

유기금속 촉매를 이용한 고분자 중합기술 동향

윤근병 · 노석균 · 이동호

1. 서론

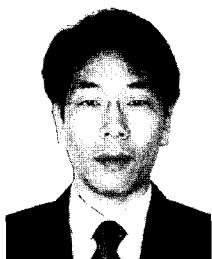
유기금속 촉매를 이용한 고분자 합성은 폴리올레핀을 중심으로 지속적으로 발전되어 왔다. 4족 전이금속 촉매인 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 폴리에틸렌과 폴리프로필렌으로 대표되는 폴리올레핀 생산량은 2005년에 6천5백만 톤으로 전체 고분자 생산량의 50% 이상을 차지하고 있다. 폴리올레핀이 고분자 사용량에 차지하는 비중이 높아지는 것은 유기금속촉매의 구조에 따라 다양한 물성과 구조를 가진 고분자 제조가 가능하기 때문이다. 메탈로센 촉매의 탄생으로 다양한 기능을 가진 폴리올레핀 뿐만 아니라 기능성 기의 도입도 가능하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 본 지에서도 메탈로센 촉매에 대한 많은 총설이 보고되었다. 본 총설에서는 메탈로센 촉매를 포함한 유기금속 촉매를 이용한 올레핀, 시클로올레핀, 극성모노머의 중합에 대하여 최근의 논문을 중심으로 메탈로센계 촉매, 비메탈로센계 촉매, ring-opening metathesis polymerization (ROMP) 및 atom transfer radical polymerization (ATRP) 용 유기금속 촉매에 대하여 개괄적으로 기술하고자 한다.

2. 올레핀 중합용 메탈로센 촉매

메탈로센 촉매는 1950년대 부터 활발히 연구가 수행되었으나 산업에 영향을 줄만한 활성을 나타내지 않아 주로 중합기구 연구에 주로 이용되었다. 메탈로센으로 대표되는 bicyclopentadienyl tita-

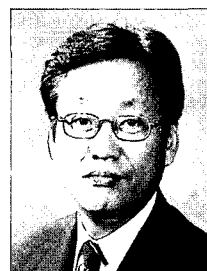
nium dichloride (Cp_2TiCl_2)/ AlR_3 촉매계에서 알킬알루미늄에 소량의 물을 첨가함으로써 중합활성이 증가하는 것을 Reichert, Breslow 등에 의해 기록되었으며,¹ 이후 Kaminsky 등의 연구로 활성이 증가한 것은 물과 삼메틸알루미늄($AlMe_3$)이 반응하여 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane, MAO)이 형성되기 때문이라는 것을 알게 되었다.² 이러한 메탈로센과 새로운 공촉매인 MAO 촉매계를 이용한 에틸렌의 중합에서 Ziegler-Natta 촉매 보다 촉매활성이 10~100 이상 증가함을 알아냈다.

1980년 이후 메탈로센 촉매에 관한 연구는 활발히 진행되어 촉매의 구조 조절로 공중합체의 조성 뿐만 아니라 물성을 제어할 수 있어 다양한 폴리올레핀이 개발되었다. 이러한 샌드위치 형태의 메탈로센 촉매 연구에 관해서는 많은 논문과 총설이 발표되어,³⁻³⁶ 본 고에서는 대표적인 메탈로센 촉매의 구조만 **그림 1**에 나타내었다.



윤근병

1992 경북대학교 고분자공학과(학사)
1997 경북대학교 고분자공학과(박사)
1997~2001 삼성중합기술원 e-Polymer Lab 책임연구원
2002~2004 한국전자통신연구원 기반기술연구소 선임연구원
2005~ 현재 경북대학교 고분자공학과 조교수



노석균

1977 연세대학교 화학과(학사)
1979 한국과학기술연구원 화학과(석사)
1983 한국화학연구소 고분자연구실 연구원
1987 Univ. of North Carolina at Chapel Hill 화학과(박사)
1990 Cornell University, Post-doc
1990~1992 한화그룹 중앙연구소 폴리올레핀공정연구실 책임연구원
2001~2002 University of North Carolina
1992~ 현재 영남대학교 디스플레이화학공학부, 교수



이동호

1969 서울대학교 응용화학(학사)
1975 서울대학교 화학공학과(박사)
1978~1979 캐나다 Queen's Univ. 화학공학과, 연구원
1979~1980 미국 City Univ. of New York, College of Staten Island 화학과, 연구원
1980 일본동경공업대학 자원화학연구소, 객원교수
1990~1991 일본동경공업대학 자원화학연구소, 객원교수
1976~ 현재 경북대학교 고분자공학과, 교수

Recent Developments in Polymerization Catalysts of Organometallic Complexes

경북대학교 공과대학 고분자공학과 (Keun-byoung Yoon and Dong-ho Lee, Department Polymer Science, Kyungpook National University, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea) e-mail: leedh@knu.ac.kr

영남대학교 디스플레이 화학공학부 (Seok Kyun Noh, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea)

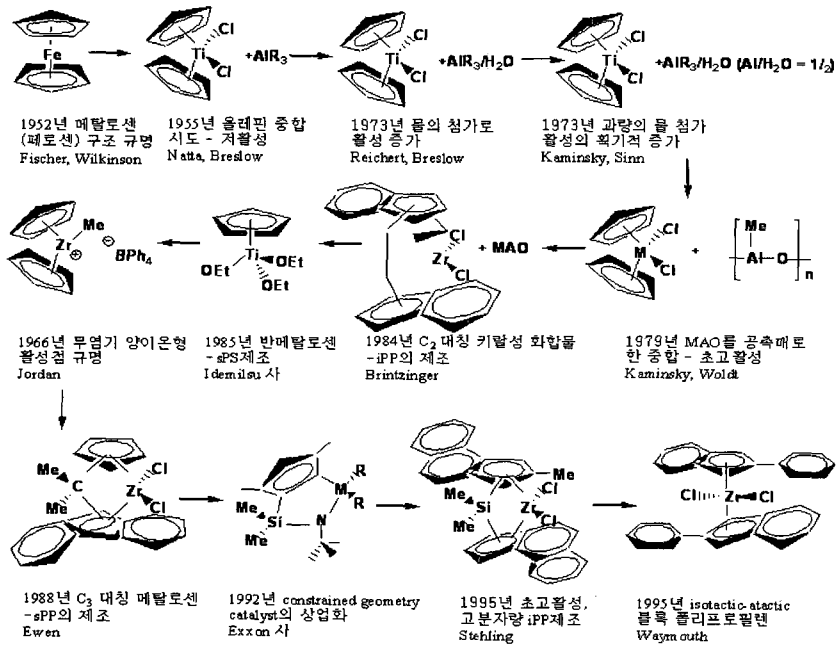


그림 1. 대표적인 메탈로센 촉매의 발전 추이.³⁷⁻⁴³

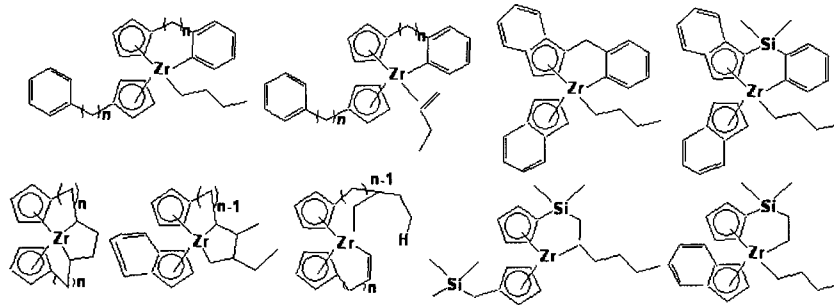


그림 2. Various metallacyclic metallocene complexes.

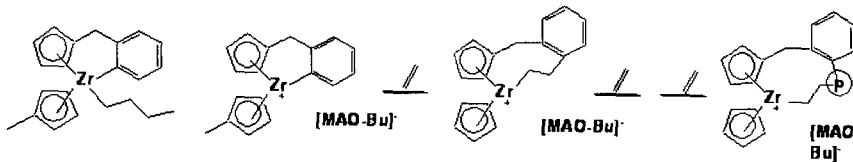


그림 3. Metallacyclic 메탈로센 촉매의 중합 기구.

