탠덤 Olefin Metathesis 고분자 중합의 최근 연구 동향

Recent Development of Tandem Olefin Metathesis Polymerization

박 현 · 최태림 | Hyeon Park · Tae-Lim Choi

Department of Chemistry, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea
E-mail: tlc@snu.ac.kr

1. 서론

Olefin metathesis(OM) 반응은 탄소간 이중결합간의 분리 및 재생성을 일으키는 반응으로, 이 반응의 개발로 인해 다양한 종류의 유기물의 합성이 가능하게 된 공로로 인해 2005년에 Chauvin, Schrock, Grubbs의 세 사람에게 노벨 화학상을 수상하게 해 주었다.[1] OM 반응은 기본적으로 ring-opening metathesis (ROM), ring-closing metathesis(RCM), cross metathesis(CM)의 세 종류로 나뉜다. 이러한 반응들은 유기물의 합성에만 사용하는 것이 아니라 고분자 중합에도 적용이 될 수가 있으며, 그로 인해서 ring-opening metathesis polymerization (ROMP)[2], acyclic diene metathesis polymerization (ADMET)[3], cyclopolymerization[4]의 세 가지의 반응들이 개발되었다(그림 1). 이러한 고분자 중합 반응에는 일반적인 OM 반응에 사용되는 molybdenum[5]과 ruthenium[6] 촉매를 개시제로 사용할 수 있지만 그 중에서도 각종 유기 작용기와 공기 중의 산소 및 수분에 대한 반응성이 낮은 ruthenium 촉매들이 주로 사용되고 있다. 그 중에서도 특히 N-heterocyclic carbene(NHC) ligand를 도입한 2세대 Grubbs 촉매를 기반으로 해서 pyridine 유도체를 도입한 3세대 Grubbs 촉매는 매우 빠른 고분자 중합 개시 속도로 인해서 living polymerization에 매우 적합한 개시제로 주목받고 있다(그림 2).[7]

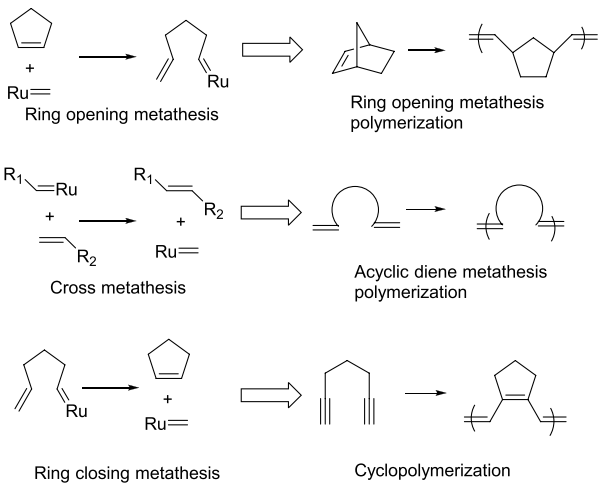

그림 1. 기본적인 olefin metathesis 반응들과 olefin metathesis 반응을 이용한 고분자 중합.

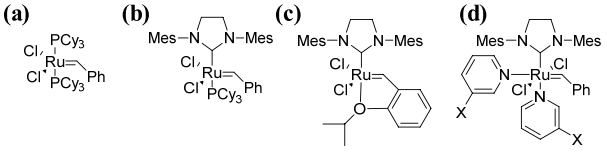

그림 2. (a) 1세대 Grubbs 촉매, (b) 2세대 Grubbs 촉매, (c) 2세대 Hoveyda-Grubbs 촉매, (d) 3세대 Grubbs 촉매.

Author

박 현

2009 서울대학교 화학부 (학사)
2016 서울대학교 화학부 (박사)
2016 삼성 SDI 책임연구원

최태림

1999 KAIST 화학과 (학사)
2003 CALTECH 화학과 (박사)
2004 UC Berkeley 화학과 (Post-Doc.)
2008 제일모직 전자재료연구소 책임/수석연구원
2008-현재 서울대학교 화학부 부교수

지속적으로 반응 조건, 개시제의 개발, 그리고 새로운 단량체 구조의 개발을 통해 고분자 중합 반응들이 연구되고 있지만 여전히 반응에 사용할 수 있는 단분자들의 종류에 한계가 있다는 문제점이 존재한다. 예를 들면 ROMP의 경우에는 ring-strain이 높은 norbornene과 같이 ROM이 일어나기 쉬운 대신 RCM이 일어나기 거의 불가능한 물질을 단량체로 사용하며, 그로 인해 고분자 중합이 쉽게 일어나도록 할 수 있다. 하지만 cyclohexene과 같이 ring-strain이 거의 없는 물질의 경우에는 ROM이 일어나는 속도에 비해 RCM이 일어나는 속도가 매우 빠르기 때문에 이를 이용해서 높은 분자량을 지닌 고분자를 중합하는 것은 거의 불가능하다.[8] ADMET의 경우에는 CM을 기반으로 해서 진행되는 반응이기 때문에 acrylate와 같이 CM에 대한 반응성이 낮은 olefin의 경우에는 ADMET을 이용한 고분자 중합을 할 수가 없다.[9] 이렇게 반응 가능한 단량체의 종류가 한정되어 있기 때문에 합성하는 고분자들의 반응성이나 물리적 성질에서 큰 변화를 기대하기 힘들다.

