

금속복합체를 촉매로 사용한 리빙 라디칼 중합: 루테늄 촉매 및 철 촉매의 진화

Makoto Ouchi · 백경열 · 이상호 · Takaya Terashima · Mitsuo Sawamoto

1. 전이금속을 이용한 리빙 라디칼 중합

라디칼 중합은 전체 범용 고분자 생산량의 50% 이상을 차지하는 중요한 고분자 합성법으로 산업적으로도 학문적으로도 매우 비중이 높고, 특히 라디칼 활성화 특유의 성질로 인하여 기존의 이온중합에서 합성하기 어려운 다양한 극성 기능성 고분자를 손쉽게 합성할 수 있기 때문에 나노테크놀로지를 기반으로 하는 IT/BT/ET/ST 기능성

소재 합성에 매우 적합하다고 할 수 있다. 하지만, 이러한 라디칼 중합은 라디칼 활성화 특유의 이분자 정지반응(재결합 및 불균등화 반응)이 일어나기 때문에, 분자량과 분자량 분포가 제어된 고분자의 합성에 적용이 불가능하였으나, 1990년대에 들어와 다양한 방법을 이용한 라디칼 중합 메커니즘을 통한 정밀 중합 합성법(리빙 라디칼 중합법)이 보고되기 시작하면서 이 분야에 있어서 새로운 국면을 맞이하게 되었다.¹⁻⁵ 특히, 전이금속을 이용한 리빙 라디칼 중합법은 일본

Makoto Ouchi

1996 Kyoto University 고분자화학(학사)
 1998 Kyoto University 고분자화학(석사)
 2001 Kyoto University 고분자화학(박사)
 2001~2004 Toyota Central R&D Labs., Inc., Researcher
 2004 Department of Polymer Chemistry, Assistant Professor
 2007~2009 California Institute of Technology, Visiting Researcher
 2010~현재 교토대학교 고분자화학 부교수

백경열

1996 숭실대학교 섬유공학과(학사)
 1999 Kyoto University 고분자화학(석사)
 2002 Kyoto University 고분자화학(박사)
 1997 Kyoto University 고분자화학 연구원
 2002~2004 University of California, Berkeley 화학과 박사후 연구원
 2004~2006 University of California, Berkeley 화학공학과 박사후 연구원
 2006~현재 한국과학기술연구원(KIST) 나노하이브리드 연구센터 선임연구원

이상호

2008 숭실대학교 섬유공학과(학사)
 2010 고려대학교 화학과(석사)
 2008~2010 한국과학기술연구원(KIST) 나노하이브리드 연구센터 학연 연구원
 2010~현재 Kyoto University 고분자화학(박사과정)

Takaya Terashima

2002 Undergraduate School of Industrial Chemistry, Kyoto University (학사)
 2004 Kyoto University 고분자화학(석사)
 2007 Kyoto University 고분자화학(박사)
 2007~현재 Kyoto University 고분자화학 부교수

Mitsuo Sawamoto

1974 Kyoto University 고분자화학(학사)
 1976 Kyoto University 고분자화학(석사)
 1979 Kyoto University 고분자화학(박사)
 1979 Japan Society of the Promotion of Science, Research Fellow
 1980~1981 University of Akron, Visiting Researcher
 1981 Kyoto University 고분자화학 조교수
 1991 Kyoto University 고분자화학 Lecture
 1993 Kyoto University 고분자화학 부교수
 1994~현재 Kyoto University 고분자화학 교수

Makoto Ouchi



백경열



이상호



Takaya Terashima

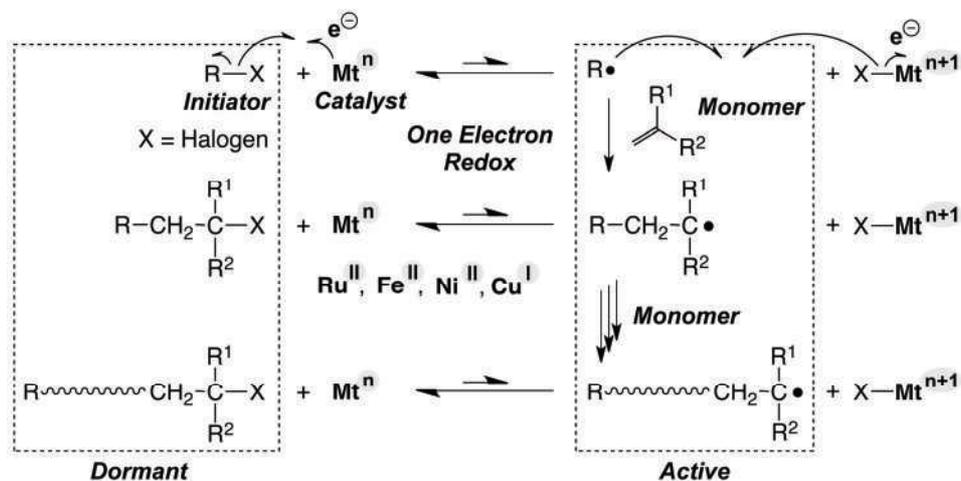


Mitsuo Sawamoto



Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Evolution of Ruthenium and Iron Catalysts

Kyoto University 고분자화학(Makoto Ouchi, Sang-Ho Lee, Takaya Terashima, and Mitsuo Sawamoto, Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan) e-mail: sawamoto@star.polym.kyoto-u.ac.jp
 한국과학기술연구원 나노하이브리드 연구센터(Kyung-Youl Baek, Nanohybrids Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: baek@kist.re.kr



Scheme 1. Metal-catalyzed living radical polymerization.

교토대학교의 Sawamoto 그룹이 1994년도에 세계최초로 루테튬(Ru) 전이금속을 사용하여 메타크릴레이트 단량체의 정밀중합을 보고한 이후 비슷한 시기에 미국 카네기 멜론대학의 Matyjaszewski 그룹에서 동(Cu) 전이금속을 사용한 스타이렌 단량체의 리빙 라디칼 중합법(원자이동 라디칼 중합법, ATRP)이 개발이 되어 현재까지 이 중합법을 통한 정밀제어 가능성 고분자의 합성이 활발하게 이루어지고 있는 상황이다.^{2,3,6-8}

