

올레핀 메타세시스 중합

조 현 남

1. 서 론

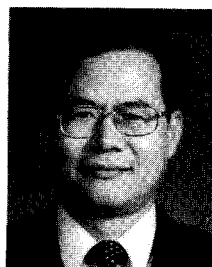
올레핀 메타세시스(olefin metathesis)란 원래 올레핀 간의 “자리바꿈”이란 뜻으로 해석되는데 화학적 용어로는 불균등화(disproportion)와 매우 흡사하다. 1960년 초반부터¹ 본격적인 연구가 시작된 올레핀 메타세시스 반응은 크게 교환반응, 중합반응, 분해반응으로 나눌 수 있는데 보통의 유기반응이나 중합반응과 비교하여 볼 때 새로운 형태의 반응으로서 이들의 반응으로 얻기 힘든 제품을 쉽게 제조하는 장점을 갖고 있다.²⁻⁷ 이러한 메타세시스 반응들은 유기 화학적 반응뿐⁸ 아니라 모두 상업적인 면에서 고급 올레핀(Neohexene 및 C_{10} - C_{20} 의 olefins)의 제조나 폴리노보넨(polynorbornene, 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 석유 회사, 쇼와덴코, JSR, 바이엘, 영국석유, 굿이어, 일본제온, 셀, 홀스, 허클레스 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 CO_2 , $scCO_2$)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), 루테튬(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 응용성 등에 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

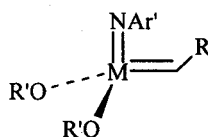
Olefin Metathesis Polymerization

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.

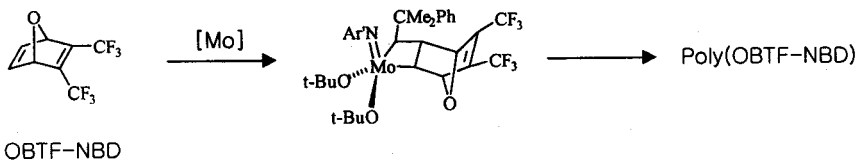
2.1 W 및 Mo계 메타세시스 촉매

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.



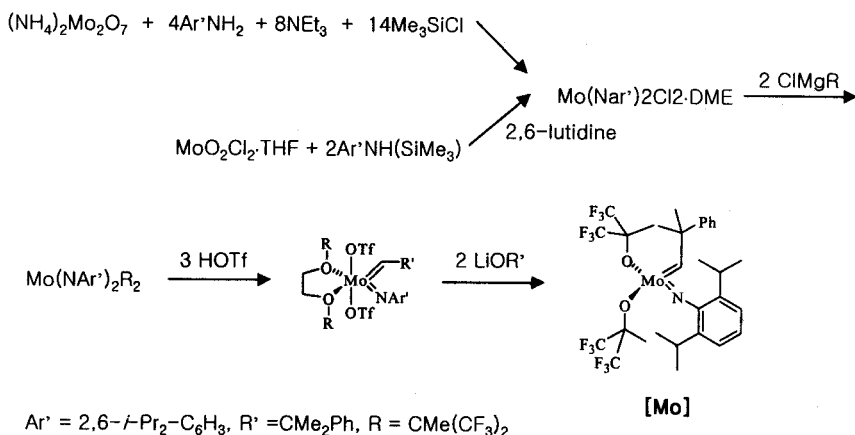
(OBTF-NBD = 7-oxa-bis(trifluoromethyl)norbornadiene; [Mo] = Mo(NAr')(CHCMe₂Ph(O-*t*-Bu))₂; Ar' = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)

Scheme 2. 안정한 금속 [Mo] 시클로 부탄 중간체.

