

전이금속촉매에 의한 아세틸렌 유도체들의 리빙중합

제 갈 영 순 · 진 성 호

1. 서 론

아세틸렌 화합물의 삼중결합은 2개의 π -결합을 가지고 있는 전자풍부 화학종으로서 다양한 촉매 system에 의해서 비교적 쉽게 부가중합반응이 진행되며 이를 통하여 공액구조 고분자를 쉽게 제조할 수 있다

가장 간단한 삼중결합 화합물인 아세틸렌은 다양한 촉매 system에 의해서 쉽게 부가중합반응이 진행되어 분말상의 폴리아세틸렌이 합성되었으며 1974년 일본의 Shirakawa 등은 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $Ti(OC_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$ ($Al/Ti = 3-4$) 촉매 system을 사용하여 실험한 결과 은빛의 필름형 폴리아세틸렌의 합성에 성공하였다.^{1,2} 이렇게 제조된 폴리아세틸렌 필름을 염소, 브롬, 요오드, AsF_5 와 같은 화합물을 사용하여 도핑시킬 경우 획기적인 전도성증가 (10^{11} 배)에 관한 놀라운

연구결과를 보고하였다.³⁻⁵ 여러 가지 분석결과 약 1% 정도의 도펀트가 절연체-금속 간의 전이를 가능하게 하는 것으로 나타났다. 아세틸렌 및 그 유도체로부터 만들어지는 공액구조 고분자는 그 분자 구조에 기인하는 전기전도성, 상자성, 에너지의 이동과 전환가능, 색 및 착체형성과 같은 화학반응성 등의 특성을 보인다.⁶

폴리아세틸렌의 산화불안정성을 개선하고 용해성을 증진할 목적으로 다양한 기능기를 갖는 폴리 아세틸렌 유도체들이 설계되고 합성되었으며, 이들을 분리기능성 막, 측쇄형 액정고분자, 화학 센서, HPLC에 의한 라세메이트의 선택분리, 비선형 광학특성 및 발광특성 고분자재료 등으로의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.⁷⁻¹⁵

본 고에서는 폴리아세틸렌 유도체의 정확한 분자량 조절, 기능기 부여, 블록 공중합체의 합성 등을 목적으로 한 아세틸렌 화합물의 리빙중합에 관한



제갈영순

1983 경북대학교 화학과 (학사)
1985 한국과학기술원 화학과 (석사)
1988 한국과학기술원 화학과 (박사)
1988~ 국방과학연구소 고분자복합체
1995 연구실 선임연구원
1995~ 경일대학교 교양학부 부교수
현재



진성호

1988 부산대학교 화학과 (학사)
1990 한국과학기술원 화학과 (석사)
1993 한국과학기술원 화학과 (박사)
1993~ 삼성종합기술원 선임연구원
1999
1999~ 부산대학교 과학교육학부 조교수
현재

Living Polymerization of Acetylene Derivatives by Transition Metal Catalysts

경일대학교 교양학부 (Yeong-Soon Gal, Polymer Chemistry Laboratory, College of General Education, Kyungil University, Gyungsan 712-701, Kyungsangbuk-Do, Korea)

부산대학교 과학교육학부 (Sung-Ho Jin, Department of Chemistry Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

지금까지의 연구동향을 살펴보고자 한다.

2. 아세틸렌 유도체들의 리빙중합

아세틸렌 기능기를 갖는 화합물의 중합반응에 관한 연구는 이미 오래 전부터 라디칼이나 이온개시제를 사용하여 시도되었다. 그러나 대부분의 경우 생성물은 분자량이 수천 미만인 선형 올리고머가 주로 생성되었고 부산물로 고리삼량체(cyclotrimer)가 얻어졌다.⁶

1974년 Masuda 등은 olefin metathesis나 cycloolefin 화합물의 metathesis중합에 매우 효과적인 것으로 알려진 WCl_6 - 및 $MoCl_5$ -계 촉매를 사용하여 대표적인 아세틸렌 유도체인 페닐아세틸렌을 중합시킨 결과, 중합수율이 높고 분자량이 비교적 큰 폴리(페닐아세틸렌)를 합성하였다.¹⁶ 이후 이들은 1,4-dioxane 용매에서 WCl_6 , WCl_6/CH_3OH (1:2) 및 WCl_6/Ph_4Sn (1:1) 촉매 system으로 페닐아세틸렌을 중합시킨 결과 중합수율이 높고 분자량이 86,000–92,000인 폴리(페닐아세틸렌)를 합성했다고 보고하였다.¹⁷ 그러나 이렇게 합성한 고분자들은 비교적 넓은 분자량 분포를 보였으며, 설계한 분자량의 고분자를 얻는데 문제점이 있었다.

아세틸렌 화합물의 리빙중합을 통한 폴리아세틸렌 유도체의 합성에 관한 연구는 거의 진행되지 않다가 1980년대 후반 cycloolefin 화합물의 리빙 metathesis 중합과 관련지어 Grubbs 등에 의해서 연구되기 시작했다.^{18–20}

거의 동시에 Masuda 등은 입체 장애의 영향으로 그때까지 거의 연구되지 않았던 양쪽치환 아세틸렌 유도체인 1-chloro-1-octyne의 $MoCl_5/n-Bu_4Sn/EtOH$ 촉매계에 의한 중합반응이 리빙중합 거동을 보인다는 사실을 발표하였다.^{21,22} $MoCl_5/n-Bu_4Sn/EtOH$ 촉매계에 의한 1-chloro-1-octyne의 중합결과 좁은 분자량 분포 (M_w/M_n ; 1.1–1.3)를 갖는 해당 고분자를 합성하였다. 이 고분자의 수평균 분자량이 수율에 따라 선형적으로 증가하였으며, 이 중합계에 단량체를 추가했을 경우 분자량이 증가하는 전형적인 리빙 중합양상을 보이는 것으로 보고하였다. **그림 1**은 3종의 $MoCl_5$ -계 촉매계를 사용한 1-chloro-1-octyne의 중합시 중합시간에 따른 전환율을 대표적으로 도시한 것이다.

대부분의 경우 반응시작 한 시간 이내에 모든 단량체가 반응함을 알 수 있었고, $MoCl_5$ 만을 사용한 경우에는 짧은 유도기간을 보였고 5분 후에는 모든 단량체가 반응하였다. 그리고 $n-Bu_4Sn$ 을 조촉매로 사용한 경우에는 유도기간을 보이지 않았으나 중합반응이 이 촉매계에 의해서 가속화되어 1분 이내에 단량체의 전환율이 정량적임을 보여주었다. 이 결과는 조촉매인 $n-Bu_4Sn$ 이 전파중(propaga-

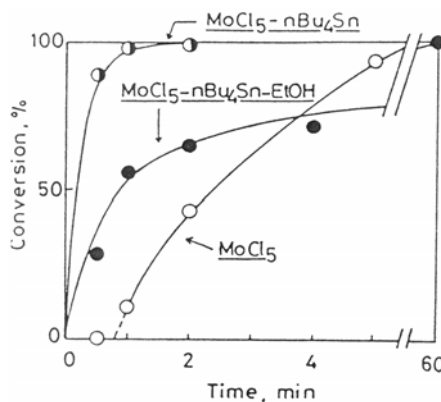


그림 1. Time-conversion curves for the polymerization of 1-chloro-1-octyne by $MoCl_5$ -based catalysts.

