

니켈 촉매를 이용한 호모커플링 중합법에 의한 Poly(*p*-phenylene)의 합성

배 진 영 · 이 태 수

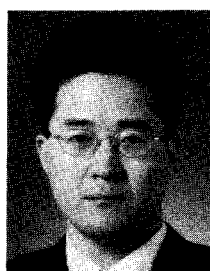
1. 서 론

고분자 주쇄의 구조가 지방족 벤젠 고리로 연결되어 있는 poly(*p*-phenylene)은 파라 위치로 콘쥬게이트되어 있는 견고한 구조로부터 기인한 우수한 기계적 강도 및 내열성 그리고 전기·전자·광학적인 특성으로 인하여 많은 연구가 이루어져 왔다.¹⁻³ 또한 대표적인 유연한 선형 고분자로서 지방족 알킬 사슬로만 연결된 poly(ethylene)과 함께 고분자 구조와 물성 연구에 있어서 가장 간단한 모델이 되어 왔다. 그러나 치환기가 없는 poly(*p*-phenylene)은 주쇄의 구조가 견고한 고분자이므로 불용, 불용의 성질로 인한 가공상의 어려움과 함께 고분자량으로 중합시키기 위한 합성 방법이 까다로운 문제점이 있다. 치환기가 있는 poly(*p*-phenylene)을 손쉽게 합성하기 위하여 많은 방법들이 모색되었으나, 현재까지 개발된 방법 중에서 전이금속 촉매를 이용한 커플링 중합은 poly(*p*-phenylene)을 포함한 poly(arylene)을 합성하는데 있어서 가장 효과적인 방법으로 제시되고 있다.⁴⁻⁶

Homo- 또는 cross-coupling 반응은 일반적인 유기화학 반응으로부터 그 연구가 시작하여 새로운 구조의 유기 화합물 그리고 기능성 단량체의 합성과 함께 고분자 중합의 새로운 방법으로 폭넓게 발전되어왔다. 커플링 반응은 부반응이 적을 뿐 아니라 합성된 고분자의 구조가 명확하고, 기존의 방법으로는 제조가 불가능한 고분자를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 특히 커플링 반응에서 사용되는 많은 전이금

속 촉매들 중에서 니켈 촉매는 매우 효과적인 반응 시스템을 제공한다. 니켈 촉매를 이용한 커플링은 다른 전이금속 촉매들과는 달리 카르보닐기, 에스테르기, 아미드기 등 다른 관능기의 영향을 받지 않으면서 탄소-탄소 결합으로 이루어진 축합형 고분자를 생성시킬 수 있으며, 또한 니켈 촉매의 강한 반응성은 기존의 촉매들로는 반응이 어려운 다양한 단량체의 이용을 가능하게 하는 장점을 가진다.

본 총설에서는 다소 생소할지도 모르는 전이금속



배진영

1986 서울대학교 공업화학부(B.S.)
1988 (주)선경인더스트리 연구원
1989~ Case Western Reserve University 화학과(M.S.)
1991~ Case Western Reserve University 고분자공학과(Ph.D.)
1995~ Univ. of Michigan 화학과
1997 (Post-doc.)
1997 한국과학기술연구원 선임연구원
1997~ 성균관대학교 응용화학부 고분자시스템전공 조교수
현재



이태수

1998 성균관대학교 응용화학부 고분자시스템전공(B.S.)
2000 성균관대학교 응용화학부 고분자시스템전공(M.S.)
2000~ (주)제넨칩 연구원
현재

Synthesis of Poly(*p*-phenylene)s Using Nickel-catalyzed Homo-coupling Polymerization Method

성균관대학교 응용화학부 고분자시스템전공(Jin-Young Bae and Tae-Soo Lee, Department of Polymer Science & Engineering, School of Applied Chemistry, Sungkyunkwan University, 300 Chuncheon-dong, Jangnan-gu, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea)

촉매를 이용한 커플링 중합을 poly(*p*-phenylene)과 니켈 촉매를 중심으로 하여 간단한 발전 과정과 함께 그 메커니즘을 통한 응용을 소개해 보고자 한다.