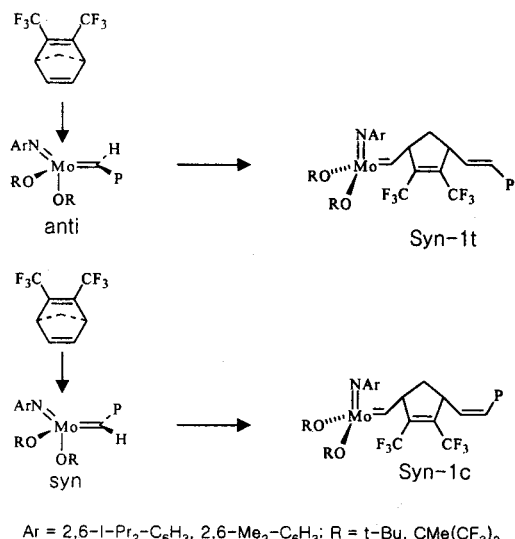
게 되었다.¹¹ Ti계 촉매로 폴리노보넨을 리빙 중합시키자¹² 바로 보다 우수한 W-촉매인 W(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(CH-*t*-Bu)(OCMe(CF₃)₂)₂를¹³ 사용하여 여러 고리 올레핀(cyclic olefins) 단량체들을 리빙 중합하는데 성공하였다.¹⁴ 그러나 이러한 W계 촉매는 극성기를 갖는 단량체들을 중합시키는데 어려움이 있는데 이는 이들 단량체가 촉매의 활성을 저하시키기 때문인 것으로 알려지고 있다. 그래서 이러한 문제점을 극복한 Mo계 촉매가 개발되었는데 Scheme 3에 대표적인 물리브넨 이미도-알콕시-알킬리덴 화합물의 합성 경로를 나타내었다.¹⁵ 이 촉매를 사용하여 bis(trifluoromethyl)norbornadiene의 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 Grubbs 그룹에서 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



Scheme 3. Mo계 Schrock 촉매의 합성.



Scheme 4. ROMP에서 *syn*- and *anti*-Rotamers의 반응.

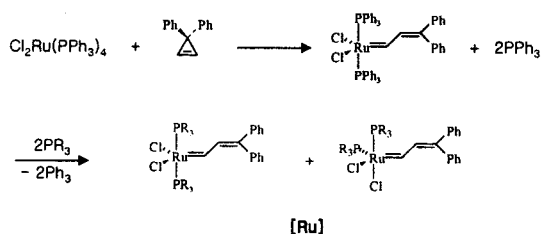
3. 메타세시스 중합

3.1 개환 메타세시스 중합(ROMP)

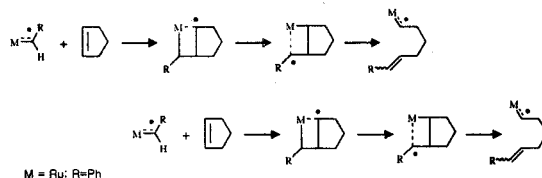
고리 화합물을 개환시켜 중합하는 ROMP는 메타세시스 중합의 가장 전형적이면서 상업화된 가장 많이 사용되는 중합 방법으로 최근의 ROMP를 이용한 메타세시스 중합 응용 예를 살펴보면 다음과 같다.

3.1.1 공액 고분자의 합성

메타세시스 중합에 의해 공액 고분자(conjugated polymer)의 합성은 기능성 고분자 중에서 가장 먼저 응용된 것으로 이러한 중합체는 일반적으로 ROMP 방법이나 아세틸렌의 선형부가중합²³ 및 환화중합(cyclopolymerization) 법에²⁴ 의해서도 제조할 수

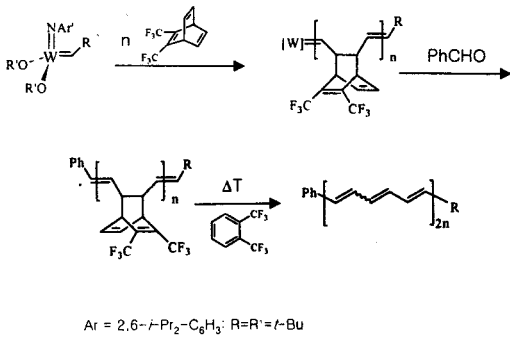


Scheme 5. Ru계 Grubbs 촉매 합성.

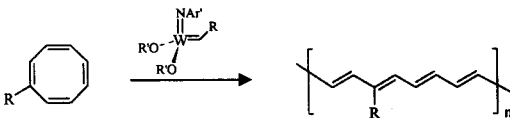


Scheme 6. Ru계 Grubbs 촉매의 라디칼 중합 메커니즘.

