자가 금속 중심에 산화적 결합(oxidative coupling) 하면서 메탈라사이클로펜테인(metallacyclopentane) 중간체(intermediate)를 형성한다. 이후 메탈라사이클로펜테인에 추가적인 에틸렌 분자가 삽입되며 고리가 확장된다. β -수소 전달(β -hydride transfer) 과정을 거치면서 고리 구조가 열리고 메탈라사이클이 분해된다. 이때 선형 알파 올레핀이 생성된다.^{6,12} 반응 경로는 금속 복합체의 리간드 구조에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 기존의 PNP 리간드뿐만 아니라 두 개의 탄소로 연결된 다이포스핀(two-carbon-bridged diphosphine, PCCP) 리간드를 갖는 Cr 복합체도 높은 LAO 활성을 나타낸다.¹³ 특히 벤젠(benzene) 골격의 PCCP 리간드로 결합된 촉매 시스템은 동일한 온도와 압력 조건에서 PNP 리간드 기반 촉매 대비 약 500 kg/gCr/h 가량의 향상된 LAO 활성을 보였다.¹³ 또한 최근에는 PCCP 리간드의 구조를 변형함으로써 부생성물인 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 생성을 억제하고 1-옥텐 선택성을 향상시키는 연구도 보고되었다.^{14,15} 이러한 촉매 시스템들은 모두 반응 온도, 압력, 조촉매 종류에 따라 활성과 선택성이 크게 달라진다. 현재 촉매 연구에 비해 이러한 반응 조건의 영향에 대한 연구는 비교적 제한적이다.

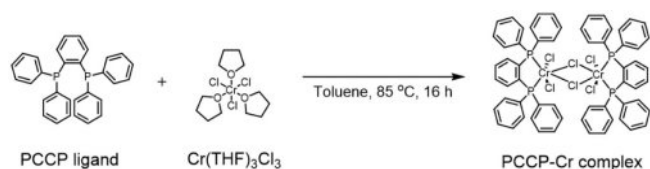
본 연구에서는 선택적 에틸렌 삼량체화와 사량체화에서 높은 활성과 선택성을 보여온 PCCP-Cr 복합체와 조촉매 TIBAL, dry methylaluminumoxane(DMAO)를 활용하여 온도, 조촉매 당량 등

반응 조건에 따른 촉매 활성과 선택성 변화를 평가하고자 한다. 특히 현재 TIBAL을 단독 조촉매로 사용한 연구는 부족하고 헥세인(hexane) 용매에서 반응을 진행한 사례는 거의 없다. 본 연구를 통해 조촉매 종류와 반응 조건에 따른 생성물 분포 변화를 파악하고자 한다. 최종적으로 선택성 높은 LAO 생산을 위한 기초적인 데이터를 제시하고자 한다.

실 험

실험 재료. 톨루엔(toluene), chromium(III) chloride tetrahydrofuran complex(1:3) $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$, hydrochloric acid(35-37%), 노네인(*n*-nonane)은 Sigma-Aldrich(St. Louis, USA)에서 구입하였다. 헥세인, 메틸사이클로헥세인(methylcyclohexane, MeCy), 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene(PCCP 리간드)은 Tokyo Chemical Industry(Tokyo, Japan)에서 구매하였다. DMAO는 MAO(10 wt% in toluene)를 Albemarle에서 구입하여 톨루엔과 trimethylaluminum을 제거한 후 사용하였다. TIBAL(1.0M solution in toluene)는 Thermo Fisher Scientific(Seoul, Korea)에서 구입하였다. 메탄올(methanol)은 Samchun Chemical Co.(Seoul, Korea)에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 반응에 사용된 모든 용매는 정제 과정을 거쳐 사용하였다. 톨루엔과 헥세인은 Na/benzophenone 시스템에서 2일간 교반 후 증류하였으며 동결-진공-해동(freeze-pump-thaw) 방법을 3회 반복하여 탈기하였다. 메틸사이클로헥세인은 수소화칼슘(calcium hydride, CaH_2) 하에서 2일간 교반 후 진공 증류하였고 동일한 탈기 과정을 3회 반복하였다. 모든 시약은 글러브 박스(glove box) 내부 냉동고(-20 °C)에서 보관하였다.

