

Olefin Metathesis 반응을 이용한 Living Polymerization

김경오 · 윤기영 · 강은혜 · 최태림

1. 서론

2005년 Chauvin, Schrock, Grubbs 세 사람에게 노벨 화학상을 안긴 olefin metathesis 반응은 이중결합 간의 분리 및 재생성이라는 획기적인 현상으로서(그림 1(a)), 그 영향력이 비단 유기 합성 및 유기금속 분야에만 국한되는 것은 아니었다. 특히 Schrock과 Grubbs가 olefin metathesis 반응을 고분자 합성에 적용하여 보다 넓은 분야로의 연구 방향을 개척한 공로 역시 주목할 만한 부분으로, 현재까지 이를 통한 수많은 응용 연구가 활발히 진행, 발표되고 있다.¹

Olefin metathesis를 이용한 고분자 중합 반응은 다음과 같은 모식으로 쉽게 요약할 수 있는데(그림 1(b)), 그 중 가장 대표적으로 이용되고 있는 것이 리빙 중합(living polymerization)이 가능한 ring-opening metathesis polymerization(ROMP)이다.² 이는 metathesis 반응을 통하여 이중 결합을 가지고 있는 고리형 화합물의 결합을 끊고 다른 고리의 이중 결합과 새로운 결합을 생성함으로써 고분자를 중합하는 방식이다. 높은 에너지의 고리-스트레인(ring strain)이 풀리면서 반응이 촉진

되므로, 이 중합에 이용되는 단량체는 norbornene, cyclooctatetraene, cyclooctatetraene 등의 고리 에너지가 큰 화합물들이 주를 이룬다. ROMP는 사슬 중합(chain-growth)의 메커니즘으로, 개시제로 작용하는 몰리브덴(molybdenum) 혹은 루테튬(ruthenium) 촉매의 개시 및 전이 속도 조절을 통해 리빙 중합의 영역을 넓힘으로써 블록 공중합체, 고분자 나노 구조 등의 연구에 한 획을 그었다. 특히 Grubbs에 의해 개발된 루테튬 촉매는 몰리브덴, 텅스텐에 비하여 월등한 안정성 및 올레핀에 대한 선택성을 가지기 때문에 공기 중에서의 사용 및 다양한 화합물의 반응에 적용 가능하다는 큰 장점을 가지며, 실제로 응용되고 있는 연구의 많은 부분에서 루테튬 촉매가 사용되고 있는 것을 볼 수 있다.

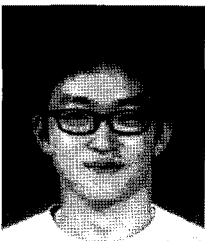
Acyclic diene metathesis polymerization(ADMET)(그림 1(b))은 양쪽 말단이 올레핀으로 구성된 사슬형 분자의 중합 반응으로서, ROMP가 사슬 중합의 메커니즘을 갖는 것과 달리 축합 중합의 형태로 이루어져 리빙 중합이 불가능하다.³ 단분자 말단의 올레핀이 다른 분자의 말단과 metathesis 반응을 일으키면 에틸렌 기체가 빠져나오게 되는데, 이 에틸렌 기체는 진공 등의 조건에 의해 쉽게 제거되므로 평형 이동에 의



김경오
2008 연세대학교 화학과(학사)
2010 서울대학교 화학과(석사)
2010~ 서울대학교 화학과(박사과정)
현재



강은혜
2010 서울대학교 자연과학대학 화학부(학사)
2010~ 서울대학교 자연과학대학 화학부
현재 (석사과정)



윤기영
2010 서울대학교 자연과학대학 화학부(학사)
2010~ 서울대학교 자연과학대학 화학부
현재 (석사과정)



최태림
1996~ KAIST 화학과(학사)
1999
1999~ Caltech 화학과(박사)
2003
2003~ UC Berkeley 화학과 박사후 연구원
2004
2004~ 제일모직 전자재료연구소 책임/수석연구원
2008
2008~ 서울대학교 화학부 조교수
현재

Living Polymerization Using Olefin Metathesis

서울대학교 자연과학대학 화학부 (Kyung Oh Kim, Ki-Young Yoon, Eun Hye Kang, and Tae-Lim Choi, Department of Chemistry, Seoul National University, 599 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea)
e-mail: tlc@snu.ac.kr

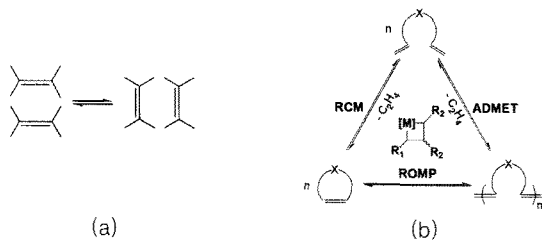


그림 1. (a) olefin metathesis 반응의 개요, (b) olefin metathesis 반응을 이용한 고분자 중합.

해 고분자 중합이 촉진된다. 1,6-Heptadiyne 유도체를 이용한 고리화 중합(cyclopolymerization) 역시 metathesis 반응을 이용한 사슬 중합의 하나로 최근 연구되고 있는 대상이다.⁴ 양 말단기가 알킨이 아닌 알카인을 이용하면 **그림 1(b)**의 ring-closing metathesis (RCM)가 고분자 중합으로 연결될 수 있다. 특히 이 고분자 중합 반응은 *cis*와 *trans*가 반복되는 폴리아세틸렌 사슬을 중합하게 되어 유기용매에 녹는 전도성 고분자 연구의 일환으로서도 기대되는 바가 크다. 본 고에서는 위와 같은 olefin metathesis 반응을 이용한 고분자 중합, 그 중에서도 리빙 중합이 가능한 ROMP의 최근 연구 결과들과 응용 가능성 등을 소개하고자 한다. 더불어 리빙 중합의 가능성이 탐색되고 있는 1,6- heptadiyne의 고리화 중합의 연구 동향 및 발전 가능성에 대하여 모색한다.

2. Living ROMP

Living ROMP를 위해서는 촉매의 연구가 필수적이었다. 초기에 사용되었던 ill-defined 촉매들은 공기 중 안정도가 매우 떨어졌고 최적화 조건을 찾기도 힘들었다. 그 뒤 티타늄(Ti)과 텅스텐(W)을 기본으로 한 well-defined 촉매들이 연구되기 시작하였으나 이들 초기 전이 금속(early transition metal)을 이용한 촉매는 고분자 중합에 대한 반응성과 안정성 면에서 효율성이 떨어지는 경향을 가지고 있어 living polymerization을 하는데 한계를 보였다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 Schrock과 Grubbs는 각각 몰리브덴(Mo)과 루테튬(Ru)을 이용한 촉매를 개발, living polymerization의 가능성을 확인하였다. 그러나 Schrock 촉매는 몰리브덴 자체가 갖는 특성 때문에 공기 중에서 안정도가 떨어져 다루기가 힘들었고, Grubbs 1세대 촉매는 공기 중에서의 안정도는 우수하였으나 비교적 낮은 반응성 때문에 living polymerization에 사용할 수 있는 단량체의 종류가 한정되었다. 그 이후 Grubbs는 NHC(N-heterocyclic carbene) 리간드를 도입하여 반응성이 큰 2세대 촉매를 합성하였으나 이는 빠른 propagation rate에 비해 비교적 느린 initiation rate 때문에 living polymerization의 양상을 관찰할 수 없었다.⁵ 따라서 이 모든 단점을 극복할 촉매가 요구되었고, 2003년 2세대 촉매의 리간드 치환반응을 통해 pyridine을 리간드로 가지는 3세대 촉매를 개발하였다. 이를 이용하여 다양한 norbornene 유도체에 대하여 1.2 이하의 좁은 다분산도(polydispersity index)를 갖는 고분자 합성에 성공하였다. 간혹 이 촉매를 사용하였을 경우에도, 치환되지 않은 norbornene과 같은 경우에는 chain transfer와 같은 부가 반응으로 인해 living polymerization이 이뤄지지 않을 수 있다. 그러나 반응온도를 낮추는 등 중합조건을 바꿔준다면 역시 living polymerization의 결론에 도달할 수 있음도 확인되었다.⁶ 3세대 촉매는 1세