고분자 중합과는 달리, 유기 합성 반응에서는 두 가지 이상의 OM의 접목을 통한 tandem metathesis 반응을 사용하고 있으며, 이러한 방법을 이용해서 다양한 종류의 유기물 합성을 이루었다.[10] 이러한 반응들을 기반으로 고분자 합성에서도 다양한 tandem olefin metathesis polymerization의 연구가 진행되고 있으며, 그로 인해서 더욱 다양한 구조를 지닌 고분자를 합성할 수 있게 되었다. 여기서 우리는 고분자 중합 과정에서 두 가지 이상의 olefin metathesis 반응을 이용해서 기존에 고분자를 중합하기 힘들었던 작용기를 지닌 단량체들을 이용한 고분자의 중합 반응에 대한 최근 연구 동향과 발전 가능성에 대해서 모색하고자 한다.

2. Sequential Tandem Metathesis 반응을 통한 비선형 고분자의 중합

Xie의 연구 그룹은 2010년에 ROMP와 ADMET을 이용한 hyperbranched 고분자의 중합법을 소개하였다(그림 3).[11] 이들은 먼저 acrylate 작용기를 포함한 oxanorbornene 단량체를 합성하였다. 이렇게 합성된 단량체는 chain transfer agent로 사용되는 1,4-diallyloxy-*cis*-2-butene과 함께 1세대 Grubbs 촉매로 반응을 진행하였다. 그로 인해서 2개의 terminal alkene과 고분자 사슬 내부에 다수의 acrylate 작용기를 가지는 A_2B_{2n} 형태의 macromonomer가 형성이 된다. 이렇게 합성된 단량체의 olefin들은 반응성이 낮은 1세대 Grubbs 촉매를 통해서는 CM을 잘 일으키지 못하지만, 반응성이 높은 2세대 Grubbs 촉매를 사용함으로써 acrylate와 terminal alkene 사이의 CM을 통한 ADMET이 일어나게 되면서 최종적으로 hyperbranched 고분자가 중합되게 되었다.

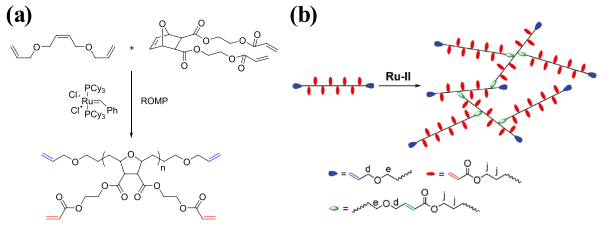

그림 3. (a) ROMP와 (b) ADMET을 이용한 hyperbranched 고분자의 중합.

이 연구의 뒤를 이어서, Xie의 연구 그룹은 2015년에는 cyclopolymerization과 ADMET을 이용한 bridge 구조의 고분자를 중합하였다.[12] 이 연구는 perylene 물질의 modification을 통해서 양 끝에 1,6-heptadiyne 작용기를 가진 단량체를 합성하였으며, 이 단량체는 3세대 Grubbs 촉매를 이용한

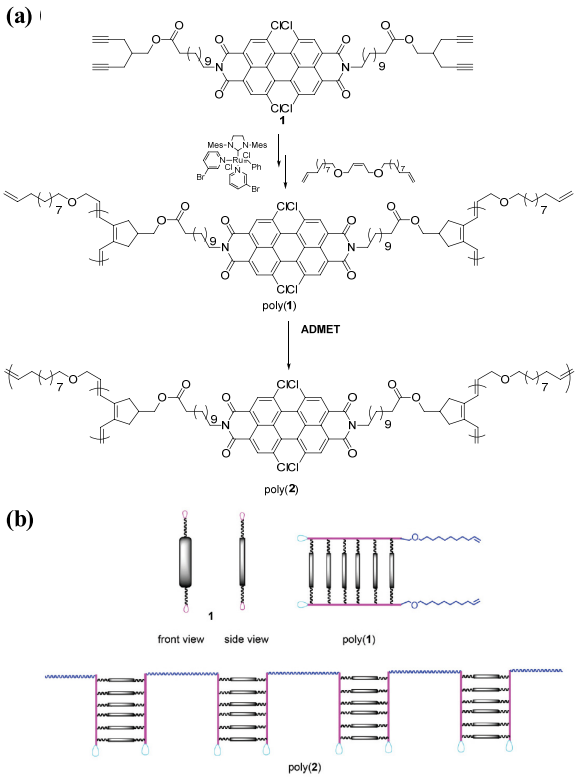

그림 4. (a) Cyclopolymerization과 ADMET을 이용한 bridge 고분자의 중합, (b) Bridge 고분자 구조의 모식도.

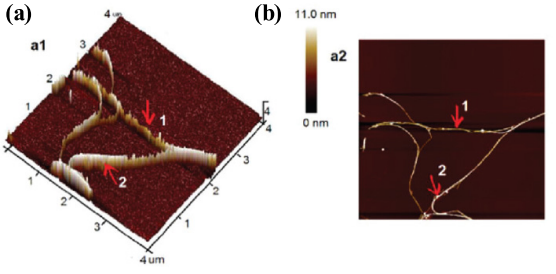

그림 5. Bridge 구조 고분자의 mica 표면에서의 (a) 3D 및 (b) 2D AFM image.

cyclopolymerization을 통해서 ladder 구조의 고분자를 중합하였다(그림 4a). 이렇게 형성된 고분자를 2-butene 형태의 작용기를 지닌 terminating agent를 이용해서 고분자 사슬의 끝을 terminal alkene으로 만들어 주었다. 이 ladder 고분자는 뒤이은 3세대 Grubbs 촉매와의 반응을 통해서 ADMET을 위한 macromonomer로 사용이 되었으며, 이를 통해서 다수의 ladder 구조의 고분자가 이어져 있는 bridge 구조의 고분자를 합성할 수 있었다(그림 4b). 합성된 bridge 구조의 고분자는 AFM imaging을 통해서 mica 표면에 수직으로 서있는 울타리 형태의 구조를 띄는 것을 확인할 수 있었으며(그림 5), 이를 통해서 tandem metathesis 고분자 중합 반응을 통해 다양한 구조의 고분자를 합성할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