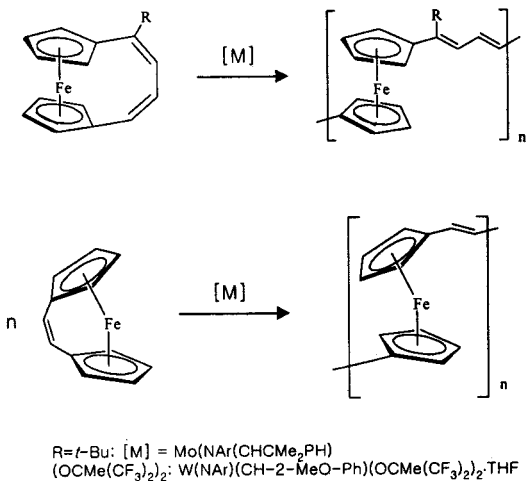
있다. 지글러-나타 촉매를 사용하지 않고 폴리아세틸렌을 제조하는 방법으로 ROMP를 사용하는 방법을 설명하면 이중에 대표적인 것으로 **Scheme 7** 및 **Scheme 8**에 나타난 바와 같이 “Durham Precursor Route”를 사용하는 것과²⁵ cyclooctatetraene (COT)의 개환 중합하는 방법이다.^{26,27} Precursor route를 통하여 열처리에 의해 제조된 폴리아세틸렌 공액 고분자는 액상 이산화황이나 THF에서 전기 화학적 환원에 의해 높은 전도도를 갖는 것으로 보고되고 있다.²⁸ 그리고 COT의 개환 중합에 얻어진 폴리아세틸렌 중합체는 유기용매에 가용성일 뿐 아니라 고분자 구조가 *all-trans*를 갖고며 요오드 도핑 시 50 S/Cm로 치환된 폴리아세틸렌으로서는 매우 높은 값을 보인다.²⁹ 또한 키랄 유도체가 치환된 COT의 개환 중합에 의해 가용성의 도전성 키랄 중



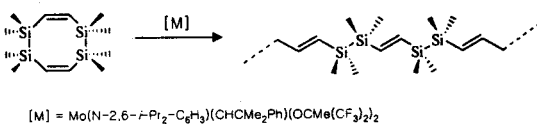
Scheme 7. Durham route에 의한 polyene의 합성.



Scheme 8. 치환 COT에 의한 polyenes의 합성.



Scheme 9. ROMP of ferrocenophanes.



Scheme 10. ROMP에 의한 폴리아세틸렌-폴리유기실란 하이브리드 공중합체 합성.

합체를 제조하였다.³⁰ 이외에도 공액 고분자 주쇄에 철이나 실리콘이 함유된 중합체도 제조하였는데 **Scheme 9** 및 **Scheme 10**에 나타난 바와 같이 메탈로센의 일종인 ferrocene 함유 공액 고분자³¹⁻³³

표 1. 새로운 주쇄를 갖는 액정 고분자 제조용 단량체, 촉매 종류 및 중합체 특성

단량체	촉매(개시제)	중합체 특성
	Mo(NAr)(CH- <i>i</i> -Bu)(O- <i>i</i> -Bu) ₂	n=4, DP=16 nematic(77 °C)
	Mo(NAr)(CH- <i>i</i> -Bu)(O- <i>i</i> -Bu) ₂	n=5, nematic n=11, smectic
	Mo(NAr)(CH- <i>i</i> -Bu)(O- <i>i</i> -Bu) ₂	n=6, smectic n=10, smectic
	Cl ₂ Ru(CHPh)(PCy ₃) ₂	nematic
	Cl ₂ Ru(CHPh)(PCy ₃) ₂	smectic

시그마-파이 네트워크를 갖는 폴리아세틸렌과 유기실란 하이브리드 공중합체³⁴ 등을 예로 들 수 있다.