실험 장비. NMR 분석은 400 MHz FT-NMR(AVANCE Neo 400; Bruker, USA)을 사용하였으며 화학적 이동은 deuterated 용매의 내부 표준을 기준으로 분석했다. GC-MS 분석은 충남대학교 Core Facility 센터의 GCMS-QP2010(Shimadzu Corp., Japan)을 사용하였다. 가스 크로마토그래피에는 길이 30.0 m, 내경 0.25 mm, 두께 0.25 μm 의 HP-5MS 칼럼을 사용하였다. 분석 시 칼럼 오븐(column oven)의 온도는 초기 90 °C에서 30분간 유지한 후, 50 °C/min의 승온 속도로 260 °C까지 상승시켜 10분간 가동하였다. 시출(injection) 온도는 40 °C로 설정하였고, split mode(ratio 30:1)로 주입하였다. 운반 기체(carrier gas)로는 헬륨을 사용하였으며 압력 64.9 kPa, 전체 유량(total flow) 6.7 mL/min, 칼럼 유량(column flow) 0.95 mL/min, 선 속도(linear velocity) 36.1 cm/s, 퍼지 유량(purge flow) 1.0 mL/min 조건으로 분석을 수행하였다. 전자 이온화(electron ionization, EI)를 사용하였으며 이온원(ion source)과 인터페이스(interface)의 온도는 200 °C로 유지하였다. 시차 주사 열량 분석법(differential scanning calorimetry, DSC)은 METTLER TOLEDO DSC 1 (Mettler-Toledo, Switzerland)을 사용하여 분석하였다. 고체 시료는 질소 분위기 하에서 20 °C에서 180 °C까지 10 °C/min의 속



Scheme 2. Complexation of PCCP ligand and Cr(THF)₃Cl₃.

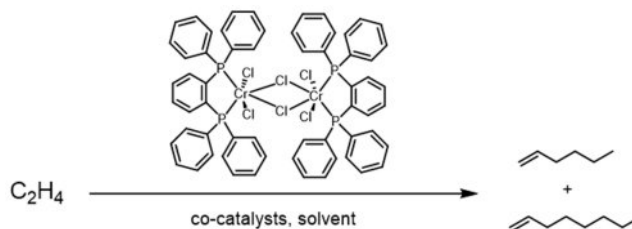
도로 측정하였다.

PCCP-Cr Complex 합성. PCCP-Cr complex는 기준에 보고된 문헌을 참고해 합성하였다.¹⁴ 모든 실험은 글러브 박스와 슈렌크 기술(schlenk technique)을 이용해 질소(N₂) 조건 하에서 수행했다. 글러브 박스 내부에서 PCCP 리간드(1.5 g, 3.3 mmol)와 Cr(THF)₃Cl₃(1.43 g, 3.3 mmol)를 250 mL 2구 둥근 바닥 플라스크(2-neck round bottom flask)에 넣은 후, 톨루엔 100 mL를 첨가하여 완전히 용해시켰다. 혼합 용액을 85 °C에서 16 시간 동안 가열 교반한 뒤 실온까지 냉각하였다. 이후 반응 용매를 모두 제거하였다. 잔여 고체는 헥세인 30 mL로 2회 세척하여 최종적으로 파란색 고체 생성물을 얻었다(Scheme 2). 원소분석 결과(계산값, C₆₀H₄₈Cl₆P₄Cr₂): C, 60.2(59.58); H, 4.07(4.00).

LAO 합성. 모든 반응 용기는 130 °C 오븐(oven)에서 최소 24시간 이상 충분히 건조한 후 사용하였다. 글러브 박스 내부에서 300 mL Parr 반응기(reactor)에 PCCP-Cr complex, 용매 30 mL를 넣은 뒤 알루미늄 조촉매를 첨가하였다. 반응기는 설정된 온도의 오일 중탕(oil bath)으로 30분간 예열하였다. 이후 에틸렌을 20 bar로 가압했다. 설정한 반응 시간이 지난 후에는 얼음 중탕(ice bath)으로 빠르게 약 20분간 냉각하여 반응 온도를 낮추고 탈기 과정을 수행하였다. 내부 표준(internal standard) 노네인 1 mL와 산성 메탄올(acidified methanol) 0.1 mL를 첨가하였다. GC-MS 분석용 시료를 채취하고 반응 혼합물을 500 mL 메탄올에 천천히 부어 침전했다. 침전된 생성물은 여과 후 진공 오븐에서 하루 정도 건조하였다.