3. Alternating ROMP

Sequential tandem metathesis 반응을 통해 다양한 고분자를 중합할 수 있지만, 기존에 알려진 고분자 중합 과정을 합친 것이기 때문에 그 한계가 존재한다. 이들보다 더 복잡하고 정교한 구조의 고분자 중합을 하기 위해서는 단량체들의 반응성에 대해서 높은 이해도를 가져야 하는데, 그 결과 연구된 것이 두 단량체 작용기들의 반응성 차이를 이용한 alternating polymerization이다.[13] Alternating polymerization은 두 가지 이상의 단량체들이 일정한 순서로 번갈아서 고분자 중합 반응을 진행하는 반응으로, 성공적인 alternating polymerization을 진행할 경우, 매우 균일한 구조의 고분자를 중합할 수 있다. 이러한 중합 반응은 olefin metathesis 반응에서는 일반적으로 구현하기가 쉽지 않은데, 이는 metathesis 반응에 사용하는 작용기들의 반응성들이 일반적으로 큰 차이가 나지 않기 때문이다. 그렇기 때문에 기존의 ROMP를 이용한 alternating

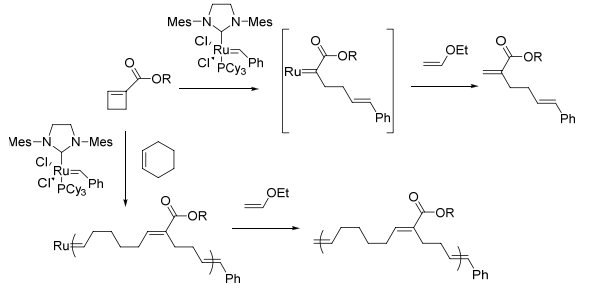

그림 6. Cyclobutene 유도체와 cyclohexene을 이용한 alternating ROMP.

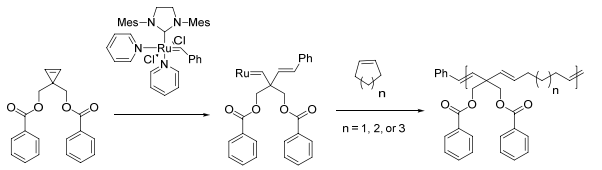

그림 7. Cyclopropene 유도체와 cycloalkene들을 이용한 alternating ROMP.

copolymerization 반응들은 대체로 alternating ratio가 80 % 수준으로 낮았으며, alternating ratio를 증가시키기 위해 의도적으로 하나의 단량체를 과량 넣어주는 방법을 사용해야 했다.[14]

2009년, Sampson의 연구 그룹은 이러한 문제를 해결하는 방법으로 cyclobutene 1-carboxylate 유도체와 cyclohexene을 이용해서 alternating ROMP를 진행하였다.[15] 이 반응은 cyclobutene 물질이 ROM을 일으킬 수는 있지만 생성되는 carbene 중간체의 steric hindrance로 인해 다른 cyclobutene과는 반응을 진행하지 못해서 단독으로는 ROMP 반응을 일으키지 못한다는 점과 cyclohexene이 낮은 ring-strain 때문에 ROM 반응을 잘 일으키지 못하지만 acrylate 물질과는 반응해서 ROM을 쉽게 일으키는 대신 RCM으로 역반응을 일으킬 가능성이 낮다는 점을 조합한 결과이다(그림 6). 이러한 상반된 반응성의 결과로 인해, 단독으로 고분자 중합이 불가능한 두 개의 작용기를 지닌 물질들을 매우 정교한 alternating 공중합체로 합성하는 것이 가능하였다. 무엇보다도 이 반응은 cyclobutene과 cyclohexene의 비율을 1 : 2 정도로 조절하는 것으로도 정교한 고분자의 합성이 가능하다는 의의가 있으며, cyclobutene에 해당하는 물질의 구조를 조절하는 것으로 여러 구조를 지닌 고분자를 합성하는 것이 가능하다.

최근 Xia의 연구 그룹에서는 cyclopropene 유도체를 이용한 alternating ROMP를 선보였다.[16] 이 반응은 sterically hindered cyclopropene 단량체를 ruthenium 촉매와 반응시킬 경우, ROM을 일으킬 수는 있지만 다른 단량체와 반응을 진행하지 못해서 ROMP를 일으킬 수 없다는 점을 이용한다는 측면에서 Sampson의 연구와 비슷한 점을 보여주었다(그림 7). 하지만 이들의 고분자 중합 시스템은 이전의 연구 결과와는 달리, cyclic polymer와 같은 side product가 생성되지 않았으며, 사용한 촉매의 양에 의해 분자량을 조절할 수 있고 PDI가 좁은 고분자를 합성하는 living polymerization이 가능하였다. 또한, cyclopropene과 cyclohexene 단분자의 반응성 차이가 매우 크다는 점 덕분에 alternating ratio가 매우 높으며, cyclohexene보다 ring-strain이 큰 cyclopentene이나 cycloheptene 또한 단분자 간의 비율과 반응 농도를 조절하는 것으로 ROMP에 의한 homopolymerization을 막고 정교한 alternating polymerization이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

4. Ring Opening Insertion Metathesis Polymerization

Alternating ROMP는 단량체 간의 반응성 차이를 이용해서 복잡한 구조의 고분자를 합성하는 것이 가능하였지만, 한 종류의 OM 반응만을 사용한 반응으로, 다른 metathesis 반응을 같이 도입할 여지가 존재한다. 이에 관련해서 Grubbs의 연구 그룹

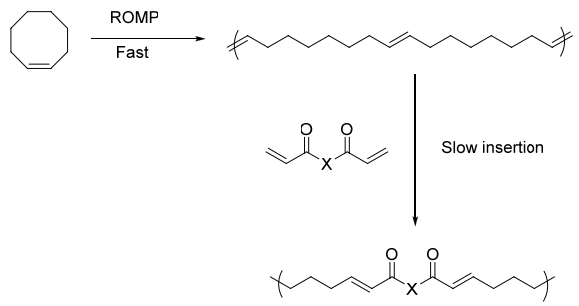

그림 8. ROIMP 반응의 예시.

