

# 석사과정 학위 청구 논문 심사원

학과 : 분자과학기술학과

전공 : 응용화학(공)

학번 : 2

성명 : C'\*\*\*

주소 : 2  
5408 2010호

(연락처 : C

논문제목 : (국문) 비료성분 함유 고성능 생분해성 폴리에스터 제조를 위한 다이올과 다이카복실산의 인산을 촉매로한 축합중합  
(영문) Phosphoric Acid Catalyzed Polycondensation of Diol and Dicarboxylic Acid for High Performance Biodegradable Polyesters Containing Fertilizer Ingredients

위 본인은 대학원 학위청구논문 제출 및 심사에 관한 규칙에 의거 석사과정학위 청구논문을 제출하오니 심사하여 주시기 바랍니다.

위 본 인 : C

## 지도교수추천서

위 학생의 논문을 석사과정학위 청구논문(심사용)으로 추천하오니 심사하여 주시기 바랍니다.

2021/11/01

지도교수 :

이



대학원장귀하

## 석사학위 청구논문 심사위원 명단

■ 청구논문 제초기

- 학 과 : !
- 학 번 :
- 성 명 : 이 준원

심사위원					입금계좌번호	해외 체류 여부	비고
구분	소속	전공	직급	성명			
위원장	분자과학기술학과	응용화학(공)	전임교수	이분열	급여계좌	-	-
위 원	분자과학기술학과	응용화학(공)	전임교수	김은하	급여계좌	-	-
위 원	분자과학기술학과	응용화학(공)	전임교수	최준원	급여계좌	-	-

\* 심사위원(장)이 심사기간 중 해외 체류 중인 경우, 체류여부에 필히 기재하고 해외체류 심사위원 논문심사 참여원을 제출하여야 함.

<유의사항>

1. 심사위원은 3인 이상으로 구성하되, 본 대학교 전임교원 2인을 포함하여야 하며 1인은 교외인사(외부교수 또는 전문가) 또는 특임교원(명예교수 포함)으로 할 수 있음.
2. 심사위원 중 과반수는 논문내용과 동일한 전공분야 인사로 구성함.
3. 논문제출자의 지도교수는 특별한 사유가 없는 한 자동으로 심사위원이 됨.
4. 심사위원장은 지도교수를 포함한 위원 중에서 호선하되, 교외심사위원의 경우에도 학위논문 주제와 관련된 전문성을 충분히 가진 경우 심사위원장 역할을 가능
5. 논문심사대상자의 친인척은 심사위원이 될 수 없음.
6. 교외 심사위원은 비고란에 「교외」로 표기하고, “추천서”를 첨부해야 함.
7. 논문지도비 및 논문심사비 지급방법
  - 교내 교수 : 급여계좌 입금
  - 의학과 및 교외교수 : 별도계좌로 입금
8. 입금계좌는 반드시 본인명의로 개설된 계좌를 기재하여야 함.

2021 년 11 월 03 일

지도교수 : 이

# 논문 연구윤리 준수확인서

## ■ 논문제출자

▶ 과정: 석사

▶ 학과(전공): 분자과학기술학과(응용화학)

▶ 학번: 20190000000000000000

▶ 성명: 오

▶ 연락처: 010-1234-5678

▶ 주소: 경기도 성남시 분당구 수내로 155 (수내동) 한국화학연구원

## ■ 논문제목

▶ 국문: 비료성분 함유 고성능 생분해성 폴리에스터 제조를 위한 다이올과 다이카복실산의 인산을 촉매로한 축합중합

▶ 영문: Phosphoric Acid Catalyzed Polycondensation of Diol and Dicarboxylic Acid for HighPerformance Biodegradable Polyesters Containing Fertilizer Ingredients

위 본인은 학위논문의 제목, 목차, 내용 등의 작성에 있어 논문대필, 표절 등의 부정한 행위를 하지 않고 연구윤리를 철저히 준수할 것을 다짐하면서 이에 논문 연구윤리 준수 확인서를 제출하며, 이를 위반할 시에는 어떠한 제재 조치에도 이의를 제기하지 않을 것을 서약합니다.