Scheme 1과 같이 일반적으로 전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합법은 전이금속과 리간드로 이루어진 금속복합체(metal complex) 촉매가 일전자 산화환원반응을 통하여 개시제 또는 성장 고분자 말단의 탄소-할로젠 결합을 가역적으로 활성화시킴으로써 중합이 진행된다. 여기에서 금속복합체(Mt^n)는 할로젠 화합물인 개시제로부터 할로젠(X)을 얻음으로써 일전자 산화가 되어 고산화 복합체(Mt^{n+1})를 형성하게 되며, 개시제에 라디칼종(active species)을 만들게 된다. 이때 형성된 개시제 라디칼 종은 단량체와 반응을 함으로써 성장반응을 하게 되고, 고산화 복합체(Mt^{n+1})는 다시 할로젠을 성장말단에 돌려보냄으로써 성장반응의 라디칼 종을 비활성종(dormant species)으로 변환시키면서 원래 가수의 금속복합체(Mt^n)로 재생이 된다. 이러한 가역적활성화 반응은 매우 빠르게 일어나며 이러한 촉매사이클을 반복함에 따라 고분자가 성장을 하게 되는데, 순간적인 라디칼 활성화와 보다 긴 시간의 성장중 비활성화를 통하여 성장 라디칼종의 농도를 감소시킴으로써 기존 자유라디칼 중합에서 발생하던 재결합과 불균등화 반응과 같은 부반응을 억제, 합성된 고분자의 분자량과 분자량 분포를 제어시킬 수 있게 된다. 이를 위해서는 단량체와 라디칼종을 제어할 수 있는 촉매, 할로젠화합물 개시제의 선택이 중요하며, 그 중에서도 촉매인 금속복합체의 설계가 특히 중요하다. 중심금속으로서는 Sawamoto 그룹이 개발한 루테튬,² 철,⁹ 니켈,¹⁰ 레늄,¹¹ 등과 Matyjaszewski 그룹에서 개발한 동이^{3,12,13} 있으며, 주위의 리간드와 함께 적절히 설계한다면 산화환원전위(전자 주개받개의 쉬운 정도)라든지 할로젠의 친화성을 제어할 수 있기 때문에 다양한 단량체의 라디칼 중합에 대응한 촉매활성을 쉽게 조절할 수가 있다. 이러한 촉매의 산화환원 반응 사이클은 촉매가 중간에 활성을 잃어버리면 중합이 멈추거나 부반응이 생기기 때문에 중합 중에 촉매사이클을 효율적으로 높일 필요가 있는데, 금속복합체의 산화환원 반응의 평형을 유지, 촉진시킴과 동시에 동적변환을 유의하여 중심금속, 리간드, 첨가물, 용매 등을 설계하는 것이

중요하다. 또한 높은 극성을 갖는 기능성기에 의해서 촉매활성이 없어지는 문제에 대해서는 효과적인 리간드의 설계를 통하여 산화 및 환원된 금속복합체의 극성기에 대한 내성을 부여하는 것이 중요하다.

하지만, 전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합법에 있어서 가장 문제가 되고 있는 부분은 최종 생성고분자내의 금속촉매가 잔존할 수 있다는 점인데, 이러한 문제점을 해결하기 위해 지금까지는 리간드의 설계를 통하여 촉매제거를 용이하게 하는 방법이 주로 이용되어 왔으나, 현재는 보다 근본적인 해결을 위한 고효율의 촉매 시스템을 개발하여 극소량의 금속촉매 양으로 중합을 제어할 수 있는 시스템 개발 쪽으로 연구가 진행되고 있으며 최근에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.¹³ 본 논문에서는 Sawamoto 그룹에서 개발한 루테튬과 철 전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합법의 최신동향을 소개하고자 한다.

2. 루테튬 촉매

2.1 루테튬 촉매의 진화

본 중합촉매의 구간이라고 말할 수 있는 산화환원 특성은 중심금속의 종류와 리간드의 전자적 및 입체적 특성에 의해서 크게 영향을 받기 때문에 리빙 라디칼 중합의 제어에 있어서 이러한 구성요소의 설계는 매우 중요하다. 루테튬 촉매는 2가와 3가 사이에서 산화환원 특성을 보이기 때문에 잠재적으로 극성기에 대한 내성이 높아 고효율화를 위해서 다양한 종류의 리간드의 설계가 시도되어 왔다. 그림 1에서와 같이 Sawamoto 그룹에서는 최초로 발견한 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 촉매를² 시작으로 하여 다양한 종류의 루테튬 촉매를 개발하여왔는데, 그 중에서도 인데닐(indenyl) 환과⁴ 펜타메틸사이클로펜타디엔(pentamethylcyclopentadiene, Cp*) 환을¹⁵ 갖는 하프-메탈로센(half-metalocene) 형태의 루테튬 복합체가 높은 촉매활성을 보이는 것을 발견하여, 이러한 촉매를 기반으로 한 리간드를 설계함으로써 활성을 보다 높이는 방향으로 연구를 진행해 왔다. 본 논문에서는 Cp* 그룹을 갖는 루테튬 복합체에 초점을 맞추어 최근의 결과를 설명한다.

2.2 Cp* 그룹을 갖는 루테튬 촉매의 특성

트라이페닐포스핀(triphenylphosphine, PPh_3) 리간드를 갖는 Cp*

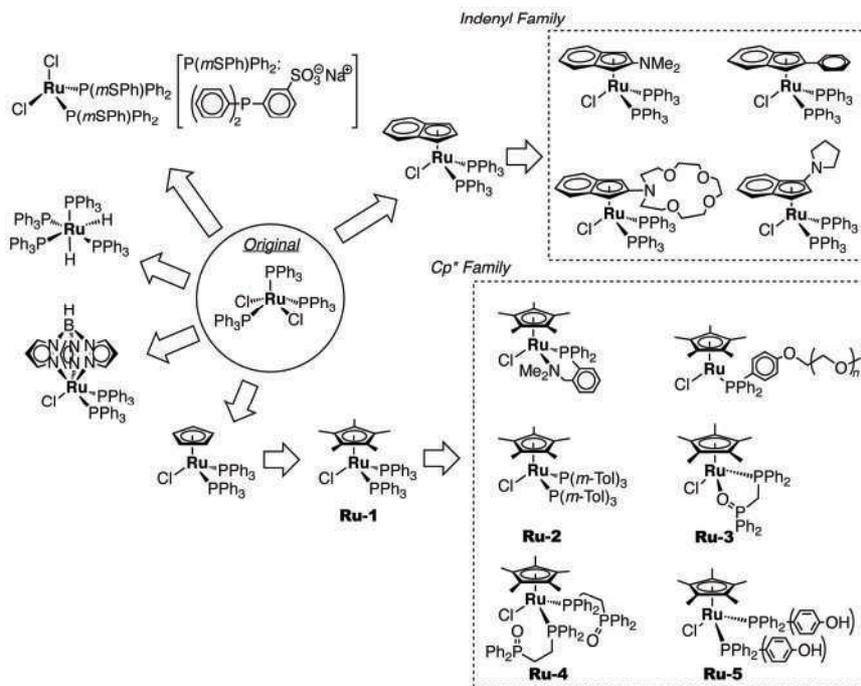
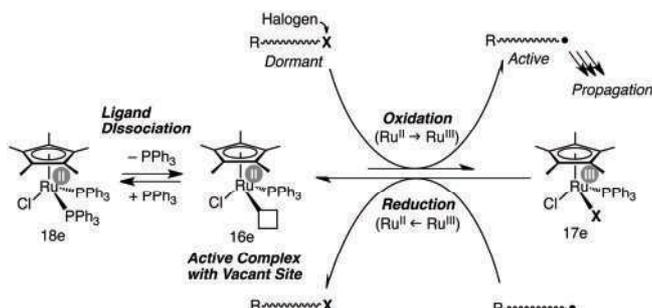


그림 1. Evolution of ruthenium catalysts for living radical polymerization.



