

아미드 커플링을 통한 덴드리틱 Polystyrene-*block*-Linear Poly(*t*-butyl acrylate) 공중합체의 합성

송 걸 · 조병기[†]

단국대학교 화학과

(2008년 10월 17일 접수, 2008년 11월 28일 수정, 2008년 11월 29일 채택)

Synthesis of Dendritic Polystyrene-*block*-Linear Poly(*t*-butyl acrylate) Copolymers by an Amide Coupling

Jie Song and Byoung-Ki Cho[†]

Department of Chemistry and Institute of Nanosensor and Biotechnology, Dankook University,
Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received October 17, 2008; Revised November 28, 2008; Accepted November 29, 2008)

초록: 본 연구에서는 잘 정의된 덴드리틱 폴리스티렌-블록-선형 폴리(3차 부틸 아크릴레이트) 공중합체를 성공적으로 합성하였다. 음이온 중합법을 통해 합성된 폴리스티렌($M_n=1000$ g/mol)을 외곽부분으로 함유하는 덴드론의 수산기 그룹을 토실화(tosylation), 아지드화(azidation), 환원(reduction) 반응을 통해 아민기로 전환하였다. 한편, 선형 poly(*t*-butyl acrylate)는 DMF 용매에서 benzyl 2-bromopropanoate/Cu(I)Br, PMDETA/*t*-butyl acrylate를 각각 개시제/촉매 시스템/단량체로 사용하여, 원자이동라디칼 중합법(atom transfer radical polymerization, ATRP)을 통해 합성할 수 있었고, 말단을 카르복시산 그룹으로 전환하기 위해 수소기체 환경하에서 Pd/C을 사용하여 탈벤질화(debenzylation) 반응을 수행하였다. 마지막으로, 합성된 덴드리틱 및 선형 블록들을 다이메틸아미노피리딘(4-(dimethylamino)pyridine, DMAP)과 다이이소프로필카보다이이미드(*N,N'*-diisopropylcarbodiimide, DIPC)를 이용한 아미드 커플링 방법을 통해 최종 덴드리틱-선형의 블록공중합체를 합성하였다. 합성된 블록공중합체를 수소원자핵공명법 및 겔침투크로마토그래피 방법을 통해 조사한 결과, 잘 정의된 분자량 및 낮은 분자량 분포를 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, we synthesized a series of dendritic polystyrene-*b*-linear poly(*t*-butyl acrylate) copolymers with well-defined molecular architectures. The hydroxyl group located at the focal point of the second generation dendron bearing polystyrene ($M_n=1000$ g/mol) peripheries was converted into amine group via the following stepwise reactions: 1) tosylation, 2) azidation, and 3) reduction. On the other hand, the linear poly(*t*-butyl acrylate)s were prepared by an atom transfer radical polymerization (ATRP) of *t*-butyl acrylate where benzyl 2-bromopropanoate and Cu(I)Br/PMDETA were used as initiator and catalyst, respectively. To convert the end group of prepared poly(*t*-butyl acrylate)s into carboxylic acid, a debenylation was performed using Pd/C catalyst under H₂ atmosphere. In the final step, dendritic-linear block copolymers were obtained through a simple amide coupling reaction mediated by 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) and *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIPC). The resulting diblock copolymers were shown to have well-defined molecular weights and narrow molecular weight distributions as supported by ¹H-NMR spectroscopy and gel permeation chromatography (GPC).

Keywords: dendritic-linear diblock copolymer, amide coupling, atom transfer radical polymerization (ATRP).