위와 같은 샌드위치 형태의 메탈로센과 탄소나 실릴 다리결합으로 이루어진 메탈로센 이외에도 촉매활성과 분자량 조절을 위해 그림 2와 같은 metallacyclic 메탈로센 촉매에 관한 연구도 진행되어 고활성, 고분자량의 폴리에틸렌을 얻은 연구가 보고되고 있다.⁴⁴⁻⁶¹

이러한 metallacyclic 메탈로센 촉매는 방향족에 ω -페닐알킬 또는 ω -알케닐이 치환된 리간드를 이용하여 제조하는데, 기존의 메탈로센 촉매에 비해 열적으로 안정하고 균일계촉매와 불균일계촉매의 잇점을 합친 self-immobilization을 하는 장점이 있다.⁶² 그림 3과 같이 metallacyclic 메탈로센 촉매는 공촉매인 MAO에 의해 활성화되고, metallacycle의 메탈-탄소 σ -결합으로 에틸렌이 연속적으로 삽입되면서 환형의 사슬이 커지게 된다. 어느 정도 성장이 이루어지면 불용의 폴리에틸렌에 촉매활성점의 π -리간드가 결합된 형태로 고정되는데, 이는 불균일계 촉매에서 올레핀이 양이온

의 메탈로센 알킬에 삽입되는 것과 같다. 이러한 것을 self-immobilization이라 한다. 또한 할로겐 원소가 존재하지 않기 때문에 생성 고분자에도 어떠한 할로겐 원소가 존재하지 않아 연소 반응이나 열분해에 대해서도 안정하게 된다.⁶²

Metallacyclic 촉매는 메탈로센 디클로로 화합물에 비해 2배 이상의 활성을 나타내는데, 이는 활성화 단계에서 메탈로센 화합물로부터 클로로 리간드가 떨어져 MAO와 결합하게 된다. 이러한 Lewis 염기는 메탈의 Lewis 산으로 된 활성점을 일부 막아 주기 때문이다.⁶³⁻⁶⁷

Metallacyclic 메탈로센 촉매는 폴리에틸렌을 중심으로 연구 초기 단계이지만, 합성이 용이하고 기존의 메탈로센에 비해 높은 활성을 나타내므로 많은 연구가 진행될 것으로 기대된다.

4족 메탈로센 촉매를 중심으로 폴리올레핀의 구조를 제어하기 위

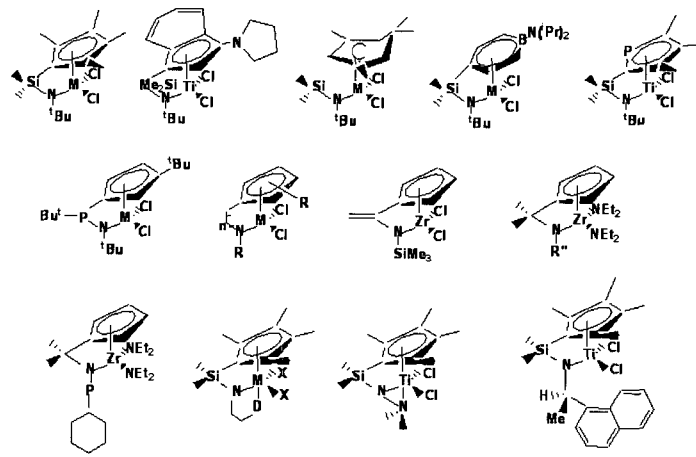


그림 4. Various constrained geometry catalysts.

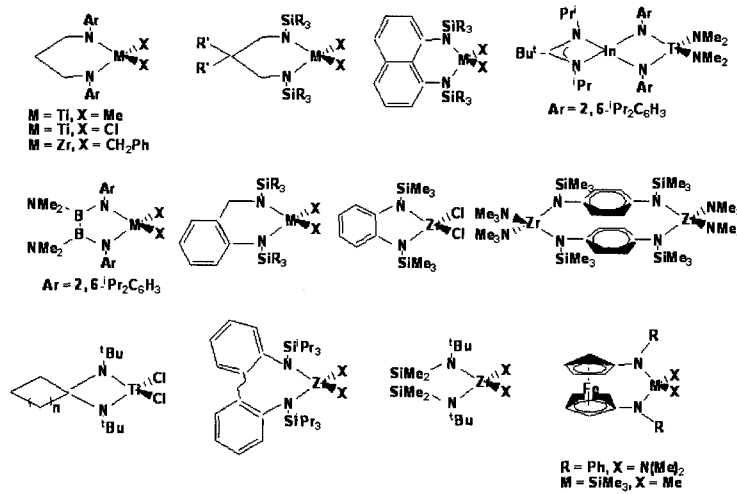


그림 5. Chelating diamide ligands.

해 다양한 구조의 촉매와 다양한 물성을 가진 폴리올레핀 개발에 관하여 진행되었지만, 메탈로센 촉매의 열안정성과 비교적 낮은 분자량의 폴리올레핀이 생산되고, 현재 상업용 플랜트에 적용이 어려운 이유로 상업화에 한계가 있다.⁶⁸ 1990년 초에 티타늄 아마이드기를 가진 constrained geometry catalyst (CGC)가 알려지면서⁶⁹ 중합활성성 및 폴리올레핀 구조제어에 관한 연구가 시작되었고, Dow와 Exxon사에서 많은 연구를 진행하여 일부 상업화 단계에 있다. 이 촉매는 활성점이 비교적 크기 때문에 에틸렌과 다양한 모노머의 공중합성에 장점이 있다. 에틸렌과 1-헥센, 1-옥텐과 같은 α -올레핀과의 공중합,⁷⁰⁻⁷⁶ 시클로올레핀인 노르보넨과의 공중합⁷⁷⁻⁸¹ 및 스티렌과의 공중합⁸²⁻⁸⁵ 통하여 새로운 공중합체의 개발도 가능하게 되었다.

CGC 촉매가 상업적으로 주목 받는 이유 중의 하나는 긴 사슬을 가진 linear low-density polyethylene (LLDPE)의 제조가 가능하다는 것이다. 130~160 °C의 용융중합 공정에서 에틸렌과 1-옥텐의 공중합시 공단량체의 반응성이 유지되면서 긴 사슬이 생성되어 LLDPE의 strength와 toughness를 가지면서 low-density polyethylene (LDPE)와 유사한 가공성을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{74,86}

3. 올레핀 중합용 비메탈로센 촉매

4족 메탈로센 촉매 뿐만 아니라 다양한 리간드를 이용한 전이금속 촉매를 이용한 올레핀의 중합에 대한 연구는 지속적으로 진행되어 왔다. 1996년 McConville에 의해 그림 5와 같은 chelating diamide 리간드를 사용한 비메탈로센계 촉매가 1-헥센 중합에서 고활성을 나타낸다고 최초로 보고되었다.^{87,88}

Chelating diamide 리간드에 중심금속이 티탄인 촉매를 이용하여 공촉매로서 $\text{Al}(\text{Bu})_3/[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 을 사용하여 에틸렌과 2-부텐 공중합 및 프로필렌 중합을 한 결과 비교적 낮은 활성을 나타내었지만, 1,2-삽입에 의한 높은 이소택 입체규칙성을 가진다고 보고하였다.^{89,90} 또한 이들 촉매계에서는 리빙성을 가지고 있어 중합 시간에 따라 분자량이 증가하며, 분자량 분포가 1.1~1.4로 매우 좁은 결과를 얻었다.⁸⁹⁻⁹²

Chelating diamide 리간드를 가지는 촉매는 올레핀 중합에서 비교적 낮은 활성을 나타내는데, 공촉매와 용매의 영향을 많이 받기 때문이다. 즉 활성점이 형성된 후 중심금속이 강한 Lewis 산성을 나타내기 때문으로, 비교적 별다른 공촉매가 높은 활성을 나타내는데, 양이온-음이온 상호작용이 감소하기 때문이다. 용매로 시클로알

칸 또는 알칸을 사용하였을 때 톨루엔을 사용한 경우보다 높은 활성을 나타내었는데, 이는 용매와 상호작용에 의해 쉽게 비활성화되기 때문이다.⁹³⁻⁹⁶ 이들 촉매는 다른 올레핀 중합촉매에 비해 활성점 또는 금지체의 성질과 용매에 의해 민감하기 때문에 정밀한 중합조건을 선택해야 한다.