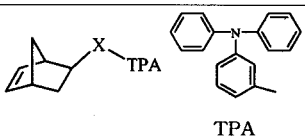
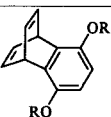
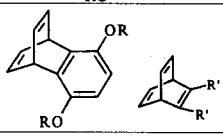
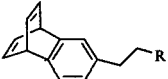
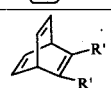
3.1.2 액정 고분자의 합성

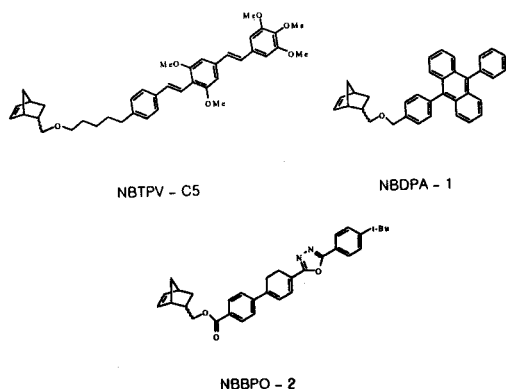
ROMP를 사용하여 노보넨계의 다양한 새로운 타입의 측쇄형 액정 고분자를 합성할 수 있다.³⁵⁻³⁸ **표 1**에 여러 형태의 메조제기를 함유한 단량체와 중합에 사용된 몰리브덴계와 루테튬계 촉매 그리고 생성된 액정 중합체의 특성 등을 요약하였다. 주쇄가 기존의 아크릴이나 실록산이 아닌 노보넨이라는 새로운 사실과 스페이서의 길이에 따라 여기서도 중합체가 smectic 또는 nematic이 다르게 됨을 알 수 있다. 이처럼 지금까지 주로 측쇄형 액정 고분자의 주쇄는 아크릴계나 실리콘이 주류를 이루던 것을 메타세시스 중합이라는 중합방법을 사용하여 액정 고분자에 노보넨과 같은 새 로고보다 다양한 중합체를 제공하고 있다.

3.1.3 발광 재료의 합성

메타세시스 중합 가능한 노보넨계 발광 재료를 **Scheme 11**에 나타내었다. NBTPV-C5를 Mo 카벤 메타세시스 촉매를 사용하여 얻어진 중합체는 측쇄형 발광단을 함유하면서 양자 수율이 0.55 %, 그리고 475nm 파장의 빛을 방출한다.³⁹ 그리고 디페닐안트라센과 옥사디아졸 발광단 함유 단량체(NBDPA-1 및 NBBPO-2)도 쉽게 중합이 일어나 중합체가 청색발광을 한다고 보고하고 있다.⁴⁰ 한편 **표 2**에 폴리노보넨 및 폴리벤조바렐렌 [poly(benzobarrelene)] 계 발광 고분자용 단량체 구조와 사용한 메타세시스 촉매 및 제조된 EL 고분자 특성 등을 요약하였다.

표 2. 폴리노보넨 및 폴리벤조바렐렌계 발광 고분자용 단량체, 촉매 종류 및 중합체 특성

단량체	촉매(개시제)	중합체 특성
 TPA	$\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})$	$\text{X} = \text{COOH}(\text{CH}_2)_2$: $800 \text{ cd/m}^2 @ 10 \text{ V}$ $\text{X} = \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_6$: $2560 \text{ cd/m}^2 @ 8 \text{ V}$
	$\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OR})_2$ $\text{R} = \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$	$\text{R} = 2\text{-ethylhexyl}$: $\lambda_{\text{max}}(\text{emission}) = 534 \text{ nm}$
	$\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OR})_2$ $\text{R} = \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$	$\text{R} = 2\text{-ethylhexyl}$: $\lambda_{\text{max}}(\text{emission}) = 492 \text{ nm}$
	$\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OR})_2$ $\text{R} = \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$	$\text{El}_{\text{max}} = 620 \text{ nm}, 40 \text{ cd/m}^2$
	$\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OR})_2$ $\text{R} = \text{CMe}(\text{CF}_3)_2$	water soluble ($\text{R} = \text{COONa}$) $\text{PL}_{\text{max}} = 501 \text{ nm}$

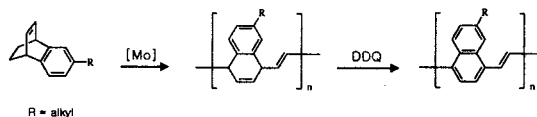


Scheme 11. 청색 발광 고분자 재료용 노보넨계 단량체 구조.