Scheme 2. Catalysis of Cp*RuCl(PPh₃)₂ for living radical polymerization.

형 루테늄 촉매 Cp*RuCl(PPh₃)₂ (**Ru-1**)는 산화환원전위가 비교적 낮아 할로젠 개시제(R-X; X=할로젠)와 빠른 할로젠 교환반응을 일으키기 때문에¹⁶ 본질적으로 고활성 촉매특성을 나타낼 것으로 기대되었으나 중합속도를 현저하게 향상시킬 만큼의 활성은 높지 않았다.¹⁵ 이는 이 금속 복합체가 안정한 18전자로 이루어져 있으며, 할로젠을 받은 뒤의 Cp*RuX(Cl)PPh₃ 역시 분리(isolation)가 가능할 정도로 안정하기 때문에 할로젠을 받기 위한 리간드(PPh₃)의 탈리에 따른 활성 촉매 변환 및 할로젠을 효율적으로 라디칼 성장종으로 돌려보내기 위한 3가 복합체에서 2가 복합체로의 변환이 불충분하기 때문으로 생각된다(Scheme 2). 본 금속 복합체가 리빙 라디칼 중합의 촉매로서 기능을 발휘하기 위해서는 다른 루테늄 복합체와 마찬가지로 이민 화합물이라든지,^{17,18} 약한 루이스산(Lewis acid) (Al(O⁻Pr)₃ 등)¹⁹ 필요한데, 이러한 보조 촉매가 금속복합체의 변환을 촉진시켜 중합을 제어시키는 것으로 생각된다. 예를 들어서 과량으로 첨가한 이민 보조 촉매는 루테늄 복합체의 포스핀 리간드와 동적으로 리간드 교환이 가능한데,^{17,20} 이러한 리간드가 *in-situ*로 새로운 복합체를 형성시켜 중합을 제어하거나, 루이스산 보조촉매의 경우, 루테늄 3가 복합체와 작용하여 복합체의 환원반응을 촉진시키는 것을 통하여^{19,21} 중합을 제어하는 것으로 생각된다. 이러한 점을 숙지하여

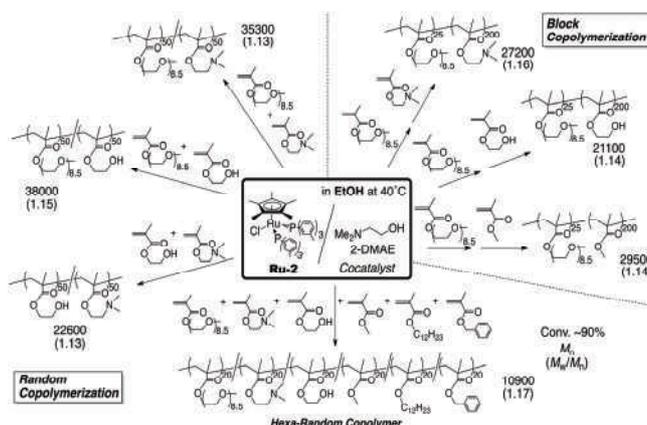
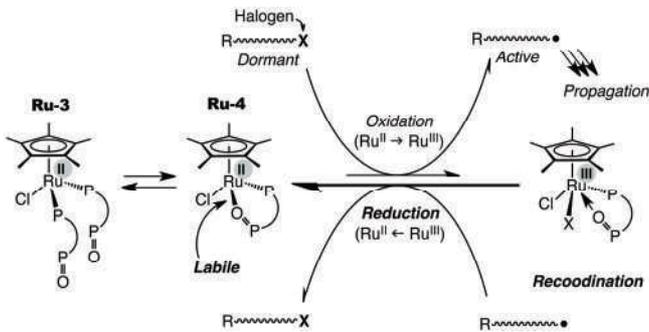


그림 2. Random and block copolymerizations via ethanol-mediated living radical polymerization with Ru-2.

Cp*를 갖는 루테늄 복합체의 리간드를 설계하고 중합조건을 검토함으로써 촉매활성의 향상을 꾀하였다.

2.3 에탄올을 용매로 하는 고활성 촉매 시스템

Cp*RuCl(PR₃)₂는 4량체의 루테늄 복합체인[Cp*Ru(μ₃-Cl)]₄를 전구체로 하여 2당량의 포스핀(PPh₃)을 혼합함으로써 생성되어지는데, 여기서 다양한 포스핀 리간드를 [Cp*Ru(μ₃-Cl)]₄와 혼합하여 분리없이 직접 중합에 사용함으로써 리간드의 전자적 요인 또는 입체적 요인이 촉매 활성에 주는 영향을 살펴보았다. 그 결과 메타토플포스핀(*m*-tolyl phosphine) 리간드와 같이 적당하게 입체적 장애를 갖는 리간드를 사용한 Cp*루테늄 복합체(**Ru-2**)를 사용하면 중합활성이 향상되는 것을 발견하였다. 이는 적당한 크기의 입체적 장애가 리간드의 탈리를 촉진시켜 고활성 촉매를 형성시킨 것으로 생각된다. 이러한 촉매에 대해서 용매로서 극성이 높은 에탄올을 사용할 경우 포스핀 탈리가 더욱 더 촉진되는 것을 ³¹P NMR 측정을 통해서 관찰할 수 있었는데, 에탄올은 환경의 부



Scheme 3. Proposed catalysis of BPMO-ligated Cp*Ru complexes (Ru-3 and Ru-4) in metal-catalyzed living radical polymerization.