8족 후전이금속을 이용한 올레핀의 중합에 관한 연구가 진행되고 있었지만 고분자량의 폴리올레핀을 얻기에는 한계가 있었다. **그림 6**과 같은 α -diimine 리간드를 가진 Ni 촉매에 의해 고풍성의 폴리에틸렌 제조가 가능하다는 것이 알려지면서 비메탈로센계 촉매에 관한 연구가 본격적으로 진행되었다.⁹⁷⁻¹⁰²

α -Diimine 리간드의 입체적, 전자적 성질은 이미노카본과 질소치환 등의 개질에 의해 적용되기 시작하여 많은 논문과 특허가 출원되었으며, 이러한 결과를 Brookhart 등이 정리하여 발표하였다.¹⁰³

최근에는 Gottfried와 Brookhart가 **그림 6**의 Pd계 촉매를 사용하여 저온, 고압에서 리빙 중합이 가능하다고 발표하였는데, 이는 저온 고압에서 촉매의 안정성과 개시 속도를 개선함으로써 가능하게 되었으며, 이때 얻어진 폴리에틸렌의 분자량분포는 1.05로 아주 좁았으며 수평균분자량은 중합시간에 비례하여 증가한다고 보고하였다.¹⁰⁴ 중합조건에 따른 촉매의 성능과 생성 폴리올레핀의 물성과의 관계는 많은 연구가 진행되어 보고되었다.¹⁰⁵⁻¹¹³ 또한 메커니즘 연구를 통하여 촉매계에서 양이온성 알킬 에틸렌 화합물은 휴면 상태로 존재하게 되며,¹¹⁴⁻¹¹⁸ 긴 가지를 가진 폴리올레핀의 생성은 β -agostic 양이온 알킬 중간체에서 β -수소 제거 반응과 재삽입에 의해 생성된다고 보고하였다.¹¹⁹⁻¹⁰³

다양한 리간드의 촉매를 설계한 Eastman Chemical사에서는 **그림 7**과 같이 비스이미노피리딘 Fe 화합물을 사용한 에틸렌의 중합에서 *N*-pyrrolyl 치환기를 도입함으로써 β -수소 사슬이동반응 속도를 감소시켜 고분자량의 폴리에틸렌을 얻었다고 발표하고 이와 유사한 리간드를 포함하는 특허를 출원하였다.^{124,125} Brookhart 등도 에틸렌 중합에서 **그림 6**의 Ni 화합물에 이미노-알릴 유도체를 치환기로 사용하였을 때, 메탈로센 촉매 수준의 활성을 나타내었

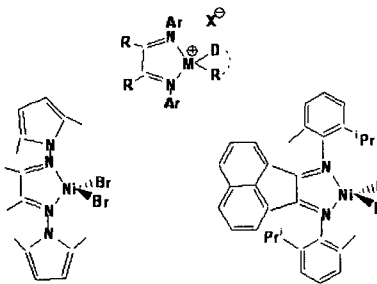


그림 6. Ni and Pd α -diimine precatalysts.

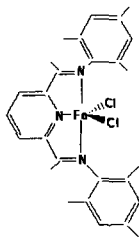


그림 7. Bis(imino)pyridine Fe complex.

다고 보고하였다.^{101,102}

Brookhart와 Pellecchia 등은^{101,126} α -diimine Ni과 Pd 화합물을 이용한 올레핀의 중합결과를 발표하였는데, Ni 촉매를 이용한 프로필렌 중합에서 저온, 고압에서 리빙성을 나타내며 신디오택틱성을 지닌 비결정성의 elastomer가 얻어졌다고 발표하였다.¹²⁷ 이 결과를 중심으로 다양한 C_2 -symmetric α -diimine Ni과 Pd 화합물이 개발되어 이소택틱 폴리프로필렌의 제조도 가능하게 되었다.^{128,129}

α -Diimine Ni과 Pd 화합물을 이용한 올레핀 중합 뿐만 아니라 α -diimine Ni 알릴 화합물과 $B(C_6F_5)_3$ 를 이용하여 고온, 고압에서 극성모노머인 아크릴레이트와 에틸렌의 공중합도 가능하다는 것을 발표하였다.^{130,131} 이 촉매계는 α -diimine Pd 화합물을 사용하였을 때 보다 더 많은 아크릴레이트가 공중합체에 함유되었으며, 온도와 압력이 증가함에 따라 아크릴레이트의 조성이 증가하였다.¹³⁰⁻¹³⁴ 또한 이 촉매를 이용하여 아크릴레이트 뿐만 아니라 다른 극성 비닐 모노머와의 공중합 결과도 보고하였다.¹³⁵⁻¹³⁷

일반적인 올레핀 중합과는 달리 α -diimine Ni과 Pd 화합물을 이용한 에틸렌 중합을 톨루엔/ionic liquid media 또는 수용액에서도 활성을 나타낸다고 보고하였는데, 일반적인 유기용제 하에서 보다 극히 낮은 활성을 나타낸다고 보고되었다.^{138,139} 수용액상에서 중합에서는 분자량이 높은 비결정성의 고무상 폴리에틸렌의 제조가 가능하다는 결과도 발표되었다.¹⁴⁰

입체적으로 α -diimine과 비슷한 phosphorus 리간드 및 PO 리간드를 이용한 Ni, Pd 촉매에 관한 연구도 많이 진행되었으나, α -diimine 리간드에 비해 낮은 활성을 나타내었다. 대표적인 phosphorus 리간드와 PO 리간드를 **그림 8**과 **9**에 각각 나타내었다.¹⁴¹⁻¹⁴⁸

특히 **그림 9**의 Ni 화합물은 에틸렌 올리고머 제조를 위한 Shell Higher Olefin Process (SHOP)를 중심으로 연구가 진행되어 고체 폴리에틸렌의 제조도 가능하게 되었다.^{127,128} PO 리간드에 플루오르 알킬을 치환하였을 때는 비교적 높은 5300 g/mmol M-h-bar의 활성을 나타내었으며, 분자량분포가 좁은 폴리에틸렌을 얻을 수 있었다.¹⁴⁹

4족 전이금속 촉매인 메탈로센 뿐만 아니라 다양한 리간드를 가진 후전이금속 비메탈로센 촉매 시스템에서 올레핀의 중합 뿐만 아니라 극성 모노머와의 공중합도 가능하게 되었다. 하지만 어떤 리간드와 중합조건이 최고의 활성을 나타내며, 안정성을 가지는지 예견하기는 아직 불가능하다. 다양한 구조의 리간드를 설계하고 새로운 중합조건에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각되며, 짧은 시

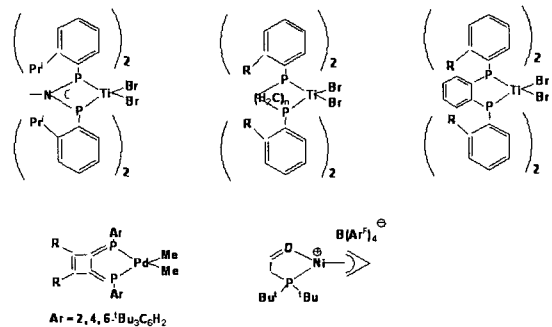


그림 8. Typical phosphorus ligand for Group 10 metal precatalysts.

간에 메탈-리간드에 관한 많은 결과는 이루어졌지만, 더 깊이 있는 중합 인자에 대한 연구가 절실히 요구된다.