결과 및 토론

선택적 에틸렌 삼량체화 및 사량체화를 위해 PCCP-Cr complex를 합성하였다. PCCP-Cr 합성 용액은 교반 전 진한 남색에서 반응 후 파스텔 톤의 파란색을 보였다. 용매 제거와 세척을 진행한 후 원소 분석을 통해 촉매 합성 결과를 확인했다. 이후 TIBAL와 DMAO를 조촉매로 활용해 300 mL 고압 반응기에서 LAO 합성을 시도했다(Scheme 3). 먼저 반응 온도 70 °C, 에틸렌 20 bar 압력 조건에서 TIBAL 조촉매를 활용해 실험을 수행하였다(Table 1). [TIBAL]/[PCCP-Cr complex] 비율을 200으로 고정하고 용매 효과를 비교했다. 톨루엔 용매에서는 30분 동안 LAO가 144 mg 생성되었으며 LAO 활성은 57.6 g/mmol Cr/h를 나타내었다(entry 1, Table 1). 흰색 고체 부산물은 0.8 mg 생성되었다. 올리고머 조성비는 1-헥센:1-옥텐 = 94.7:5.3이었고 높은 1-헥센 함량을 보였다. LAO 생성량은 내부 표준 노네인(1 mL, 5.6 mmol)과 1-헥센과 1-옥텐의 GC 스펙트럼의 면적을 비교하고 이에 대응되는 몰(mole) 및 생성물 양(g)을 계산하여 구하였다. 또한 LAO의 활성은 사용된 촉매에 대한 단위시간당 생성된 1-헥센과 1-옥텐의 질량을 기준으로 환산하여 계산하였다(Table 1, 2 각주 참조). 헥세인 용매에서는 LAO 생성량이 111 mg으로 감소하였으며 활성도 44.4 g/mmol Cr/h로 낮아졌다(entry 2). 고체 부산물은 5 mg으로 증가하였고 올리고머 조성비는



Scheme 3. Ethylene tri-/tetramerization using PCCP-Cr complex under various conditions.

Table 1. Ethylene Tri-/tetramerization with PCCP-Cr Complex and TIBAL Co-catalyst at 20 bar Ethylene Pressure

Entry ^a	[TIBAL]/ [Cr complex]	Solvent	Temp. (°C)	Time (min)	LAO activity (g/mmol Cr/h) ^b	PE (mg)	LAO (mg) ^c	Oligomer distribution (mol%) ^d	
								1-C ₆	1-C ₈
1	200	Toluene 30 mL	70	30	57.6	0.8	144	94.7	5.3
2	200	Hexane 30 mL	70	30	44.4	5	111	94.1	5.9
3	200	MeCy 30 mL	70	30	70	2.2	175	97.1	2.9
4	500	MeCy 30 mL	70	30	58.8	0.8	147	96.3	3.7
5	500	MeCy 30 mL	70	45	51.2	3.6	192	96.4	3.6

^aReactions were performed using PCCP-Cr complex (5 μmol, 6.05 mg) with TIBAL as the co-catalyst in a 300 mL Parr reactor. ^bLAO activity (g/mmol Cr/h) was calculated as [(1-hexene production (mol) × 84.16 g/mol) + (1-octene production (mol) × 112.21 g/mol)] / [(PCCP-Cr complex 5 μmol) × reaction time (h)]. ^cLAO yield was determined by comparing the GC peak areas of 1-hexene and 1-octene with that of the *n*-nonane internal standard. ^dRatio of molar amounts of 1-hexene and 1-octene from GC data.