Titanium	Tungsten	Molybdenum	Ruthenium
Acids	Acids	Acids	Olefins
Alcohols, Water	Alcohols, Water	Alcohols, Water	Acids
Aldehydes	Aldehydes	Aldehydes	Alcohols, Water
Ketones	Ketones	Olefins	Aldehydes
Esters, Amides	Olefins	Ketones	Ketones
Olefins	Esters, Amides	Esters, Amides	Esters, Amides

그림 2. Center metal에 따른 functional group에 대한 촉매의 반응성.

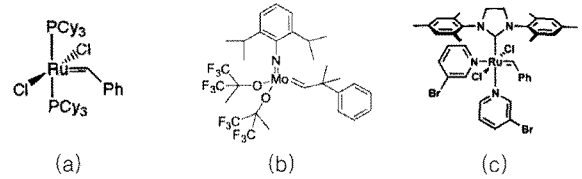


그림 3. 대표적인 ROMP용 촉매의 종류: (a) Schrock 촉매, (b) Grubbs 1세대 촉매, (c) Grubbs 3세대 촉매.

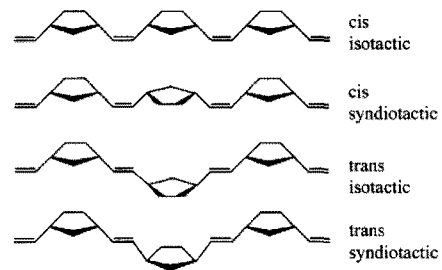


그림 4. 고분자의 입체규칙성.

대 촉매가 갖는 안정성과 Schrock 촉매가 갖는 우수한 반응성을 함께 가지고 있어 living polymerization에 매우 적합한 촉매임이 밝혀진 것이다.

2.1 Stereo-Selective ROMP

Grubbs 3세대 촉매 개발로 living ROMP가 확립된 이후 다양하고 정확한 구조를 갖는 고분자 합성에 이 중합법을 적용시키는 것에 초점이 맞춰졌다. 그 첫 번째 예로, 입체규칙성을 갖는 고분자의 중합을 들 수 있다. 루테튬을 기본으로 한 Grubbs 촉매가 몰리브덴이나 텅스텐을 이용한 촉매에 비해 가진 결점 중 하나는 입체규칙성을 갖는 고분자의 합성이 힘들다는 것이었다. 그러나 2006년 Sampson과 Parker는 secondary amide 1-cyclobutene 를 단량체로 하여 Grubbs 3세대 촉매로 *E*-olefin 입체규칙성을 가지는 고분자의 합성에 성공하였다 (**그림 5(a)**). 이 반응에서 입체규칙성은 metallocyclobutane이 형성될 때 단량체와 촉매의 접근방향에 따라 결정되는데, secondary amide를 치환기로 가진 1-cyclobutene의 경우 carbene과 cyclobutene이 가진 전하분포도와 입체장애를 최소화하는 방향으로 반응이 진행되며 한 방향으로만 선호도를 가지고 있어 한 종류의 입체성을 갖는 고분자를 합성하게 되는 것이다. 여기에서 단량체를 tertiary amide로 바꾸어주게 되면 질소에 있는 치환기가 단량체와 촉매의 배위결합을 방해하여 중합이 일어날 수 없게 된다(**그림 5(b)**). Amide대신 ester 그룹을 치환기로 가진 단량체의 중합도 propagation 단계에서 산소원자의 비공유 전자쌍이 루테튬에 chelation하게 되어 중합에서 실패하였다(**그림 5(c)**).^{7,8}

최근 본 연구그룹에서는 앞에서 언급한 secondary amide 1-cyclobutene의 ROMP에 대한 반응성 향상을 위해 hydrogen-bonding-assisted ROMP 모델을 새로이 제시하였다(**그림 5(d)**). 그리고 중합 한

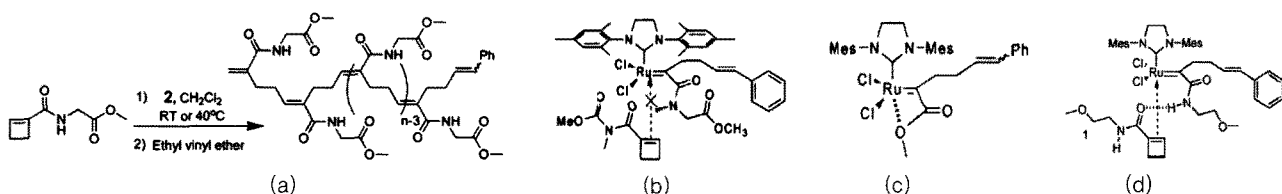


그림 5. (a) 입체 선택적 ROMP 합성 도식과 제한된 모델, (b) tertiary amide의 blocking 모델, (c) ester의 chelation 모델, (d) hydrogen-bonding-assisted 모델.

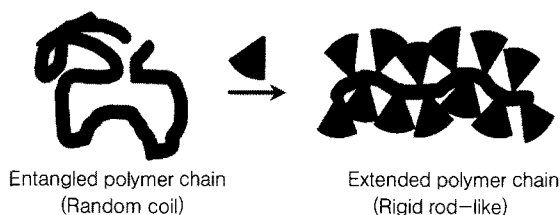


그림 6. Dendronized polymer의 chain conformation 변화.

용의 용매를 수소결합이 용이하지 않은 THF부터 용이한 toluene까지 테스트해 보았을 때, propagating species에 있는 amine의 수소와 새 로이 접근하는 단량체의 carbonyl의 산소가 수소결합을 하기 쉬운 toluene에서 반응성이 가장 크게 나타나는 것을 확인함으로써 새로운 모델을 입증하였다. 또한 이 모델을 이용하면 ester 그룹을 치환기로 가 진 1-cyclobutene도 secondary amide 1-cyclobutenen과 como- nomer로 사용하여 copolymer를 만들 수 있다.⁹ 이러한 단량체와 촉 매의 접근모델연구를 통해 루테늄을 기본으로 한 Grubbs 촉매로도 입 체 규칙성을 가진 다양한 고분자의 합성이 기대된다.