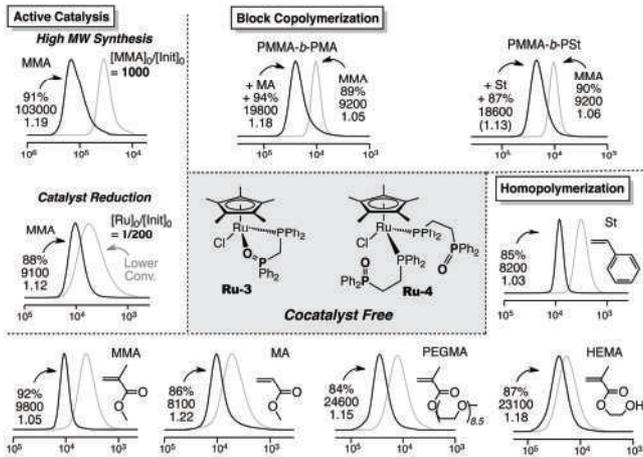


그림 3. Catalytic performances of Ru-3 and Ru-4 for living radical polymerization.

하가 적을 뿐만 아니라 다양한 극성그룹을 갖는 기능성 단량체의 중합 용매로서 효과적이기에 이러한 극성의 기능성 그룹을 갖는 단량체의 중합제에 적합하다. 그림 2에서와 같이 극성그룹을 갖는 랜덤 및 블록 공중합체, 심지어 극성이 다른 6종의 랜덤공중합체의 중합도 효과적으로 제어하여 조성과 분자량이 조절된 극성 기능성 고분자가 합성되는 것을 알 수 있었다.

2.4 비스포스포노옥사이드(Bisphosphine Monoxide)를 리간드로 갖는 고효성 촉매계

4량체의 CP* 루테튬 복합체인 $[Cp^*Ru(\mu_3-Cl)]_4$ 에 대하여 비대칭 킬레이트 리간드인 비스포스포노옥사이드(BPMO)를 조합시킴으로써 활성이 높은 루테튬 복합체를 제조하였다.²⁴ ³¹P NMR 해석을 통해서 스페이서가 메칠렌인 BPMO로부터는 monodentate 형이 배워진 Ru-3 이, 스페이서가 에틸렌인 BPMO에서는 bidentate 형이 배워진 Ru-4 가 정량적으로 얻어진 것을 알 수 있었으며 이는 혼합비에 의존하지 않고 스페이서의 탄소수에 대응하여 선택적으로 형성되었다. 이러한 금속 복합체는 중래의 루테튬 복합체와 달리 조촉매를 사용하지 않고도 높은 촉매활성을 나타내는데, 포스포옥사이드부의 킬레이트에 의한 재배치에 의하여 루테튬이 3가에서 2가로 변환되는 반응이 촉진되었기 때문으로 생각된다(Scheme 3). 또한 포스포옥사이드 부위를 갖지 않는 모델 리간드(PMePh₂)만 사용하거나 또는 PMePh₂와 포스포옥사이드를 동시에 섞은 경우에는 중합제에 어려움이거나 중합속도가 떨어지는 것을 확인하였으며 이를 통해 킬레이트 리간드 효과가 중요한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 신규 루테튬 촉매는 그림 3과 같이 다양한 기능성

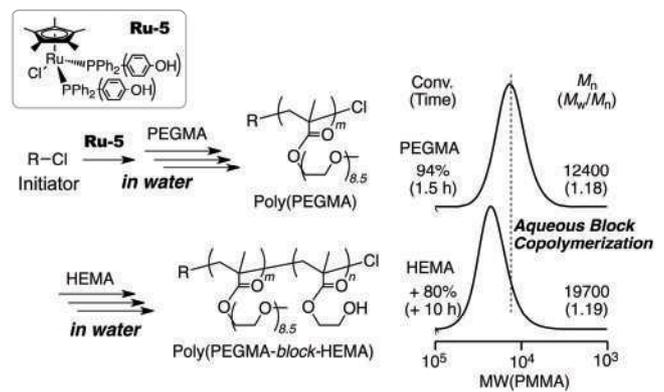


그림 4. Aqueous block copolymerization of PEGMA and HEMA with Ru-5 in H₂O (pH 8.0) at 40 °C. [PEGMA]₀=0.5 M; [H-(MMA)₂-Cl]₀=20 mM; [[Cp*Ru(μ₃-Cl)]₄]₀=0.5 mM; [PPh₂(oPhOH)]₀=4.0 mM; [HEMA]_{add}=1.0 M.

단량체의 중합제어, 블록 공중합체, 고분자량의 중합체, 그리고 극소량의 촉매를 사용한 중합제어에 있어 탁월한 효과가 있었다.

2.5 고효성 수중 중합용 촉매

2.3에서 기술한 에탄올에 의해 촉매와 리간드의 탈리가 촉진시키는 효과는 물을 사용한 경우에 보다 현저하게 나타났다. 에탄올을 용매로 하여 Ru-2를 촉매로 한 PEGMA의 중합계에 물을 첨가해 가면, 중합제어가 유지되면서 중합속도가 증가하게 되는데,²⁵ 예를 들어 물의 양을 25 vol%로 하면, 아민 조촉매를 혼합하지 않고도 매우 빠른 속도로 리빙 라디칼 중합이 진행되는 것을 알 수 있었다. 이보다 많은 물을 첨가하면 금속 복합체가 불용화되어 중합 제어가 불가능하였다. 이를 극복하기 위하여 루테튬 복합체 Ru-5를 사용하여 수용액 상에서의 중합을 검토하였는데, 염소형 개시제[H-(MMA)₂-Cl]를 사용하여 40도에서 PEGMA의 중합을 검토한 결과, 고속으로 중합이 진행되어(2시간에 중합율 97%), 분자량과 분자량 분포가 제어된 고분자를 얻을 수 있었다($M_n=37,800$, $M_w/M_n=1.32$). 더욱이 촉매 양을 개시제에 대해서 1/50 당량까지 줄여도 중합제어가 가능하였으며, PEGMA와 수산기를 갖는 HEMA의 블록공중합체 역시 제조 가능한 것을 알 수 있었다(그림 4). 이러한 결과는 지금까지 금속 촉매를 사용한 리빙 라디칼 중합법에 있어서 전례가 없을 정도의 높은 촉매 활성으로 상당히 고무적인 결과라고 할 수 있으며, 이를 통하여 수중에서 중합이 가능한 메타크릴산 나트륨이라든지 암모늄염을 갖는 메타크릴레이트 등의 다양한 수용성 단량체의 중합제어 역시 가능하였다.