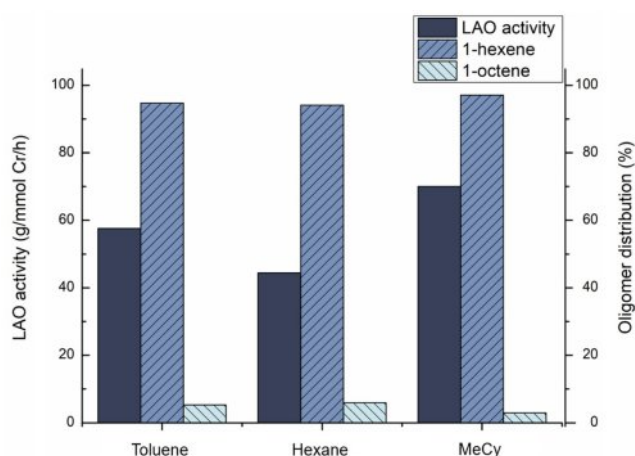


Figure 1. Comparison of LAO activity and oligomer distribution depending on the solvents used.

94.1:5.9로 톨루엔 조건과 유사하였다. 반면, MeCy 용매에서는 LAO 생성량이 175 mg으로 증가하며 활성은 70 g/mmol Cr/h로 가장 높은 값을 나타냈다(entry 3). 고체 생성량은 2.2 mg으로 톨루엔과 헥세인의 중간 수준이었다. TIBAL 조촉매 사용 시 세 가지 용매 모두 선택적으로 1-헥센이 생성되었다. 그 중 에틸렌 삼량체화, 사량체화에서 흔히 쓰이는 MeCy 용매에서 활성과 1-헥센 선택성이 가장 높았고 톨루엔과 헥세인 용매는 MeCy 용매와 비교해 낮은 활성을 보였다(Figure 1).

이후에는 가장 높은 활성을 보인 MeCy 용매 조건에서 조촉매 당량을 늘려 실험을 진행하였다. [TIBAL]/[PCCP-Cr complex] 비율을 500으로 늘린 결과 LAO는 147 mg 생성되었다. 활성은 58.8 g/mmol Cr/h으로 감소하였고 고체 부산물은 0.8 mg 생성되었다(entry 4). 올리고머 조성비는 1-헥센:1-옥텐=96.3:3.7으로 200 당량의 실험 결과와 유사했다. 과량의 조촉매는 오히려 촉매 활성을 억제하였다. 부생성물 억제에는 효과적이었으나 전반적인 효율 향상에는 기여하지 못했다. MeCy 용매와 Cr 복합체를 활용해 조성비 변화의 영향을 연

구한 Kulangara *et al.*의 연구 결과에서도 Al/Cr 비율을 증가시킬 때, 특정 비율 이상에서 활성이 저하되는 결과가 유사하게 관측되었다.¹⁶ 반응 시간을 45분으로 연장한 entry 5에서는 LAO 생성량이 192 mg으로 증가했다. 그러나 반응 시간의 증가로 인해 LAO 활성은 51.2 g/mmol Cr/h으로 반응 시간 30분 결과(entry 4)와 큰 차이를 보이지 않았다. 고체 생성량은 3.6 mg으로 소폭 증가했으며 올리고머 조성비는 96.4:3.6으로 이전 조건들과 유사했다. 종합적으로 TIBAL 조촉매를 활용한 모든 조건에서는 전반적으로 부생성물이 매우 적게 생성되었다. 또한 1-헥센을 94% 이상 선택적으로 생성할 수 있음을 확인하였다.

다음으로 DMAO를 조촉매로 사용해 PCCP-Cr complex의 LAO 생성 반응을 평가했다(Table 2). TIBAL 조촉매 조건에서 가장 높은 활성을 보였던 MeCy 용매를 사용해 [DMAO]/[PCCP-Cr complex]=200, 반응 온도 70 °C, 에틸렌 20 bar 조건에서 실험을 진행하였다(entry 1, Table 2). 그 결과 LAO 생성량은 274 mg으로 급격히 증가하였고 LAO 활성은 109.6 g/mmol Cr/h으로 TIBAL 조건 대비 향상되었다. 그러나 LAO 생성량 증가와 동시에 부생성물 또한 273 mg으로 증가했다. 이는 PCCP-Cr complex 시스템에서 DMAO 조촉매가 높은 활성 확보에는 유리하지만 부생성물 억제 능력에는 한계가 있음을 시사한다. 또한 증가한 부생성물의 명확한 정의를 위해 DSC 분석을 수행하였다. 분석 결과, 가열 곡선에서 131 °C와 133 °C의 흡열 피크(endothermic peak)가, 냉각 곡선에서 118 °C, 117 °C에서 발열 피크(exothermic peak)가 관찰되었다(Figures S1 and S2 in Supporting Information). 이는 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene, HDPE)의 용융점(melting temperature, T_m)과 결정화 온도(crystallization temperature, T_c)와 일치하며 부생성물로 HDPE가 생성되었음을 보여준다.¹⁷ 올리고머 조성비는 1-헥센:1-옥텐=42.7:57.3으로 1-옥텐의 생성이 우세했다. 이후 동일한 조건에서 헥세인 용매의 성능을 평가하였다(entry 2). LAO 생성량은 302 mg으로 증가하였고 촉매 활성도 120.8 g/mmol Cr/h으로 향상되었다. 흥미롭게도 전