2.2 ROMP를 통한 나노 구조체 형성

Living ROMP를 이용하여 다양한 3차원 나노 구조를 나타낼 수 있는 중합 방법들을 소개하고자 한다. 그 중 하나로 1차원 구조를 보여주는 고 분자로 dendronized polymer가 있다. 고분자에 dendron을 붙이게 되 면 불규칙 코일형태를 이루던 주사슬이 dendron 간의 입체장애에 의해 풀리면서 보다 길게 늘어난 형태의 구조로 변화하게 된다. 즉, dendron화 를 통해 고분자 사슬이 가지는 구조를 변화시킬 수 있는 것이다. 이러 한 dendronized polymer는 주사슬을 합성한 뒤 dendron을 붙이거나, 주사슬로부터 dendron을 키워나가거나, 단량체에 dendron을 붙인 뒤 중합을 하는 방법을 통해 합성 할 수 있다. 이 중에서도 ROMP는 특히 dendron을 가진 단량체로부터 직접 중합할 수 있다는 장점을 보인다.

단량체가 dendron을 가지고 있으면 결합이 없는 dendron을 얻을 수 있지만 그 크기에 의한 입체장애 때문에 큰 세대의 dendron을 가진 단 량체는 중합하기 힘들 뿐 아니라 living polymerization의 경향을 관찰하 기도 힘들다는 단점이 있다. 그러나 ROMP라고 하는 매우 효과적인 중 합법을 접목시키면 이러한 문제들을 해결할 수 있는 것이다. 이 부분에 초점을 맞추어 Percec은 Grubbs 1세대 촉매를 이용하여 oxo-nor- bornene을 기본으로 한 dendronized polymer를 합성하는데 성공하 였다. 이 연구에서 그는 benzyl dendron 끝에 alkyl chain을 연결한 dendronized polymer를 합성하였고, 사슬의 길이에 따라 고분자가 이 루는 나노구조가 구형에서 원기둥 형으로 바뀌는 것을 관찰하였다.¹⁰ 그 후 Hult와 Wooley 그룹에서 Grubbs 1.2세대 촉매를 이용하여 좀 더 큰 크기의 4세대 dendron을 가진 단량체까지 중합에 성공하였으나 living polymerization의 경향성은 관찰되지 않았다.¹¹ 비슷한 시기에 Freché t 그룹에서는 Grubbs 3세대 촉매를 사용하여, 3세대 dendron을 가진 단

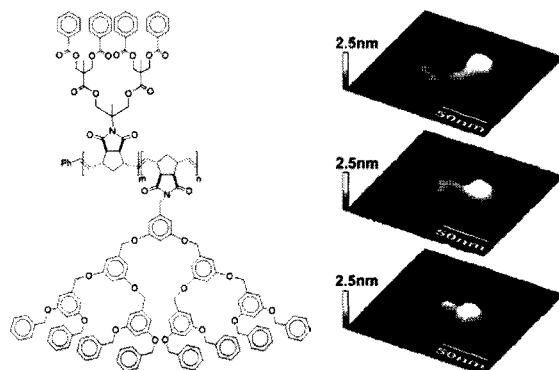


그림 7. ROMP로 합성한 dendronized polymer의 공중합체와 그 AFM 이미지.

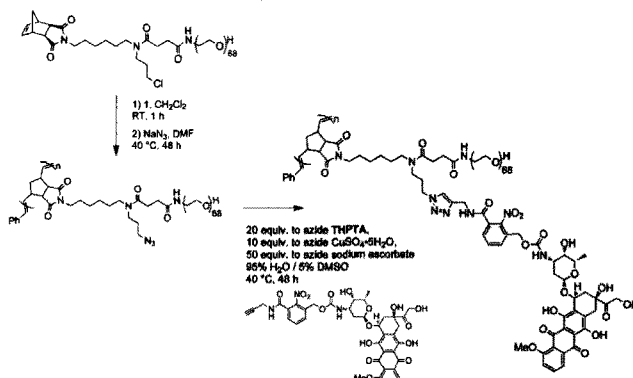


그림 8. Graft polymer의 합성과 중합 후 반응을 통한 약물전달 물질로 의 응용.

량체를 리빙 중합을 성공시켰고, 더 나아가 다른 성질을 갖는 두 종류의 dendron화 단량체를 이용하여 블록 공중합체를 합성하였다. 결과적으로 얻어진 고분자는 두 블록의 상이한 성질때문에 mica 표면에서 친수성인 부분은 퍼지고 소수성인 부분은 뭉치는 현상을 나타냈고, 이를 이용하여 합성된 고분자가 두 종류의 블록을 가지고 있다는 사실을 AFM(atomic force microscopy)을 통해 가시적으로 확인할 수 있었다(그림 7).¹²

ROMP는 graft polymer 합성에도 자주 사용되는 중합법이다. Grubbs 는 ROMP와 함께 radical polymerization, click chemistry 등의 합성 법을 함께 사용하여 여러 종류의 치환기 그룹과 분자량을 가지는 brush 형태의 graft copolymer를 합성하였다.¹³ Grubbs 3세대 촉매가 가지는 강력한 반응성과 기능성 그룹에 대한 tolerance 덕분에 다양한 조성파 구조의 graft polymer 형성이 가능함을 확인한 그는, 끝가지(side chain) 의 끝 부분에 약물 분자를 연결시켜 약물전달 물질로서의 응용가능성도 제시하였다(그림 8).¹⁴

더 나아가 Grubbs 교수 연구팀은 norbornene이 함유된 두 가지 macromonomer를 ATRP(atom transfer radical polymerization)에 이은 click 반응으로, 다른 하나는 ring-opening polymerization을

이용하여 합성하고, 이의 living ROMP를 성공하였다. 결과적으로 두 macromonomer로부터 한 번은 random copolymer로, 또 한 번은 블록 공중합체로 각각 중합할 수가 있었고, 각각의 도식은 그림 9와 같다.¹⁵

먼저 graft diblock copolymer의 경우 polyacrylate 과 polylactide 로 phase separation 되려는 성질이 강하여, 고분자를 박막 상태로 annealing한 후 나노 구조체를 얻었다. 이를 small-angle X-ray scattering (SAXS)을 통해 domain size를 분석하면 d-spacing이 116 nm의 lamellar 구조의 거대한 domain을 형성한다는 것을 알 수 있다. 더 신기한 것은 random graft copolymer 역시 lamellar 구조의 phase separation이 가능하였고, domain size는 이들의 분자량과 무관하게 graft된 side-chain에 따라 결정되는 것을 관찰하였다. 이 사실을 바탕

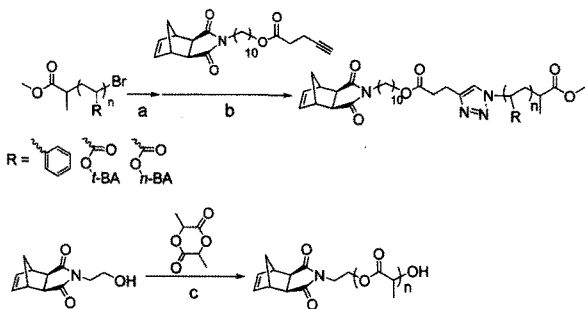


그림 9. Diblock graft polymer와 random graft polymer의 합성 과정.

으로 그림 10과 같이 두 종류의 고분자(random과 block)에 대한 phase separation model을 제시하였다.