에서 ROMP와 CM을 조합한 alternating copolymerization 방법을 2002년에 제시하였다.[17] Cycloalkene과 diacrylate를 1 : 1의 비율로 섞은 뒤 2세대 Grubbs 촉매를 이용해서 반응을 진행할 경우, α,β-unsaturated carbonyl olefin을 가진 acrylate와 cycloalkene의 고리가 열린 구조가 alternating하게 존재하는 고분자가 합성되는 것을 확인할 수 있었다(그림 8). 이 반응은 촉매의 각 작용기에 대한 반응성의 차이를 이용한다. 반응 초기에 빠른 속도로 cycloalkene의 ROMP가 전개되면서 unsaturated 고분자가 합성되는데, 이렇게 형성된 고분자 backbone의 alkene은 2세대 Grubbs 촉매에 의한 secondary metathesis 반응이 가능하다. 고분자의 backbone이 metathesis 반응을 일으키게 될 경우, metathesis 촉매에 대해 반응성이 낮은 diacrylate 물질과 2 세대 Grubbs 촉매에 의해 CM을 선택적으로 일으킬 수가 있다. 또한, acrylate 작용기의 낮은 반응성 때문에 acrylate 간의 CM이 일어나기가 힘들기 때문에 diacrylate 단량체는 cycloalkene의 고분자 backbone에 삽입되는 반응만 선택적으로 진행하게 되서 매우 정교한 A,B-alternating 고분자 구조를 형성하게 된다. 이러한 방법을 통해서 Grubbs의 그룹은 다양한 종류의 cycloalkene과 diacrylate 물질들을 사용해서 최대 분자량 90,000의 고분자를 합성할 수 있었으며, 이들은 95 % 이상의 A,B-alternation 구조를 가져서 이러한 metathesis 반응의 선택성이 상당히 좋다는 점을 보여주었다.

5. Tandem Ring Opening/Ring Closing Metathesis Polymerization

최근 본 저자의 연구 그룹에서는 cyclohexene과 alkyne을 가진 monomer를 이용해서 ROM과 RCM이 동시에 일어나는 고분자 중합 방법을 발견하였다.[18] Ring-strain이 매우 낮은 cyclohexene의 경우, ROM에 의한 고분자 중합 보다 RCM에 의한 역반응이 더 쉽게 일어나서 단독으로는 고분자 중합이 불가능하며, 특히 3-substituted cyclohexene의 경우에는 ring-strain이 더 낮아지게 된다(그림 9a). Alkyne의 경우에는 olefin metathesis 반응을 일으키게 되면 비가역적으로 1,3-diene 작용기를 형성하게 되지만 중간체인 1,1-disubstituted carbene의 반응성이 매우 낮다는 문제 때문에 단독으로 고분자 중합을 진행하는 것이 불가능하다(그림 9b). 하지만 이 두 작용기들을 하나의 물질로 합칠 경우, 매우 빠른 속도로 고분자 중합을 하게 되는데, 이는 -10 ℃에서 3세대 Grubbs 촉매를 이용해서 반응할 경우, 단 1분 만에 100개의 단량체를 지닌 고분자를 합성할 수 있을 정도이다(그림 10). 특히 이 반응은 고분자 중합 과정에서 단량체와 촉매 간의 비율 조절을 하면서 분자량 조절이 가능하고 PDI를 좁게 유지한 living polymerization이 가능하다(그림 11). 또한 높은 반응성을 이용해서 ROMP와 cyclopolymerization과 같은 metathesis polymerization과 같이 사용해서 블록 공중합체의 중합 또한 가능하며(그림 12), 고분자 중합 과정에서 형성되는 1,3-diene 작용기에 대한 [4+2] cycloaddition 반응들을 통해서 고분자 합성 이후에도 추가적인 modification이 가능한 것처럼 고분자 구조의 복잡성 증대로 인해 더욱 다양한 분야에서의 연구가 가능하게 되었다(그림 13).

반응성이 낮은 작용기들로부터 매우 반응성이 높은 단량체를 합성할 수 있었던 것은 반응 메카니즘의 특수성에 기인

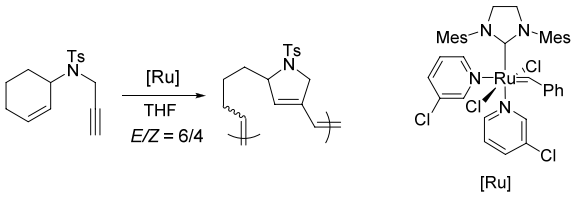

그림 10. Tandem RO/RCM polymerization의 예시.