2. Poly(*p*-phenylene)의 구조 및 특성과 합성 방법

2.1 Poly(*p*-phenylene)의 구조 및 특성

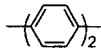
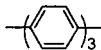
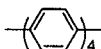
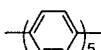
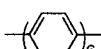
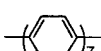
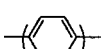
앞에서 언급하였듯이 poly(*p*-phenylene)은 고분자 주쇄의 구조가 방향족 벤젠링으로 연결된 선형의 구조를 가진 불용, 불용의 견고한 막대형 구조의 고분자이다. Poly(*p*-phenylene)은 고분자 주쇄 자체가 견고하기 때문에 기계적 특성이 우수하고, 상대적으로 낮은 분자량을 유지하면서도, 열적 성질 및 산화 안정도에 있어서 다른 물질에 비해 월등하다.^{1,2} Poly(*p*-phenylene)은 그 자체로서 뛰어난 전기 절연체($\sigma \leq 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$)이지만 AsF₅, Li, K 등으로 도핑하면 π -electron system을 가진 높은 전기 전도성의 charge-transfer complex ($\sigma \geq 50 \text{ S cm}^{-1}$)로의 변환이 가능하다.

Poly(*p*-phenylene)은 치환기가 붙어 있지 않은 unsubstituted poly(*p*-phenylene)과 치환기가 달린 substituted poly(*p*-phenylene)으로 나눌 수 있는데, 치환기가 붙어 있지 않은 poly(*p*-phenylene)은 주쇄의 반복 단위가 늘어감에 따라 용점이 급격히 증가하고 또한 용매에 대한 용해도가 상당히 감소하기 때문에 가공 및 응용이 상당히 어렵다(표 1). 따라서 주쇄에 다양한 치환기를 도입하거나 주쇄를 격인 구조로 연결하여 용매에 대한 용해도를 증가시키고, 용점을 낮추어 가공성을 향상시키려는 시도가 많이 진행되고 있다.

2.2 Poly(*p*-phenylene)의 합성 방법

Poly(*p*-phenylene)의 합성 방법에는 전기화학적 방법과 화학적 방법이 있으나 여기서는 화학적 방법만을 다루기로 하겠다. Poly(*p*-phenylene), poly(pyrrole) 및 poly(thiophene) 등을 합성하는데 있어서 실험실 수준에서 가장 손쉽게 합성할 수 있는 방법은 Scholl 반응 등으로 알려진 산화적 커플링 방법을 이용하는 것이다.³ 산화적 커플링은 벤젠 또는 피롤 단량체를 AlCl₃ 또는 FeCl₃ 등의 Lewis 산을 이용하여 고분자를 합성하는 방법이다(그림 1(a)). 그러나 이 방법은 손쉽게 고분자를 얻을 수 있으나, 합성된 고분자 주쇄의 구조가 일정하

표 1. Melting Point and Solubility of Poly(*p*-phenylene)s^{2c}

Oligomer	Melting Point (°C)	Solubility (g/L)
	70	440 in toluene
	210	8.5 in toluene
	320	0.22 in toluene
	395	<0.1 in toluene, Good in 1,2,4-trichlorobenzene
	437	<0.01 in toluene, Good in 1,2,4-trichlorobenzene
	468	Very limited in 1,2,4-trichlorobenzene
	Infusible	Insoluble

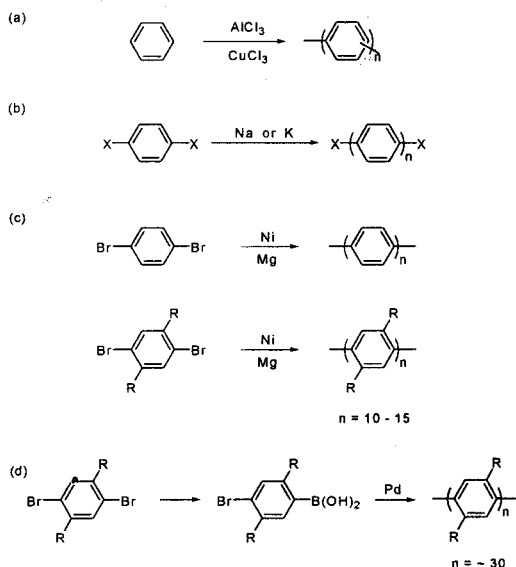


그림 1. Synthesis of poly(*p*-phenylene)s: (a) oxidative coupling, (b) reductive coupling by Na or K, (c) Yamamoto's route, and (d) Suzuki coupling using palladium catalyst.