또한 Wooley는 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer)로 만든 norbornene 유도체 두 종류를 이용해 graft 블록 공중합체를 합성하였다. 중합은 별도의 정제작업 없이 단량체만을 순차적으로 주입하는 one-pot 공정으로 이루어졌으며, 각 단계는 3분이라는 짧은 시간 안에 완료되었다. 여기서도 Grubbs 3세대의 강력한 반응성 덕분에 living polymerization을 통해 위와 같은 결과들을 얻을 수 있었으며, 이렇게 얻어진 블록 공중합체는 상 분리(phase segregation)에 의해 micelle을 형성하였다(그림 11).¹⁶

2.3 ROMP를 이용한 초분자체 형성

블록 공중합체를 정교하게 만드는 일은 다양한 나노 구조를 형성하는

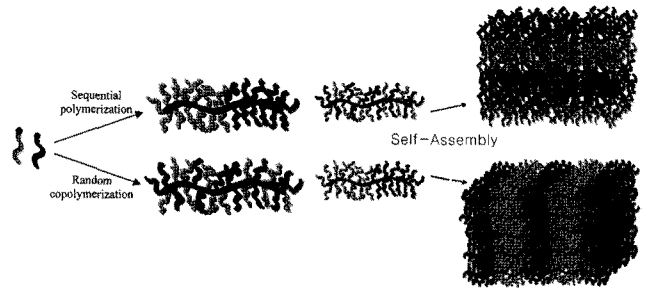


그림 10. Grafting에 의한 diblock과 random copolymer의 독특한 상분리화 도식.

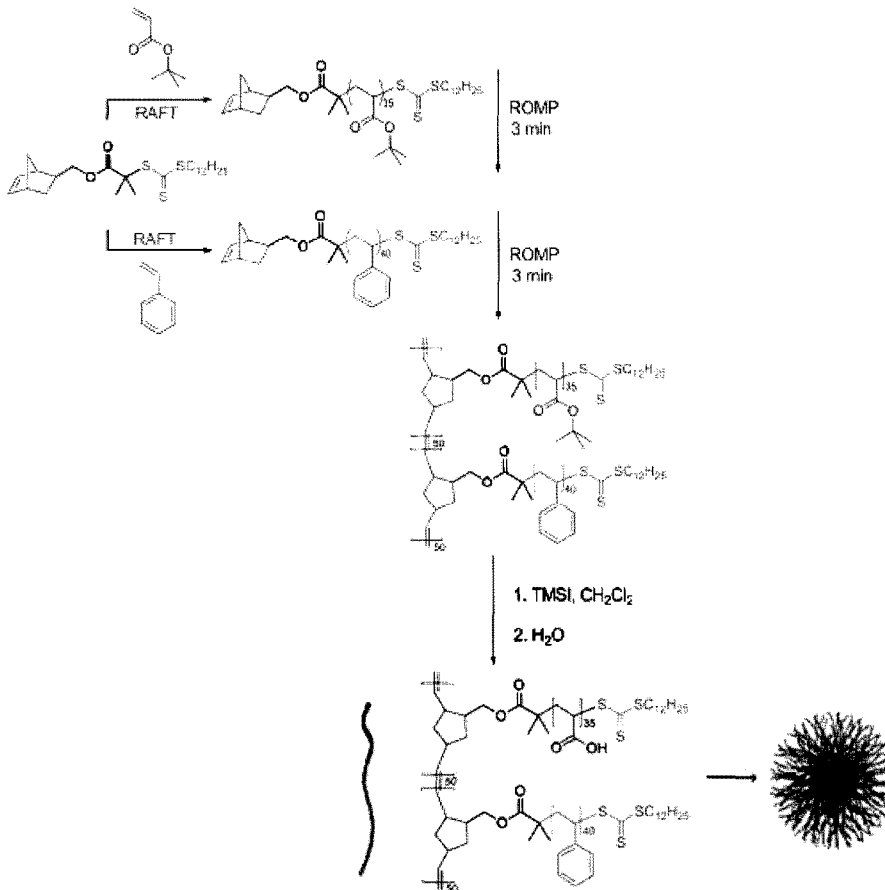


그림 11. 그래프트 블록 공중합체와 micelle 형성.

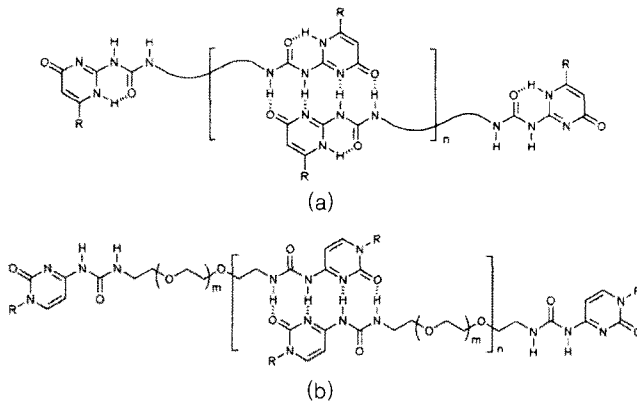


그림 12. Supramolecular polymer의 예.

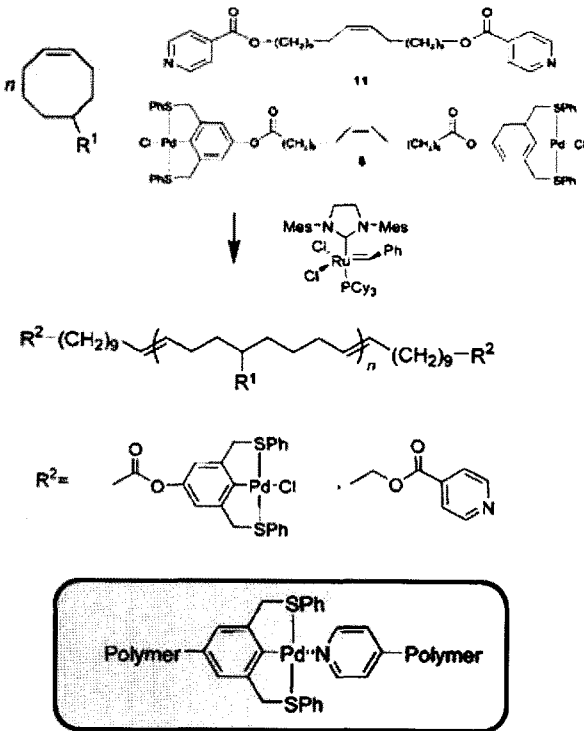


그림 13. CTA를 이용한 ROMP로 telechelic polymer 만드는 방법.

데 있어서 매우 중요한 일이다. 이는 여러 리빙 중합 기술이 발전함에 따라 가능하게 되었다. 하지만 중합 방법에 따라 결과지에 공존할 수 없는 작용기(functional group)가 존재할 뿐 아니라, 만들 수 있는 고분자의 범위가 제한적이라는 점이 한계라고 할 수 있다. 이러한 한계를 극복하는 접근 방법 중 하나가 초분자 고분자(supramolecular polymer)를 형성하는 것이다. 초분자 고분자란 고분자를 형성하는 원동력이 비공유 상호작용(noncovalent interaction)인 고분자로 수소결합이나 메탈과의 배위 등이 주로 이용된다(그림 12).¹⁷ 초분자적인 고분자 중합을 이용해서 블록 공중합체를 만들면 기존에 만들 수 없었던 다양한 종류의 고분자를 만들 수 있다는 강점이 있다. 하지만 대부분의 이러한 시도들이 이미 만들어진 고분자에 초분자 상호작용을 할 수 있는 모티프(motif)를 붙여주는 post-functionalization 과정을 통해 이루어지기 때문에 이 과정 중에 합성 효율, functional group tolerance 등의 관점에서 문제를 유발하게 된다.