4. 시클로올레핀의 Ring-Opening Methathesis Polymerization(ROMP)용 촉매

시클로올레핀의 중합은 메탈로센 또는 후전이금속을 이용한 부가 중합과 6족 메탈옥사이드나 할라이드 촉매를 이용한 개환 중합 (ring-opening metathesis polymerization; ROMP)으로 대표된다.¹⁵⁰ 주사슬에 올레핀을 가지는 ROMP는 1950년대 Mo, Ru, W, Re 등의 불균일계 촉매를 이용하면서 시작되어 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁵⁰ 올레핀 메타세시스 반응은 중심금속과 이중결합의 CR₂기와 공유결합된 메탈카빈에 의해 진행이 되어, 시클로올레핀의 이중결합이 중심금속과 metallocyclobutane 전이상태를 거쳐 중합이 이루어지는 중합기구가 규명되었다.^{150,151} 시클로올레핀의 개환 중합은 다양한 입체규칙성을 가진 고분자가 생성되는데, 시클로옥탄과 같은 간단한 구조는 *cis*와 *trans*의 구조가 생성되지만 노르보넨과 같은 디시클로올레핀은 *cis*와 *trans*의 구조와 이소탁틱과 신디오택틱 구조가 생성되기 때문에 다양한 구조의 폴리노르보넨이 생성된다.¹⁵²

1980년대 말 Schrock 등은 입체규칙성 중합에 대해서는 **그림 10**에 나타낸 몰리브덴과 텅스텐 카빈 화합물(L_nM=CHR)을 이용한 노르보넨 개환중합에서 리간드의 종류에 따라 99% 이상의 *cis*-isotactic 구조의 폴리노르보넨이 생성되는 것을 보고하였다.¹⁵³⁻¹⁵⁶

입체규칙성 제어 메커니즘의 규명을 위해 몰리브덴 카빈 화합물

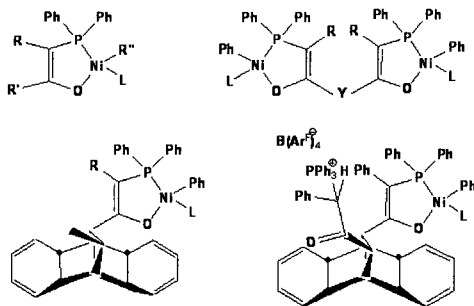


그림 9. Ni complexes bearing monoionic PO ligands.

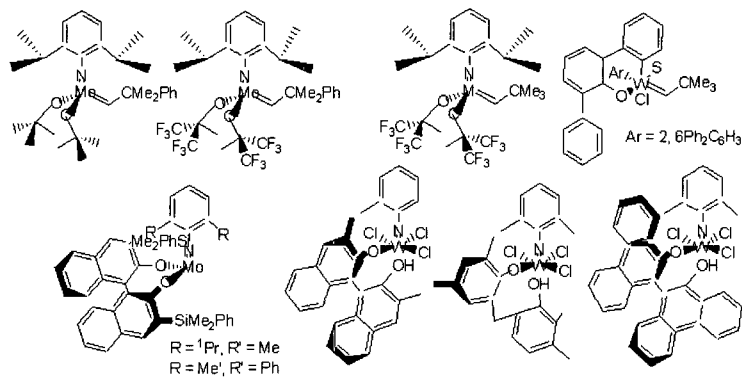


그림 10. Molybdenum and tungsten catalysts for ROMP.

에 대한 많은 연구가 진행되어 주사슬의 tacticity와 올레핀 입체구조에 대해 **그림 11**과 같은 메커니즘을 제안하였다.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

폴리노르보넨의 *cis/trans* 구조는 메탈카빈의 *syn*-과 *anti*-형태와 이성질체의 성장 속도 상수에 의해 결정된다고 제안하였으며, 리간드가 *tert*-부톡시인 경우에 *anti* rotamer가 *syn* rotamer 보다 4배 이상 안정하기 때문에 *trans*-구조로 성장한다고 발표하였으며, 불소치환 *tert*-부톡시 리간드를 가진 경우에는 카빈 이성화 속도가 성장 속도에 비해 낮아 *syn*-rotamer가 생성되면서 *cis*-구조의 폴리노르보넨이 생성된다.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ 하지만 보다 정밀한 입체규칙 구조의 규명을 위한 분석 방법의 연구가 이루어져야 하며, ROMP로 얻은 폴리시클로올레핀의 응용성에 대한 연구도 절실히 요구되고 있다.

5. Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP)용 촉매

라디칼 공정은 기능성과 불순물에 비교적 덜 민감하고 산업적으로 가장 널리 이용되는 중합이지만 리빙 라디칼 중합법은 고분자 합성에서 오랜 속제로 남아 있다. 리빙 라디칼 중합은 산업적으로 굉장히 유용하지만 bimolecular radical coupling과 disproportionation 반응 등에 의해서 최근까지도 널리 응용되지 못하고 있다.¹⁶⁰ 지난 몇 년 동안 새로운 리빙 라디칼 중합에 대한 팔목할 만한 발전이 이루어졌다.^{141,142} 지금까지 알려진 중합기구는 **Scheme 1**과 같이 소량의 성장 라디칼과 많은 양의 휴면 종과의 평형상태에 근거한다. 휴면 사슬이 알킬 할라이드인 경우에 atom transfer radical polymerization(ATRP) 이고, thioester인 경우는 reversible addition fragmentation chain transfer processes(RAFT), 알콕시아민인 경우는 nitroxide mediated polymerization(NMP) 또는 stable free radical polymerization(SFRP)라고 한다.¹⁶¹⁻¹⁶³

라디칼의 생성이 열에 의해 자발적으로 발생하는 중합법은 NMP와 SFRP이고, 전이금속 촉매에 의해 생성되는 반응을 ATRP라고 한다. 본 고에서는 리빙 라디칼 중합법 중에서도 ATRP에 적용되는 전이금속 촉매에 대해서 소개하고자 한다.

ATRP에 적용 가능한 단량체는 많이 있지만 대표적인 것은 스티렌계,¹⁶⁴⁻¹⁶⁷ 아크릴레이트계,¹⁶⁸⁻¹⁷¹ 메타크릴레이트계,¹⁷²⁻¹⁷⁸ 아크릴로니트릴계,¹⁷⁹⁻¹⁸¹ 메타아크릴아미드계,¹⁸²⁻¹⁸⁶ 메타아크릴에시드계¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ 대표적이다. 하지만 산성 단량체나 할로젠화 알켄, 알킬

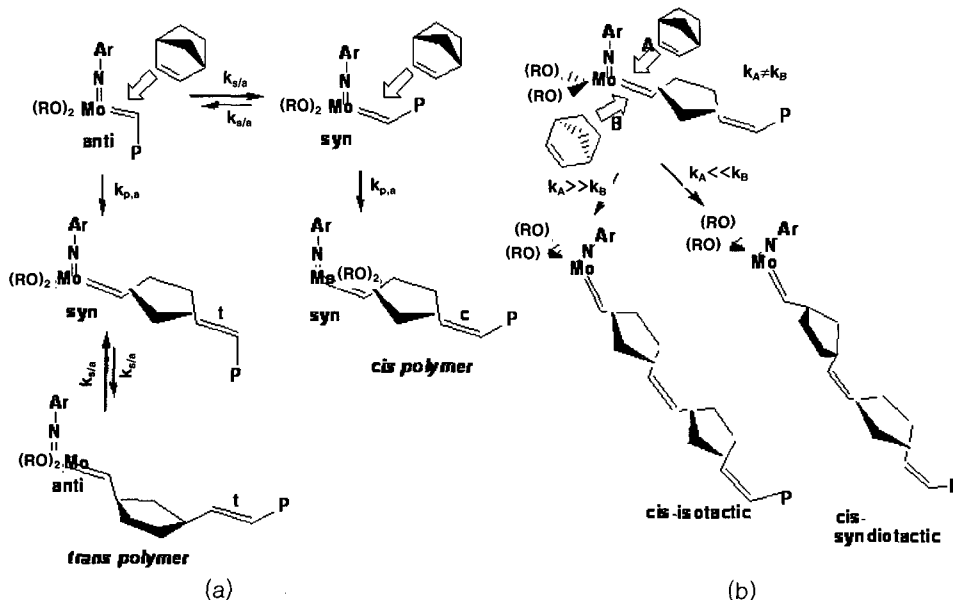
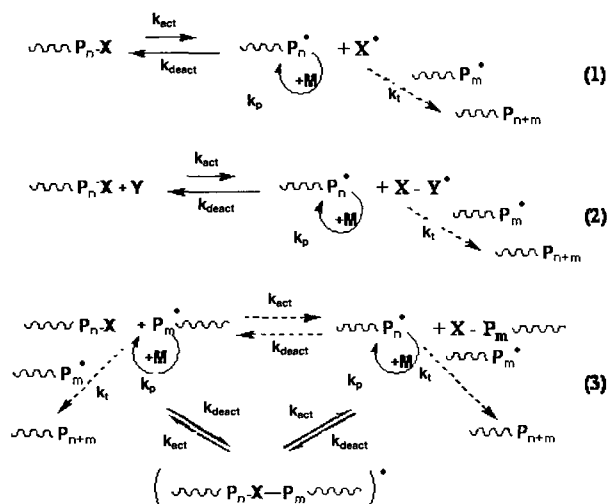


그림 11. Origin of *cis/trans*-selectivity and chain-end tacticity control in ROMP using molybdenum complexes.