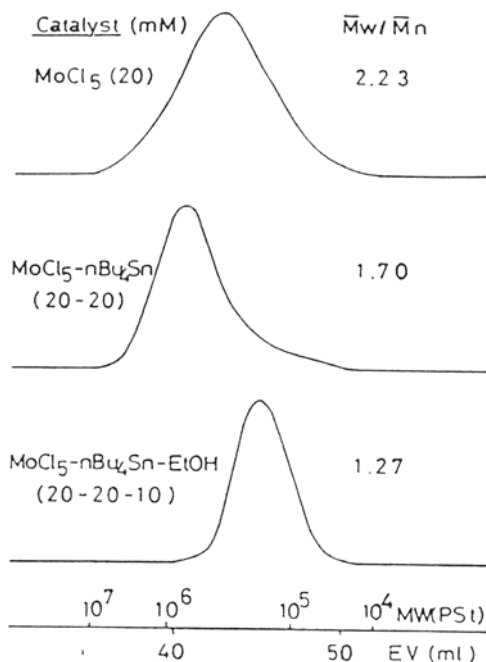


그림 2. MWD curves of poly(1-chloro-1-octyne) obtained with $MoCl_5$ -based catalysts.

ting species)인 metal carbene의 형성을 용이하게 하는 것을 의미한다. 반면에 $\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ 촉매계를 사용한 경우, 어떤 유도기간 없이 중합반응이 완만하게 진행되었는데, 이것은 EtOH의 부가가 전과종의 활성을 떨어뜨리는 것으로 분석되었다. 3종의 MoCl_5 -계 촉매로 제조한 고분자의 분자량 분포를 **그림 2**에 대표적으로 나타내었다.²² 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MoCl_5 만을 사용해서 제조한 고분자인 경우 비교적 넓은 분자량 분포($M_w/M_n \sim 2.2$)를 갖는 큰 분자량의 고분자가 합성되었으며, $\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 촉매를 사용해서 얻은 고분자는 보다 좁은 분자량 분포($M_w/M_n \sim 1.7$)를 보였으나 저분자량 영역의 비율이 높음을 알 수 있다. 반면에 $\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ 촉매계를 사용해서 제조한 고분자인 경우는 저분자량의 부분이 거의 없으면서 분자량 분포가 매우 좁은 ($M_w/M_n \leq 1.3$) 특징을 보여주었다.

표 1은 여러 가지 MoCl_5 -계 촉매에 의한 1-chloro-1-octyne의 중합결과를 대표적으로 나타낸 것이다. MoCl_5 , $\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ (1:1) 및 $\text{MoCl}_5/\text{EtOH}$ (1:1)을 사용한 경우, 전환율은 정량적이나 일반적으로 넓은 분자량 분포를 보였다. 반면에 $\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ (1:1:0.5) 촉매계를 사용한 경우는 앞서서도 언급한 바와 같이 M_w/M_n 비가 1.3 이하로 그 분자량 분포가 매우 좁은 특징이 있으며, EtOH의 사용량을 증가시킬수록 분자량 분포에서는 별 차이가 없었으나 전환율이 줄어들고 분자량이 낮아지는 경향을 보였다. 많은 실험결과, EtOH를 주촉매인 MoCl_5 , 조촉매인 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 대비 0.5 몰비로 사용하였을 때, 좁은 분자량 분포를 갖는 고분자를 높은 수율로 합성했다고 보고하고 있다.²²

촉매에 대한 단량체의 몰비를 변화시킴으로써

표 1. Polymerization of 1-Chloro-1-octyne by MoCl_5 -Based Catalysts^a

Catalyst	Monomer Conversion (%)	Polymer	
		$M_n/10^4$	M_w/M_n
MoCl_5	100	23	2.23
$\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	100	46	1.70
$\text{MoCl}_5/\text{EtOH}$	100	20	2.23
$\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$	100	16	1.27
$\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}^b$	89	10	1.34
$\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}^c$	38	5.3	1.34

^aPolymerized in toluene at 30 °C for 1 hr; $[\text{M}]_0 = 0.50 \text{ M}$, $[\text{MoCl}_5] = [n\text{-Bu}_4\text{Sn}] = 20 \text{ mM}$; $[\text{EtOH}] = 10 \text{ mM}$. ^b $[\text{EtOH}] = 20 \text{ mM}$. ^c $[\text{EtOH}] = 40 \text{ mM}$.

poly(1-chloro-1-octyne)의 수평균분자량을 제어하고자 하였는데, 초기단량체 농도($[\text{M}]_0$) 0.10–1.0 M, 촉매농도 2–20 mM의 조건하에서 생성된 고분자의 분자량은 $[\text{M}]_0/[\text{Cat}]$ 비의 증가에 따라 비례하여 증가하였다. 특히 $[\text{M}]_0/[\text{Cat}]$ 비가 50 이하인 경우, M_w/M_n 비가 거의 1에 근접하였다고 보고하고 있다. 리빙중합의 증거로 모든 단량체가 반응한 반응용기에 추가 단량체의 부가시 그 분자량의 선형증가 현상을 보는 것인데, 이 경우 **그림 3**에서와 같이 분자량이 선형적으로 증가하고 있으며 일정 중합시간 후에 반응이 거의 정량적으로 진행되었다.²²

이 촉매계는 전이금속촉매인 MoCl_5 , 유기금속 조촉매인 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, 산소 원소를 포함한 EtOH로 이루어져 있는데, 여러 가지 종류의 유기금속 조촉매와 산소 원소를 포함한 화합물을 사용하여 그 효과를 실험하였다. 그 결과 W 및 Mo-계 촉매를 사용한 아세틸렌 유도체들의 중합시 유기금속 조촉매로 사용되어온 화합물중 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 을 제외한 Me_4Sn , Ph_4Sn , Et_3SiH , Ph_3SiH , Ph_3Bi , Ph_3Sb 인 경우는 단량체의 전환율이 낮거나 넓은 분자량 분포를 보여주었다. 산소 원소를 포함한 화합물로 EtOH, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{COO}-n\text{-Bu}$, acetone, H_2O 등을 사용하여 중합을 시도하였는데, 대부분의 경우 전환율은 정량적이었고 이들을 사용하지 않은 경우보다는 분자량이 감소되는 반면 분자량 분포가 좁아졌다. 이 실험 결과는 EtOH, CH_3COOH 와 같은 활성수소를 포함하고 있는 화합물뿐만 아니라 $n\text{-butyl acetate}$, acetone에서와 같이 활성수소를 가지고 있지 않은 화합물도 본 리빙중합에 효과적임을 보여주고