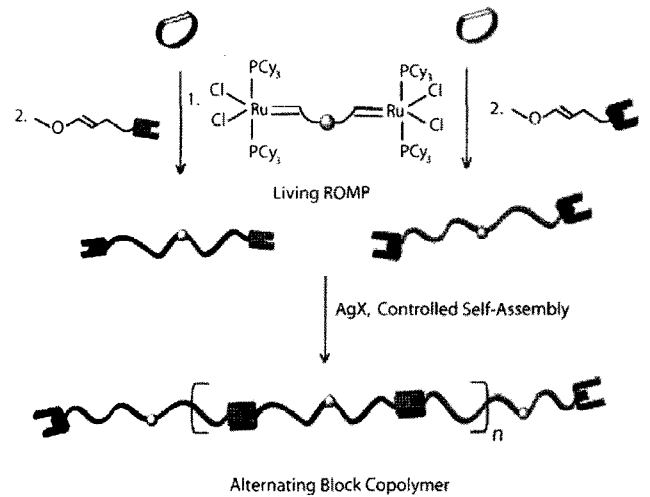


그림 14. CT를 이용한 ROMP로 telechelic polymer 만드는 방법.

ROMP를 이용하면 이러한 문제를 극복하여 효율적으로 초분자 고분자 블록 공중합체를 형성할 수 있다. NYU의 Weck 그룹은 cyclooctatene의 ROMP과정에서 초분자 상호작용 모티프가 포함되어 있는 chain transfer agent(CTA)를 첨가하여, 사슬 이동을 통해 telechelic polymer를 형성함으로써 초분자 고분자를 만드는 방법을 소개하였다(그림 13).¹⁸ 이 방법은 post-functionalization 과정이 없기 때문에 매우 효율적이다. 그리고 CTA를 바꿔줌에 따라 다양한 telechelic polymer를 형성할 수 있다는 점, 그리고 다른 작용기에 피해를 주지 않고 초분자 상호작용 모티프를 도입할 수 있다는 점에서 매우 강력하다.

하지만 이 방법은 다양성은 뛰어나지만 사슬 이동을 기반으로 하므로 리빙 중합이 아니라는 한계가 있다. 이 방법을 controlled polymerization으로 개선한 것이 Weck 그룹에 의해 2009년에 보고되었다(그림 14).¹⁹ 새로운 방법의 핵심은 CTA 대신 chain terminator(CT)를 사용하는 것이다. Bimetallic ruthenium initiator를 통해 양방향으로 중합을 전개시킨 뒤 원하는 분자가 달려있는 vinyl ether 유도체를 CT로 사용하여 중합을 종결한다. 이렇게 하면 controlled telechelic polymer를 형성할 수 있다.

같은 그룹에서 2010년에 루테튬 개시제를 개량하여 양끝이 서로 다른 heterotelechelic polymer를 만들었다(그림 15).²⁰ 한쪽은 개시제에 의해 한쪽은 CT에 의해 사슬 말단이 결정되는 원리를 응용한 것이다. 이러한 heterotelechelic polymer를 사용하면 ABC 트라블록 공중합체(triblock copolymer)를 성공적으로 만들 수 있다.

2.4 ROMP를 통한 Conjugated Polymer 합성

Conjugated polymer는 유기태양전지(organic photovoltaics), 유기 박막트랜지스터(organic thin film-transistor), 유기발광다이오드(organic light-emitting diode) 등의 organic electronics 분야의 핵심 유기 재료로서 최근 많은 주목을 받고 있다. 유기 전자 재료는 낮은 전하 이동도(carrier mobility)에도 불구하고, 용액 공정이 가능하여 상대적으로 다루기가 쉽고 공정가격이 저렴하며 device를 구부릴 수 있다는 이점을 가지고 있다.

그 중 폴리아세틸렌은 많은 전도성 고분자 중에서 가장 간단하고 기본이 되는 구조이기 때문에 이 고분자를 연구하는 것은 매우 중요하다. 하지만 대부분의 전도성 고분자가 그렇듯이 폴리아세틸렌 역시 용매에 거의 녹지 않기 때문에 연구를 진행시키는데 어려움이 많다. Polyphenyl-

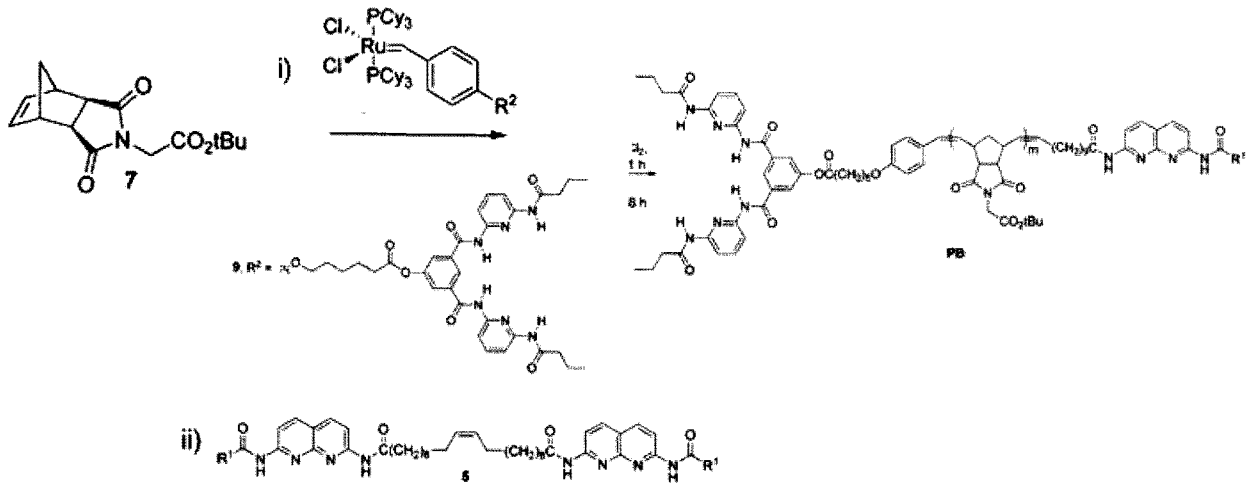


그림 15. Controlled heterotelechelic polymer를 만드는 방법.

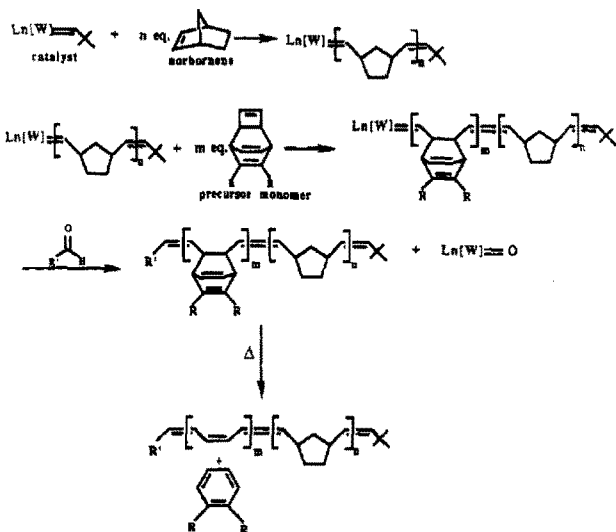


그림 16. Schrock 그룹의 폴리아세틸렌 블록 공중합체 합성법.

enevinylene (PPV) 계열이나 polythiophene (PTh) 계열 등 대부분의 전도성 고분자는 고분자 골격(backbone)에 곁가지(side-chain)를 달아 고분자 사슬의 균일한 배열을 방해해 용매 분자가 침투할 여지를 줌으로써 고분자의 용해도를 올린다. 하지만 폴리아세틸렌의 경우 이런 방법으로 용해도를 높일 경우 고분자의 전도도(conductivity)가 현격히 떨어지는 한계가 있다. 따라서 폴리아세틸렌의 용해도를 높이는 방법으로는 고분자 골격에 곁가지를 다는 방법 대신 용매에 잘 녹는 고분자 골격과 함께 블록 공중합체를 만드는 방법이 선호된다.