Scheme 1. General scheme of living radical polymerization methods.

치환된 올레핀과 비닐에스테르 등의 단량체는 ATRP에 의한 중합이 제한되고 있다.

ATRP에 의한 중합에서 다양한 개시제가 사용되고 있는데, 개시제의 양에 의해 최종 생성물의 분자량이 결정되며, 빠른 개시속도에 의해 분자량 분포가 좁은 고분자를 얻을 수 있다. 이러한 개시제에는 할로젠화 알칸,¹⁹⁰⁻¹⁹³ 벤질할라이드,¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ α -할로젠화에스테르,¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ α -할로젠화케톤²⁰⁰⁻²⁰² 등이 주로 사용되고 있다.

많은 전이금속화합물들이 ATRP에 적용되고 있는데, 6족에서 11족의 다양한 전이금속이 사용되고 있다.

스티렌의 ATRP 중합에 개시제로 벤질콜로라이드와 함께 6족 전이금속인 화합물인 리튬 폴리브레이트(V) 화합물을 이용한 예가 발표되었지만 수분에 민감하고, 부반응이 생성되기 때문에 많이 사용되지는 않고 있다.²⁰³ 7족 전이금속인 레늄화합물과 개시제인 알킬이오다이드를 사용하여 스티렌의 리빙라디칼 중합에 대한 보

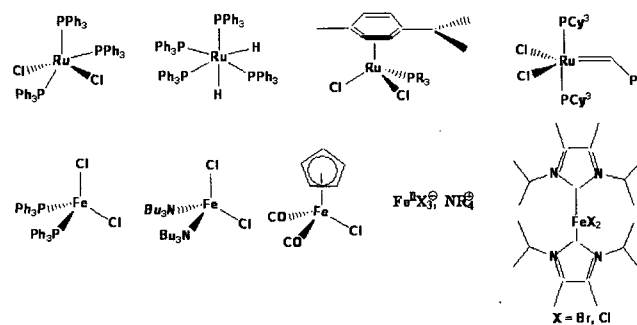


그림 12. Ruthenium and iron complexes used as ATRP catalysts.

고도 있지만, 분자량 분포가 1.5로 비교적 넓은 중합체가 생성되는 단점이 있다.^{204,205}

8족 전이금속인 루테튬과 철을 이용한 메틸메타크릴레이트(MMA)의 ATRP 중합에 대한 연구는 1995년 최초로 보고된 이래 많은 연구가 진행되었다.²⁰⁶⁻²¹⁰ 주로 사용된 전이금속화합물의 구조를 그림 12에 나타내었다.

특히 *p*-cymene 리간드를 사용한 루테튬 화합물을 이용한 MMA 중합에서는 분자량 분포가 1.1인 PMMA를 얻을 수 있었으며,²¹⁰ Matyjaszewski 등은²¹¹ 철화합물을 이용한 스티렌과 MMA 중합에서 리간드의 종류에 따라 분자량 및 분자량 분포가 다른 폴리스티렌과 PMMA를 얻을 수 있다고 발표하였다. Triethyl phosphite와 같은 일반적인 리간드를 사용하였을 때는 ATRP 효율이 낮았지만, dNbpy, N(nBu)₃ 및 P(n-Bu)₃를 사용하였을 때는 효율이 높고 분자량 분포가 1.2인 폴리스티렌과 PMMA가 생성되었다고 보고하였다.²¹¹

9족의 로듐화합물을 이용한 스티렌의 ATRP에서는 리빙성을 가졌지만 분자량 분포가 1.8~3.2로 비교적 넓은 폴리스티렌이 생성되었으며, MMA의 경우에는 개시 효율이 극히 낮은 결과를 나타내어 많은 연구는 진행되지 않고 있다.^{212,213}

극성 단량체의 중합에 많이 적용되는 10족 전이금속인 니켈과 팔

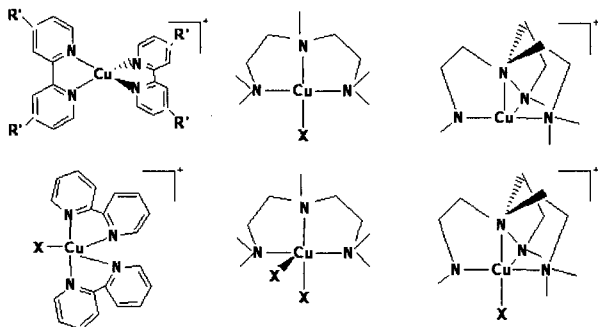


그림 13. Copper complexes used as ATRP catalysts.

라덤 화합물을 이용한 MMA 중합에서는 개시 효율이 낮으며, 분자량 분포도 1.5~1.8 정도로 비교적 넓은 PMMA가 생성되어 현재는 제한된 연구가 진행되고 있다.²¹⁴⁻²¹⁷

ATRP 중합에서 가장 뛰어난 촉매는 11족의 구리화합물로 가장 많은 연구가 진행되어, 스티렌, MMA, 메타크릴 에스테르, 메타크릴 에시드, 메타크릴 아마이드 및 아크릴로니트릴 등의 리빙 라디칼 중합에 관한 연구가 지속되고 있다.²¹⁸⁻²²³

촉매로 사용하는 구리화합물은 그림 13과 같이 phenanthroline, terpyridine, pyridineimine, aliphatic amine 등의 다양한 리간드를 가진 촉매가 개발되어 사용되고 있다.²²⁴⁻²³²

이들 촉매를 이용한 ATRP에서 구조가 단순한 극성 단량체 뿐만 아니라 아다만틸이나 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) 와 같은 치환기가 결합된 아크릴레이트의 중합에 관한 연구도 진행되어,²³³⁻²³⁵ 그 응용성에 기대를 모으고 있다.

ATRP 중합에서 가장 중요한 인자는 촉매로서 6족에서 11족의 전이금속 화합물이 다양하게 사용되지만, 촉매활성과 선택성은 리간드의 구조에 의존한다. ATRP 촉매는 atom transfer를 위한 높은 선택성을 가져야하기 때문에 단량체의 구조에 따른 많은 촉매 시스템의 연구가 필요하고, 최적의 리간드를 가진 촉매와 개시체의 종류 및 물 비에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

본 고에서는 올레핀, 시클로올레핀, 극성모노머의 중합에 대하여 메탈로센계 촉매, 비메탈로센계 촉매, ROMP 및 ATRP용 유기금속 촉매의 개발을 중심으로 개괄적으로 기술하였다. 메탈로센계 촉매는 촉매구조에 따른 올레핀의 입체규칙성 및 공중합성에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있으며, 비메탈로센계 올레핀 중합촉매는 고분자량의 폴리올레핀, 긴 사슬을 가진 폴리올레핀, 올레핀과 극성 단량체의 공중합에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 시클로올레핀의 중합을 통한 새로운 고분자의 합성과 리빙 라디칼 중합을 통한 다양한 구조의 공중합체 합성 및 기능성 고분자의 합성에 유기금속촉매의 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 특히 생성 공중합체의 미세구조 제어 및 기능성기를 도입하여 다양한 응용성을 가진 고분자 재료 등 시대적 요구에 따라 발전 경향은 더욱 가속화되고 있다. 그러나 아직까지 새로운 기능성을 갖는 흥미로운 고분자 소재는 산재해 있으며, 새로운 고분자 소재의 중합방법이나 구조 제어 방법이 소개되고 있지만 산업적 적용에는 미치지 못하고 있다. 이를 위해 다양한 구조의 리간드를 가진 유기금속촉매의 설계와 새로운 중합조건에 대한 많은 연구가 진행되어야 될 것으로 기대한다.