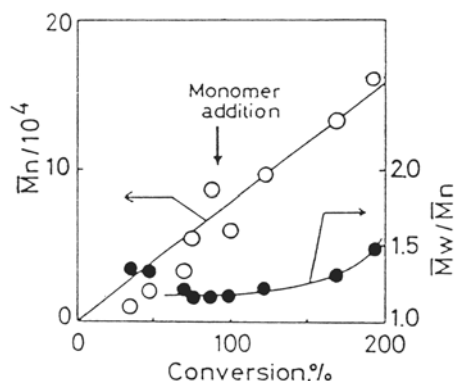


그림 3. M_n and M_w/M_n as functions of conversion before and after the second monomer addition in the polymerization of 1-chloro-1-octyne by $\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$.

있다.

또한 이들은 몇 가지 대표적인 아세틸렌 유도체의 중합에 $\text{MoCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ (1:1:0.5) 촉매계를 사용하였는데, 1-chloro-1-octyne에서와 마찬가지로 알킬기를 치환기로 갖는 1-chloro-1-alkyne들은 리빙중합 거동을 보였으나 페닐기를 한쪽 치환기로 갖는 1-chloro-2-phenylacetylene으로부터 제조한 고분자는 분자량 분포가 넓은데, 이것은 페닐기에 의한 입체적 장애가 그 원인으로 분석되었다.

이후 전이금속 촉매를 사용한 많은 아세틸렌 유도체들의 리빙중합에 관한 연구 결과가 발표되었다. 1988년 Fujimori 등은 매우 큰 치환기를 양쪽에 갖고 있는 아세틸렌 유도체인 1-(trimethylsilyl)-1-propyne을 cyclohexane 용액에서 NbCl_5 를 사용하여 중합시킨 결과, 좁은 분자량 분포 (M_w/M_n 1.17)를 갖는 수평균 분자량이 $1 \times 10^4 - 20 \times 10^4$ 범위로 제어된 해당 고분자를 합성했다고 보고했다.²³ 이 고분자재료는 기체 및 액체 혼합물의 분리막 제조용 소재로 많은 연구가 진행되었다.²⁴⁻²⁶

1989년 Schlund 등은 $\text{W}(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{NAr})(\text{O}-t\text{-Bu})_2$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}i\text{-Pr}_2$)를 사용하여 아세틸렌의 리빙중합을 시도하였는데,²⁷ 이들은 톨루엔에서 quinuclidine 존재하에 촉매대비 3-13 당량의 아세틸렌을 반응시키고 생성된 중간체를 분리한 결과, 대부분 trans 기하구조를 갖는 di-*tert*-butyl-capped polyene인 $(t\text{-Bu})(\text{CH}=\text{CH})_x(t\text{-Bu})$ ($x = 3-9$)이 형성되었음을 확인하였다.²⁷ 이러한 실험 결과를 근거로 이들은 $\text{W}(\text{CH}-t\text{-Bu})(\text{NAr})(\text{O}-t\text{-Bu})_2$ (0.025 M in toluene) 촉매용액에 50 당량의 노보넨을 넣고 10분간 반응시킨 후 여기에 3-9 당량의 아세틸렌을 넣고 10분간 반응, 그리고 마지막으로 다시 50 당량의 노보넨을 넣고 10분간 반응시킨 후 10 당량의 benzaldehyde를 넣어 end capping시킴으로써 polyene 부분을 포함하는 ABA triblock 공중합체를 합성하였다. 이 경우 합성된 공중합체들의 M_w/M_n 비는 대부분 1.06-1.29 범위의 값을 보였다.

1992년 Akiyoshi 등은 1-chloro-1-octyne 및 다른 아세틸렌 유도체의 리빙중합에 $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ 촉매계를 사용하였는데, 대부분의 경우 전환율이 정량적이고 분자량 분포가 좁아 M_w/M_n 비가 1.1에 가까운 해당 고분자를 합성하였다.²⁸ 이들은 1-chloro-1-octyne과 여러 가지 치환 아

세틸렌 유도체를 이용한 블록 공중합을 시도하였다. 여기에 사용된 공단량체로는 *o*-(trifluoromethyl)phenylacetylene, *o*-(trimethylsilyl)phenylacetylene, 1-chloro-2-phenylacetylene, *p*-butyl-*o,o,m,m*-tetrafluorophenylacetylene, *tert*-butylacetylene 등이다. 그 결과 *p*-butyl-*o,o,m,m*-tetrafluorophenylacetylene, *tert*-butylacetylene을 제외한 나머지 경우에는 이상적인 블록공중합체가 합성되었다고 보고하고 있다.

그림 4는 Mo-계 촉매에 의한 *o*-(trifluoromethyl)phenylacetylene의 중합에서 촉매의 종류 및 반응조건에 따른 분자량 분포 곡선을 도식적으로 나타낸 것이다.²⁹ 이 경우 촉매 구성 성분의 수나 사용한 Mo 화합물의 종류에 관계없이 전환율은 공히 95% 이상이었다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 MoOCl_4 만을 사용해서 중합시킨 경우 비교적 넓은 분자량 분포 (M_w/M_n 약 2)를 보였으나 $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ 을 조촉매로 같이 사용해서 얻은 고분자는 분자량 분포가 매우 좁은 즉 M_w/M_n 값이 1.15였다. 특히 제 3의 촉매 조성으로 EtOH를 포함한 $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ 촉매계를 사용해서 합성

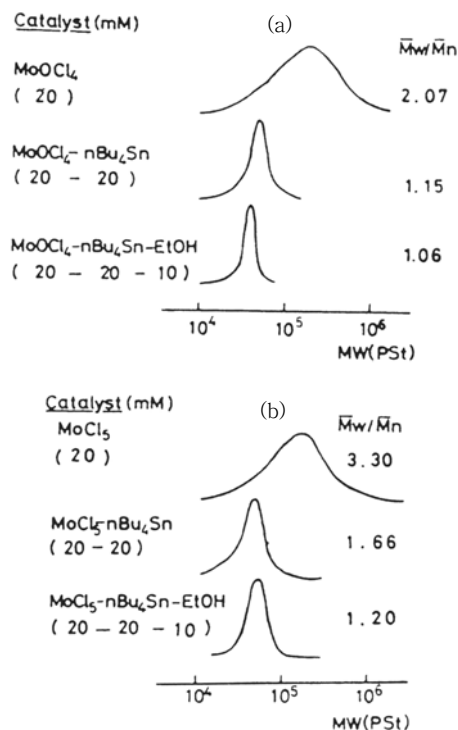


그림 4. MWD curves of poly(*o*-CF₃PA) obtained with Mo catalysts.