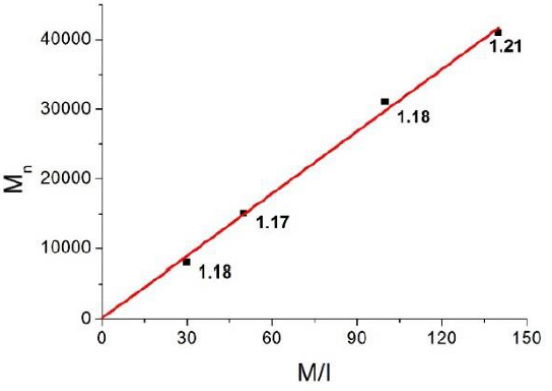

그림 11. Tandem RO/RCM으로 인한 living polymerization 경향성 그래프.

그림 9. (a) Cyclohexene과 (b) alkyne의 metathesis 촉매에 대한 반응 모식도.

한다. 먼저 N-heterocyclic carbene ligand를 지닌 Grubbs 촉매의 경우, alkene에 비해서 alkyne에 대해 매우 높은 선택성으로 반응하기 때문에 alkyne과 먼저 반응하게 된다. 이러한 촉매의 alkyne에 대한 α-addition을 통해서 1,1-disubstituted carbene 중간체를 형성하는데, 이 중간체는 같은 monomer에 존재하는 cyclohexene과 tandem ring-opening/ring-closing metathesis 반응을 일으키면서 ring-strain이 낮은 pyrrolidine 구조의 단량체를 형성한다. 이 과정에서 반응성이 매우 낮은 trisubstituted 1,3-diene 작용기가 형성되기 때문에 cyclohexene이 다시 RCM을 진행시킬 수가 없으며, 대신 다른 monomer의 alkyne과 새롭게 반응을 진행하게 된다. 이렇게 반응 전반이 비가역적으로 진행되며 alkyne에 대한 매우 높은 propagation을 진행하기 때문에 반응 속도가 매우 빠르며, 이러한 반응의 높은 선택성 때문에 생성된 고분자는 head와 tail 부분이 반드시 번갈아서 존재하는 형태로 중합된다(그림 14).

이전의 단순한 구조의 단량체만을 사용하던 것 과는 달리, tandem polymerization 반응에 사용되는 단분자들의 구조는 cycloalkene, alkyne, linker의 세 구조로 구분이 될 수 있다. 이러한 각 구조의 작용기들을 변경하는 것으로 다양한 구조를 지닌 고분자들을 합성할 수 있다. 하지만 특정한 조합의 작용기들을 가진 단량체들의 경우에는 반응성이 매우 낮다는 것을 알 수 있었다. 이 문제는 작용기들의 조합에 따라서 단량체 구조가 변하는데, 그 과정에서 단량체가 tandem RO/RCM 반응을 일으키기에 적합하지 않은 구조를 가지게 될 경우, 고리화 반응이 일어나는 속도(k_c)가 느려져서 고리화 반응을 일으키는 대신 다른 단량체의 alkyne과 CM을 일으키는 것과 같은 부반응을 일으켜서 반응성이 크게 떨어지는 것으로 분석하였다(그림 15).[19] 이 문제를 해결하기 위해 두 가지 방법을 이용하였는데, 첫 번째는 단량체에 steric 효과가 큰 치환기를 추가해서 Thorpe-Ingold effect를 극대화하는 방법을 이용하였다.[20] 이러한 단량체의 구조를 바꾸는 연구를 통해 덴드리머화 고분자를 포함한 여러 종류의 고분자 중합이 가능하였다(그림 16). 이러한 단량체의 구조를 바꾸는 것이 불가능한 경우에는 반응의 농도를 0.4 M에서 0.03 M로 10배 이상 낮춰서 단량체 간의 부반응이 일어날 가능성을 차단하는 방법을 이용할 수 있었다.

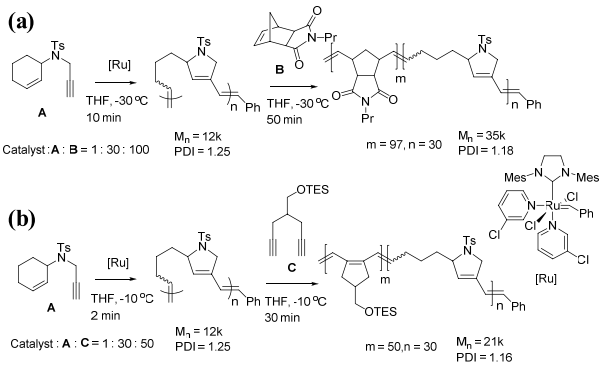

그림 12. Tandem RO/RCM 중합을 (a) ROMP와 (b) cyclopolymerization을 이용한 블록 공중합체의 중합.

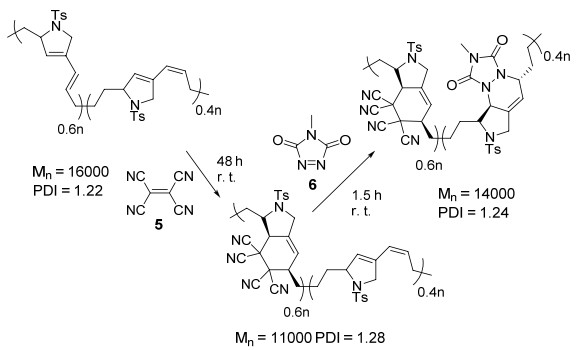

그림 13. Tandem RO/RCM 고분자의 cycloaddition 반응을 통한 post-modification.

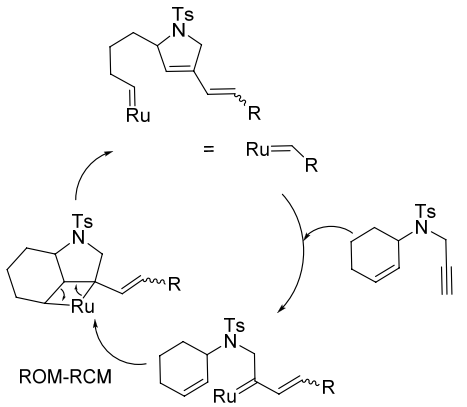

그림 14. Tandem RO/RCM 고분자 중합의 메커니즘.

