

올레핀 메타세시스 중합

조 현 남

1. 서 론

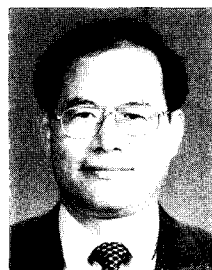
올레핀 메타세시스(olefin metathesis)란 원래 올레핀 간의 “자리바꿈”이란 뜻으로 해석되는데 화학적 용어로는 불균등화(disproportion)와 매우 흡사하다. 1960년 초반부터¹ 본격적인 연구가 시작된 올레핀 메타세시스 반응은 크게 교환반응, 중합반응, 분해반응으로 나눌 수 있는데 보통의 유기반응이나 중합반응과 비교하여 볼 때 새로운 형태의 반응으로서 이들의 반응으로 얻기 힘든 제품을 쉽게 제조하는 장점을 갖고 있다.²⁻⁷ 이러한 메타세시스 반응들은 유기 화학적 반응⁸ 아니라 모두 상업적인 면에서 고급 올레핀(Neohexene 및 C₁₀-C₂₀의 olefins)의 제조나 폴리노보넨(polynorborene, 상품명: Norsorex[®]), 폴리옥테나머(polyoctenamer, 상품명: Vestenamer[®]), 폴리디시클로펜타디엔(polydicyclopentadiene, 상품명: Metton[®]) 등과 같은 특수 고무, 플라스틱 등의 제조 및 개질 등에 이용되고 있다. 이와 관련된 대표적인 회사들로는 필립스 석유회사, 쇼와덴코, JSR, 바이엘, 영국석유, 굿이어, 일본제온, 셸, 홀스, 허칼레스 및 비.에프.굿리치 등을 들 수 있다.

메타세시스 중합에 대한 기본 메카니즘, 불균일 및 classical 촉매 시스템 그리고 상업적인 응용 등을 이미 1994년에 본 지의 특집으로 다룬 적이 있기 때문에 이전의 내용은 그전 총설을⁹ 참조하고 여기에서는 그 이후의 올레핀 메타세시스 촉매 및 중합기술에 관련한 진보 상황과 초임계 이산화탄소 (supercritical CO₂, scCO₂)에서의 메타세시스 중

합 등, 최근 연구 동향뿐 아니라 새로운 기능성 고분자 소재로의 출현 가능성에 대하여도 심도있게 다루고자 한다.

2. 메타세시스 촉매

메타세시스 반응 또는 중합에 사용되는 금속 촉매들은 4A-8족의 전이금속 화합물로서 이들중 대표적으로 가장 많이 사용되는 금속으로는 텅스텐(W), 몰리브데늄(Mo), 루테늄(Ru), 티타늄(Ti), 크롬(Cr) 및 리튬(Re) 등을 들 수 있다. 이러한 금속 산화물, 카보닐 및 염화물 등 그 구조와 반응성에 대하여 이전의 총설에 나타내었다.⁹ 따라서 여기서는 그 전에 언급되지 않았던 균일계 메타세시스 촉매, 특히 W, Mo 및 Ru계 메타세시스 촉매들을 중심으로 촉매 종류 및 제조 방법과 이들의 반응 응용성에 대하여 기술하였다. 엄밀히 말하면 중합에 사용되는 균일계 메타세시스 촉매들은 반응물과 반응하



조현남

1981 한양대학교 공업화학과(학사)
 1983 한국과학기술원 화학과(석사)
 1986 한국과학기술원 화학과(박사)
 1988~ Massachusetts Institute of
 1989 Technology(Post doc.)
 1986~ 한국과학기술연구원 정보재료
 현재 소자연구센터 책임연구원

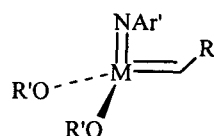
Olefin Metathesis Polymerization

한국과학기술연구원 정보재료소자연구센터(Hyun Nam Cho, Electronic Materials and Devices Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

여 중합이 되기 때문에 개시제로 보는게 정확한 표현이나 여기서는 불균일계, 균일계 관계없이 메타세시스 촉매로 부르기로 한다. 그리고 이러한 촉매들을 사용하여 중합시킬 수 있는 단량체들의 구조에 따라 고리 올레핀 화합물인 경우 개환 메타세시스 중합(ring-opening metathesis polymerization, ROMP), 비고리 올레핀 화합물은 비고리 디엔 메타세시스 중합(acyclic diene metathesis, ADMET), 그리고 아세틸렌 화합물인 경우 알카인 메타세시스 중합(alkyne metathesis polymerization)으로 나눌 수 있는데 여기서는 ROMP와 ADMET 중합과 관련된 연구 결과를 소개하였다.