지 않고 중합도의 편차가 크다는 단점이 있기 때문에 현재 poly(*p*-phenylene)의 합성에는 거의 이용되고 있지 않다.

환원적 커플링이란 일반적으로 aryl dihalide로부터 금속 촉매 하에서 poly(*p*-phenylene)을 직접 중합하는 방법으로, 산화제를 이용하는 산화적 커플링과는 구별된다. 환원적 커플링을 이용하여 완전 선

형의 poly(*p*-phenylene)을 합성한 첫 번째 방법은 나트륨(Wultz-Fittig reaction)⁴ 또는 활성화된 구리, 은(Ullmann reaction)⁵ 등을 이용한 환원적 커플링이다(그림 1(b)). 위의 방법들은 제조 방법이 간단하고 구조가 명확한 poly(*p*-phenylene)을 만들지만 반응 초기에 생성된 올리고머의 결정화 또는 낮은 용해도로 인하여 고분자의 생성이 제한되므로 얻어지는 고분자의 중합도는 낮다는 문제점이 있다.

이후 Yamamoto와 그의 연구진은 마그네슘과 낮은 전자의 니켈 촉매를 이용하여 THF 용매 하에서 1,4-dibromobenzene을 중합시켜 중합도가 약 5~10 정도의 poly(*p*-phenylene)을 얻었다(그림 1(c)).⁶ Scholl 반응에서 얻어진 poly(phenylene)은 검은색을 띄는 반면, Yamamoto가 합성한 poly(*p*-phenylene)은 온화한 조건에서 반응이 진행되며, 얻어진 물질이 약간 노란색을 띄면서 구조가 명확하다는 장점이 있다. 그러나 역시 용해도의 문제로 인하여 고분자량을 얻지는 못하였다. 이후, Yamamoto는 얻어지는 oligo(*p*-phenylene)의 용해도를 향상시켜 고분자량을 얻고자 주쇄에 6~12개의 탄소를 가지는 알킬 사슬을 도입하였으나, 역시 DP=15 정도의 고분자만을 얻을 수 있었다.

Suzuki와 Rehn 등은 팔라듐 촉매를 이용하여 NaOH 또는 K₂CO₃ 등의 염기 하에서 dibromobenzene과 benzene diboronic acid를 단량체로 하여 높은 수율의 poly(*p*-phenylene)을 얻었다(그림 1(d)).⁷

Suzuki 커플링으로 잘 알려진 이 반응은 극성 양자성 용매, 특히 물에 대해서도 큰 영향을 받지 않으며 에스테르, 시아노기, 니트로기, 카르복실산 등의 관능기를 가진 단량체에도 사용이 가능하다는 장점이 있으나, 고분자량을 얻기 위해서는 높은 촉매 활성과 효율성, 특이성을 가진 촉매 시스템이 요구된다.⁸ Poly(*p*-phenylene)의 합성 및 그 응용의 가장 큰 문제점은 중합도가 증가함에 따라서 그 용해도가 급격히 감소한다는 데 있다. 따라서 poly(*p*-phenylene)의 용해도를 증가시켜, 더욱 높은 분자량을 얻으며 가공성을 향상시키기 위한 노력이 계속되어 왔는데, 이러한 방법으로서 효율적인 촉매 시스템의 적용과 함께 고분자 주쇄에 알킬 사슬을 달거나 다른 관능기를 도입하여 용해도와 함께 그 응용성을 증가시키려는 노력이 계속되어 왔다. Novak과 Reynold는 Suzuki의 팔라듐 커플링을 이용하여 카르복실기를 주쇄에 가지고 있는, 물에 용해가 가

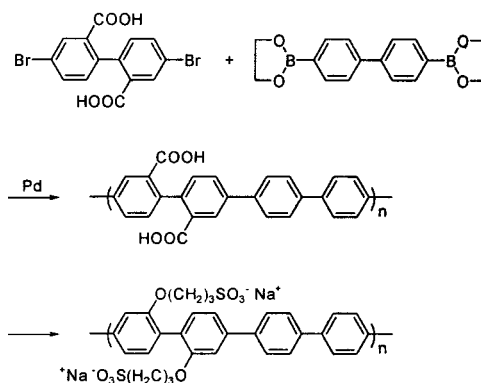


그림 2. Synthetic scheme of Novak's water-soluble poly(*p*-phenylene)s.