ROMP는 블록 공중합체를 만들기 용이한 고분자 중합법이므로 폴리아세틸렌을 포함한 블록 공중합체에 유용하게 사용되었다. 특히 MIT의 Schrock 그룹과 Caltech의 Grubbs 그룹에서 ROMP를 이용한 폴리아세틸렌 연구에 활발하였다. Schrock 그룹에서는 1980년대 폴리아세틸렌 합성의 대체를 이루던 Durham 방법과 ROMP를 융합하여 폴리아세틸렌 블록 공중합체를 만들었다(그림 16).²¹ 고리-스트레인이 큰 norbornene를 첫 번째 단량체로 사용하여 ROMP를 진행한 뒤, 역시나 고리-스트레인이 큰 두 번째 단량체를 넣어주어 블록 공중합체를 완성하게 된다. 두 번째 단량체에 의한 블록은 폴리아세틸렌의 전구체로서

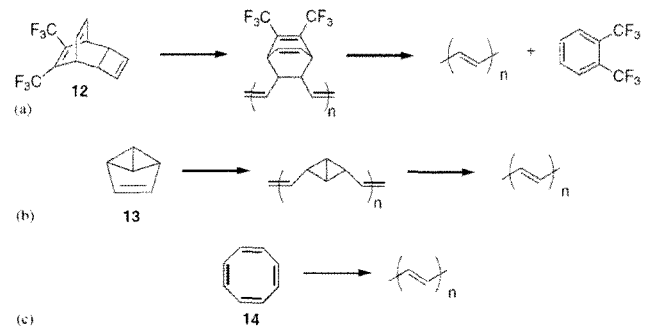


그림 17. 폴리아세틸렌 블록 공중합체 합성법들. (a) Durham 방법이 응용된 ROMP, (b) Benzvalene의 ROMP후 재배열, (c) COT의 ROMP.

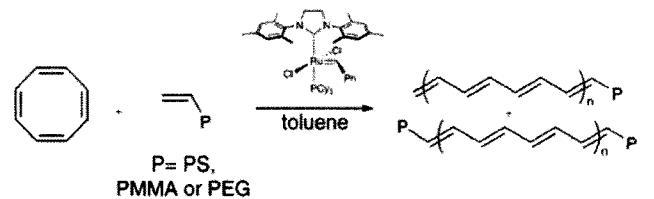


그림 18. CTA를 이용한 폴리아세틸렌 블록 공중합체 합성.

블록 공중합체를 형성하고 난 이후에 가열을 해주면 Retro Diels-Alder 반응에 의한 제거 반응이 일어나면서 폴리아세틸렌이 되게 된다.

Grubbs 그룹은 Durham 방법을 응용하지 않고 좀 더 새로운 접근법으로 폴리아세틸렌을 합성하였다. 초기에는 Benzvalene의 ROMP를 이용하여 폴리아세틸렌을 합성하였으나 cyclooctatetraene (COT)의 ROMP를 도입한 후 이 방법을 고수하였다(그림 17).^{22,23} COT의 ROMP는 아세틸렌 기체를 사용하는 방법을 제외하면 가장 직접적인 폴리아세틸렌 합성법이라고 할 수 있고 용해도가 높은 단량체와 함께 블록 공중합체를 만들기 용이하다.

2003년 Grubbs 그룹에서 chain transfer agent (CTA)를 이용하여 블록 공중합체를 형성하는 독특한 방법을 소개하였다(그림 18).²⁴ COT의 ROMP를 진행할 때 이중 결합이 있는 CTA를 함께 넣어주게 되면 고분자 중합 시 사슬 이동이 일어나면서 폴리아세틸렌의 말단이 functionalization된다. 이 때 CTA로 저분자가 아닌 이중결합으로 기능화된 tele-

chelic polymer를 사용하게 되면 폴리아세틸렌의 끝에 CTA에 있던 고분자가 붙게 되면서 폴리아세틸렌 블록 공중합체를 만들 수 있게 된다. 하지만 ROMP를 이용한 폴리아세틸렌 연구는 여전히 여러 가지 한계가 있다. COT의 ROMP에서 벤젠이 부산물로 형성된다는 점, 폴리아세틸렌보다 폴리아세틸렌 블록공중합체의 분석이 더 어렵다는 점 등의 한계를 극복하는 일은 앞으로 중요한 연구 과제가 될 것이다.

폴리아세틸렌 뿐만 아니라 보다 실질적인 전도성 고분자 합성에서도 ROMP가 이용되고 있다. 많은 전도성 고분자가 유기 전자 재료로 연구되어 왔음에도 ROMP가 다른 방법에 비해 갖는 강점은 온화한 조건에서 리빙 중합이 가능하다는 것과 그로 인해 블록 공중합체를 만드는 것이 용이하다는 것이다. 이미 잘 알려진 polyphenylenevinylene (PPV), polythiophenevinylene (PThV)와 같은 비닐렌 계열의 고분자는 ROMP를 사용하여 리빙으로 합성할 수 있다. 특히 PPV 계열 고분자는 ROMP 초기부터 합성이 시도되었다. Grubbs 그룹은 1990년대에 몇 가지 고리화합물의 ROMP로 PPV를 만드는데 성공하였다(그림 19).²⁵ 하지만 이들이 얻은 PPV는 용매에 녹지 않는 가루형태였다. 이후 맨체스터 대학의 Turner 그룹에 의해 용매에 잘 녹는 monodisperse PPV가 ROMP를 통해 만들어졌다(그림 20).²⁶

최근 들어 Turner 그룹에서 ROMP를 이용해 PTV를 합성하였다(그림 21).²⁷ Polythiophene 계열에 비해 물성이 좋지는 않았지만, ROMP를 통해 PPV 이외에도 다른 고분자를 합성할 수 있음을 보인 것

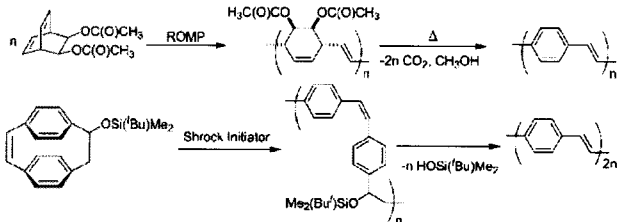


그림 19. ROMP를 통한 polyphenylenevinylene 합성.

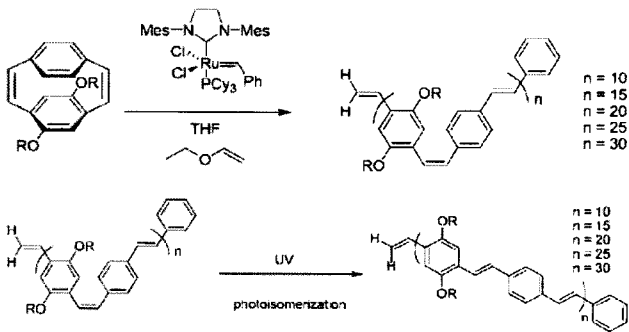


그림 20. ROMP를 통해 soluble PPV 합성.