한 고분자의 M_w/M_n 비는 1.06으로 매우 좁은 분자량 분포를 보여 주었다. MoCl_5 를 사용해서 실험한 경우도 **그림 4**의 (b)와 같이 유사한 결과를 보여주었으나 M_w/M_n 비가 MoOCl_4 -계 촉매를 사용해서 합성한 고분자의 그것보다 다소 큰 것으로 나타났다.

그 후에 Masuda 등은 $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ (1:1:1) 촉매계를 이용한 (*p*-*n*-butyl-*o,o,m,m*-tetrafluorophenyl)acetylene,³⁰ [*o*-(trimethylgermyl) phenyl] acetylene,³¹ (*o*-methylphenyl) acetylene 등의³² 리빙중합을 통하여 전환율이 거의 정량적이고 M_w/M_n 비가 1.1 내외인 고분자를 합성하였다. 1998년 Hayano 등은 MoOCl_4 -*n*- Bu_4Li 촉매계에 의한 *o*- CF_3 -phenylacetylene, *o*- Me_3Si -phenylacetylene, *o*-*i*-pr-phenylacetylene, 및 1-chloro-1-octyne의 리빙중합에 관한 연구결과를 발표하였다.³³ 그밖에도 $\text{MoOCl}_4/\text{Et}_2\text{Zn}/\text{EtOH}$ 촉매계에 의한 다양한 페닐아세틸렌류의 리빙중합에 관한 연구가 시도되었다.³⁴

Buchmeiser 등은 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ 를 개시제로 하여 ethynylferrocene 및 ethynylruthenocene의 리빙중합을 통하여 잘 제어된 해당 폴리엔(polyenes)을 합성하였다.^{35,36}

1996년 Kishimoto 등은 그동안 리빙중합에 관한 보고가 없었던 페닐아세틸렌 및 *p*-위치에 큰 치환기를 갖는 페닐아세틸렌의 리빙중합에 **그림 5**에 제시한 로듐화합물을 사용하였다.³⁷ $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{nbd})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (**1**, nbd = 2,5-norbornadiene)이 이용하여 페닐아세틸렌을 중합시킨

결과 메탄올에 침전되는 노랑색의 분말을 정량적인 수율로 합성하였으며, 이의 수평균 분자량은 6900, M_w/M_n 은 1.11이었다. 이 중합반응의 실질적인 개시제는 4 배위 로듐 착체인 **2**로 분석되었으며, 로듐 착체 **3**과 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 그리고 4-(dimethylamino)pyridine (조성비 = 1:1:10)으로 구성된 촉매 system이 본 리빙중합에 가장 효과적인 것으로 밝혀졌다. 이후 Masuda 등은 다양한 치환기를 갖는 페닐아세틸렌의 리빙중합에 $[(\text{nbd})\text{RhCl}]_2/\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPhLi}/\text{Ph}_3\text{P}$ 로 이루어진 삼성분 촉매계를 이용하였으며, 그 결과 좁은 분자량 분포 (M_w/M_n = 1.04-1.18)를 갖는 단독 중합체 및 블록공중합체를 합성하였다.³⁸

3. 디아세틸렌 유도체의 리빙중합

고리화중합(cyclopolymerization)이란 1950년대 Butler 등에 의해서 처음으로 제시된 개념으로 디알릴암모늄 염(diallylammonium salts)류의 단량체를 교대 분자내-분자간 전과단계를 거쳐 고분자 주쇄에 고리구조를 갖는 고분자를 합성하는 방법이다.³⁹ 이 고리화중합의 개념은 비공액 디인(dienes)의 중합에도 그대로 적용된다.

1,6-Heptadiyne의 경우 1961년 Stille 등이 Ziegler-Natta 촉매의 일종인 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{TiCl}_4$ 촉매를 사용하여 처음으로 중합시켰으나,⁴⁰ 그 당시에는 별 흥미를 끌지 못하다가 전도성 고분자에 대한 관심이 고조됨에 따라 Gibson 등이 $\text{AlEt}_3/\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 로 구성된 농축촉매상 위에 1,6-heptadiyne을 중합시켜 금속 광택의 필름을 합성하였으며, 이 소재에 대한 깊이 있는 연구가 진행되었다.⁴¹

이렇게 합성된 poly(1,6-heptadiyne)의 경우 분자량이 적은 올리고머를 제외하고는 어떤 유기 용매에도 용해하지 않아 그 응용에 제한이 되어 왔다. 1980년대 중반 Choi 등은 poly(1,6-heptadiyne)의 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 4-위치에 헤테로 원소 등을 갖는 poly(1,6-heptadiyne) 유도체를 제조하였다.^{9,10,42-47} 1990년 Choi 등은 MoCl_5 계 촉매를 사용한 diethyldipropargyl malonate (DEDPM)의 고리화중합을 통하여 중합수율이 거의 정량적이고 10만에 가까운 고분자량의 poly(diethyldipropargyl malonate)

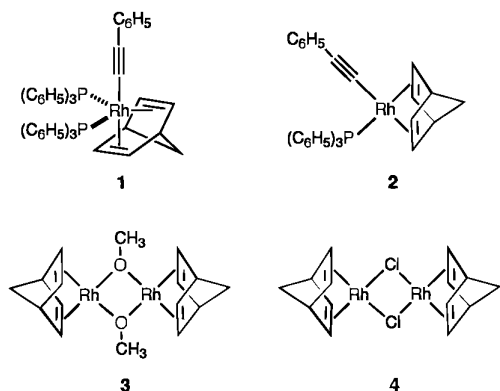


그림 5. Rh Complexes used for the polymerization of phenylacetylenes.

[poly(DEDPM)]를 합성한 연구결과를 발표하였다.⁴⁸ 그러나 대부분의 경우 이렇게 합성한 고분자들의 분자량 분포가 넓은 것으로 알려졌다.