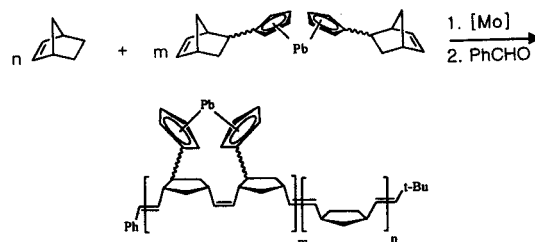
표 2에서 보는 바와 같이 치환기나 공중합 여부에 따라 발광 파장이 다를 수 있다. 대표적으로 Scheme 12에 폴리벤조바렐렌계 중합체의 제조 과정을 나타내었다. 즉 제조방법은 Scheme 12에서 볼 수 있듯이 벤조바렐렌 치환체를 개환 중합시켜 먼저 poly(1,4-hexa-2,5-dienylenevinylene) 전구체를 만든 후 이를 염기촉매 하에서 열처리하거나 DDQ를 사용하여 산화시키면 최종적인 중합체 구조는 PPV 유도체가 된다.⁴¹

3.1.4 나노 Cluster의 제조

앞서 언급된 루테튬계 촉매와 같이 Schrock-type



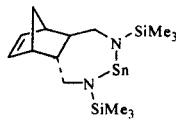
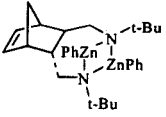
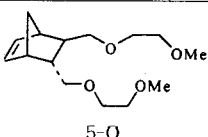
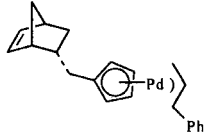
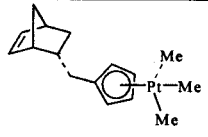
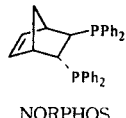
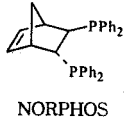
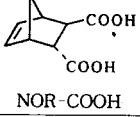
Scheme 12. 벤조바렐렌 치환체의 ROMP.



Scheme 13. 노보넨과 노보넨계 납 킬레이트 화합물의 공중합체 제조.

학몰리브데늄 카벤 촉매의 일반적 구조인 $\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OR})_2$ 는 일반적인 W나 Mo 염화물과 같은 classical 메타세시스 촉매와는 달리 여러 종류의 극성 관능기가 붙은 단량체도 잘 중합을 진행시킨다. 더구나 노보넨 촉매에 전이금속이 함유된 킬레이트 화합물도 쉽게 리빙 중합이 일어나 노보넨과 블록 공중합체를 만들면 금속 마이크로도메인(microdomain)을 제조할 수 있다고 보고하고 있다.⁴² 즉, PbS 작은 입자는 Scheme 13에 나타낸 바와 같이 노보넨과 노보넨계 납 킬레이트 화합물의

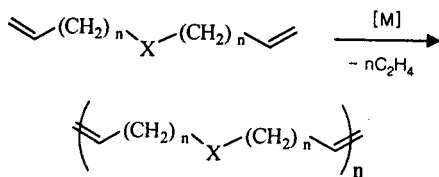
표 3. 메타세시스 중합용 금속 킬레이트 단량체 구조 및 중합체 특성

금 속	단 량 체	공 중 합 체	특 성
Sn	 Sn(bSAN)	Sn(bSAN) ₂₅ -MDT ₁₇₇	lamellar, D=210 Å
Zn	 (ZnPh) ₂ (bTAN)	[(ZnPh) ₂ (bTAN)C ₁₂] ₈₀ -MDT ₂₅₀	lamellar, D=340 Å
Cd	 5-O	(5-O) ₈₀ MTD ₂₂₀₋₈₀ Cd[(3,5-CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃]	lamellar
Pd	 Pd(Cp ^N)(PA)	Pd ₅₀ MTD ₁₁₃ Pd ₁₀ MTD ₁₆₃	lamellar spherical
Pt	 Pt(Cp ^N)Me ₃	Pt ₄₀ MTD ₂₀₀	cylindrical
Ag	 NORPHOS	[Ag ₂ (Hfacfac) ₂ (NORPHOS)] ₆ -MTD ₃₀₀	180 Å microdomains
Au	 NORPHOS	[Au ₂ Me(NORPHOS)] ₂₀ -MTD ₃₀₀	cylindrical
Cu	 NOR-COOH	NOR-COOH ₅₀ MTD ₃₀₀	Cu oxidized to CuO absorbs at λ=650 nm

