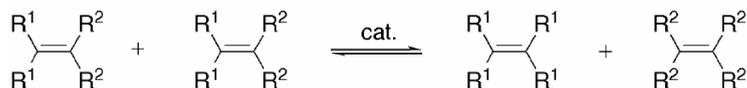


## 복분해(Metathesis) 반응을 통한 다양한 유기화합물 및 고분자의 합성

올해 노벨 화학상은 세 명의 화학자, 프랑스 페트롤연구소의 Yves Chauvin 박사와 미국 캘리포니아공대의 Robert H. Grubbs 교수, 매사추세츠 공대의 Richard R. Schrock 교수에게 복분해(複分解) 반응(상호자리교환 반응, metathesis reaction) 개발의 공로로 공동 수여되었다. Chauvin 박사는 복분해 반응의 작동 기작에 관하여 연구하였고(1971), Schrock 교수(텅스텐(W)과 몰리브덴(Mo) 촉매, 1988)와 Grubbs 교수(루세늄(Ru)계 촉매, 1992)는 반응성 높은 새로운 metathesis 촉매 개발에 크게 기여하였다.

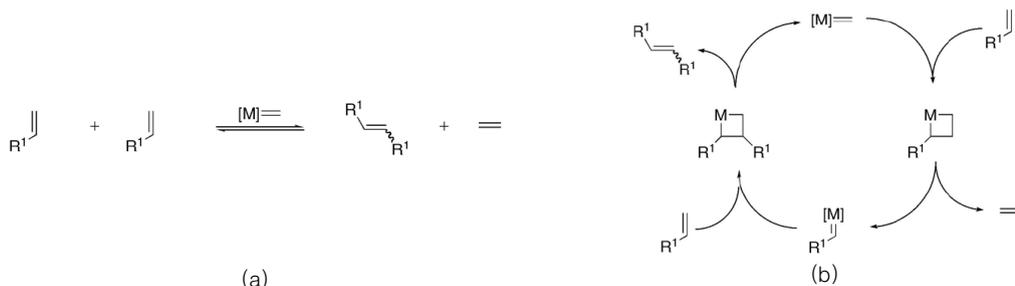
그리스어에 어원을 가지는 meta(change)와 thesis(position) 합성어인 metathesis는 화학분야에서는 분자를 이루는 원자나 원자군들 사이의 자리를 서로 바꾼다는 뜻으로 쓰이고 있다. 말하자면 춤을 출때 서로 짝을 바꿔 추는 것에 비유할 수 있다. 즉 metathesis 반응에서는,  $AB+CD \rightarrow AC+BD$ 에서 B는 C와 교환되어 새로운 화합물을 만든다. **반응식 1**은 올레핀 metathesis 반응을 보여주고 있다. 특히, 반응물이 석유정제 과정에서 저렴하게 얻을 수 있는 올레핀의 경우 알킬리딘의 자리교환을 통해 좀더 고부가가치를 지니는 새로운 분자구조의 생성물을 얻을 수 있다.



**반응식 1**

현재 복분해 반응은 학술적 연구뿐 아니라, 에이즈·암·간염 치료제 등 의약품과 생물농약에 쓰이는 페로몬, 콘택트렌즈 등에 쓰이는 생체적합 플라스틱 등 화학 및 재료 제조에 널리 활용되고 있다. 또한 복분해 반응은 두 화합물이 결합해 서로 다른 화합물을 만들기 때문에 일반 화학반응 과정에 생성되는 위험한 부산물이 없어 환경친화적인 방법이라는 점도 높이 평가 받고 있다.

복분해 반응은 Ziegler 박사에 의해 에틸렌 중합이 최초로 보고된 얼마 후인 1950년대 후반에 발견되었지만 그 반응 메커니즘은 알려져 있지 않았다. 이후 일련의 특허들이 출원되었으며, 1957년 듀폰사의 한 특허는 H. S. Eleuterio에 의해 불포화 고분자의 형성을 보고하기도 하였다. 초기 올레핀 복분해 반응 연구 기간 동안 여러 메커니즘 이론들은 존재하였고, Calderon과 J. C. Mol은 동위원소로 표지된 올레핀을 이용하여 복분해 반응이 분자간 교환에 의한 것임을 처음으로 증명하였다. 하지만 당시에도 분자간 상호 교환이 어떻게 일어나며, 금속 중의 정확한 역할에 대한 설명은 이루어지지 못하였다. 1971년에 Yves Chauvin과 그의 학생인 Jean-Louis Herisson은 **반응식 2**와 같은 복분해 반응의 작동 기작을 발표하였다.