3. 철 촉매

3.1 철 촉매의 진화

루테튬과 동족원소인 철 복합체 또한 리빙 라디칼 중합에 대한 촉매활성을 보일 수 있는데 철은 지구상에 풍부하게 존재하는 저가의 금속이고, 안정성이 높기 때문에 리빙 라디칼 중합의 실용화에 있어 매우 중요한 금속이다. 하지만 루테튬 이라든지 동과 비교하여 그 촉매활성은 낮아 그동안 고분자량 중합체의 합성이라든지 기능성 단량체의 중합제어가 힘든 문제점이 있었다. Sawamoto 그룹은 이러한 문제를 해결하고자 철 촉매의 개발을 추구하였는데 그림 5에 지금까지 개발한 대표적인 철 촉매를 소개하였다. 이 논문에서는 최근 개발한 Fe-1~6에 대해서 설명한다.

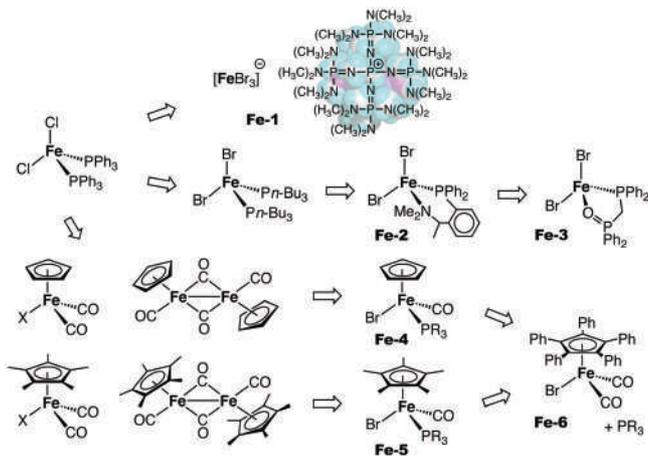


그림 5. Evolution of iron catalysts for living radical polymerization.

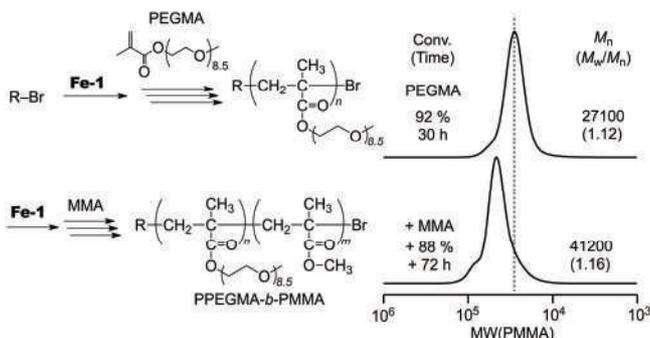


그림 6. Block copolymerization of PEGMA and MMA with $\text{FeBr}_2/\text{PZN-Br}$ (**Fe-1**) in THF at 60 °C: $[\text{PEGMA}]_0=1000$ mM; $[\text{H-(MMA)}_2\text{-Br}]_0=20$ mM; $[\text{FeBr}_2]_0=10$ mM; $[\text{PZN-Br}]_0=10$ mM; $[\text{MMA}]_{\text{add}}=2000$ mM; $[\text{FeBr}_2]_{\text{add}}=10$ mM; $[\text{PZN-Br}]_{\text{add}}=10$ mM.

3.2 포스파젠(phosphazene) 철 촉매

2가의 브롬철(FeBr_2)에 암모늄염(ammonium salt) 또는 포스포늄염(phosphonium salt) 등의 오늄염(onium salt)이 조합시킴으로써 생성된 음이온성 철 복합체가 촉매활성을 보이는 것이 보고되었으나,²⁶ 그 활성이 매우 낮고 중합 도중에 멈춰버리는 문제점이 있었다. Sawamoto 그룹은 프리 할로젠 쌍 음이온을 갖는 거대한 포스파제늄 이온에 주목하여 FeBr_2 와 혼합함으로써 그 촉매활성을 검토하였다. FeBr_2 와 브롬화된 포스파제늄 이온(PZN-Br)의 적량 혼합물(**Fe-1**)에 대하여 브롬 개시제 $[\text{H-(MMA)}_2\text{-Br}]$ 와 함께 MMA를 중합한 결과, 단순히 오늄염(암모니아염 또는 포스포늄염)을 혼합한 경우라든지 포스핀 리간드 복합체 $[\text{FeBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ 를 사용한 경우와 비교하여, 높은 중합율을 보이며 중합이 진행됨과 동시에 분자량이 제어된 고분자를 얻을 수 있었다.²⁷ 이 촉매를 사용할 경우, 1,000 정도의 중합도를 갖는 PMMA 중합체 역시 중합 제어되는 것을 알 수 있었다($M_n=91,000$, $M_w/M_n=1.14$).

또한 중성 철 복합체인 $\text{FeBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 는 PEGMA와 같은 극성기를 갖는 단량체의 중합에 대부분 촉매활성을 보이지 않았으나, 이 포스파젠 철 복합체는 PEGMA 중합에 대해서도 촉매활성을 보이는 것을 확인하였다. 이는 이 금속복합체가 이온화되었기 때문에 극성기와 철 금속과의 상호작용을 약하게 만들어 극성기에 대한 내성을 향상시켰기 때문으로 판단된다. 중합후기에도 성장말단에 의한 부반응이 일어나지 않기 때문에 MMA 첨가를 통하여 PEGMA와 MMA의 블록 공중합체를 손쉽게 합성할 수

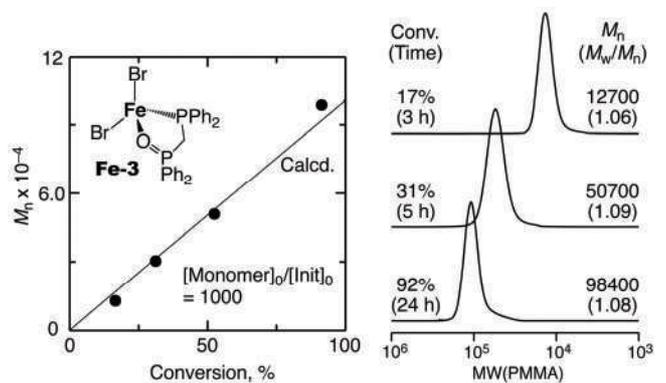


그림 7. Iron-catalyzed living radical polymerization of MMA with $\text{FeBr}_2/\text{PPh}_2(\text{CH}_2)\text{POPPh}_2$ (**Fe-3**) in toluene at 60 °C: $[\text{MMA}]_0=5000$ mM; $[\text{H-(MMA)}_2\text{-Br}]_0=5.0$ mM; $[\text{FeBr}_2]_0=5.0$ mM; $[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)\text{POPPh}_2]_0=5.0$ mM.

있었다(그림 6).