서 론

블록공중합체의 사슬구조의 제어는 고분자재료의 다양한 물리적, 재료적 특성에 큰 영향을 미치기 때문에, 서로 다른 형태를 갖는 블록을

하나의 공중합체에 도입하는 것은 흥미로운 연구분야라 할 수 있다. 특히, 선형 고분자와 나무모양의 형태를 갖는 덴드리틱 고분자의 경우, 그 사슬구조의 상이성으로 인하여 점성도 및 유체역학적 부피(hydrodynamic volume)와 같은 물리적인 특성측면에서 큰 차이점을 보인다.¹ 이 같은 서로 다른 빌딩 블록을 하나의 분자시스템에 도입함으로써, 기존의 선형고분자 및 덴드리틱 고분자에서 구현할 수 없었던 물

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chobk@dankook.ac.kr

리적인 특성을 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 새로운 재료의 개발에도 잠재적인 가능성을 타진해 볼 수 있다. 덴드리틱-선형 코일 혼성 고분자의 합성은 크게 두 가지 접근방법을 생각해 볼 수 있다. 첫째로, 합성된 덴드론을 거대 개시제로 사용하여 단량체를 중합하는 방법이고, 둘째로 이미 합성된 덴드리틱 블록과 선형블록을 효율적인 커플링 합성법을 통해 덴드리틱-선형 공중합체를 합성하는 접근법이다. 첫 번째 접근법에 사용되는 중합 방법으로, 비닐계 고분자도입에 사용되는 원자 이동라디칼 중합법, 니트록사이드를 이용한 중합법(nitroxide mediated polymerization, NMP), 그리고 폴리카프로락톤(polycaprolactone) 및 폴리락타이드(poly lactide)와 같은 폴리에스테르 선형블록을 개환중합을 통해 도입하는 방법 등이 있다.²⁻⁴ 한편, 두번째 커플링을 통한 방법들은 몇몇 연구진에 의해 수행된 바 있는데, 앞선 방법에 비해 반응 조건이 용이하므로, 효율적인 커플링 방법이 적용된다면 매우 유용한 접근방법이라 할 수 있다. 일례로 Fréchet 그룹은 끝부분이 브로민으로 치환된 벤질 에테르 덴드론과 수산기를 말단으로 갖는 poly(ethylene oxide) 및 폴리스티렌 선형 코일과의 Williamson 커플링 반응을 통해 ABA 및 AB 형태의 블록공중합체를 합성하였다.^{5,6}

본 연구에서는 위에서 서술한 두 가지 접근방법 중 두 번째 방법인 커플링 반응을 통한 합성과정을 통하여 덴드리틱-선형 공중합체를 합성하였다. 합성된 블록 공중합체는 폴리스티렌을 외곽 사슬로 갖는 알리파틱(aliphatic) 폴리에테르(polyether) 2세대 덴드론과 원자 이동라디칼 중합법을 통해서 얻은 비교적 분자량 분포가 작은 선형의 poly(*t*-butyl acrylate)를 함유하고 있다. 최종반응에 사용된 커플링 방법은 다이아이소프로필카보다이이미드(*N,N'*-diisopropylcarbodiimide, DIPC)와 다이메틸아미노피리딘(4-(dimethylamino)pyridine, DMAP)을 통해 수행하였으며, 이를 통해 덴드론과 선형블록을 아미드(amide) 그룹으로 연결할 수 있었다.

실 험

시약. 반응에 사용한 시약들 중에서 benzyl alcohol (≥99%), 2-bromopropionyl bromide (97%), CuBr (99.999%), *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylene triamine (PMDETA, 99%), palladium(10 wt% on activated carbon), 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP, 99%), *N,N'*-diisopropylcarbodiimide (DIPC, 99%), sodium azide (NaN₃, ≥99.5%)는 Aldrich에서 구입하였고, lithium aluminum hydride (LiAlH₄, 92%)는 Kanto 화학회사에서 구입하였다. Tetrahydrofuran (THF)과 pyridine은 나트륨 금속과 벤조페논에서, triethylamine (TEA)과 dichloromethane (DCM)는 CaH₂/질소기류 하에서 건조 후 증류하여 사용하였다. 라디칼 반응에 사용되는 *N,N*-dimethyl formamide (DMF), *tert*-butyl acrylate (98%)는 CaH₂/질소기류 하에서 건조 및 증류한 후 freeze-pump-thaw 과정을 세 번 수행하여 산소를 제거하여 글러브 박스 안에 보관하였다. 알루미늄(Al₂O₃, ≥99.99%, 0.3 μm)는 촉매제거용으로 사용하였다. 나머지 사용한 모든 시약과 용매는 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 것들을 사용하였으며, 특별한 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