1992년 Schrock 등은 dimethoxyethane용매에서 그 구조가 규명된 alkylidene complex인 Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)[OCMe(CF₃)₂]₂(Ar= 2,6-diisopropylphenyl)에 의한 DEDPM의 중합반응이 리빙중합의 거동을 보인다는 연구 결과를 처음으로 발표하였다.^{49,50} **표 2**는 Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)[OCMe(CF₃)₂]₂에 의한 DEDPM의 중합결과를 나타낸 것이다. 설정한 반응시간이 경과한 후 benzaldehyde의 첨가를 통한 Wittig형 반응으로 고분자 말단을 분리시켜 용해하는 poly(DEDPM)_n (n = 5, 10, 15, 20, 40, 80)을 정량적인 수율로 합성하였다. 분석결과 M_w/M_n 비는 1.25이하였으며, 중합도는 예상보다 크게 나타났는데, 이것은 개시(initiation)보다는 전파단계(propagation)의 속도가 상대적으로

표 2. GPC, UV-vis, and Yield Data for Poly(DEDPM)_n Prepared Using Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)[OCMe(CF₃)₂]₂ as the Initiator

Polymer	M_n (g/mol) ^a	Degree of Polymerization	M_w/M_n	λ_{max} (nm) ^b	Yield (%)
Poly(DEDPM) ₅	3640	15	1.21	514 (504)	98
Poly(DEDPM) ₁₀	6110	26	1.24	534 (524)	93
Poly(DEDPM) ₁₅	7520	32	1.18	548 (544)	99
Poly(DEDPM) ₂₀	8790	37	1.25	548 (544)	100
Poly(DEDPM) ₄₀	11600	49	1.16	552 (554)	96
Poly(DEDPM) ₈₀	23200	98	1.23 ^d	556 (574)	97

^aDetermined by GPC on-line viscometry versus a polystyrene universal calibration curve (Viscotek). ^bIn THF or (in parentheses) in acetonitrile. ^c $M_n = 7,550 (\pm 1,200)$ was obtained by vapor pressure osmometry. ^dA small amount of double-molecular-weight material was observed by GPC.

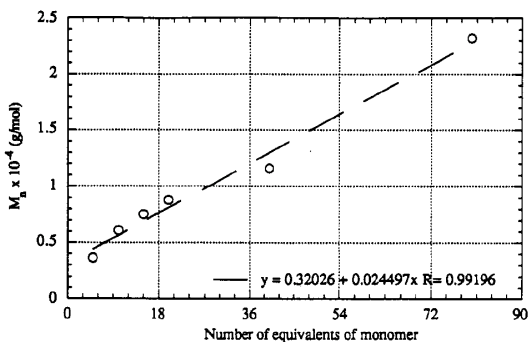


그림 6. Dependence of the M_n of poly(DEDPM) on the number of equivalents of monomer added to the initiator.

빠름을 의미한다.

그림 6은 DEDPM의 당량수와 합성된 poly(DEDPM)의 분자량(M_n)과의 관계를 도식적으로 나타낸 것인데, 거의 선형관계임을 보여주고 있다. 또한 이들은 리빙 poly(DEDPM) 반응용액에 제 2의 단량체인 2,3-dicarbomethoxynorbornadiene을 부가하고, benzaldehyde를 사용한 말단분리과정을 통하여 블록공중합체를 높은 수율로 합성하였다.

분자구조와 분자량이 잘 제어된 이 poly(DEDPM)은 이후 외국의 많은 연구 그룹의 관심을 끌어 optical image processor 등으로의 응용연구나 이의 중합반응기구에 관한 체계적인 후속연구가 진행되었다.⁵⁰⁻⁵² 이후 이들은 같은 촉매 system을 사용하여 di-*tert*-butyl dipropargylmalonate, 광학 활성 부분을 갖는 di-(1R, 2S, 5R)-(-)-mentyl dipropargylmalonate, 4,4-bis[(*p*-tolylsulfonyl)oxy]methyl-1,6-heptadiyne 등과 같은 많은 디프로파길 유도체들의 리빙중합에 관한 연구 내용을 발표하였다.⁵⁰

디프로파길 유도체의 양 말단 아세틸렌 수소가 다른 기능기로 치환되어 있는 경우, 치환기에 의한 입체적 장애로 중합반응이 잘 진행되지 않는 것으로 알려져 있다. 1994년 Mo- 및 W-계 촉매를 사용한 bis(1-trimethylsilyl-1-propynyl)ether 중합반응이 시도되었으나, 그 중합수율이 매우 낮은 뿐만 아니라, 얻어진 고분자도 트리메틸실릴기가 일부 이탈된 구조를 가지고 있는 것으로 밝혀졌다.⁵³

최근에 Kubo 등은 DEDPM의 아세틸렌 말단에 메틸기를 갖는 diethyl di-2-butynyl malonate (DEDBM, **그림 7**)의 리빙중합을 MoOCl₄/*n*-Bu₄Sn/EtOH 촉매계를 사용하여 시도하였으며, 그 결과 고분자 주사슬에 5각 및 6각 고리를 갖는 고분자를 합성했다고 보고했다.⁵⁴ MoOCl₄/*n*-Bu₄Sn/EtOH 촉매계를 사용하여 합성한 poly(DEDPM)과 poly(DEDBM)의 대표적인 GPC 곡선을 **그림 8**에 나타내었다. 이 촉매 system으로 제조한 poly

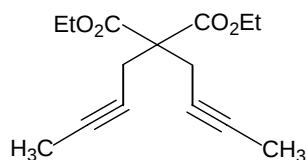


그림 7. Diethyl di-2-butynyl malonate (DEDBM).

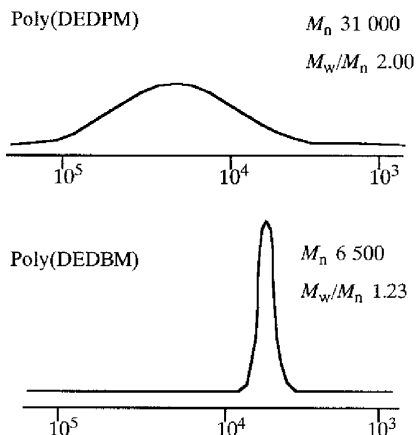


그림 8. GPC profiles of poly(DEDPM) and poly(DEDDBM) formed with $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ (1:1:2).

(DEDPM)의 수평균분자량과 M_w/M_n 비는 각각 31,000과 2.00이었으며, 반면에 poly(DEDDBM)의 경우 그 값이 6,500과 1.23으로 매우 좁은 분자량 분포를 가지고 있다.

두 단량체 모두 0 °C에서 2분 이내에 중합반응이 완결되었는데, 이것은 두 단량체의 높은 반응성을 의미한다. 두 단량체의 반응에 있어서 큰 차이점은 DEDPM의 경우 전과중이 고리화과정을 거치지 않고 다음 단량체의 삼중결합과 반응할 수 있으며, 그 결과 전환율이 100%인 상태에서도 남아있는 삼중결합이 가교화하여 궁극적으로는 겔화할 수 있다. 이에 반하여 양쪽에 치환된 아세틸렌 기능기를 갖는 DEDDBM인 경우 DEDPM만큼 반응성이 강하지 않으므로 선택 고리화중합(selective cyclopolymerization)이 가능하며, 이러한 특성이 리빙중합 방식에 의한 DEDDBM의 단독 및 블록공중합을 가능하게 하는 것으로 보인다.