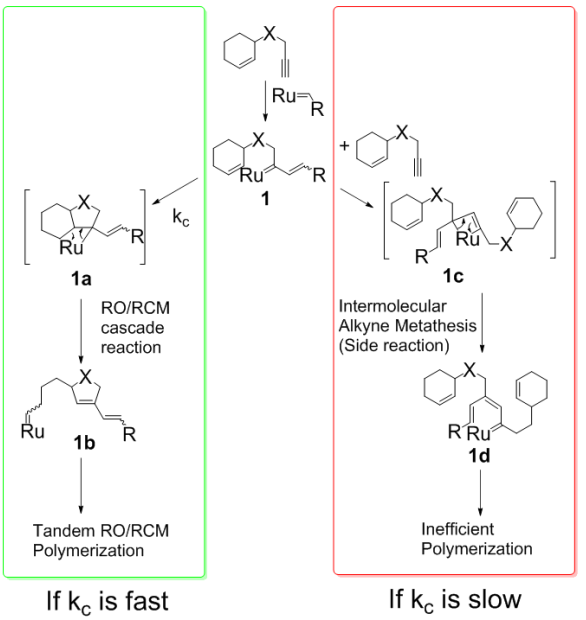

그림 15. Tandem RO/RCM 고분자 중합 과정의 모식도.

또한 terminal alkyne이 아닌 internal alkyne을 가진 단량체를 이용해서 고분자 중합을 하였을 때는 오각형 고리 구조와 육각형 고리 구조의 두 가지 다른 구조를 지닌 고분자를 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Grubbs 촉매

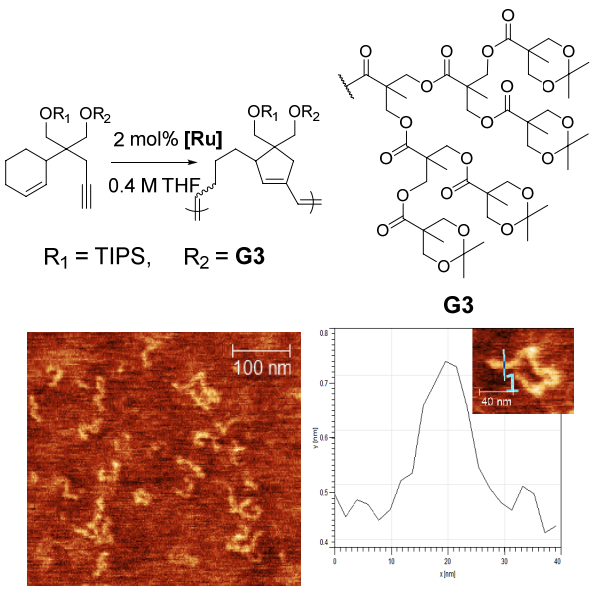

그림 16. 덴드리머화 고분자의 합성과 대표적인 AFM image.

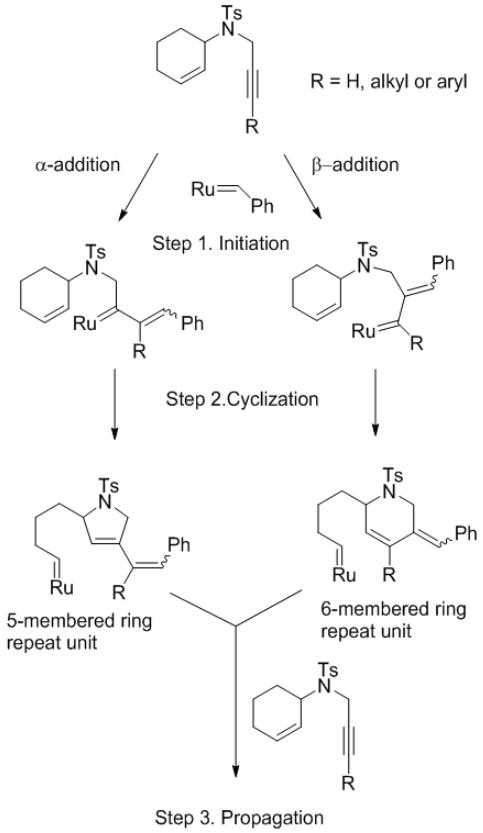

그림 17. Internal alkyne을 지닌 단량체의 tandem RO/RCM 반응 모식도.

가 terminal alkyne에 대해서 α-addition을 선택적으로 진행하는데 internal alkyne의 경우 alkyne 치환기에 의해서 α-addition과 β-addition이 동시에 일어나서 생기는 현상이다(그림 17). 이 현상을 확인하기 위해 크기와 전기적 성질이 다양한 치환기들을 이용해서 실험을 진행하였으며, 그 결과 치환기에 따라서 생성되는 고분자 구조, 고분자 반응성에서 변화가 생기는 것을 확인할 수 있었다. 또한 kinetics study를 통해 alkyne 치환기가 electron withdrawing 성질을 띨수록 반응성이 높은 것을 확인할 수 있었으며(그림 18), alkyne 치환기에 의한 β-addition의 존재로 인해 고분자 중합 반응의 반응 차수와 rate determining step이 변한다는 점을 확인하였다(그림 19).