2021 년 11 월 1 일

본인 : 오

확인자(지도교수): 이

# 학위청구논문 학회지 게재 확인서

▶ 학 과 : 응용화학(공)

▶ 학 번 : 2

▶ 성 명 : (

▶ 학위청구논문제목 (영문으로 작성된 논문은 영문으로 기재함.)

- 국 문 : 비료성분 함유 고성능 생분해성 폴리에스터 제조를 위한 다이올과 다이카복실산의 인산을 촉매로한 축합중합

- 영 문 : Phosphoric Acid Catalyzed Polycondensation of Diol and Dicarboxylic Acid for High Performance Biodegradable Polyesters Containing Fertilizer Ingredients

## 학회지 논문 게재

게재 학회지명	국내/국외	게재년월 (예정년월)	권호	학회지 분류	연구자 구분
molecules	국제	202105	26.9.2827	SCI	기타

붙임: 학회지 게재논문 별쇄본 page 1부.

## 지도교수 확인서

위 학생은 학위청구논문 제출자격 규칙에 의거하여 위와 같이 해당 학회지에 게재하였음을 확인합니다.

2021 년 11 월 02 일

지도교수: 이

### <일반대학원 학사운영규칙>

제36조(학위청구논문 제출자격) 각 학위과정을 수료(예정)하고 다음 각호의 자격을 갖춘 자는 지도교수의 추천으로 학위청구논문을 제출할 수 있다.

1. 2학기이상 논문지도를 받은 자
2. 외국어시험 및 종합시험에 합격한 자
3. 입학 후 석사과정 6년, 박사과정 및 석·박사통합과정 10년을 초과하지 않은 자.
4. 박사과정은 대학원에서 인정 한 학회지에 아래와 같이 게재(예정)한 자
  - \* 이공계열: 국내 2편 또는 국제 1편 이상
  - \* 의학과: 국내 또는 국제 2편 이상(한국연구재단 등재지 이상의 학술지)
  - \* 의생명과학과: 국제 2편 이상(SCI급:SCI, SCIE 포함)
  - \* 인문사회계열: 국내 또는 국제 1편 이상
5. 석·박사통합과정은 대학원에서 인정 한 학회지에 아래와 같이 게재(예정)인자
  - \* 이공계열 국제 1편 이상
  - \* 의학과: 국내 또는 국제 2편 이상(한국연구재단 등재지 이상의 학술지)
  - \* 의생명과학과: 국제 2편 이상(SCI급:SCI, SCIE 포함)
  - \* 인문사회계열: 국내 2편 또는 국제 1편 이상

\* 국제논문 인정범위: 외국에서 발행하는 논문을 원칙으로 하되 국내발행 영문 저널인 경우에는 SCI, SCIE, SSCI 논문인 경우에 한하여 인정

\* 학회지 게재논문은 박사학위과정에 입학한 이후 학회지에 게재한 논문만 인정

\* 학과에서 요구하는 학위청구논문 제출자격이 상기 일반대학원 학사운영규칙의 학회지 논문 게재 요건보다 상회하는 경우에는 학과에서 요구하는 학회지 논문게재 요건을 만족시켜야 함

Article

# Preparation of High-Purity Ammonium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate for the Activation of Olefin Polymerization Catalysts

Hyun-Ju Lee <sup>1,†</sup>, Jun-Won Baek <sup>1,†</sup>, Yeong-Hyun Seo <sup>1</sup>, Hong-Cheol Lee <sup>1</sup>, Sun-Mi Jeong <sup>1</sup>, Junseong Lee <sup>2</sup>, Chong-Gu Lee <sup>3</sup> and Bun-Yeoul Lee <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 16499, Korea; hjulee4639@ajou.ac.kr (H.-J.L.); btw91@ajou.ac.kr (J.-W.B.); tdg0730@ajou.ac.kr (Y.-H.S.); asdfg7235950@gmail.com (H.-C.L.); sunmi7523@ajou.ac.kr (S.-M.J.)

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea; leespy@chonnam.ac.kr

<sup>3</sup> Precious Catalysts Inc., 201 Duryu-gil, Angangeup, Gyeongju 38029, Korea; cglee@s-pci.com

\* Correspondence: bunyeoul@ajou.ac.kr; Tel.: +82-31-219-1844

† These authors contributed equally to this work.