능한 분자량 약 50,000의 poly(*p*-phenylene)을 합성하였다(그림 2).⁹

이밖에 poly(*p*-phenylene)의 합성은 전구체를 이용한 Marvel과^{10,11} Ballard의^{12,13} 방법과 효소를 이용한 중합 등의 간접적인 방법이 다수 연구되었으나, 전구체의 낮은 분자량과 불규칙적인 구조 및 그리고 다단계의 공정을 거쳐야 하는 등의 문제점이 있다.

2.3 니켈 촉매를 이용한 poly(*p*-phenylene) 합성

1986년 Union Carbide의 연구원이었던 Colon은¹⁴ 금속 촉매를 이용한 커플링에 새로운 계기를 마련하게 되는데, 그는 니켈 촉매와 과량의 zinc를 이용하여 금속 촉매 특히 팔라듐에 대한 반응성이 거의 없는 것으로 알려진 chlorobenzene으로부터 98% 이상의 높은 수율로 biphenyl을 합성하였다. 이후 Kwiatkowski와¹⁵ 함께 poly(ether sulfone)을 니켈 촉매를 이용한 커플링 중합으로 합성하여 Ni-Zn 촉매 시스템을 고분자 중합에 도입하는 새로운 방법을 확립하였다(그림 3(a, b)). 뒤에 다시 한번 자세히 설명하겠지만 Colon의 니켈 촉매를 이용한 커플링 방법은 이전까지 유행되었던 팔라듐 촉매를 사용한 중합 시스템에 두 가지의 큰 변화를 일으키게 되었다. 한가지는 poly(*p*-phenylene)의 합성에 있어서 니켈 촉매가 팔라듐 촉매를 대체할 수 있다는 가능성이며, 다른 한가지는 니켈 촉매의 상대적으로 강한 반응성을 이용한 다양한 리빙 그룹(leaving group) 특히 chloride 및 sulfonate 기의 도입이다.¹⁶

Maxdem Inc.는 최초로 poly(*p*-phenylene)을 상용화하여 상품명 "Poly-X™"를 판매하였다(그림 3(c)). 비록 자세한 합성 방법이 발표되지는 않았으나, 여러 과학자들의 연구를 통하여 Colon이 합성한 방법과 유사한 합성 경로를 예측할 수 있었다.

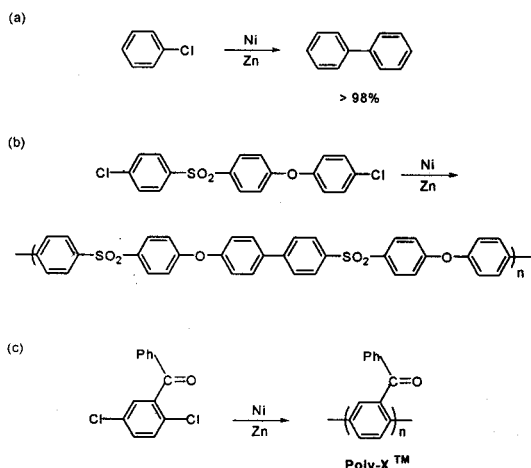


그림 3. Synthesis of poly(*p*-phenylene)s derivatives with Ni-based catalyst and Zn as reducing agent. (a) Colon's homo-coupling route, (b) Poly(ether sulfone)s by Colon and Kwiatkowski, and (c) Maxdem Inc.'s commercialized PPP "Poly-X™".

Maxdem에서 발표한 자료에 의하면, "Poly-X™"는 열가소성 수지로서, tensile modulus 0.9~2.6 MSI, tensile strength 15~35 KSI, dielectric constant 3.0~3.3, moisture uptake 0.2~0.3% 등의 뛰어난 물성을 보이고 있다.¹⁶

Percec은¹⁷⁻²² 니켈 촉매를 이용하여 유기 용매에 용해가 가능한 poly(*p*-phenylene)을 합성하였는데, 그는 리빙 그룹으로서 I, Br, Cl 등의 할로젠 원소를 이용했을 뿐만 아니라 triflate, mesylate, tosylate 같은 sulfonate 그룹을 사용하였다(그림 4(a)). 이들 sulfonate 그룹을 리빙 그룹으로 사용함은 커플링 중합에 있어서 새로운 리빙 그룹을 적용하였다는 사실과 함께 비싼 할로젠 화합물을 사용하지 않고