**반응식 2**

Olefin metathesis는 두 개의 치환된 알켄과 전이금속 촉매 반응에 의해 알킬리딘기가 교환되는 반응으로 C-C 이중결합과 알킬리딘기를 가진 전이금속 착물 사이에 고리가 형성되어 진행된다. 촉매는 균일상과 불균일상 촉매로 크게 나누어지고, 촉매 활성화와 반응 조건은 전이금속과 리간드의 종류에 의해 결정된다. 가장 중요한 촉매는 Schrock의 Mo 착물과 Grubbs의 Ru 착물로 아래와 같은 차이를 가지고 있다. 촉매로 사용된 안정화된 알킬리딘 전이금속 착물은 개시제로 간주되는데, 이 촉매들은 반응 초기에 이중결합과 알킬리딘의 교환에 의해 활성을 가지는 금속 카빈 착물로 바뀌고, 이 개시 속도는 Mo경우가 매우 높고, Ru은 치환체에 많이 의존한다. Grubbs의 Ru 촉매는 극성 작용기에 잘 견디고, 산소와 수분에 덜 민감하다. 작용기와 부반응을 하여 활성을 잘 잃는 Schrock의 Mo 촉매는 종종 더 높은 활성을 가진다. **그림 1**과 **그림 2**는 Schrock과 Grubbs의 대표적인 복분해 촉매들을 보여주고 있다.

Schrock과 Grubbs의 촉매는 합성 화학자들에게 새로운 기회를 제공하며, 유기화학에서 복분해 촉매의 광범위한 이용은 매우 다양한 기능기의 도입, 효율적인 결합을 가능하게 하였다. **반응식 3**은 복분해 반응의 다양한 응용 예들을 보여준다. 이는 비고리 화합물 간의 반응(cross-metathesis), 고리화합물 반응(ring-closing metathesis), 개환 복분해 반응(ring-opening metathesis), 고리 열려진 중합반응(ring-opening metathesis polymerization, ROMP), 아크릴 다이엔 복분해 중합(acrylic diene metathesis polymerization) 등을 포함한다. 특히 고리 열려진 중합반응(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)은 전기 전도성 고분자인 폴리아세틸렌 등 다기능성 고분자 물질을 합성하는데 응용될 수 있다.

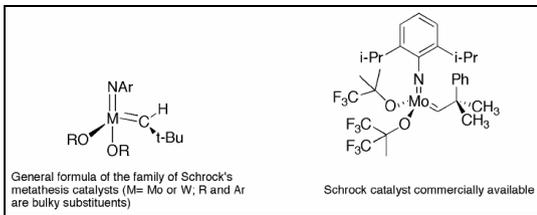


그림 1

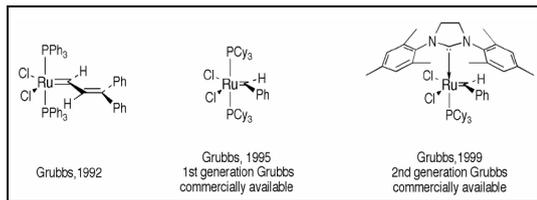
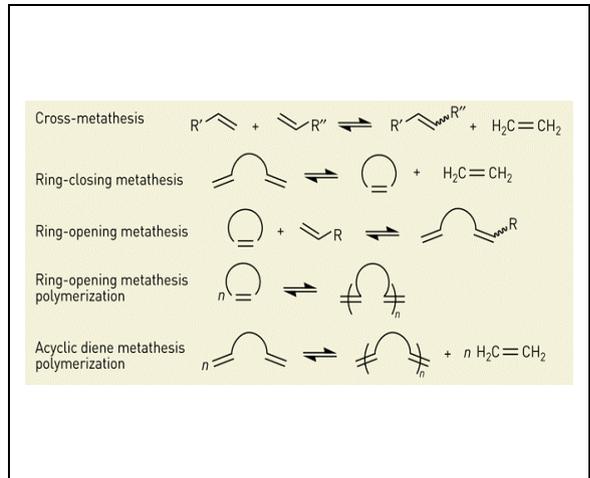


그림 2



반응식 3

이와 같이 복분해 반응 촉매는 다른 방법으로는 접근하기 어려운 화합물의 합성을 가능하게 하였다. 특별히, 그럽스와 슈록의 촉매들은 개발된 후 짧은 기간 안에, 특별한 특성을 가진 고분자, 고분자와 연료의 첨가제, 곤충 페로몬, 제초제, 의약과 같은 생물학적 활성을 가진 화합물의 합성 등에 폭넓게 응용되었다. 현재 몇몇 복분해 촉매들은 상업적으로 판매되고 있어 더욱 많은 화학자들에 의해 사용되어지고 있다. 이러한 촉매 개발의 원천적 연구는 우리에게 유기 분자의 다양한 변화에 대해 탐구하고 “친환경” 화학에 공헌할 새로운 가능성을 제시해주고 있다.

본 내용은 The Nobel Prize in Chemistry 2005 Prize Announcement Press Release Advanced Information (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/chemadv05.pdf>) 과 Chemical & Engineering News : Cover story – Olefin Metathesis, 2002 Volume 80, Number 51 (<http://pubs.acs.org/cen/coverstory/8051/8051olefin.html>) 의 자료를 발췌 정리하였습니다.

<부산대학교 고분자공학과 백현중, e-mail: hpaik@pusah.ac.kr>