참고문헌

1. D. S. Breslow and N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
2. H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, and R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980). ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 390 (1980).
3. A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, and H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **88**, 689 (1976) ; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 630 (1976).
4. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
5. W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, and R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, 417 (1983).
6. A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4971 (1993).
7. D. H. Lee and K. B. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994).
8. D. H. Lee, K. B. Yoon, E. H. Lee, S. K. Noh, G. G. Byun, and C. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 265 (1995).
9. A. R. Barron, *Macromol. Symp.*, **97**, 15 (1995).
10. C. Harlan, S. Bott, and A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6465 (1995).
11. H. Sinn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **97**, 27 (1995).
12. S. K. Noh, G. G. Byun, C. S. Lee, D. H. Lee, K. B. Yoon, and K. S. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **518**, 1 (1996).
13. D. H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, C. S. Lee, and W. S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 325 (1996).
14. D. H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, S. C. Kim, and W. S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 639 (1996).
15. D. H. Lee and K. B. Yoon, *Polymer*, **38**, 1481 (1997).
16. D. H. Lee, K. B. Yoon, J. R. Park, and B. H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **33**, 447 (1997).
17. D. H. Lee, K. B. Yoon, and S. K. Noh, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 427 (1997).
18. D. H. Lee, K. B. Yoon, and S. K. Noh, *Polym. Preprint.*, **38**, 245 (1997).
19. S. K. Noh, S. C. Kim, J. H. Kim, D. H. Lee, K. B. Yoon, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 3717 (1997).
20. D. H. Lee, K. B. Yoon, H. J. Kim, S. S. Woo, and S. K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2213 (1998).
21. I. Kim, Y. S. Shin, and C. S. Choi, *Polym. Sci. Tech., (Korea)*, **9**, 24 (1998).
22. J. A. Kim, K. H. Kim, S. J. Kwak, and K. U. Kim, *Polym. Sci. Tech., (Korea)*, **9**, 17 (1998).
23. D. H. Lee, H. B. Lee, S. K. Noh, B. K. Song, and S. M. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1071 (1999).
24. S. K. Noh, J. M. Kim, J. H. Jung, C. S. Ra, D. H. Lee, H. B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 90 (1999).
25. J. H. Jung, S. K. Noh, D. H. Lee, S. K. Park, and H. J. Kim, *J. Organomet. Chem.*, **595**, 147 (2000).
26. H. G. Alt and A. Köppl, *Chem. Rev.*, **100**, 1025 (2000).
27. S. S. Woo and H. J. Kim, *Polym. Sci. Tech., (Korea)*, **11**, 45

- (2000).
28. G. H. Kwag, Y. C. Jang, A. J. Kim, and S. H. Lee, *Polym. Sci. Tech., (Korea)*, **11**, 53 (2000).
 29. B. Y. Kee, *Polym. Sci. Tech., (Korea)*, **13**, 596 (2002).
 30. S.H. Chun and S.C. Yoon, *Polym. Sci. Tech., (Korea)*, **13**, 588 (2002).
 31. S.K. Noh, J.M. Lee, and D.H. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **667**, 53 (2003).
 32. D. H. Lee and S. K. Noh, *Current Trends in Polymer Science*, **8**, 223 (2003).
 33. S. K. Noh, W. L. Jiang, and D. H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **40**, 227 (2004).
 34. S. K. Noh, M. J. Lee, D. H. Kum, K. S. Kim, W. S. Lyoo, and D. H. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **42**, 1712 (2004).
 35. K. B. Yoon, *Macromol. Res.*, **12**, 336 (2004).
 36. K. B. Yoon, S. K. Noh, and D. H. Lee, *Macromol. Res.*, **14**, 240 (2006).
 37. K. B. Sinclair and R. B. Wilson, *Chem. Ind.*, **21**, 857 (1994).
 38. M. Aulbach and F. Küber, *Chem. Unserer Zeit*, **26**, 197 (1994).
 39. H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R. Waymouth, *Angew. Chem.*, **107**, 1255 (1995).; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
 40. H. G. Alt, *Russ. Bull.*, **44**, 1 (1995).
 41. W.-W. Du Mont, M. Weidenbruch, A. Grochman, and M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **43**, 115 (1995).
 42. W. Kaminsky and M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.*, **127**, 143 (1997).
 43. I. Kim, *Polym. Sci. Tech., (Korea)*, **11**, 29 (2000).
 44. G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, and C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6344 (1980).
 45. G. Erker, J. Wicher, K. Engel, and C. Krüger, *Chem. Ber.*, **115**, 3300 (1982).
 46. H. Yasuda, Y. Kojihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee, and A. Nakamura, *Organometallics*, **1**, 388 (1982).
 47. T. A. Albright, J. K. Burdett, and M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, p.398,1985.
 48. E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, and T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3336 (1989).
 49. G. Erker, R. Noe, C. Krüger, and S. Werner, *Organometallics*, **11**, 4174 (1992).
 50. M. R. Kesti and R. M. Waymouth, *Organometallics*, **11**, 1095 (1992).
 51. H. G. Alt and J. S. Han, *J. Organomet. Chem.*, **456**, 89 (1993).
 52. G. Erker, R. Pfaff, D. Kowalski, E.-U. Würthwein, C. Krüger, and R. Goddard, *J. Org. Chem.*, **58**, 6771 (1993).
 53. G. Erker and R. Pfaff, *Organometallics*, **12**, 1921 (1993).
 54. G. Erker, R. Noe, and D. Wingbergmühle, *Chem. Ber.*, **127**, 805 (1994).
 55. E. Negishi and T. Takahashi, *Acc. Chem. Res.*, **27**, 124 (1994).
 56. D. P. Lewis, R. J. Whitby, and R. V. H. Jones, *Tetrahedron*, **51**, 4541 (1995).
 57. B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, and S. Kotila, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1755 (1995).
 58. E. H. Licht, H. G. Alt, W. Milius, and S. Abu-Orabi, *J. Organomet. Chem.*, **560**, 69 (1998).
 59. L. H. Doerrer, M. L. H. Green, D. Häußinger, and J. Saßmannshausen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2111 (1999).
 60. G. Erker, G. Kehr, and R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 4305 (2004).
 61. H. G. Alt, C. E. Denner, and W. Milius, *Inorgan. Chim. Acta*, **357**, 1682 (2004).
 62. H. F. Alt, E. H. Licht, A. I. Lick and K. J. Schnerder, *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 2 (2006).
 63. H. G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1703 (1999).
 64. E. H. Licht and H. G. Alt, *J. Mol. Cat. A Chem.*, **154**, 65 (2000).
 65. E. H. Licht, H. G. Alt, and M. M. Karim, *J. Organomet. Chem.*, **599**, 261 (2000).
 66. A. I. Licht and H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **684**, 91 (2003).
 67. A. I. Licht, K. J. Schneider, and H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **688**, 254 (2003).
 68. A. L. McKnight and R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **98**, 2587 (1998).
 69. J. Okuda, *Chem. Ber.*, **123**, 1649 (1990).
 70. J.A. M. Canich, *Eur. Pat. Appl.* 0 420 436 A1, 1991.
 71. J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S.-y. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 0 416 815 A2, 1991.; P. Brant, J. A. M. Canich, and N. A. Merrill, *PCT Int. Appl. WO* 9321242, 1993.
 72. R. E. LaPointe, R. K. Rosen, and P. N. Nickias, *Eur. Pat. Appl.* 0 495 375 A2, 1992.
 73. R. E. LaPointe, J. C. Stevens, P. N. Nickias, and M. H. McAdon, *Eur. Pat. Appl.* 0 520 732 A1, 1992.
 74. S.-y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, and J. C. Stevens, *PCT Int. Appl. WO* 93/08221, 1993.
 75. P. Brant, J. A. M. Canich, A. J. Dias, R. L. Bamberger, G. F. Licciardi, and P. M. Henrichs, *PCT Int. Appl.* 94/07930, 1994.
 76. J. A. M. Canich, *PCT Int. Appl. WO* 96/00244, 1996.
 77. J. A. M. Canich, *U.S. Patent* 5,096,867, 1992.
 78. D. D. Devore, L. H. Crawford, J. C. Stevens, F. J. Timmers, R. D. Mussell, D. R. Wilson, and R. K. Rosen, *PCT Int. Appl. WO* 95/00526, 1995.
 79. B. A. Harrington, *PCT Int. Appl. WO* 96/40806, 1996.
 80. P. N. Nickias, M. H. McAdon, and J.T. Patton, *PCT Int. Appl. WO* 97/15583, 1997.
 81. B. A. Harrington, G. G. Hlatkey, J. A. M. Canich, and N. A. Merrill, *U.S. Patent* 5,635,573, 1997.
 82. J. C. Stevens, F. T. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S.-y. Lai, *Eur. Pat. Appl.* 0 416 815 A2, 1991.
 83. D. D. Devore, *Eur. Pat. Appl.*, 0 514 828 A1, 1992.
 84. F. G. Sernetz, R. Muelhaupt, and R. M. Waymouth, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1071 (1996).
 85. G. Xu, *Macromolecules*, **31**, 2395 (1998).
 86. S.-y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, and J. C. Stevens, *U.S. Patent* 5,278,272, 1994.