3.3 킬레이트 배위 철 촉매

Scheme 2에서 보인 바와 같이, 일부의 복합체는 리간드의 탈리와 재배치를 반복함으로써 할로젠의 주고 받음 사이클을 촉진시키는데, 이러한 관점에서 hemi-labile한 킬레이트 리간드는 상당히 흥미롭다. 예를 들어, Cp^* 루테튬 복합체에 대해서 효과를 보인 포스핀-아민 리간드(PN리간드, 그림 1)를 FeBr_2 에 배위시킨 복합체(**Fe-2**)는 MMA의 중합에 있어서 높은 활성을 보이며, 중합후기까지 높은 중합 제어성을 보이는 것을 알 수 있었다.²⁸

PN 리간드와 마찬가지로 Cp^* 루테튬 복합체에 대해서도 효과를 보인 비스포스핀모노옥사이드 리간드(BPMO 리간드)를 FeBr_2 와 배위시킨 복합체 **Fe-3**의 경우에도 MMA의 중합에 이용해 본 결과, 중합이 마지막까지 순조롭게 진행되어, 13시간에 중합율 89%일 때 얻은 고분자의 분자량 및 분자량 분포를 검토한 결과 정밀하게 제어된 것을 확인할 수 있었다($M_n=9,700$, $M_w/M_n=1.08$). 이 고분자의 구조를 MALDI-TOF-MASS로 해석해본 결과, 양 말단에 개시제 구조를 포함한 PMMA에 유래하는 피크만 관측되어 중합후기에도 부반응이 전혀 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 철 복합체의 촉매활성은 매우 높아서 1,000 정도의 중합도에 있어서도 분자량 분포 1.10 이하의 PMMA의 합성이 가능하였다(conversion=92%, $M_n=98,400$, $M_w/M_n=1.08$) (그림 7).²⁹

3.4 Cp^* 계 카르보닐 포스핀 철 복합체

Sawamoto 그룹은 지금까지 카르보닐과 다이클로로펜타다이엔 환($\text{Cp}'=\text{Cp}$, Cp^*)을 갖는 단핵 철 복합체($\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$: $\text{X}=\text{Br}$, I) 또는 이핵 철 복합체($[\text{Cp}'_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2]$)가 스타이렌(St) 및 메칠 아크릴레이트(MA)의 중합제어에 활성이 있는 것을 보고하였는데, 이 경우 중합제어를 실현하기 위해서는 과량의 금속 알콕사이드 조촉매를 사용할 필요가 있었다.³⁰⁻³³ 하지만, 이 촉매를 사용한 MMA의 중합제어는 성공하지 못하였는데 이는 아마도 이 철 복합체가 너무 안정하여 리간드의 탈리에 따른 개시제의 할로젠을 뺏어오는 반응이 순조롭게 일어나지 않은 것이 요인으로 생각된다. 또한, FeBr_2 에 2개의 포스핀이 배워진 철 복합체 $[\text{FeBr}_2(\text{PR}_3)_2]$ 의 경우 $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ 을 도입한 복합체 $\text{FeBr}_2[\text{P}(n\text{-Bu})_3]_2$ 가 MMA의 중합제어를 가능하게 하였으나,³⁴ 이 경우 역시 중합후기에 중합속도가 저하되는 등 충분한 촉매활성을 보이지 못하였다. 이를 극복하기 위하여 포스핀과 카르보닐의 두 종류의 중성 리간드가 배워진 사이

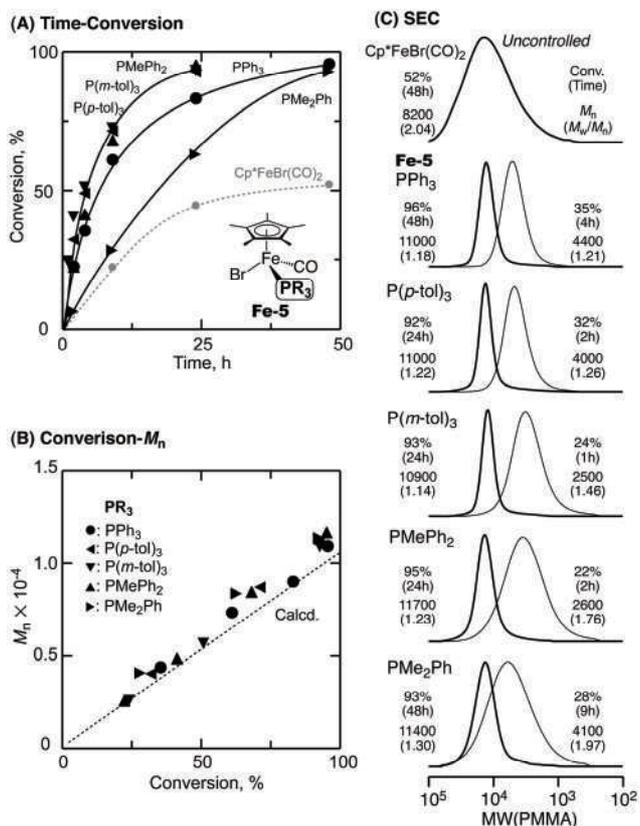
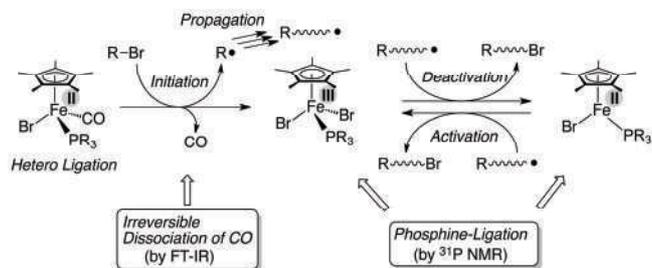


그림 8. Ligand effects of Cp*Fe(CO)(PR₃)Br (**Fe-5**) on living radical polymerization of MMA with H-(MMA)₂-Br in toluene at 60 °C: [MMA]₀=4000 mM; [H-(MMA)₂-Br]₀=40 mM; [Fe-5]₀=10 mM. PR₃: PPh₃ (●); P(*p*-tol)₃ (▲); P(*m*-tol)₃ (●); PMePh₂ (▲); PMe₂Ph (▲). (A) Time-conversion plots; (B) Conversion-M_n plots; (C) SEC curves.