Table 2. Ethylene Tri-/tetramerization with PCCP-Cr Complex and DMAO Co-catalyst at 20 bar Ethylene Pressure

Entry ^a	[DMAO]/[Cr complex]	Solvent	Temp. (°C)	Time (min)	LAO activity (g/mmol Cr/h) ^b	PE (mg)	LAO (mg) ^c	Oligomer distribution (mol%) ^d	
								1-C ₆	1-C ₈
1	200	MeCy 30 mL	70	30	109.6	273	274	42.7	57.3
2	200	Hexane 30 mL	70	30	120.8	235	302	16.4	83.6
3	500	MeCy 30 mL	70	30	158.0	394	395	35.4	64.6
4	500	MeCy 30 mL	50	30	142.8	553	357	38.8	61.2
5	500	MeCy 30 mL	100	30	165.2	2140	413	31.2	43.6

^aReactions were performed using PCCP-Cr complex (5 μmol, 6.05 mg) with DMAO as the co-catalyst in a 300 mL Parr reactor. ^bLAO activity (g/mmol Cr/h) was calculated as [(1-hexene production (mol) × 84.16 g/mol) + (1-octene production (mol) × 112.21 g/mol)] / [(PCCP-Cr complex 5 μmol) × reaction time (h)]. ^cLAO yield was determined by comparing the GC peak areas of 1-hexene and 1-octene with that of the *n*-nonane internal standard. ^dRatio of molar amounts of 1-hexene and 1-octene from GC data.

체 생성 올리고머 중 1-옥텐의 비율이 83.6%까지 높아졌다. 이는 헥세인 용매에서 상대적으로 높은 에틸렌 용해도에 기인한 것으로 해석된다. Gao *et al.*의 보고에 따르면 사이클로헥세인(cyclohexane)과 톨루엔의 에틸렌 용해도는 거의 유사하며,¹⁸ Sahgal *et al.*의 연구에서는 헥세인과 유사한 용해도를 가진 헵테인(heptane)의 에틸렌 용해도가 톨루엔보다 높다고 보고되었다.¹⁹ 따라서 헥세인 용매에서는 MeCy 용매보다 에틸렌 용해도가 높아 촉매 주변에 에틸렌 농도가 상대적으로 증가하고 추가적인 에틸렌 삽입 기회가 많아져 1-옥텐 선택성이 증가한 것으로 해석된다. 본 연구에서는 에틸렌의 용해도를 직접 측정하지 않았기 때문에 용해도 이외에 확산 속도 및 촉매 주변의 국소 농도(local concentration)에 의한 영향도 가능성이 있다. 이후 조촉매 당량에 따른 효과를 확인하기 위해 MeCy 용매에서 [DMAO]/[PCCP-Cr complex]=500 비율로 반응을 수행했다(entry 3). 이때 LAO 생성량은 395 mg으로 [DMAO]/[PCCP-Cr complex]=200 대비 증가했다. 그러나 고체 부산물 또한 394 mg으로 과량 생성되었다. DMAO 조촉매 당량 증가가 활성 향상에는 기여하지만 부생성물 억제에는 영향을 주지 못함을 의미한다. 생성된 올리고머 조성비에서 1-옥텐 함량은 64.6% 이었다. 이후에는 MeCy 용매에서 온도 변화를 통해 반응 특성을 비교하였다(entries 4 and 5). 기존 70 °C에서 50 °C로 반응 온도를 낮춰 실험을 진행하였다(entry 4). LAO 생성량은 357 mg이었고 LAO 활성은 142.8 g/mmol Cr/h이었다. 저온에서도 70 °C 온도 조건과 비교해서 비슷한 LAO 활성을 유지하였다. 그러나 부생성물은 553 mg으로 증가하였다. 낮은 온도에서 에틸렌 용해도가 증가해 사슬 성장 및 비선택적 반응을 유도한 것으로 해석된다.¹⁵ 다음으로 반응 온도 100 °C에서 실험을 수행하였다(entry 5). LAO 생성량은 413 mg으로 증가하였고 부생성물은 2140 mg으로 급격히 늘어났다. 특히 이 조건에서는 C₁₀ 이상의 LAO가 전체 생성된 올리고머 조성비에서 25.2% 가량 검출되었다. 고온에서 사슬 성장 반응이 활발히 일어났기 때문으로 해석된다.¹⁶