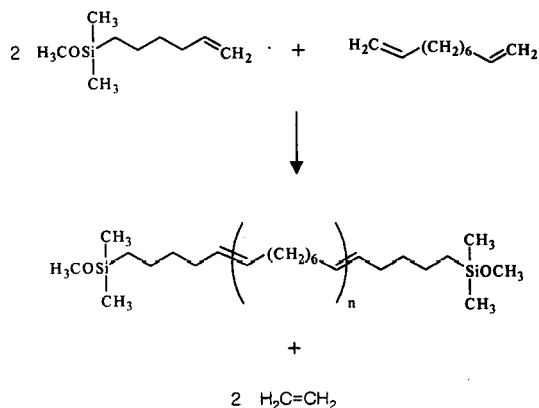
메타세시스 중합하여 얻어진 Pb-킬레이트 블록 공중합체 필름의 마이크로도메인에 황화수소(H₂S)를 처리하여 쉽게 얻을 수 있다. 이와 같은 방법으로 금속으로서 납 이외에도 주석, 아연, 카드뮴, 팔라듐, 은, 금, 백금, 구리 등 대부분의 금속이 가능하다. 이러한 중합체용 금속 킬레이트 단량체의 구조와 특성을 표 3에 나타내었다.⁴³⁻⁴⁵

3.2 비고리 디엔 메타세시스(ADMET) 중합

Scheme 14에 전형적인 ADMET 중합 반응식을 나타낸 바와 같이 ADMET 중합 연구는 Florida 대학의 Wagener 그룹에서 대부분 이루어진 것으로 메타세시스 중합의 영역을 넓게 한 좋은 연구이다. 즉, 기존의 고리올레핀 화합물 단량체를 벗어나 비록 아직 많은 비고리 단량체를 포함하지는 못하고



Scheme 14. ADMET 중합 과정.

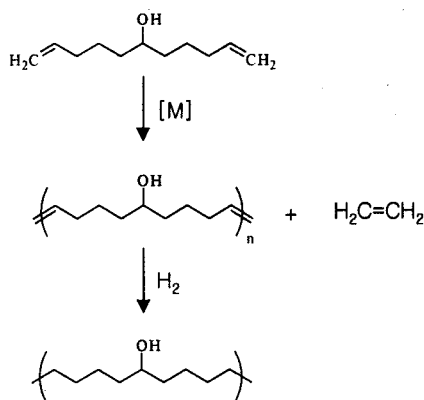


Scheme 15. 실리콘 화합물 함유 단량체의 ADMET 중합.

있지만 새로운 형태 및 구조의 단량체들로부터 ROMP를 포함하여 다른 중합 방법으로 제조가 곤란한 중합체를 쉽게 one-step으로 제조할 수 있게 되었다.⁴⁶⁻⁵⁰ Scheme 14에서 R 그룹은 에스테르, 에테르, 우레탄, 카보네이트 등 다양한 극성기를 주쇄에 갖는 화합물이 포함되기 때문에 여러 기능성 고분자 제조에 유용하게 이용될 수 있다. 중합촉매는 단량체의 구조 및 극성 정도에 따라 앞서 자세히 언급된 W, Mo 및 Ru계 촉매 등 어떠한 촉매제도 적용 가능하다. Scheme 15 및 Scheme 16에 실제 ADMET 중합 반응 예를 나타냈으며⁵¹ Scheme 17에는 ADMET 중합 가능한 ferroelectric 액정 단량체의 구조를 보여주고 있다. Scheme 16은 현재 상업적으로 유용한 다양한 폴리에틸렌계 중합체 및 공중합체를 제조할 수 있는 방법 중의 하나가 되었다.