클로펜타다이엔형 철 복합체 [Cp'Fe(CO)(PR₃)Br: Cp'=Cp (**Fe-4**)³⁵ and Cp'=Cp* (**Fe-5**)³⁶]에 주목하였다. 이러한 배위 포화형 18전자 복합체는 할로젠 말단을 활성화시키는 동안에 한 개의 중성 리간드가 탈리되어야 하지만, 배위성이 틀린 중성 리간드를 도입함으로써 한 개의 리간드가 선택적으로 탈리가 촉진되어 촉매활성을 증가시킬 것으로 기대된다. 이를 위하여 다이카르보닐 Cp' 철 촉매 [Cp'Fe(CO)₂Br]를 포스핀 존재 하에 가열 또는 UV 조사를 통하여 다양한 포스핀 리간드를 도입시킴으로써 얻어진 복합체의 촉매활성을 검토하였다.

그림 8에 다양한 포스핀 리간드를 갖는 Cp*착체 [Cp*Fe(CO)(PR₃)Br: **Fe-5**]를 촉매로 사용하여 브롬 개시제와 함께 MMA 중합을 한 결과를 보였다.³⁶ 도입한 포스핀에 따라 중합 속도에 차이가 있으나 어떤 종류를 사용하더라도 중합은 순조롭게 진행되어 높은 중합율을 보였다. 생성 고분자의 SEC 곡선을 통하여 얻어진 고분자의 분자량이 제어된 것을 알 수 있었으며, 특히 PPh₃이든지 P(*m*-tol)₃을 조합시킴으로써 1.2 이하의 분자량 분포를 갖는 고분자를 합성할 수 있었다. 하지만 동일중합조건에서 다이카르보닐 복합체 [Cp*Fe(CO)₂Br]를 사용한 경우, 중합은 도중에 정지되어 분자량 분포가 넓은 고분자가 얻어졌다. 이러한 결과로부터 카르보닐과 포스핀의 헤테로 배위가 중합제어의 중요한 변수임을 알 수 있었다.

이 촉매의 메커니즘 해석을 위해서 브롬 개시제(H-(MMA)₂-Br)와 0.25 당량의 철 복합체(**Fe-5**)를 가열하는 반응을 모델반응으로 하여



Scheme 4. Proposed catalysis of Cp*Fe(CO)(PR₃)Br (**Fe-5**) in metal-catalyzed living radical polymerization.

직접 FT-IR로 해석한 결과, 철에 배워진 카르보닐의 C=O 신축피크 (1930 cm⁻¹)가 소실되었으며, 또한 ³¹P NMR으로 해석한 결과, 프리 포스핀 피크가 관측되지 않았는데, 이는 철 복합체가 개시제의 할로젠 말단을 활성화시키는 동안 카르보닐 리간드가 비가역적으로 탈리되어, 이후 형성된 배위 불포화형 고활성 복합체 [Cp*Fe(PR₃)Br]가 촉매 역할을 했기 때문이다(**Scheme 4**). 또한 검토한 복합체 중에서 가장 중합속도가 떨어지며 초기의 분자량 분포가 넓었던 PMe₂Ph를 갖는 복합체 [Cp*Fe(CO)(PMe₂Ph)Br]를 사용하여 모델반응을 한 결과, FT-IR에 있어서 C=O 신축에 의한 피크의 소실에 시간이 걸리는 것이 관찰되어 CO의 탈리가 천천히 일어나는 것을 알 수 있었는데, 이 결과는 순조로운 리간드의 탈리가 촉매활성 향상에 중요한 역할을 하는 것을 보여주고 있다.

3.5 펜타페닐다이카르보닐 철 복합체

Cp'계 카르보닐 포스핀 철 복합체 [Cp'Fe(CO)(PR₃)Br]에 대해서 Cp 환과 Cp*환의 복합체를 비교해 보면 전자 공여성이 높은 Cp* 복합체 쪽이 촉매활성이 높았다. 이러한 차이는 양자의 산화 및 환원전위에도 잘 나타나서 Cp* 복합체 쪽이 산화환원전위가 낮아 산화 및 환원이 쉽게 되는 것을 확인할 수 있었다. Sawamoto 그룹은 Cp환의 개질을 통하여 Cp*와 성질이 다를 것으로 예상되는 펜타페닐 Cp환(Cp^{ph})을 도입, 새로운 고활성 촉매의 개발을 검토하였다.

상기 서술한 카르보닐 포스핀 철 복합체 [Cp'Fe(CO)(PR₃)Br]의 합성과 마찬가지로 다이카르보닐 Cp^{ph} 철 복합체 [Cp^{ph}Fe(CO)₂Br: **Fe-6**]의 CO 리간드와 포스핀 리간드와의 교환반응을 검토하였다. 하지만 **Fe-6**는 매우 안정한 촉매라서 가열, UV조사 등 다양한 조건을 시도에도 전혀 리간드 교환이 일어나지 않았다. 또한 이 상태에서 브롬 개시제와 함께 MMA의 중합을 시도하였지만, 중합은 전혀 일어나지 않아 다른 다이카르보닐 철 복합체와 마찬가지로 중합활성이 낮은 것을 알 수 있었다. 그러나 조촉매인 PPh₃의 존재 하에서 중합을 시키면 MMA가 순조롭게 소비되어 분자량 분포가 좁고 분자량이 제어된 고분자가 얻어졌는데, 촉매활성이 높아 중합도의 1,000 중합조건에서도 분자량이 제어됨과 동시에 단량체 첨가 실험에 있어서도 중합 제어가 되는 것을 발견하였다.³⁷

Fe-6과 개시제 [H-(MMA)₂-Br]의 모델반응을 PPh₃ 존재하에 진행하여, FT-IR과 ³¹P NMR을 통하여 해석한 결과, 철 복합체상의 CO 리간드가 비가역적으로 탈리되어 포스핀 복합체가 형성되는 것을 확인하였다. 즉 Cp^{ph}Fe(CO)₂Br는 PPh₃와 리간드 교환반응을 일으키지 않을 정도의 안정한 복합체였지만, 할로젠 개시제가 존재하면, CO 리간드의 탈리가 일어나 포스핀 배위 복합체가 생성되는 것을 알 수 있었다(**Scheme 5**). 이는 아마도 할로젠을 활성화시키기 위하여 CO 리간드가 탈리되어 3가 복합체가 생성됨과 동시에 존재하고 있던 PPh₃가 배위함으로써 Cp^{ph}Fe^{III}(PR₃)Br₂가 생성되어 이후 Cp^{ph}Fe^{II}(PR₃)Br와의 평형에서 촉매 사이클이 진행되는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 이 복합체에 있어