87. J. D. Scollard, D. H. McConville, N. C. Payne, and J. J. Vittal, *Macromolecules*, **29**, 5241 (1996).
88. J. D. Scollard and D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10008 (1996).
89. C. H. Ahn, M. Tahara, T. Uozumi, J. Jin, S. Tsubaki, T. Sano, and K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 385 (2000).
90. T. Uozumi, S. Tsubaki, J. Jin, T. Sano, and K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3279 (2001).
91. S. Tsubaki, J. Jin, C. H. Ahn, T. Sano, T. Uozumi, and K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 482 (2001).
92. H. Hagimoto, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 73 (2002).
93. J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, and N. C. Payne, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **128**, 201 (1998).
94. K. Nomura, N. Naofumi, K. Takaoki, and A. Imai, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **130**, L209 (1998).
95. C. Lorber, B. Donnadiou, and R. Choukroun, *Organometallics*, **19**, 1963 (2000).
96. L. Q. Deng, R. Schmid, and T. Ziegler, *Organometallics*, **19**, 3069 (2000).
97. W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, and C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 466 (1978).
98. K. A. O. Starzewski and J. Witte, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 599 (1985).
99. U. Klabunde and S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.*, **41**, 123 (1987).
100. U. Klabunde, R. Mülhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, and S. D. Ittel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed.* **25**, 1989 (1987).
101. L. K. Johnson, C. M. Killian, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
102. B. L. Small, M. Brookhart, and A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998).
103. S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
104. A. C. Gottfried and M. Brookhart, *Macromolecules*, **34**, 1140 (2001).
105. L. C. Simon, R. S. Mauler, and R. F. de Souza, *J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed.* **37**, 4656 (1999).
106. S. P. Meneghetti, J. Kress, and P. J. Lutz, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1823 (2000).
107. D. P. Gates, S. K. Svejda, E. Onate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, and M. Brookhart, *Macromolecules*, **33**, 2320 (2000).
108. O. I. R. Neto, R. S. Mauler, and R. F. de Souza, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3432 (2001).
109. L. C. Simon, R. F. de Souza, J. B. P. Soares, and R. S. Mauler, *Polymer*, **42**, 4885 (2001).
110. F. F. N. Escher, R. S. Mauler, and R. F. de Souza, *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**, 47 (2001).
111. R. S. Mauler, R. F. de Souza, D. V. V. Vesccia, and L. C. Simon, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 458 (2001).
112. R. J. Maldanis, J. S. Wood, A. Chandrasekaran, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *J. Organomet. Chem.*, **645**, 158 (2002).
113. Z. Guan, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3086 (2002).
114. Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, and S. J. McLain, *Science*, **283**, 2059 (1999).
115. L. H. Shultz and M. Brookhart, *Organometallics*, **20**, 3975 (2001).
116. L. H. Shultz, D. J. Tempel, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11539 (2001).
117. L. C. Simon, C. P. Williams, J. B. P. Soares, and R. F. de Souza, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **165**, 55 (2001).
118. Z. H. Yang, H. K. Luo, B. Q. Mao, R. G. Tang, D. S. Yu, and G. H. Wang, *Acta Phys. Chim. Sin.*, **17**, 460 (2001).
119. T. K. Woo, P. E. Blochl, and T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 121 (2000).
120. A. Michalak and T. Ziegler, *Organometallics*, **19**, 1850 (2000).
121. A. Michalak and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12266 (2001).
122. L. C. Simon, C. P. Williams, J. B. P. Soares, and R. F. de Souza, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4181 (2001).
123. A. Michalak and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7519 (2002).
124. L. S. Moody, P. B. Mackenzie, C. M. Killian, G. G. Lavoie, J. A. Jr. Ponasik, A. G. M. Barrett, T. W. Smith, and J. C. Pearson, (*Eastman Chemical Co., USA*). *PCT Int. Appl.* WO0050470, 2000; *Chem. Abstr.*, **133**, 208316 (2000).
125. L. S. Moody, P. B. MacKenzie, C. M. Killian, G. G. Lavoie, J. A. Jr. Ponasik, T. W. Smith, J. C. Pearson, A. G. M. Barrett, and G. W. Coates, (*Eastman Chemical Co., USA*). *PCT Int. Appl.* WO0183571, 2001; *Chem. Abstr.*, **135**, 344905 (2001).
126. C. Pellicchia, A. Zambelli, M. Mazzeo, and D. Pappalardo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **128**, 229 (1998).
127. C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996).
128. T. Schleis, J. Heinemann, T. P. Spaniol, R. Mülhaupt, and J. Okuda, *Inorg. Chem. Commun.*, **1**, 431 (1998).
129. M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskela, and B. Rieger, *Organometallics*, **20**, 2321 (2001).
130. L. K. Johnson, S. Mecking, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996).
131. S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998).
132. J. Heinemann, R. Mülhaupt, P. Brinkmann, and G. Luinstra, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 384 (1999).
133. L. Johnson, A. Bennett, K. Dobbs, E. Hauptman, A. Ionkin, S. Ittel, E. McCord, S. McLain, C. Radzewich, Z. Yin, L. Wang, Y. Wang, and M. Brookhart, *PMSE-Preprints, 223rd ACS National Meeting*, Orlando, FL, April 7–11, Vol. 86, 2002.
134. S. J. McLain, K. J. Sweetman, L. K. Johnson, and E. McCord, *PMSE-Preprints, 223rd ACS National Meeting*, Orlando, FL, April 7–11, Vol. 86, 2002.
135. S. Fernandes, M. M. Marques, S. G. Correia, J. Mano, and J. C. W. Chien, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2566 (2000).
136. M. M. Marques, S. Fernandes, S. G. Correia, J. R. Ascenso, S. Caroco, P. T. Gomes, J. Mano, S. G. Pereira, T. Nunes, A. R. Dias, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *Macromol.*