종합하면, TIBAL 조촉매 사용 시 생성 올리고머 중 90% 이상의 1-헥센 선택성을 보였고, 고체 부산물은 극소량으로 형성되었다. 반면, DMAO 조촉매는 TIBAL 조촉매 대비 높은 LAO 활성을 보였지만 부산물 억제 능력은 다소 떨어졌다. 또한 용매 종류에 따라 다른 올리고머 선택성을 보였는데, 헥세인 용매에서 가장 높은 1-옥텐 선택성(83.6%)을 보였다. 이러한 결과는 조촉매(TIBAL, DMAO)의 종류에 따른 Cr 중심 금속의 환원 정도 차이가 촉매 활성 및 생성물 분포 변화에 주요하게 기여했음을 시사한다.²⁰ 일반적으로 PCCP 리간드의 강한 σ-공여 능력과 구조적 공간 제약은 중심 금속의 전자 상태 및 입체 환경에 영향을 주어 올리고머 선택성을 조절하는 요인으로 작용하는데,²¹ 본 연구는 이에 더해 조촉매와의 조합을 통해 생성물 분포가 더욱 정교하게 제어될 수 있음을 보여준다. 결론적으로, 조촉매의 종류와 반응 조건은 LAO 생성물의 사슬

길이와 부산물 형성에 결정적인 영향을 미친다. TIBAL은 고체 부산물을 억제하는 데 활용할 수 있다. DMAO는 높은 반응성을 확보할 수 있으나 선택적 LAO 합성을 위해서는 용매 선택을 고려하여 에틸렌 용해도와 사슬 성장 반응 속도의 균형을 맞추는 것이 필요하다고 판단된다.

결론

본 연구에서는 PCCP-Cr 복합체를 TIBAL과 DMAO 조촉매를 활용하여 에틸렌 삼량체화 및 사량체화를 수행하였다. 톨루엔, 헥세인, MeCy 용매와 조촉매 당량 및 온도에 따른 반응 특성을 평가하였다. TIBAL 조촉매는 대부분의 용매에서 약 94% 이상의 1-헥센 선택성을 보였다. 특히 MeCy 용매에서는 가장 높은 LAO 활성(70 g/mmol Cr/h)과 1-헥센 선택성(97.1%)을 나타냈다. DMAO 조촉매는 TIBAL 조촉매 대비 향상된 LAO 활성과 우수한 1-옥텐 함량(≥57.3%)을 보였다. 특히 반응 온도 70 °C, 헥세인 용매 조건에서 83.6%의 1-옥텐 선택성을 보였다. 이러한 결과는 PCCP-Cr complex 시스템에서 조촉매 종류와 반응 조건에 따라 생성물 분포가 차이를 보일 수 있음을 보여준다. 이는 향후 선택적 LAO 합성을 위한 반응 조건 설계에 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

Supporting Information: 본 연구에서 생성된 고체 부산물의 DSC 분석 결과가 포함되어 있습니다. 자세한 내용은 다음 사이트에서 확인할 수 있습니다(<http://journal.polymer-korea.or.kr>).