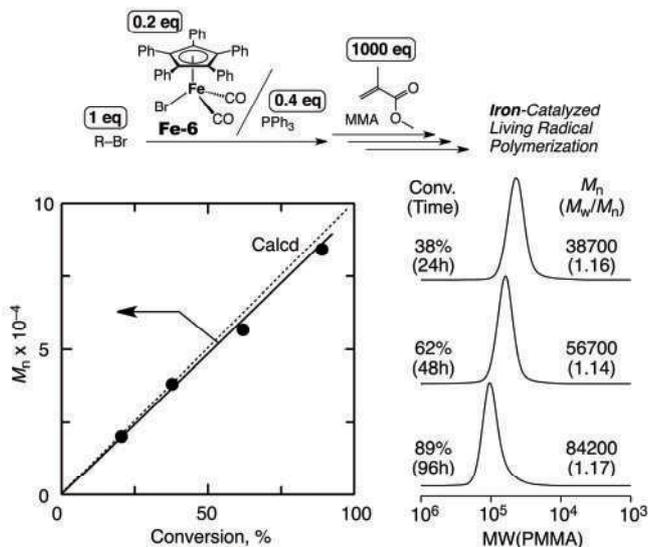
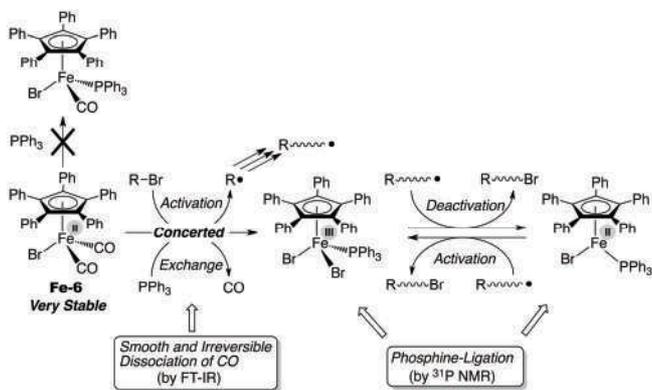


그림 9. Iron-catalyzed living radical polymerization of MMA with $\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (**Fe-6**) in the presence of PPh_3 in toluene at 60°C : $[\text{MMA}]_0 = 5000 \text{ mM}$; $[\text{H}-(\text{MMA})_2-\text{Br}]_0 = 5.0 \text{ mM}$; $[(\text{Cp}^{\text{Ph}})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]_0 = 1.0 \text{ mM}$; $[\text{PPh}_3]_0 = 2.0 \text{ mM}$.



Scheme 5. Proposed catalysis of $\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ (**Fe-6**) in metal-catalyzed living radical polymerization.

서 “리간드 탈라”와 “할로젠 환상”이 단계적으로 일어난 것이 아니라 협력적으로 일어난 것을 시사하는데, 이것은 매우 안정한 복합체를 사용한 촉매 시스템이기에 실용적인 면에서 매우 흥미로운 결과가 아닐 수 없다. 실제 $\text{Cp}^{\text{Ph}}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}$ 는 공기 중에서 취급을 해도 안정한 촉매이다.

4. 결론

이상, 리빙 라디칼 중합의 루테튬 촉매 및 철 촉매에 있어서 최근 Sa-wamoto 그룹이 발견한 고활성 복합체를 소개하였다. 촉매활성을 향상시키기 위해서는 “시스템 내에서 고활성 복합체를 생성시키는 과정”과 “할로젠에 의한 캡핑 과정”을 촉진시킬 필요가 있는데, 이러한 특성을 고려한 리간드 또는 용매의 선택이 중요하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 아직까지 라디칼 중합이 가능한 모든 종류의 기능성 단량체를 사용한 “극소량의 촉매를 사용한 중합제어” 및 “초고분자량 중합체의 정밀제어”에 있어서는 아직까지 촉매활성이 불충분하기에, 보다 높은 고활성 촉매의 개발이 요구되며, 또한 최근의 원소고갈문제를 생각한다면, 리빙 라

디칼 중합의 실용화를 위해서 지구상에 풍부하게 존재하는 철을 사용한 중합시스템은 계속해서 중요하게 주목 받을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, and G. K. Hamer, *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
2. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **28**, 1721 (1995).
3. J. S. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614 (1995).
4. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
5. S. Yamago, K. Iida, and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2874 (2002).
6. M. Ouchi, T. Terashima, and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **109**, 4963 (2009).
7. M. Sawamoto, M. Ouchi, and T. Terashima, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1120 (2008).
8. M. Kamigaito, T. Ando, and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, **4**, 159 (2004).
9. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997).
10. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 2249 (1997).
11. Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 2420 (1999).
12. K. Matyjaszewski and J. H. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
13. K. Matyjaszewski and N. V. Tsarevsky, *Chem. Rev.*, **107**, 2270 (2007).
14. H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 3820 (1999).
15. Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **34**, 4370 (2001).
16. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **33**, 5825 (2000).
17. S. Hamasaki, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **35**, 2934 (2002).
18. S. Hamasaki, C. Sawauchi, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 617 (2002).
19. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **33**, 6732 (2000).
20. M. Ouchi, M. Ito, S. Kamemoto, and M. Sawamoto, *Chem. Asian J.*, **3**, 1358 (2008).
21. R. Poli, F. Stoffelbach, S. Maria, and J. Mata, *Chem. Eur. J.*, **11**, 2537 (2005).
22. M. Jimenez-Tenorio, M. C. Puerta, and P. Valerga, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **17** (2004).
23. H. Yoda, K. Nakatani, T. Terashima, M. Ouchi, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **43**, 5595 (2010).
24. Y. Fukuzaki, Y. Tomita, T. Terashima, M. Ouchi, and M.

- Sawamoto, *Macromolecules*, **43**, 5989 (2010).
25. H. Yoda, K. Nakatani, T. Terashima, M. Ouchi, and M. Sawamoto, *Polym. J.*, in press.
 26. M. Teodorescu, S. G. Gaynor, and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **33**, 2335 (2000).
 27. M. Ishio, M. Katsube, M. Ouchi, M. Sawamoto and Y. Inoue, *Macromolecules*, **42**, 188 (2009).
 28. C. Uchiike, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 6819 (2008).
 29. Y. Fukuzaki, M. Ouchi, and M. Sawamoto, unpublished data.
 30. Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 6877 (1999).
 31. Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **33**, 3543 (2000).
 32. I. Onishi, K. Y. Baek, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2033 (2002).
 33. M. Kamigaito, I. Onishi, S. Kimura, Y. Kotani, and M. Sawamoto, *Chem. Commun.*, 2694 (2002).
 34. C. Uchiike, T. Terashima, M. Ouchi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **40**, 8658 (2007).
 35. M. Ishio, T. Terashima, M. Ouchi, and M. Sawamoto, *Polym. J.*, **42**, 17 (2010).
 36. M. Ishio, T. Terashima, M. Ouchi, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **43**, 920 (2010).
 37. M. Ishio, M. Ouchi, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **49**, 537 (2011).