- Chem. Phys.*, **201**, 2464 (2000).
137. M. M. Marques, S. Fernandes, S. G. Correia, S. Caroco, P. T. Gomes, A. R. Dias, J. Mano, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *Polym. Int.*, **50**, 579 (2001).
 138. A. Held, F. M. Bauers, and S. Mecking, *Chem. Commun.*, 301 (2000).
 139. M. F. Pinheiro, R. S. Mauler, and R. F. de Souza, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 425 (2001).
 140. A. Held and S. Mecking, *Chem. Eur. J.*, **6**, 4623 (2000).
 141. J. Heinicke, M. Z. He, A. Dal, H. F. Klein, O. Hetche, W. Keim, U. Florke, and H.J. Haupt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 431 (2000).
 142. J. Heinicke, M. Koesling, R. Brull, W. Keim, and H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 299 (2000).
 143. P. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, and P. Dierkes, *Chem. Rev.*, **100**, 2741 (2000).
 144. S. Ikeda, F. Ohhata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, and M. Yoshifuji, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 4512 (2000).
 145. Z. Guan and W. J. Marshall, *Organometallics*, **21**, 3580 (2001).
 146. N. A. Cooley, S. M. Green, D. F. Wass, K. Heslop, A. G. Orpen, and P. G. Pringle, *Organometallics*, **20**, 4769 (2001).
 147. A. Carter, N. A. Cooley, P. G. Pringle, J. Scutt, and D. F. Wass, *PMSE-Preprints, 223rd ACS National Meeting*, Orlando, FL, April 7–11, Vol. 86, 2002.
 148. W. Liu, J.M. Malinoski, and M. Brookhart, *Organometallics*, **21**, 2836 (2002).
 149. R. Soula, J. P. Broyer, M. F. Llauro, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, and T. Saudemont, *Macromolecules*, **34**, 2438 (2001).
 150. G. W. Coates, *Chem. Rev.*, **100**, 1223 (2000).
 151. K. J. Ivin and J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, 1997.
 152. J. G. Hamilton, *Polymer*, **39**, 1669 (1998).
 153. R. R. Schrock, R. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, and A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1423 (1988).
 154. G. Bazan, R.R. Schrock, E. Khosravi, W.J. Feast, and V.C. Gibson, *Polym. Commun.*, **30**, 258 (1989).
 155. G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. Oregon, J. K. Thomas, and W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8378 (1990).
 156. R. R. Schrock, *Tetrahedron*, **55**, 8141 (1999).
 157. J. H. Oskam and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11831 (1993).
 158. K. M. Totland, T. J. Boyd, G. G. Lavoie, W. M. Davis, and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **29**, 6114 (1996).
 159. R.R. Schrock, *Metathesis Polymerization of Olefins and Polymerization of Alkynes*, Editor, Y. Imamoglu, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, Vol. 506, 1998.
 160. K. Matyjaszewski and S. G. Gaynor, *Applied Polymer Science*; Eds., C. D. Craver and C. E. Jr. Carraher, Pergamon Press, Oxford, UK, 2000.
 161. *Controlled Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski, Editor, American Chemical Society, Washington, DC, Vol. 685 (1998).
 162. *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT*, Ed., K. Matyjaszewski, American Chemical Society, Washington, DC, Vol. 768 (2000).
 163. K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
 164. K. Matyjaszewski and J. S. Wang, WO Patent 9630421, U.S. Patent 5,763,548.
 165. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7901 (1995).
 166. V. Percec and B. Barboiu, *Macromolecules*, **28**, 7970 (1995).
 167. K. Matyjaszewski, T. E. Patten, and J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 674 (1997).
 168. J. Xia, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 5958 (1998).
 169. K. Davis, H.-j. Paik, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 1767 (1999).
 170. F. Simal, A. Demonceau, and A. F. Noels, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 538 (1999).
 171. M. Teodorescu, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 2335 (2000).
 172. C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, and P. Teyssié, *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996).
 173. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997).
 174. T. Grimaud and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **30**, 2216 (1997).
 175. D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, and A. J. Shooter, *Macromolecules*, **30**, 2190 (1997).
 176. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **31**, 6756 (1998).
 177. G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssié, T. Senninger, and R. Jérôme, *Macromolecules*, **32**, 27 (1999).
 178. J. Louie and R.H. Grubbs, *Chem. Commun.*, 1479 (2000).
 179. S. M. Jo, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Div.)* **37**, 272 (1996).
 180. K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-j. Paik, and S. G. Gaynor, *Macromolecules*, **30**, 6398 (1997).
 181. K. Matyjaszewski, M. J. Ziegler, S. V. Arehart, D. Greszta, and T. Pakula, *J. Phys. Org. Chem.*, **13**, 775 (2000).
 182. D. Li and W. Brittain, *Macromolecules*, **31**, 3852 (1998).
 183. B. Boutevin, J. Mouanda, Y. Pietrasanta, and M. Taha, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., Ed.* **24**, 2891 (1998).
 184. X. Huang and M. J. Wirth, *Macromolecules*, **32**, 1694 (1999).
 185. M. Teodorescu and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 4826 (1999).
 186. J.T. Rademacher, M. Baum, M. E. Pallack, W. Brittain, and W. J. Jr. Simonsick, *Macromolecules*, **33**, 284 (2000).
 187. E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham, and S. P. Armes, *Chem. Commun.*, 1285 (1999).
 188. X. S. Wang, R. A. Jackson, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **33**, 255 (2000).
 189. K. L. Beers and K. Matyjaszewski, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A38**, 731 (2001).
 190. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto,

- Macromolecules*, **30**, 2249 (1997).
191. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Tetrahedron*, **53**, 15445 (1997).
 192. T. Nishikawa, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 2204 (1999).
 193. H. Uegaki, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 3003 (1999).
 194. K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, and D. A. Shipp, *Macromolecules*, **31**, 1527 (1998).
 195. K. Matyjaszewski, D.A. Shipp, J.-L. Wang, T. Grimaud, and T. E. Patten, *Macromolecules*, **31**, 6836 (1998).
 196. A. Neumann, H. Keul, and H. Hocker, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 980 (2001).
 197. H. C. Brown and R. S. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1845 (1949).
 198. H. Mayr, M. Roth, and R. Faust, *Macromolecules* **29**, 6110 (1996).
 199. H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 3820 (1999).
 200. T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996).
 201. T. Nishikawa, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules* **30**, 2244 (1997).
 202. F. Zeng, Y. Shen, S. Zhu, and R. Pelton, *J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed.* **38**, 3821 (2000).
 203. J. A. M. Brandts, P. van de Geijn, E. E. van Faassen, J. Boersma, and G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, **584**, 246 (1999).
 204. K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor, and J.-S. Wang, *Macromolecules*, **28**, 2093 (1995).
 205. Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 2420 (1999).
 206. H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 6461 (1999).
 207. F. Simal, A. Demonceau, and A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5689 (1999).
 208. F. Simal, D. Jan, A. Demonceau, and A.F. Noels, *ACS Symp. Ser.*, **768**, 223 (2000).
 209. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **33**, 5825 (2000).
 210. C. W. Bielawski, J. Louie, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12872 (2000).
 211. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, and N.E. McDermott, *Macromolecules*, **30**, 8161 (1997).
 212. V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, and A. Ronda, *Macromolecules*, **29**, 3665 (1996).
 213. G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, T. Jérôme, and P. Teyssié, *Macromolecules*, **31**, 542 (1998).
 214. T. Otsu, T. Tazaki, and M. Yoshioka, *Chem. Express*, **5**, 801 (1990).
 215. C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, and P. Teyssié, *Macromolecules*, **29**, 8576 (1996).
 216. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **31**, 6756 (1998).
 217. G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssié, T. Senninger, and R. Jérôme, *Macromolecules*, **32**, 27 (1999).
 218. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **28**, 7572 (1995).
 219. A. Kajiwarra and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 3489 (1998).
 220. T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, **10**, 901 (1998).
 221. K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.*, **5**, 3095 (1999).
 222. T. E. Patten and K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 895 (1999).
 223. A. Kajiwarra and K. Matyjaszewski, *Polym. J.*, **31**, 70 (1999).
 224. M. Destarac, J. M. Bessiére, and B. Boutevin, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 967 (1997).
 225. B. E. Woodworth, Z. Metzner, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **31**, 7999 (1998).
 226. J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 2434 (1999).
 227. G. L. Cheng, C. P. Hu, and S. K. Ying, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 303 (1999).
 228. G. L. Wang, C. P. Hu, and S. K. Ying, *Polymer*, **40**, 2167 (1999).
 229. G. Kickelbick and K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 341 (1999).
 230. A. J. Amass, C. A. Wyres, E. Colclough, and I.M. Hohn, *Polymer*, **41**, 1697 (1999).
 231. B. Yu and E. Ruckenstein, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 4191 (1999).
 232. Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, and R. Pelton, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1169 (2000).
 233. K. A. Davis and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 4039 (2000).
 234. J. Pyun and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 217 (2000).
 235. R. O. R. Costa, W. L. Vasconcelos, R. Tamaki, and R.M. Laine, *Macromolecules*, **34**, 5398 (2001).