그림 9는 $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ 촉매계를 사용한 DEDDBM의 리빙중합에서 1차로 사용한 단량체가 완전히 반응한 중합용액에 다시 단량체를 추가하는 방식으로 실험한 다단계(multistage) 중합의 결과를 나타낸 것이다. 이 경우 6시간의 간격을 두고 DEDDBM 용액을 3회 주입한 것이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 각 단계에서 중결반응 없이 사용한 단량체의 사용량에 비례하여 분자량이 증가하였으며, 다단계 중합임에도 불구하고 분자량 분포가 매우 좁음을 알 수 있다.

표 3은 여러 가지 촉매를 사용한 DEDDBM의 중합결과를 나타낸 것이다. (1-Trimethylsilyl)-1-

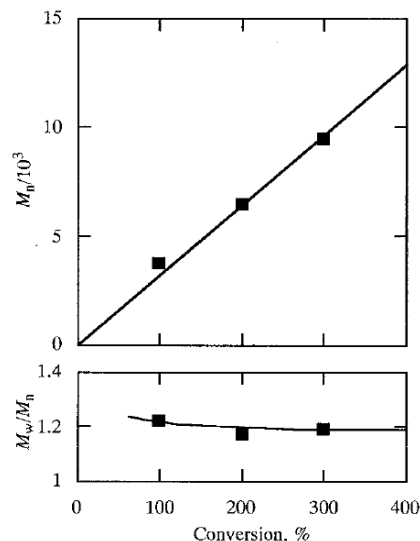


그림 9. Dependence of the number-average molecular weight and polydispersity index during the multistage polymerization of DEDDBM by $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ (1:1:2).

표 3. Polymerization Results of DEDDBM by Several Catalysts^a

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)	M_n (g/mol) ^b	M_w/M_n ^b
$\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$	0	100	6500	1.13
$\text{WOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/t\text{-BuOH}$	0	19	2000	bimodal
Schrock catalyst ^c	30	5	no polymer	-
Schrock catalyst ^d	30	15	no polymer	-
$\text{NbCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	80	86	no polymer	-
NbCl_5	80	41	no polymer	-
$\text{TaCl}_5/n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	80	17	no polymer	-
TaCl_5	80	28	no polymer	-

^aPolymerized for 24 hrs in anisole; $[M]_0 = 100 \text{ mM}$, $[\text{Cat}] = 10 \text{ mM}$.

^bDetermined by GPC using a polystyrene calibration.

^c($\text{Mo}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(N\text{-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$).

^d($\text{Mo}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(N\text{-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OCMe}_3)_2$).

propyne의 리빙중합에 매우 효과적이었던 NbCl_5 , DEDPM의 리빙중합에 효과적이었던 Schrock 촉매 등을 사용했을 경우, 단량체 전환율이 낮을 뿐만 아니라 전혀 고분자가 생성되지 않았다. $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ 촉매계를 사용하여 0 °C에서 중합시킨 경우만 리빙중합거동을 보였다. 이들은 Et_3Al , Et_2Zn , BuLi 등의 조촉매를 사용하여 같은 중합을 시도하였는데 전환율이 53–81% 범위였으며 M_w/M_n 은 1.49–1.65 범위의 값을 보였다.

중합반응기구에서 다시 언급되었지만 DEDPM, DEDDBM과 같은 디프로파일 유도체인 경우, 촉매

활성부분이 아세틸렌기를 공격하는 위치에 따라 생성된 고분자가 5각 혹은 6각의 반복고리구조를 갖는 것으로 알려졌다.⁵⁰

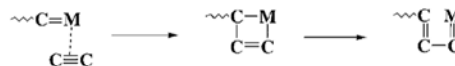
4. 중합반응기구 및 고분자 기하구조

Mo- 및 W-계 촉매를 사용한 고리올레핀류의 metathesis 반응의 메카니즘은 metalcarbene ($-C=M$)이 올레핀의 이중결합 π -전자와 상호작용하여 metallacyclobutane 중간체가 생성되며, 이것이 다음 단량체와 반응하여 계속 전파되는 것으로 알려져 있다.

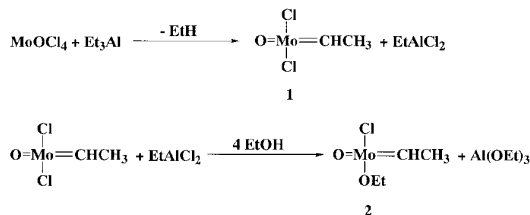
유사한 촉매 system을 사용한 아세틸렌 유도체들의 중합에서도 다음과 같은 이유로 이와 비슷한 반응기구로 중합반응이 진행되는 것으로 설명되고 있다.^{8,10} 아세틸렌 유도체의 중합에 효과적인 것으로 알려진 대부분의 W- 및 Mo-계 촉매 system이 olefin metathesis에도 효과적이며 분리한 메탈 카벤인 $Ph(CH_3O)C=W(CO)_6$ 와 $Ph_2C=W(CO)_5$ 들이 olefin metathesis뿐만 아니라 아세틸렌 유도체들의 중합에도 효과적이고, $W(CO)_6-CCl_4-h\nu$ system을 사용한 반응에서 반응중간체인 tungsten dichlorocarbene의 존재 확인 등이 그 이유이다.

아세틸렌 단량체의 삼중결합은 두 개의 sp^2 탄소를 연결하고 있는 이중결합과 하나의 탄소-탄소 단일결합이 있는 극단적인 2각 고리구조로 가정할 수 있다. 이런 관점에서 Masuda 등은 **Scheme 1**과 같은 반응기구를 제안하였다.^{55,56}

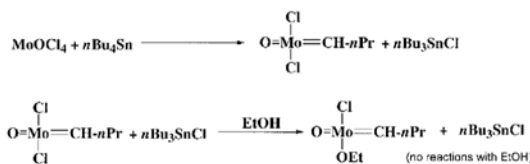
$MoOCl_4/Et_3Al/EtOH$, $MoOCl_4/n-Bu_4Sn/EtOH$ 촉매계에 의한 $o-CF_3$ -phenylacetylene 등의 리빙중합에 관한 제안된 메카니즘을 **Scheme 2**와 **Scheme 3**에 나타내었다.⁵⁶ **Scheme 2**에서는 조촉매로 Et_3Al 의 존재하에서 $MoOCl_4$ 의 두 염소 원소가 에틸기로 치환되고 곧바로 metal carbene을 형성하는 것으로 설명하고 있다. $MoOCl_4/Et_3Al$ (1:1) anisole 촉매 용액의 ²⁷Al NMR 스펙트럼을 측정하여 이 알킬화 과정을 확인하였다. 두 번째 단계에서는 metal carbene 대비 4 당량의 EtOH가 필요하게 된다. 반면에 **Scheme 3**에 나타난 $MoOCl_4/n-Bu_4Sn/EtOH/toluene$ 촉매계에 의한 리빙중합에서의 활성종 생성은 두번째 단계에서 metal carbene과 같은 당량의 EtOH가 필요한 것을 합리적으로 설명해준다.