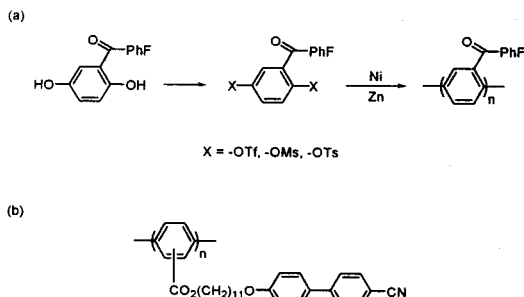


그림 4. Synthetic scheme of Percec's poly(*p*-phenylene)s derivatives: (a) poly(*p*-phenylene)s derivatives with various leaving groups and (b) side-chain liquid crystalline (SCLC) as poly(*p*-phenylene)s derivatives.

비용이 저렴하고 쉽게 구입 가능한 hydroquinone 또는 bisphenol 유도체를 단량체로 하여 니켈 촉매를 이용한 고분자의 커플링 중합에 새로운 합성 방향을 제시하였다는 의미를 가진다. Percec은 니켈 촉매를 이용한 커플링 중합으로 결가지 액정(side-chain liquid crystalline, SCLC)을 형성하는 poly(*p*-phenylene) 유도체를 합성하였으며, 이 액정은 N_{II} nematic상을 형성한다고 밝히고 있다(그림 4(b)).²³

3. 니켈 금속 촉매를 이용한 커플링 반응의 메카니즘

커플링 반응은 전이금속 촉매가 작용할 수 있는 작용기, 즉 리빙 그룹을 필요로 한다. 이러한 작용기가 한 개가 있으면 dimer가 되지만 작용기가 파라 또는 메타 위치에 2개 이상 있으면 선형의 고분자가 형성된다. 그림 5에 일반적인 커플링과 그 도식을 나타내었다. 이러한 커플링 반응에는 촉매의 반응성 및 안정성을 조절해 주는 리간드(L)가 있어야 하며, 촉매의 활성을 유지시키기 위한 금속 이온(M)을 필요로 한다. 금속 이온(M)에는 Mg, Zn, B 등 여러 가지가 있으나 니켈 촉매를 이용한 커플링 반응에는 환원제로 작용하는 Zn의 경우가 가장 효과가 좋다고 알려져 있다.²⁴

3.1 니켈 촉매를 이용한 탄소-탄소 커플링 반응의 메카니즘 고찰

니켈 촉매를 이용한 커플링 반응의 정확한 메카니즘은 밝혀지지는 않았으나 반응 조건에 따라 몇 개의 메카니즘이 제시되고 있다. 여기서는 촉매인 NiCl₂L₂가 극성 비양자성 용매 내에서 과량의 zinc와 함께 사용된 메카니즘을²⁵ 그림 6에 나타내었다.

니켈 촉매의 커플링 사이클은 크게 세 단계로 구분된다. 먼저 촉매인 Ni(II)Cl₂L₂가 zinc에 의해 Ni(II)에서 Ni(0)으로 바뀌고 활성을 띄게 되면 비로서 촉매 사이클의 첫 번째 단계인 oxidative

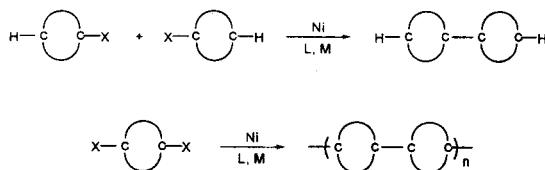


그림 5. Schematic diagram of coupling reaction with nickel catalyst.

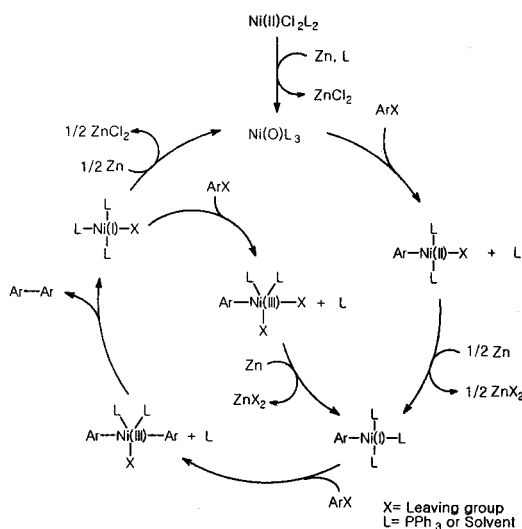


그림 6. Mechanism of Ni(O) catalyzed homo-coupling reaction.