참고 문헌

- Skupinska, J. Oligomerization of α-Olefins to Higher Oligomers. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613-648.
- Tembe, G. Catalytic Tri- and Tetramerization of Ethylene: a Mechanistic Overview. *Catal. Rev.* **2023**, 65, 1412-1467.
- Sydora, O. L. Selective Ethylene Oligomerization. *Organometallics* **2019**, 38, 997-1010.
- Agapie, T. Selective Ethylene Oligomerization: Recent Advances in Chromium Catalysis and Mechanistic Investigations. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 861-880.
- Ma, X.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhao, X.; Mi, P.; Zhang, J. Ethylene Tri-/tetramerization Catalysts Supported by Diphosphinoindole Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2022**, 958, 122175.
- McGuinness, D. S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond. *Chem.*

- Rev.* **2011**, 111, 2321-2341.
7. Hao, B.; Alam, F.; Jiang, Y.; Wang, L.; Fan, H.; Ma, J.; Chen, Y.; Wang, Y.; Jiang, T. Selective Ethylene Tetramerization: An Overview. *Inorg. Chem. Front.* **2023**, 10, 2860-2902.
 8. Tobisch, S.; Ziegler, T. Catalytic Oligomerization of Ethylene to Higher Linear α -Olefins Promoted by the Cationic Group 4 $[(\eta^5\text{-Cp}(\text{CMe}_2\text{-bridge})\text{-Ph})\text{M}^{\text{II}}(\text{ethylene})_2]^+$ (M=Ti, Zr, Hf) Active Catalysts: A Density Functional Investigation of the Influence of the Metal on the Catalytic Activity and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9059-9071.
 9. Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy-Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO. *Organometallics* **2010**, 29, 2394-2396.
 10. Manyik, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P. A Soluble Chromium-Based Catalyst for Ethylene Trimerization and Polymerization. *J. Catal.* **1977**, 47, 197-209.
 11. Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S. Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712-14713.
 12. McGuinness, D. S.; Rucklidge, A. J.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z. Cocatalyst Influence in Selective Oligomerization: Effect on Activity, Catalyst Stability, and 1-Hexene/1-Octene Selectivity in the Ethylene Trimerization and Tetramerization Reaction. *Organometallics* **2007**, 26, 2561-2569.
 13. Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; de Villiers, R.; Dixon, J. T.; Killian, E.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Rucklidge, A.; Slawin, A. M. Z. Carbon-bridged Diphosphine Ligands for Chromium-catalysed Ethylene Tetramerisation and Trimerisation Reactions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, 283, 114-119.
 14. Kong, W.; Ma, X.; Zuo, J.; Zhao, X.; Zhang, J. Ethylene Tri-/Tetramerization Catalysts Supported by Phenylene-Bridged Mixed Alkyl/Aryl Diphosphine Ligands. *Organometallics* **2023**, 42, 651-659.
 15. Wang, J.; Liu, D.; Zuo, J.; Zhao, X.; Zhang, J. Use of PCCP Ligands with a *P*-Ph(alkyl) Group in Chromium-Catalyzed Ethylene Tri-/Tetramerization. *Organometallics* **2024**, 43, 1852-1860.
 16. Vadake Kulangara, S.; Haveman, D.; Vidjayacoumar, B.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. Effect of Cocatalysts and Solvent on Selective Ethylene Oligomerization. *Organometallics* **2015**, 34, 1203-1210.
 17. Zhang, X. M.; Elkoun, S.; Aiji, A.; Huneault, M. A. Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films: HDPE, LLDPE and LDPE. *Polymer* **2004**, 45, 217-229.
 18. Gao, Y.; Chen, J.; Wang, Y.; Pickens, D. B.; Motta, A.; Wang, Q. J.; Chung, Y.-W.; Lohr, T. L.; Marks, T. J. Highly Branched Polyethylene Oligomers via Group IV-catalysed Polymerization in very nonpolar media. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 236-242.
 19. Sahgal, A.; La, H. M.; Hayduk, W. Solubility of Ethylene in Several Polar and Non-Polar Solvents. *Can. J. Chem. Eng.* **1978**, 56, 354-357.
 20. Vadake Kulangara, S.; Haveman, D.; Vidjayacoumar, B.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. Effect of Cocatalysts and Solvent on Selective Ethylene Oligomerization. *Organometallics* **2015**, 34, 1203-1210.
 21. Zhao, X.; Ma, X.; Kong, W.; Zhang, J. Switchable Ethylene Tri-/Tetramerization with High Catalytic Performance: Subtle Effect Presented by *P*-Alkyl Substituent of PCCP Ligands. *J. Catal.* **2022**, 415, 95-101.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.