**Citation:** Lee, H.-J.; Baek, J.-W.; Seo, Y.-H.; Lee, H.-C.; Jeong, S.-M.; Lee, J.; Lee, C.-G.; Lee, B.-Y. Preparation of High-Purity Ammonium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate for the Activation of Olefin Polymerization Catalysts. *Molecules* **2021**, *26*, 2827. <https://doi.org/10.3390/molecules26092827>

Academic Editor: Elena V. Grachova

Received: 10 April 2021

Accepted: 7 May 2021

Published: 10 May 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** Homogeneous olefin polymerization catalysts are activated in situ with a co-catalyst ( $[\text{PhN}(\text{Me})_2\text{-H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  or  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ) in bulk polymerization media. These co-catalysts are insoluble in hydrocarbon solvents, requiring excess co-catalyst (>3 eq.). Feeding the activated species as a solution in an aliphatic hydrocarbon solvent may be advantageous over the in situ activation method. In this study, highly pure and soluble ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borates ( $[\text{Me}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{-N-H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  and  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NH}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ) containing neither water nor  $\text{Cl}^-$  salt impurities were prepared easily via the acid–base reaction of  $[\text{PhN}(\text{Me})_2\text{-H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  and the corresponding amine. Using the prepared ammonium salts, the activation reactions of commercial-process-relevant metallocene (*rac*-[ethylenebis(tetrahydroindenyl)] $\text{Zr}(\text{Me})_2$  (1-ZrMe<sub>2</sub>),  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(3,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{Hf}(\text{Me})_2$  (3-HfMe<sub>2</sub>),  $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(2,7\text{-}^t\text{Bu}_2\text{Flu})]\text{Hf}(\text{Me})_2$  (4-HfMe<sub>2</sub>)) and half-metallocene complexes ( $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)\text{Si}(\text{Me})_2(\kappa\text{-N}^t\text{Bu})]\text{Ti}(\text{Me})_2$  (5-TiMe<sub>2</sub>),  $[(\eta^5\text{-Me}_4\text{C}_5)(\text{C}_9\text{H}_9(\kappa\text{-N}))]\text{Ti}(\text{Me})_2$  (6-TiMe<sub>2</sub>), and  $[(\eta^5\text{-Me}_3\text{C}_7\text{H}_1\text{S})(\text{C}_{10}\text{H}_{11}(\kappa\text{-N}))]\text{Ti}(\text{Me})_2$  (7-TiMe<sub>2</sub>)) were monitored in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  with  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Stable  $[\text{L-M}(\text{Me})(\text{NMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  species were cleanly generated from 1-ZrMe<sub>2</sub>, 3-HfMe<sub>2</sub>, and 4-HfMe<sub>2</sub>, while the species types generated from 5-TiMe<sub>2</sub>, 6-TiMe<sub>2</sub>, and 7-TiMe<sub>2</sub> were unstable for subsequent transformation to other species (presumably,  $[\text{L-Ti}(\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -type species).  $[\text{L-TiCl}(\text{N}(\text{H})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -type species were also prepared from 5-TiCl(Me) and 6-TiCl(Me), which were newly prepared in this study. The prepared  $[\text{L-M}(\text{Me})(\text{NMe}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ,  $[\text{L-Ti}(\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , and  $[\text{L-TiCl}(\text{N}(\text{H})(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -type species, which are soluble and stable in aliphatic hydrocarbon solvents, were highly active in ethylene/1-octene copolymerization performed in aliphatic hydrocarbon solvents.

**Keywords:** metallocene; half-metallocene; activation reaction; ammonium tetrakis(pentafluorophenyl)borate; olefin polymerization

## 1. Introduction

Since the serendipitous discovery of methylaluminoxane (MAO) by Kaminsky, much effort has been devoted to the synthesis of organometallic complexes to find efficient single-site homogeneous olefin polymerization catalysts, some of which are currently used in the bulk polyolefin industry [1]. The initial metallocene complexes (i.e.,  $\text{L-MCl}_2$ -type complexes, where L and M are cyclopentadienyl-type ligands and group-four metals, respectively) have been followed by the development of half-metallocene complexes, in