Hawcker의 연구 그룹에서는 이러한 반응 방법을 통해 sequence-controlled 고분자를 합성할 수 있었다(그림 20).[21] 해당 연구 그룹은 단량체의 구조를 더욱 복잡하게 합성해서 ROM 반응을 진행해야 하는 cycloalkene의 위치에 여러 작

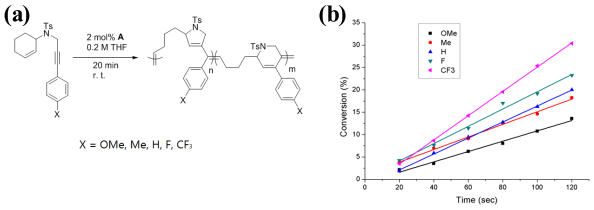

그림 18. (a) Phenyl 유도체 치환기를 지닌 단량체의 고분자 중합과 (b) 그를 통한 kinetics study 결과 그래프.

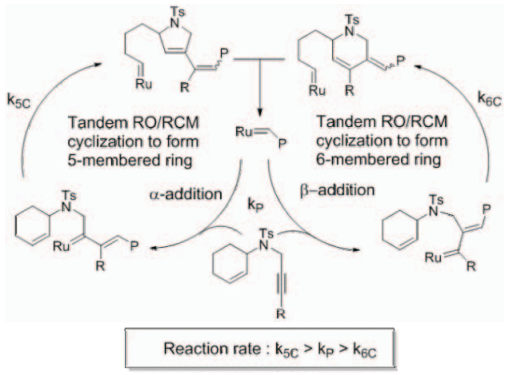

그림 19. Tandem RO/RCM 고분자 중합의 반응 속도 모식도.

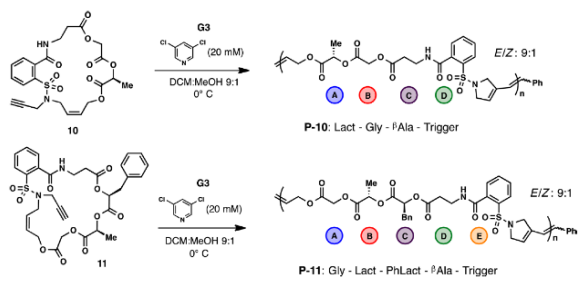

그림 20. Sequence-controlled 고분자의 중합.

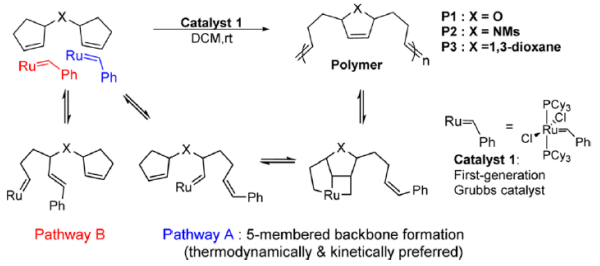

그림 21. Dicyclopentene 단분자를 이용한 tandem RO/RCM 고분자 중합.

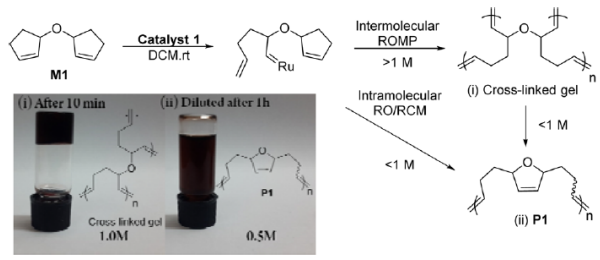

그림 22. 반응 농도에 따른 가역적인 겔레이션 및 고분자 중합 과정의 변화.

용기들이 존재하는 거대고리 작용기를 첨가하였으며, 고분자 중합을 진행하면서 이러한 거대고리에 있는 작용기들이 일정한 순서로 나열되는 구조의 고분자를 합성하는데 성공하였다. 아직 이 반응에 대한 연구는 시작 단계이기 때문에 추가적인 연구를 통해서 더욱 다양한 분야에 적용이 가능할 것이다.

6. Multiple Olefin Metathesis Polymerization

앞의 연구에 이어서 본 저자의 연구 그룹은 최근 위의 연구들에서 더욱 발전한 방법으로 ROM, RCM, CM이 전부 포함되서 복잡도가 높은 고분자를 합성하는 방법인 multiple olefin metathesis polymerization(MOMP)에 대한 연구를 진행하였다.[22] 본 연구에서 두 개의 cyclopentene 작용기를 지닌 단량체를 1세대 Grubbs 촉매와 반응시켰을 때, 두 cyclopentene 작용기들에 대한 tandem ring-opening/ring-closing metathesis반응을 일으키면서 일정한 구조를 지닌 고분자를 합성하게 되었다. 이 반응에서 단량체가 촉매와 반응하게 될 경우, 여러 가지 다른 반응이 일어날 가능성이 존재한다. 먼저, 촉매의 cyclopentene에 대한 접근 방향에 따라서 다른 구조의 중간체가 형성될 수 있는데, Pathway A를 통해서 진행될 경우에는 RO/RCM 반응을 통해 빠른 속도로 5각 고리 구조를 이루어서 고분자 구조를 형성할 수 있다. 반면, Pathway B를 통할 경우에는 다른 cyclopentene과 반응하기가 쉽지 않기 때문에 다시 RCM을 일으켜서 단량체 구조로 회귀하게 되며, 이는 고분자의 구조가 일정하게 유지되는 요인이 된다(그림 21). 이 외에도 반응의 농도가 cyclopentene의 critical monomer concentration인 1 M 보다 높은 경우

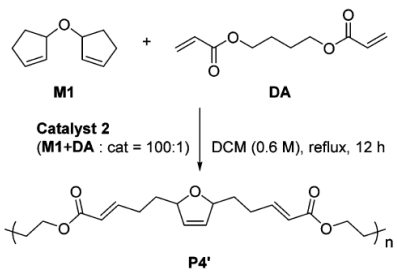

그림 23. MOMP 반응의 예시.