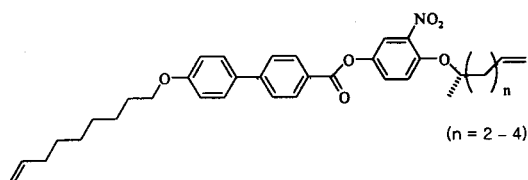
3.3 초임계에서의 메타세시스 중합

초임계에서의 중합은 최근에 유기반응에서와 마찬가지로 그 유용성이 매우 큰 관계로 현재 세계의 많은 연구자들에 의해 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵² 이는 유기용매를 사용하지 않는 관계로 환경 친화적이며 생성된 중합체의 회수가 용이할 뿐 아니라 중합체의 입체구조 변화나 물성의 변화 등을 기대할 수 있다. 초임계에서의 메타세시스 중합 예를 표 4



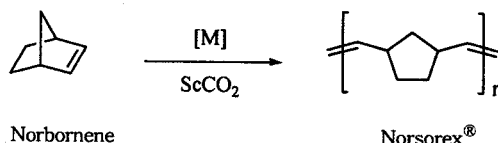
Model structure for 3:1 ethylene-vinyl alcohol

Scheme 16. ADMET 중합에 의한 에틸렌-비닐알코올 공중합체 제조.



Scheme 17. ADMET 중합용 ferroelectric 액정 단량체 구조.

표 4. 초임계 CO₂ (scCO₂) 에서의 노보넨의 ROMP



촉매	단량체/촉매 (몰비)	온도 (°C)	압력 (bar)	시간 (h)	중합수율 (%)	cis:trans
[Ru(H ₂ O) ₆ (Tos) ₂]	195	65	108	16	48	ca. 80:20
[Ru]	625	45	102	1	97	22:78
[Mo]	100	45	115	24	93	66:34

에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 노보넨을 초임계 이산화탄소(scCO₂) 분위기 하에서 ROMP 하면 폴리노보넨(Norsorex[®]) 중합체를 얻을 수 있다. 이 반응은 중합이 진행되면서 중합체가 CO₂에 잘 녹지 않는 관계로(용해도의 저하) 침전이 생성된다. Ru계 촉매를 사용하면 이 촉매가 CO₂에 용해되기 어려워 중합 수율이 낮으나 CO₂/MeOH 혼합용매를 사용하면 향상된다. 그러나 이들 상호간의 중합체 미세구조는 차이가 있다.^{53,54} 반면에 Mo 또는

Ru 카벤 착체인 촉매를 사용하면⁵⁵ 표 4에서 보는 바와 같이 중합체 수율은 거의 정량적으로 얻어지며 *cis/trans* 비율은 서로 다르지만 초임계가 아닌 용매로 CH₂Cl₂에서 중합시켰을 때와는 유사하게 나타났다.

4. 결 론

앞에서도 언급하였듯이 올레핀 메타세시스 반응 및 중합은 현재 석유화학 및 정밀화학 분야, 특수 고무 및 플라스틱 공업 분야 등 화학산업 전반 분야에서 응용되고 있다. 그리고 전도성, 액정성, 발광성, 금속 나노입자 고분자 합성 등 기능성 고분자 제조에 유용하게 이용되어 왔을 뿐 아니라 이외에도 비선형 광학재료, 전기활성 및 광 특성 고분자, 입체활성 고분자, 의료용 고분자 등 향후 다양하면서도 새로운 형태의 고분자나 특성을 갖는 중합체를⁵⁶⁻⁵⁸ 제조하고자 하는 경우 메타세시스 중합도 하나의 좋은 방법 중의 하나가 될 것이다.