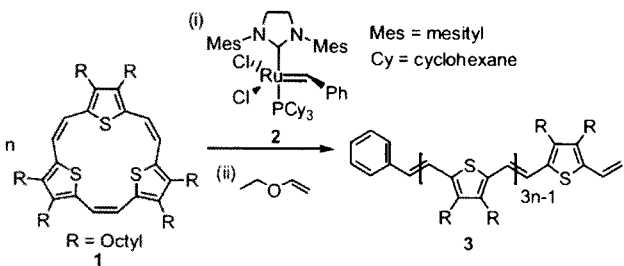


그림 21. ROMP를 통해 polythiophenevinylene 합성.

은 예라고 할 수 있다. 비록 아직까지 ROMP를 통해서 합성할 수 있는 고분자의 범위가 넓지는 않지만, ROMP를 통해 전도성 고분자를 합성할 경우 단량체와 개시제의 비율을 조절함으로써 고분자의 분자량을 조절할 수 있으므로 ROMP는 전도성 고분자 합성에 있어 매우 유망한 합성법이라고 하겠다.

3. Cyclopolymerization

1,6-Heptadiyne 유도체의 고리화 중합 반응(그림 22)은 티타늄, 몰리브덴, 텅스텐 등 다양한 전이금속 촉매로부터 유도되었지만,⁴ 반응 메커니즘을 확립하고 리빙 중합의 가능성을 구체화시킨 것은 1992년 Schrock의 몰리브덴 알킬리덴(alkylidene)을 이용한 metathesis 반응 중합이었다.²⁸ 기존의 일반적인 1,6-heptadiyne의 고리화 중합은 MoCl₅, WCl₆ 등의 촉매에 의한 것으로, 1961년 Ziegler 촉매로 첫 합성이 보고된 이후²⁹ 1980년대 후반부터 KAIST의 고 최삼권 교수진에 의해 가용성 폴리아세틸렌 합성 연구가 활발히 발표되어왔다.³⁰ 후에 Schrock은 well-defined 촉매 개발을 바탕으로, 알킬리덴 메커니즘을 제시함으로써(그림 23) 1,6-heptadiyne 유도체들의 중합이 오각, 육각의 두 가지 다른 고리 구조를 가지는 이유를 설명하였다. 동시에 촉매의 반응성을 통해 분자량 조절 및 낮은 다분산도(PDI)를 구현하는 리빙 중합을 처음으로 보고하였다.³¹ 1996년 Schrock 연구진은 촉매의 리간드를 조절하여 β-addition을 유도, 육각형 고리만이 반복되는 고분자 합성에 성공하고,³² 후일 Buchmeiser 연구진의 결과 발표에 의해 오각형 고리를 갖는 고분자가 conjugated 사슬을 더 평평하게 만드는 효과가 있어 낮은 band gap을 구현하는 사실이 드러남으로서 오각형 구조의 선택성이 더욱 부각되게 되었다. Buchmeiser 교수진은 Schrock과 동일한 몰리브덴 알킬리덴 촉매의 구조를 변형시켜 오각형 구조를 선택적으로 합성하고, 역시 분자량과 PDI를 조절하는데 성공하였다.³³ 그러나 몰리브덴 촉매의 산소 및 수분에 대한 취약성, 그리고 화합물의 작용기에 대한 낮은 tolerance는 고리화 중합 연구에 있어서 큰 제약이 될 수 밖에 없었다.¹ 그리하여 사용이 용이한 루테튬 알킬리덴 촉매인 Grubbs 촉매로의 연

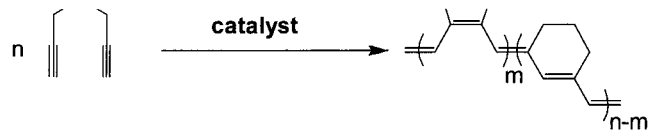


그림 22. Olefin metathesis를 이용한 1,6-heptadiyne의 고리화 중합 반응.

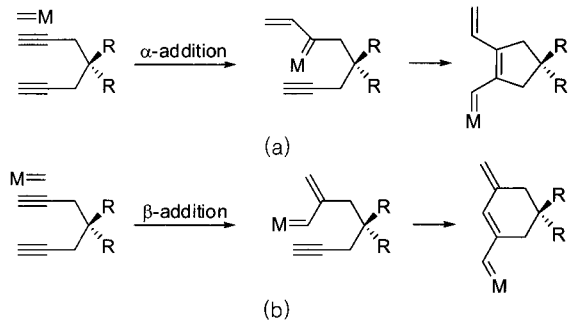


그림 23. 고리화 중합 반응으로 생성 가능한 두 가지 고리 구조 메커니즘.

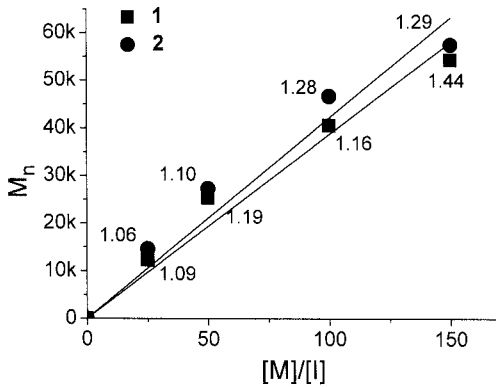
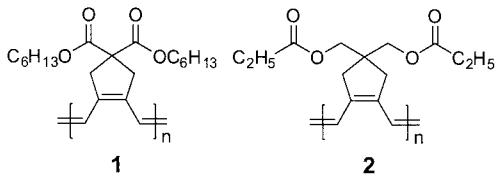


그림 24. 단량체-개시제 비율에 따른 고분자 분자량 조절 및 PDI.

구 방향이 모색되었으나, 보통의 Grubbs 촉매가 고리화 중합에는 반응성이 없다는 문제점이 드러났다. 이를 해결하기 위해 Buchmeiser 교수진은 Grubbs 촉매를 기반으로 리간드를 변형하여 반응성을 조절함으로써 고리화 중합이 가능함을 보고하였지만, 이렇게 변형된 촉매들은 개시 속도가 전이 속도에 비해 확연히 느려($k_p/k_t > 1000$) 낮은 PDI를 구현할 수 없다는 한계를 가지고 있었다.³⁴ 본 연구진에서는 이와 같은 루테튬을 기반으로 한 Grubbs 촉매를 고리화 중합 반응에 효과적으로 이용할 수 있는 연구를 수행하여 위와 같은 문제점을 해결하고, Grubbs 촉매를 이용한 리빙 중합 및 응용 결과를 최근 보고하였다.³⁵ ROMP 등과 같이 알려진 metathesis 중합 반응에서는 용매에 대한 선택성이 크지 않지만, 이 고리화 중합에서는 반응 용매가 촉매의 반응성에 큰 영향을 미치는 것으로 드러났다. 금속 촉매에 약하게 coordination 할 수 있는 ether 계열의 용매를 사용하자 기존에 보고된 non-coordinating 용매에서의 Grubbs 촉매의 효율이 크게 증가됨을 확인하였다. 한 예로 실온에서는 1분 안에 50개의 단량체가 중합을 완성하는 정도의 빠른 중합 속도를 관찰할 수 있었다. 여기에 앞서 언급한 빠른 개시 속도를 가지는 Grubbs 3세대 촉매를 도입, 온도를 조절하여 낮은 PDI와 함께 분자량 조절을 하였다(그림 24).