에는 반응 시에 분자내 RO/RCM을 일으키는 대신 분자간 ROMP를 일으켜서 cross-linked 겔 구조를 형성하게 되며, 이러한 구조는 반응의 농도를 묶히는 것으로 반응을 가역적으로 RO/RCM polymerization 반응으로 진행시킬 수 있다(그림 22).

이러한 반응에 앞서 연구된 diacrylate insertion 반응을 도입해서 더욱 복잡도가 높은 고분자를 합성하였다. Dicyclopentene 단량체와 diacrylate 물질을 섞은 다음 2세대 Hoveyda-Grubbs 촉매를 이용해서 반응을 진행하는 것으로 단량체가 95% 이상의 alternating 구조를 가지는 고분자를 중합할 수 있었다(그림 23). 이는 현재 알려진 ROM, RCM, CM을 전부 사용해서 균일한 구조를 지닌 고분자를 합성할 수 있었던 최초의 사례이다.

7. 결론

기존에 한 종류의 metathesis 반응만을 사용해서 고분자 중합을 하던 방법과는 달리, 여러 종류의 metathesis 반응을 이용한 tandem 고분자 중합법의 연구 동향에 대한 소개를 하였다. 이러한 tandem 반응의 고분자 중합으로의 도입으로 인해 다양한 구조의 고분자를 중합하는 것이 가능하면서 이전처럼 획일화된 구조의 고분자 중합을 대신할 수 있게 되었다. 또한 tandem 반응의 개발은 단독으로는 고분자 중합에 사용할 수 없던 olefin 작용기들을 다른 종류의 olefin 작용기들과 함께 반응을 진행하면서 매우 정교한 고분자 구조를 합성하는데 사용할 수 있도록 해주었다. 이러한 개발들로 인해서 더욱 다양하고 복잡한 구조의 고분자들을 합성하는 것이 가능해 졌으며, 다양한 구조의 단량체들을 고분자 중합에 도입시킬 여지가 생기게 되었다. 또한 이러한 연구를 통해서 앞으로 새로운 물성을 지닌 고분자의 개발과 그에 대한 후속 연구들을 더욱 증대시킬 수 있을 것이다.

참고문헌

1. (a) R. H. Grubbs and S. Chang, *Teterahedron*, ***54***, 4413 (1998).
(b) A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3019 (2000).

2. (a) B. M. Novak and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 960 (1988). (b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 158 (1990). (c) C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2903 (2000).
3. (a) K. B. Wagener, J. M. Boncella, and J. G. Nel, *Macromolecules*, **24**, 2649 (1991). (b) J. T. Patton, J. M. Boncella, and K. B. Wagener, *Macromolecules*, **25**, 3862 (1992).
4. (a) S. -K. Choi, Y. -S. Gal, S. -H. Jin, and H. K. Kim, *Chem. Rev.* **100**, 1645 (2000). (b) E. -H. Kang, I. S. Lee, and T. -L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11904 (2011).
5. (a) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robinson, M. DiMare, and M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3875 (1990). (b) G. C. Bazan, J. H. Oskam, H. -N. Cho, L. Y. Park, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6899 (1991). (c) J. Feldman, and R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem*. **39**, 1 (1991).
6. (a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, and R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2039 (1995). (b) P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc*., **118**, 100 (1995). (c) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **1**, 953 (1999).
7. J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, and R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4035 (2002).
8. (a) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, and K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2377 (1970). (b) K. J. Irvin and J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego (1997).
9. A. K. Chatterjee, T. -L. Choi, D. P. Sanders, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11360 (2003).
10. (a) H. -S. Kim, N. Bowden, and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10801 (1994). (b) F. -D. Boyer, I. Hanna, and L. Ricard, *Org. Lett.*, **6**, 1817 (2004). (c) H. Park, Y. -L. Hong, Y. Kim, and T. -L. Choi, *Org. Lett.*, **12**, 3442 (2010).
11. L. Ding, M. Xie, D. Yang, and C. Song. *Macromolecules* **43**, 10336 (2010).
12. W. Song, H. Han, J. Wu, and M. Xie, *Polym. Chem.*, **6**, 1118 (2015).
13. (a) W. A. Braunecker and K. Matyjazewski, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007). (b) Y. Maki, H. Mori, and T. Endo, *Macromolecules*, **41**, 8397 (2008).
14. (a) M. Bornand, S. Torker, and P. Chen, *Organometallics* **26**, 3585 (2007). (b) K. Vehlow, D. Wang, M. R. Buchmeiser, and S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed*., **47**, 2615 (2008).
15. A. Song, K. A. Parker, and N. S. Sampson, *J. Am. Chem. Soc*., **131**, 3444 (2009).
16. B. R. Elling and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 9922 (2015).
17. T. -L. Choi, I. M. Rutenberg, and R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3839 (2002).
18. (a) H. Park and T. -L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7270 (2012). (b) H. Park, H. -K. Lee, and T. -L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10769 (2013).
19. H. Park, E. -H. Kang, L. Müller, and T. -L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, ASAP, DOI: 10.1021/jacs.5b12223.
20. (a) A. Kirby, *J. Adv. Phys. Org. Chem*., **17**, 193 (1980). (b) M. E. Jung, and J. Gervay, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 224 (1991).
21. W. R. Gutekunst and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc*., **137**, 8038 (2015).
22. H. -K. Lee, K. -T. Bang, A. Hess, R. H. Grubbs, and T. -L. Choi, *J. Am. Chem. Soc*., **137**, 9262 (2015).