참 고 문 헌

- W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, and B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2337 (1960).
- N. Calderon, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 127 (1972).
- K. J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, New York, 1983.
- K. J. Ivin and J. C. Mol, "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", Academic Press, San Diego, 1997.
- V. Dragutan, A. T. Balaban, and M. Dimonie, "Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins", 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, 1985.
- R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 158 (1990).
- M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
- A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3012 (2000).
- H. N. Cho, *Polymer Science and Technology*, **5**(3), 227 (1994).
- R. R. Schrock, J. S. Murdzk, G. C. Bazan, J. Robinsons, M. DeMare, and M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3875 (1990).
- G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6899 (1991).
- L. R. Gilliom and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733 (1986).
- C. J. Schaverien, J. C. Dewan, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2771 (1986).
- R. R. Schrock, J. Feldman, L. Cannizzo, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **20**, 1169 (1987).
- J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, and R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, **459**, 185 (1993).
- J. H. Oskam and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11831 (1993).
- B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7542 (1988).
- M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath, and R. A. Pacielo, *Macromolecules*, **20**, 1169 (1987).
- R. H. Grubbs, B. M. Novak, D. V. McGrath, A. Benedicto, M. B. France, and S. T. Nguyen, *Polym. Prep.*, **33**, 1225 (1992).
- S. T. Nguyen, L. K. Johnson, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3974 (1992).
- S. T. Nguyen and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9858 (1993).
- P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, and R. H. Grubbs, *Angew. Chem.*, **107**, 2179 (1995).
- T. Matsuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
- S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
- K. Knoll and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7989 (1989).
- E. J. Ginsberg, C. B. Gormann, S. R. Marder, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7621 (1989).
- M. J. Sailor, C. B. Gormann, A. Kumar, and R. H. Grubbs, *Science*, **249**, 1146 (1990).
- D. Ofer, L. Y. Park, R. R. Schrock, and M. S. Wrighton, *Chem. Mater.*, **3**, 573 (1991).
- C. B. Gormann, E. J. Ginsberg, S. R. Marder, and R. H. Grubbs, *Adv. Mater.*, **101**, 1603 (1989).
- J. S. Moore, C. B. Gormann, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1704 (1991).
- M. A. Buretea and T. D. Tilley, *Organometallics*, **16**, 1507 (1997).
- C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, and M. L. McLaughlin, *Macromolecules*, **28**, 8713 (1995).
- R. W. Heo, F. B. Somoza, and T. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1621 (1998).
- L. Zhang and T. R. Lee, *Polym. Prep.*, **39**, 170 (1998).
- C. Pugh and A. L. Kiste, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 601 (1997).
- Z. Komiya and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **26**, 1393 (1993).
- S. H. Kim, H. J. Lee, S. H. Jin, H. N. Cho, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **26**, 846 (1993).
- M. Weck, B. Mohr, B. R. Maughon, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 6430 (1997).
- J. K. Lee, R. R. Schrock, D. R. Baigent, and R. H. Friend, *Macromolecules*, **28**, 1966 (1995).
- T. J. Boyd, Y. Geerts, J. K. Lee, D. E. Fogg, G. G. Lavoie, R. R. Schrock, and M. F. Rubner, *Macromol-*

- ecules*, **30**, 3553 (1997).
41. M. W. Wagaman and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **30**, 3978 (1997).
42. V. Sankaran, C. C. Cummins, R. R. Schrock, R. E. Cohen, and R. J. Silbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6858 (1990).
43. C. C. Cummins, M. D. Beachy, R. R. Schrock, M. G. Vale, V. Sankaran, and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **3**, 1153 (1991).
44. Y. Ng Cheong Chan, R. R. Schrock, and R. E. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7295 (1992).
45. D. E. Fogg, L. H. Radzilowski, R. Blanski, R. R. Schrock, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **30**, 417 (1997).
46. K. B. Wagener, J. G. Nel, D. W. Smit, and J. M. Jr. Boncella, *Macromolecules*, **24**, 2649 (1991).
47. D. J. Valenti and K. B. Wagener, *Macromolecules*, **31**, 2764 (1998).
48. D. Tindal and K. B. Wagener, *Polym. Prep.*, **39**, 630 (1998).
49. K. B. Wagener and D. J. Valenti, *Macromolecules*, **30**, 6688 (1997).
50. J. Konzelman and K. B. Wagener, *Macromolecules*, **29**, 7657 (1996).
51. S. C. Stinson, *C&EN*, April 20, 63 (1998).
52. R. Noyori, *Chem. Rev.*, **99**(2), 353 (1999).
53. C. D. Mistele, H. H. Thorp, and J. M. Desimone, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 953 (1996).
54. J. G. Hamilton, J. J. Rooney, J. M. Desimone, and C. D. Mistele, *Macromolecules*, **31**, 4387 (1998).
55. A. Furstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, and C. Six, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **26**, 2466 (1997).
56. M. R. Buchmeiser, F. Sinner, M. Mupa, and K. Wurst, *Macromolecules*, **33**, 32 (2000).
57. J. A. Sattigeri, C. W. Shiau, C. C. Hsu, F. F. Yeh, S. L. Liou, and T. Y. Luh, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1607 (1999).
58. R. P. Wool, *Nature*, **409**, 773 (2001).