addition이 시작된다. 이 oxidative addition 단계에서는 활성화된 Ni(O)촉매가 aryl halide(Ar-X, X = halide 또는 기타 leaving group)와 결합하여 하나의 리간드(L)가 떨어지면서 Ar-Ni(II)L₂-X를 형성한다. 니켈 촉매는 활성을 가지게 되는 Ni(O), Ni(I) 상태에서는 짙은 붉은 갈색을 나타내므로 반응의 진행 여부 확인이 가능하다. 여기서의 산화, 환원이란 일반 화학에서 말하는 산화-환원의 의미와는 다소 차이가 있는데, 일반적인 화학에서 수소를 환원제의 개념으로 생각하는 것과는 그 의미가 다름에 유의하여야 하겠다.

촉매 사이클의 두 번째 단계는 transmetalation 으로서, oxidative addition 단계에서 생성된 Ar-Ni(II)L₂-X가 다시 한번 zinc에 의해 Ni(I)로 환원되면서 Ar-Ni(I)-L₃를 형성하게 되고 다시 aryl halide와 결합하여 Ar-Ni(III)XL₂-Ar 콤플렉스(complex)를 이루게 된다. 여기서 니켈 촉매는 촉매 사이클의 마지막 단계인 reduction elimination에서 활성을 잃고 커플링된 Ar-Ar을 생성하게 되고, 니켈 촉매는 zinc에 의해 다시 환원되면서 Ni(O)가 재생되어, 계속 촉매 사이클을 순환하면서 커플링 반응을 진행시키게 된다. 촉매 사이클의 바깥쪽을 순환하는 메카니즘 이외에 reductive elimination 이후 생성된 Ni(I)L₃X는 다시 한번 aryl halide와 결합하여 oxidative addition을 거치지 않고 바로 transmetalation으로 진행되는, 촉매 사이클을

가로지르는 메카니즘 역시 가능하다. 팔라듐 촉매 역시 비슷한 메카니즘을 통하여 커플링을 진행시킨다고는 하지만 촉매의 종류와 반응 조건 그리고 리빙 그룹과 리간드 등의 차이에 의해 다른 메카니즘이 제시되기도 한다.²⁶

3.1.1 리빙 그룹 효과(Leaving Group Effects)

앞에서 언급하였듯이 팔라듐이나 니켈 등의 전이금속 촉매를 이용한 탄소-탄소 커플링에서는 촉매가 작용할 수 있는 활성점으로서 리빙 그룹이 필요하게 된다. 리빙 그룹으로 사용이 가능한 것으로는 대표적으로 할로젠 그룹이 있다. 할로젠은 커플링 반응시 탄소-탄소 결합의 매체가 되는 곳으로 I > Br > Cl >> F의 순서로 반응성의 차이가 있다고 알려져 있다. 니켈 촉매는 높은 반응성으로 인해 I, Br, Cl까지(F의 경우에는 불가능하다고 알려짐) 커플링 반응에 참여가 가능하지만 팔라듐 촉매의 경우에는 대부분 I와 Br만을 커플링시킬 수 있다. 이전에 발표된 논문들에 의하면, 니켈 촉매의 높은 반응성은 유기 phosphate 화합물,^{27,28} ether,²⁹ sulfide,³⁰⁻³² sulfoxide와 sulfone³³ 그리고 selenide³⁴ 등이 리빙 그룹으로서 적용이 가능하다. Percec이 발표한 poly(*p*-phenylene)의 합성법에 의하면 triflate, mesylate, tosylate를 리빙 그룹으로 사용하였으며, 그 반응성은 triflate > mesylate > tosylate의 순서로서, triflate의 반응성은 I와 Br의 중간 정도이다.^{35,36}

3.1.2 리간드 효과(Ligand Effects)