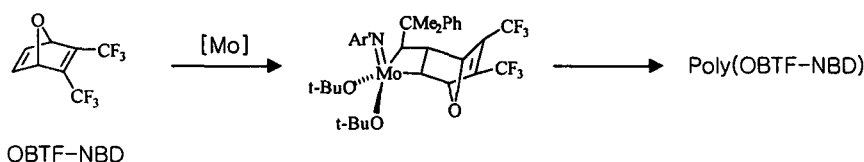
2.1 W 및 Mo계 메타세시스 촉매

이전의 WCl_6 나 $MoCl_5$ 로 대표되는 메타세시스 촉매(classical metathesis catalysts)들은 중합 반응에서 어떠한 형태로 반응하는지에 명확하지 않았다. 즉, 이러한 촉매들이 금속 카벤을 형성한 후 올레핀 단량체와 반응하여 금속시클로부탄(metallacyclobutane)을 거쳐 반응이 진행되는 것으로 추측되어 왔으나⁹ Scheme 1에 나타난 바와 같이 구조가 명확한(well-defined) 금속 카벤(metal carbene), 즉, 높은 산화상태의 금속 이미도-알콕시-알킬리덴 착물(metal imido-alkoxy-alkylidene complexes) 화합물이 MIT의 Schrock 그룹에서 합성되고¹⁰ Scheme 2에서 보는 바와 같이 중합 반응에서 안정한 중간체가 확인되면서 정확한 메카니즘이 확인되



M = Mo, W; Ar' = Phenyl, 2,6-Me₂-C₆H₃, 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃, etc.;
R = ethyl, phenyl, trimethylsilyl, CMe₂Ph, or tert-butyl; R' = CMe₃,
CMe₂CF₃, CMe(CF₃)₂, C(CF₃)₂, aryl, etc

Scheme 1. Schrock-type 촉매.



(OBTF-NBD = 7-oxa-bis(trifluoromethyl)norbornadiene; [Mo] = Mo(NAr')(CHCMe₂Ph(O-t-Bu)₂; Ar' = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)

Scheme 2. 안정한 금속 [Mo] 시클로 부탄 중간체.

게 되었다.¹¹ Ti계 촉매로 폴리노보넨을 리빙 중합시키자¹² 바로 보다 우수한 W-촉매인 W(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(CH-*t*-Bu)(OCMe(CF₃)₂)를¹³ 사용하여 여러 고리 올레핀(cyclic olefins) 단량체들을 리빙 중합하는데 성공하였다.¹⁴ 그러나 이러한 W계 촉매는 극성기를 갖는 단량체들을 중합시키는데 어려움이 있는데 이는 이들 단량체가 촉매의 활성을 저하시키기 때문인 것으로 알려지고 있다. 그래서 이러한 문제점을 극복한 Mo계 촉매가 개발되었는데 Scheme 3에 대표적인 몰리브덴 이미도-알콕시-알킬리덴 화합물의 합성 경로를 나타내었다.¹⁵ 이 촉매를 사용하여 bis(trifluoromethyl)norborediene의 중합 반응에 대한 이성체 형성 과정을 Scheme 4에 보여주고 있는데 *anti*-rotamer가 보다 반응성이 커 먼저 *syn* 화합물을 만든다. 따라서 이중 결합의 configuration은 *trans*로 결정나고 반면에 *syn*-rotamer는 먼저 *syn* 화합물을 만든 후 *cis*-configured 이중 결합을 만든다고 보고하고 있다.¹⁶

2.2 Ru계 메타세시스 촉매

Caltech의 Grubbs그룹에서 많이 연구된 Ru계 촉매의 특성은 고리 올레핀 화합물의 ROMP에 효과적으로 작용한다고 알려진 것 보다도 극성기를 갖는 단량체에 잘 견딜 뿐 아니라 수용액 상태에서 오히려 활성이 크다고 보고한 이래 큰 관심이 되고 있는 중합촉매로 알려지고 있다.¹⁷⁻²⁰ 그러나 이러한 촉매 시스템의 중합촉매 활성점이 불분명하여 Schrock-type 촉매와 마찬가지로 Scheme 5에 합성경로를 나타낸 바와 같이 처음으로 well-defined된 Ru계 알킬리덴 화합물을 합성하게 되었다.²¹ Scheme 6에 나타내었듯이 Ru계 촉매의 반응 메카니즘이 아직 논란의 여지는 남아 있으나 라디칼 음이온이라는 증거를 ESR을 통하여 확인한 결과를 발표하였다.²²