Scheme 1.



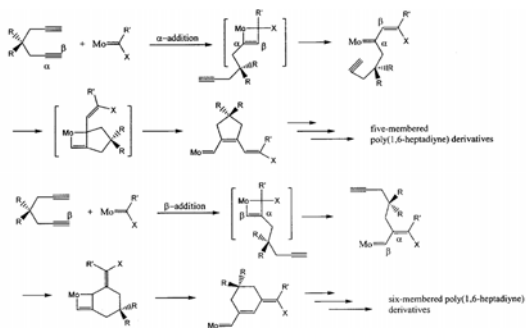
Scheme 2.



Scheme 3.

지난 40여년간 비공액 디인 (nonconjugated diyne)류의 중합에 관한 연구는 앞에서 언급한 바와 같이 많이 진행되었으나, 이 고리화중합반응의 메카니즘에 관한 연구는 거의 진행되지 않았다. 1994년 Fox 등은 고리화중합을 통한 흥미로운 공액구조 고분자에 대한 관심이 고조됨에 따라 대표적인 디프로파길계 단량체 중의 하나인 DEDPM의 리빙중합을 Schrock 촉매인 $Mo(CHCMe_2Ph)(NAr)(ORf_6)_2$ [$Ar = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$, $ORf_6 = OCM_e(CF_3)_2$]를 사용하여 시도하였으며, 그 중합반응구에 대한 체계적인 연구를 수행하였다.⁵⁰

고리 형태를 갖는 공액구조 고분자인 경우 한 유형의 고리구조만을 갖는 (즉 5각형 혹은 6각형) 고분자나 head-to-tail과 같은 입체규칙성을 갖는 고분자를 합성하는 것이 중요한 관점으로 제기되었다. 이들은 DEDPM의 중합에 그 구조가 규명된 $Mo(CHCMe_2Ph)(NAr)(ORf_6)_2$ [$Ar = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$, $ORf_6 = OCM_e(CF_3)_2$]를 사용하였으며 그 중합반응기구를 **Scheme 4**와 같이 제안하였다. 즉 새로운 alkylidene의 metal 부분이 아세틸렌의 α -탄소에 부가되면 입체적으로 장애를 많이 받는 이중치환 alkylidene이 얻어지며, 이는 보다 느린 속도로 분자내 고리화반응 (intramolecular formation)을 통하여 5각형 고리를 형성하는 반응이 주로 일어나게 된다. 반면에 β -부가반응은 초기 alkylidene과



Scheme 4.

유사한 안정성을 가지는 단일치환 alkylidene 말단을 생성하며, 이를 통하여 보다 반응성이 강한 말단 alkylidene을 포함하는 반응에서 6각형 고리구조를 갖는 중간체의 형성을 용이하게 한다. 이들은 5 및 6각형 고리구조를 갖는 고분자의 차이를 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 카르보닐 및 methine 탄소 피크로부터 확인하였다 (그림 10).

이 경우는 주로 6각 고리구조를 갖는 poly(DEDPM)이 합성되었다고 보고하고 있는데, 이는 리빙형 중합이 아닌, 즉 MoCl_5 만을 사용해서 얻은 중합체

에 대한 구조분석 결과와 동일하였다.⁵⁷ 최근에 DEDPM을 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 촉매를 사용해서 합성한 poly(DEDPM)은 주로 5각 고리구조를 갖는 고분자가 얻어지는 것으로 밝혀졌다.⁵⁸ 아울러 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 촉매를 사용한 다른 유사 디프로파길 유도체들의 중합에서는 치환기에 따라 5각형 및 6각형 고리구조를 갖는 비율이 달라짐을 확인할 수 있었다.^{59,60}

5. 결 론

지금까지 전이금속 촉매를 사용한 아세틸렌 유도체들의 리빙중합에 관한 그동안의 연구동향을 간단히 살펴보았다. 1980년대 후반부터 시작된 아세틸렌 유도체의 리빙중합에 관한 연구는 미국의 Grubbs, Schrock 그룹, 일본의 Masuda 그룹을 중심으로 활발하게 진행되어 왔다. 본문에서 설명되었지만 주로 Mo-계 촉매 system인 $\text{MoOCl}_4/n\text{-Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$, $\text{MoOCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}/\text{EtOH}$ 촉매 등이 단일 및 이중치환 아세틸렌 단량체들의 리빙중합에 효과적인 것으로 밝혀졌으며, 고리화중합이 가능한 대표적인 단량체인 DEDPM의 경우 Schrock 촉매인

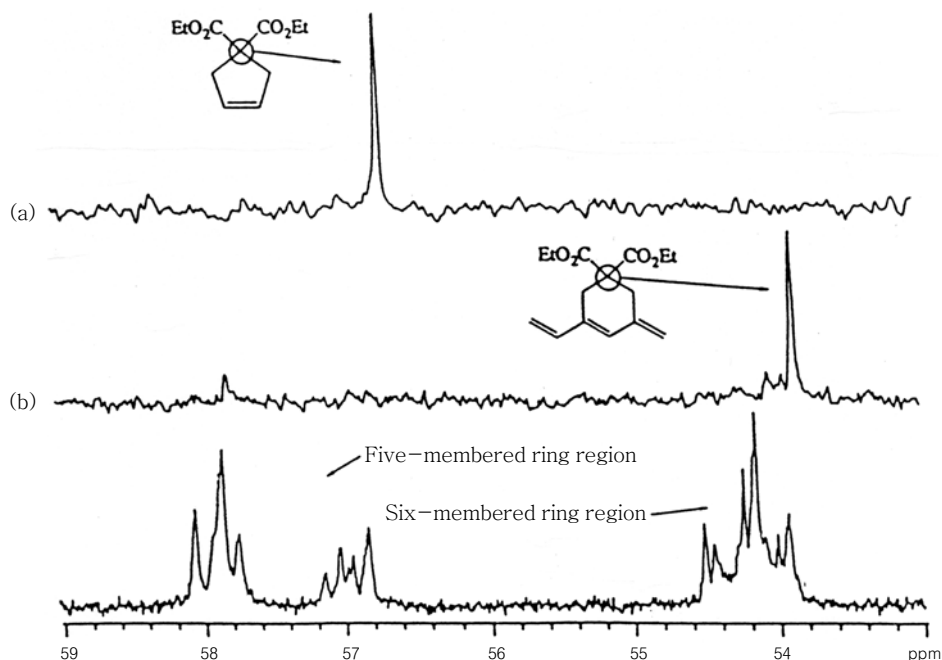


그림 10. ^{13}C -NMR spectra (125 MHz) of the quaternary carbons in ring compounds and poly(DEDPM)₅₀: (a) the five-membered-ring model compound; (b) the six-membered-ring model compound; and the five- and six-membered rings in poly(DEDPM)₅₀.