팔라듐이나 니켈 촉매를 이용한 커플링 반응은 짝이온으로 작용하는 금속 이온과 함께 phosphine 계통의 리간드를 사용하게 된다. 리간드는 커플링 반응 내에서 촉매를 안정화시키고, 촉매에 전자 밀도를 증가시켜 적절한 반응성을 부여함으로써 촉매의 활성을 잃지 않고 오래 유지되도록 하는 역할을 한다. 특히 니켈 촉매를 사용하는 반응에서 리간드가 차지하는 역할은 매우 중요하다. 그 이유는 니켈 촉매는 강한 반응성에 비해 안정성이 약하여 쉽게 그 활성을 잃고 분해되기 때문이다. 니켈 촉매가 반응성을 잃고 분해되는 원인은 크게 두 가지로 볼 수 있다. 첫 번째는 니켈 촉매와 리간드가 형성하는 촉매 콤플렉스(catalytic complex)에서 리간드가 금속 촉매에 연결되지 못하고 쉽게 떨어져나가 그 안정성을 잃어버리는 경우이고, 두 번째는 소량의 물의 존재 하에서 활성 촉매인 Ni(O)가 분해되는 경우이다.²² 특히 두 번째 경우인 물의 존재 여부는 커플링 반응에 상당히 치명적인데, 적당한 양의 리간

드의 첨가는 촉매를 안정화시켜서 미량의 물의 존재 하에서도 촉매의 활성을 유지시킬 수 있다. 그러나 과량의 리간드는 촉매의 안정성은 증가시키나 반대로 반응성을 약화시키므로 리간드 양의 적절한 조절이 필요하다.

가장 많이 사용되는 리간드로는 triphenylphosphine(PPh₃)이다. PPh₃은 가격이 저렴할 뿐더러 범용적으로 사용이 가능하다. Phosphine 계통의 리간드 반응성 순서는 PPh₃ > PPh₃ Me > PPh Me₂ > PEt₃ 순서로 알려져 있다. 그러나 위의 반응성의 순서는 니켈 촉매의 반응 메카니즘에서 oxidative addition에서는 적용되나 reduction elimination에서는 정반대의 순서로³⁷ 알려져 있으므로 적절한 리간드의 선택이 상당히 중요하다고 할 수 있다. 이밖의 다른 종류의 리간드로는 2,2'-bipyridine, tetraethyl ammonium iodide 같은 alkyl ammonium halide, 그리고 반응 용매 역시 리간드로 작용할 수 있다.

앞서 설명하였듯이, 리간드는 촉매의 안정성을 증가시키나 반대로 활성을 떨어뜨리기 때문에 고분자량의 poly(*p*-phenylene)을 얻기 위해서는 단량체에 따른 적절한 리간드의 종류와 정량적인 조절이 필요하다. 특히 THF, DMF, DMSO 등의 흡습성 용매를 사용하는 경우에는 PPh₃ 또는 별도의 리간드의 첨가가 필수적인데, 이는 리간드가 없을 시에는 촉매의 조기 분해가 일어나서 반응이 일찍 종결되게 된다. 니켈 촉매를 이용한 커플링 반응에서는 PPh₃와 더불어 Et₄NI의 첨가가 반응의 상승 효과를 일으킨다고 알려져 있다.²¹

4. 결 론

Poly(*p*-phenylene)은 주쇄의 구조가 견고한 벤젠 고리가 파라 위치로 컨쥬게이트 되어 있는 고분자로서 뛰어난 기계적, 열적 성질 및 전기·전자·광학적 특성이 우수한 고분자이다. 전이금속 촉매를 이용한 커플링 중합법은 현재까지 poly(*p*-phenylene) 및 poly(arylene)을 합성하는데 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다. 특히 니켈 촉매는 이러한 커플링 중합을 통한 poly(*p*-phenylene)의 합성에 매우 유용하며, 강한 탄소-탄소 결합으로 이루어진 고성능 고분자 합성에 있어서 다양한 단량체의 이용을 가능하게 한다.

전이금속 촉매를 이용한 커플링 중합은 현재까지 기존의 고분자를 합성하는 방법에 비하여 상당히 고가의 프로세스임에는 틀림이 없다. 그러나 커플링 중합을 통하여 얻을 수 있는 고성능 고분자의 용도와 이용 가능성에 비추어 본다면 커플링 중합의 효과는 대단히 크다고 사료된다. 현재까지 많은 그룹에서 이러한 커플링 중합에 대한 연구가 진행 중이지만, 아직도 풀어야 할 숙제가 산재해 있는 것이 현실이다. 본문에서는 다소 생소할지 모르는 니켈 촉매 하의 커플링 중합을 짧게나마 간단한 배경과 함께 그 메카니즘을 소개하였다. 정확한 메카니즘과 그 요소에 대한 전반적인 이해를 바탕으로 체계적인 연구와 개발이 집중될 때 아직까지는 사용이 국한되어 있는 고성능 고분자의 이용은 좀더 손쉽게 다가올 것이다.