이 때 측정된 k_i/k_p 값은 약 0.84로 그 동안 고리화 중합 반응에서 보고되었던 값들 중 가장 높은 수치이며 개시 속도가 PDI를 조절하기에 충분히 빠름을 의미한다. 그리하여 리빙 중합을 통해 블록 공중합체의 합성하였고 이 때 낮은 PDI는 추후 나노 구조 구현에 필수적인 요소로 작용할 것이다(그림 25). 이것은 서로 다른 1,6-hepadiyne 단량체 간의 첫 블록 공중합체 합성 결과로, full-conjugated 시슬을 가지는 고분자의 다양한 나노구조 형성에 응용될 수 있다. 또한 이렇게 생성된 고분자가 오각형 구조만을 선택적으로 가지는 것을 ^{13}C NMR과 UV-vis 흡수 스펙트럼을 통해 확인하였으며 고분자의 밴드갭은 약 1.9~2.0 eV로 반도체 수준의 낮은 값을 기록하였다. 이는 가용성 폴리아세틸렌을 안정한 Grubbs 촉매를 이용하여 실험실에서 쉽게 리빙 중합할 수 있음을 보고한 사례로 앞으로의 응용 연구들의 귀추가 주목되는 바이다.

본 연구진은 이 고리화 중합 반응을 통해 덴드리머화 고분자 역시 효

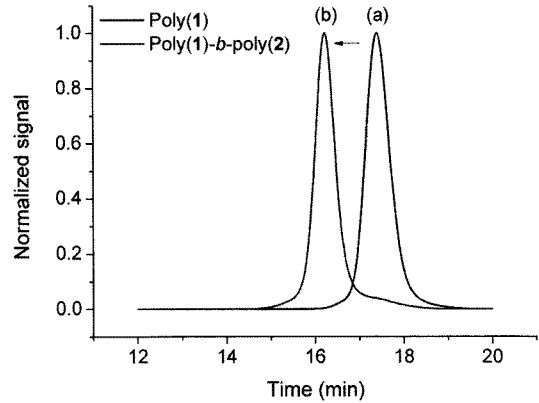
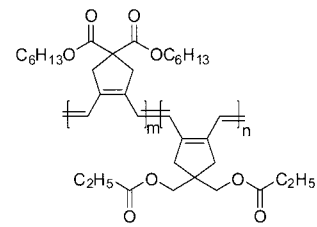


그림 25. 고리화 중합 반응을 이용한 블록 공중합체 합성.

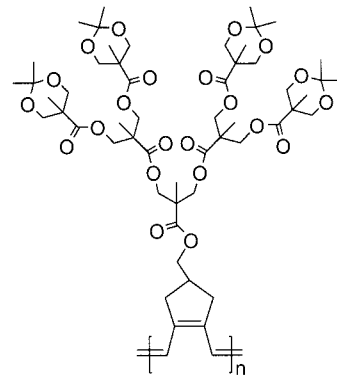


그림 26. 고리화 중합을 통해 만들어진 덴드리머화 고분자의 AFM image.

과적으로 합성됨을 보고하였다. 이렇게 얻어진 고분자는 AFM 이미지를 통하여 단일 시슬이 곧게 펴진 구조가 확인되었으며(그림 26) 향후 단일 분자 외이어로서의 응용 가능성에 대한 탐색이 진행중이다.

4. 결론

Olefin metathesis를 이용하는 고분자 합성의 예가 지난 5년 사이에 점점 늘어나고 있는 추세이다. 촉매의 상용화와 사용법의 용이함으로 국

내 학계 및 산업체에서도 점점 관심이 높아지는 최근 동향을 볼 때, 더 많은 사람들이 olefin metathesis 중합법을 애용할 것으로 기대한다.

참고문헌

1. (a) T. M. Trnka and R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 18 (2001), (b) R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **60**, 7117 (2004).
2. C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1 (2007).
3. J. E. Schwendeman, A. C. Church, and K. B. Wagener, *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 597 (2002).
4. S.-K. Choi, Y.-S. Gal, S.-H. Jin, and H.-K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
5. R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VHC, Weinheim, 2003.
6. T.-L. Choi and R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1743 (2003).
7. J. Lee, K. A. Parker, and N. S. Sampson, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4578 (2006).
8. A. Song, J. C. Lee, K. A. Parker, and N. S. Sampson, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10513 (2010).
9. K. S. Lee and T.-L. Choi, *Org. Lett.*, in press.
10. V. Percec and M. N. Holerca, *Biomacromolecules*, **1**, 6 (2000).
11. A. Nyström, M. Malkoch, I. Furó, D. Nyström, K. Unal, P. Antoni, G. Vanvounis, C. Hawker, K. Wooley, E. Malmström, and A. Hult, *Macromolecules*, **39**, 7241 (2006).
12. S. Rajaram, T.-L. Choi, M. Rlandi, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9619 (2007).
13. Y. Xia, J. A. Kornfield, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **42**, 3761 (2009).
14. J. A. Johnson, Y. Y. Lu, A. O. Burts, Y. H. Lim, M. G. Finn, J. T. Koberstein, N. J. Turro, D. A. Tirell, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 559 (2011).
15. Y. Xia, B. D. Olsen, J. A. Kornfield, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18525 (2009).
16. Z. Li, J. Ma, C. Cheng, K. Zhang, and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **43**, 1182 (2010).
17. R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, and E. W. Meijer, *Science*, **278**, 1601 (1997).
18. M. N. Higley, J. M. Pollino, E. Hollebeak, and M. Weck, *Chem. Eur. J.*, **11**, 2946 (2005).
19. S. K. Yang, A. V. Ambade, and M. Weck, *Chem. Eur. J.*, **15**, 6605 (2009).
20. S. K. Yang, A. V. Ambade, and M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1637 (2010).
21. R. S. Saunders, R. E. Cohen, and R. Schrock, *Macromolecules*, **24**, 5599 (1991).
22. T. M. Swager, D. A. Dougherty, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2973 (1988).
23. F. L. Klavetter and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7807 (1988).
24. O. A. Scherman, I. M. Rutenberg, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8515 (2003).
25. V. P. Conticello, D. L. Gin, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9708 (1992).
26. C. Y. Yu and M. L. Turner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 7797 (2006).
27. M. Horie, I. W. Shen, S. M. Tuladhar, H. Leventis, S. A. Haque, J. Nelson, B. R. Saunders, and M. L. Turner, *Polymer*, **51**, 1541 (2010).
28. H. H. Fox and R. R. Schrock, *Organometallics*, **11**, 2763 (1992).
29. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961).
30. (a) M.-S. Ryoo, W.-C. Lee, and S.-K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 3029 (1990), (b) M.-S. Jang, S.-K. Kwon, and S.-K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 4135 (1990), (c) K.-L. Kang, S.-H. Kim, H.-N. Cho, K.-Y. Choi, and S.-K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 4539 (1993).
31. H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2827 (1994).
32. F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3295 (1996).
33. U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, and K. Wurst, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4044 (2002).
34. J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, and M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5965 (2003).
35. E.-H. Kang, I. S. Lee, and T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, ASAP (2011), DOI: 10.1021/ja204309d.