Mo(CHCMe₂Ph)(NAr)(ORf₆)₂ [Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃, ORf₆ = OMe(CF₃)₂]를 사용하여 좁은 분자량 분포를 갖는 해당 고분자를 합성할 수 있었다. 본 중합의 메커니즘에 관한 지금까지의 연구 결과 촉매조합으로 생성된 metal carbene 류가 반응을 개시하고 전파시키는 것으로 밝혀졌다. 서론에서 언급한 바와 같이 아세틸렌 유도체로부터 합성되는 공액구조 고분자는 이들이 갖는 기능성과 관련지어 앞으로 다양한 응용이 기대되는데, 향후 리빙중합 방법을 이용함으로써 정밀제어된 해당 고분자를 합성하게 되면 그 응용의 폭이 더욱 확대되리라 사료된다.

참 고 문 헌

1. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
2. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1943 (1975).
3. C. K. Chiang, E. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1098 (1977).
4. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
5. C. K. Chiang, M. A. Drury, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, and H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).
6. T. Masuda and T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 51 (1984).
7. T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
8. T. Masuda and T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 121 (1987).
9. S. K. Choi, J. H. Lee, S. J. Kang, and S. H. Jin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 693 (1997).
10. S. K. Choi, Y. S. Gal, S. H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.*, **100**, 1645 (2000).
11. C. Y. Lee, H. M. Kim, J. W. Park, Y. S. Gal, J. I. Jin, and J. Joo, *Syn. Met.*, **117**, 109 (2001).
12. Y. S. Gal, W. C. Lee, S. Y. Kim, J. W. Park, S. H. Jin, K. N. Koh, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3151 (2001).
13. Y. S. Gal, S. H. Jin, J. W. Park, W. C. Lee, H. S. Lee, and S. Y. Kim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4101 (2001).
14. Y. S. Gal, W. C. Lee, J. W. Park, B. S. Kim, S. H. Jang, and S. H. Jin, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **371**, 289 (2001).
15. S. H. Jin, J. E. Jin, S. B. Moon, H. J. Lee, Y. S. Gal, H. D. Kim, S. H. Kim, S. H. Kim, and K. N. Koh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 958 (2002).
16. T. Masuda, K.-I. Hasegawa, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **7**, 728 (1974).
17. T. Masuda, T. Takahashi, K. Yamamoto, and T. Higashimura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **20**, 2603 (1982).
18. T. M. Swager, D. A. Dougherty, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2973 (1988).
19. E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, S. R. Marder, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7621 (1989).
20. J. S. Moore, C. B. Gorman, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1704 (1991).
21. T. Masuda, T. Yoshimura, J. Fujimori, and T. Higashimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1805 (1987).
22. T. Yoshimura, T. Masuda, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **21**, 1899 (1988).
23. J. Fujimori, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **20**, 1 (1988).
24. L. G. Toy, B. D. Freeman, R. J. Spontak, A. Morisato, and I. Pinnau, *Macromolecules*, **30**, 4766 (1997).
25. G. Kwak and T. Masuda, *Macromolecules*, **33**, 2964 (2000).
26. K. D. Dorkenoo and P. H. Pfromm, *Macromolecules*, **33**, 3747 (2000).
27. R. Schlund, R. R. Schrock, and W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8004 (1989).
28. K. Akiyoshi, T. Masuda, and T. Higashimura, *Makromol. Chem.*, **193**, 755 (1992).
29. T. Masuda, K. Mishima, J. Fujimori, M. Nishida, H. Muramatsu, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 1401 (1992).
30. T. Masuda, K. Mishima, H. Seki, M. Nishida, and T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **32**, 19 (1994).
31. T. Mizumoto, T. Masuda, and T. Higashimura, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 1769 (1995).
32. H. Kaneshiro, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **35**, 17 (1995).

33. H. Hayano and T. Masuda, *Macromolecules*, **31**, 3170 (1998).
34. H. Hayano and T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3041 (1997).
35. M. Buchmeiser and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **28**, 6642 (1995).
36. M. Buchmeiser, N. Schuler, G. Kaltenhauser, K. H. Ongania, I. Lagoja, K. Wurst, and H. Schottenberger, *Macromolecules*, **31**, 3175 (1998).
37. Y. Kishimoto, T. Miyatake, T. Ikariya, and R. Noyori, *Macromolecules*, **29**, 5054 (1996).
38. M. Isomura, Y. Misumi, and T. Masuda, *Polym. Bull.*, **45**, 335 (2000).
39. G. B. Butler and F. L. Ingley, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 894 (1951).
40. J. K. Stille and D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1697 (1961).
41. H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, S. Kaplan, J. Harbour, X.-Q. Yang, D. B. Tanner, J. M. Pochan, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4417 (1983).
42. Y. S. Gal and S. K. Choi, *Polymer (Korea)*, **11**, 563 (1987).
43. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **26**, 115 (1988).
44. Y. H. Kim, Y. S. Gal, U. Y. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **21**, 1991 (1988).
45. Y. S. Gal, B. Jung, H. N. Cho, W. C. Lee, and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **28**, 259 (1990).
46. Y. S. Gal and S. K. Choi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 345 (1993).
47. H. J. Lee, Y. S. Gal, W. C. Lee, J. M. Oh, S. H. Jin, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **28**, 1208 (1995).
48. M. S. Ryoo, W. C. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **23**, 3029 (1990).
49. H. H. Fox and R. R. Schrock, *Organometallics*, **11**, 2763 (1992).
50. 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).
51. D. W. Samuel, I. Ledoux, C. Dhenaut, J. Zyss, H. H. Fox, R. R. Schrock, and R. J. Silbey, *Science*, **265**, 1070 (1994).
52. C. Halvorson, A. Hays, B. Kraabel, R. Wu, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **265**, 1215 (1994).
53. Y. S. Gal, H. J. Lee, and S. K. Choi, *Macromolecular Rep.*, **A33**, 57 (1996).
54. H. Kubo, S. Hayano, Y. Misumi, and T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 279 (2002).
55. T. Masuda, N. Sasaki, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **8**, 717 (1975).
56. H. Kaneshiro, S. Hayano, and T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 113 (1999).
57. S. H. Kim, Y. H. Kim, H. N. Cho, S. K. Kwon, H. K. Kim, and S. K. Choi, *Macromolecules*, **29**, 5422 (1996).
58. S. J. Jeon, D. J. Cho, S. C. Shim, T. J. Kim, and Y. S. Gal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 877 (1999).
59. S. J. Jeon, D. J. Cho, S. C. Shim, T. J. Kim, and Y. S. Gal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2663 (2000).
60. S. J. Jeon, D. J. Cho, S. C. Shim, T. J. Kim, and Y. S. Gal, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 980 (2000).