참 고 문 헌

1. A.-D. Schluter and J. K. Still, *Macromol. Rev.*, **5**, 385.
2. (a) V. Percec and D. Tomazos, in "Comprehensive Polymer Science. First Supplement", eds. by S. V. Aggarwal and S. Russo, p. 299, Pergamon Press, 1996. (b) K. Mullen and G. Wegner, "Electronic Materials: The Oligomer Approach", Wiley-VCH Press, 1998. (c) Baker *et al.*, *Polymer*, **34**(8), 1571 (1993).
3. P. Kovacic and M. B. Jones, *Chem. Rev.*, **87**, 357 (1987).
4. G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.*, **4**, 93 (1949).
5. M. Hellman, A. J. Bilbo, and W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3650 (1955).
6. J. M. Tour, *Adv. Mater.*, **6**, 190 (1994).
7. N. Miyaura, T. Yanagi, and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981).
8. T. I. Wallow and B. M. Novak, *J. Org. Chem.*, **59**, 5034 (1994).
9. W. Jing, A. Kraft, A. B. Holmes, and R. H. Friend, *Synthetic Metals*, **67**, 161 (1994).
10. C. S. Marvel and G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 448 (1959).
11. P. E. Cassidy, C. S. Marvel, and S. Ray, *J. Polym. Sci. (Part A)*, **3**, 1553 (1965).
12. D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, and S. C. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **954** (1983).
13. D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, and S. C. Taylor, *Macromolecules*, **21**, 294 (1988).
14. I. Colon and D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.*, **51**, 2627 (1990).
15. I. Colon and G. T. Kwiatkowski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **28**, 367 (1990).
16. (a) Press release; Maxdem. Inc. San Diman, CA, Nov

- 24, 1992.; M. L. Marrocco, R. R. Gagne, and M. S. Trimmer, PCT Int. Appl. PIXXD2 WO 9318076 A1 19930916, Sept 16, 102, 1993. (b) A. D. Schluter, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1533 (2001).
17. V. Percec, *et al.*, *Macromolecules*, **25**, 1816 (1992).
18. V. Percec, *et al.*, *R. Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **54/55**, 113 (1992).
19. V. Percec, *et al.*, *J. Polym. Bull.*, **29**, 493 (1992).
20. V. Percec, *et al.*, *R. Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **32**, 329 (1991).
21. V. Percec, J.-Y. Bae, and D. H. Hill, *J. Org. Chem.*, **60**, 1060 (1995).
22. V. Percec, J.-Y. Bae, M. Zhao, and D. H. Hill, *Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div., Polym. Prepr.*, **36**(1), 699 (1995).
23. V. Percec, A. D. Ascandei, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
24. N. Ei-ichi and Liu Fang, in "Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions", "Palladium- or Nickel-catalyzed Cross-coupling with Organometals Containing Zinc, Magnesium, Aluminum, Zirconium", eds. by F. Diederich and P. J. Stang, p. 11, 1997.
25. C. Amatore and A. Jutand, *Organometallics*, **7**, 2203 (1988).
26. Ref. 24, p. 4.
27. E. Wenkert, E. L. Michelotti, and C. S. Swindell, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2246 (1979).
28. T. Hayashi, Y. Katsuro, Y. Okamoto, and M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4449 (1981).
29. E. Wenkert, E. L. Michelotti, C. S. Swindell, and M. Tingoli, *J. Org. Chem.*, **49**, 4894 (1984).
30. E. Wenkert, T. W. Ferreira, and E. L. Michelotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 637 (1979).
31. H. Takei, M. Miura, H. Sugimura, and H. Okamura, *Chem. Lett.*, 1447 (1979).
32. L. N. Pridgen and L. B. Killmer, *J. Org. Chem.*, **46**, 5402 (1981).
33. Ref. 30.
34. H. Okamura, M. Miura, K. Kosugi, and H. Takei, *Tetrahedron Lett.*, 1447 (1979).
35. W. J. Scott and J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.*, **21**, 47 (1988).
36. K. Ritter, *Synthesis*, 735 (1993).
37. Ref. 24, p. 26.