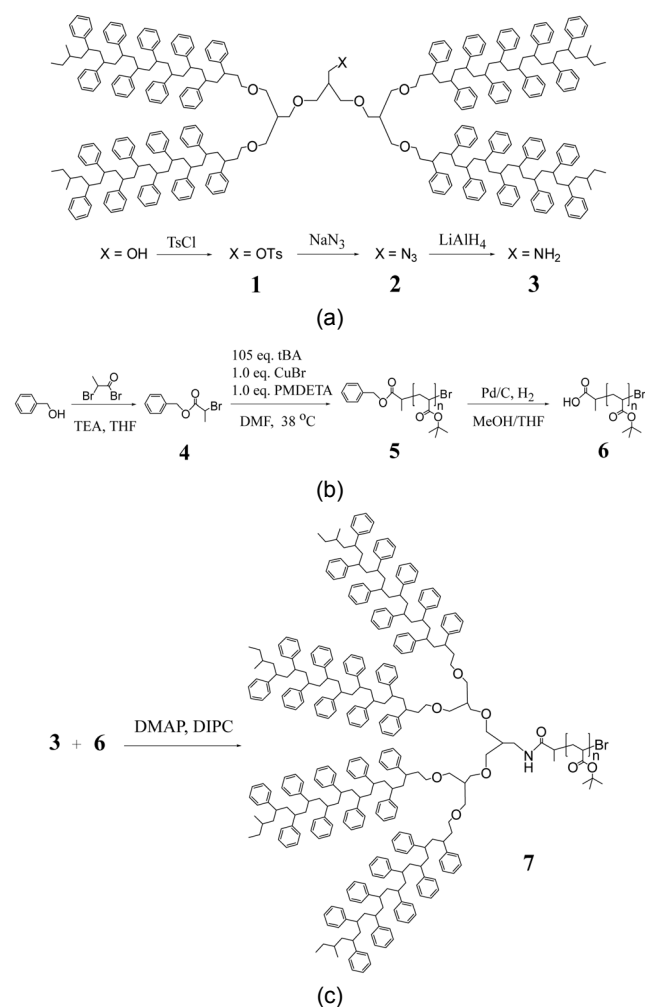
분석. 분석용 TLC 판은 Merck 회사의 silica gel 60F₂₅₄ (유리), 분리용 column chromatography는 Merck 회사의 silica gel 60 (70-

230 mesh)을 사용하였다. NMR 스펙트럼은 Varian 200 MHz Spectrometer로 측정하였고, TMS를 기준으로 하여 화학적 이동을 δ(ppm)로 나타내었다. Gel permeation chromatography (GPC) 데이터는 stragel HR 2,3 및 4 칼럼이 장착된 Waters R401를 사용하였고, THF 용매 하에서 1.0 mL/min 속도로 흘려주면서 측정하였다. 질량 스펙트럼은 matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS) 방법으로 측정하였으며, 2,5-dihydroxy benzoic acid (DHB)를 매트릭스로 사용하였다.

합성. 합성과정은 Scheme 1에 나타내었다.

[G-2]-OH의 합성. 전보에서 보고된 동일한 방법에 의해 합성하였고, 합성된 덴드론의 순도 및 분자량은 MALDI-TOF MS 방법을 통해 측정하였다(Figure 1).⁷

[G-2]-OTs(1)의 합성. 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 [G-2]-OH (5 g, 1.26 mmol), tosyl chloride (2.56 g, 12.6 mmol, 10 eq.), pyridine (2 mL, 20 eq.) 및 수분을 제거한 다이클로로메탄 20 mL을 넣고 30시간 동안 상온에서 격렬하게 교반하였다. 회전 증발기로 용매를 제거하고 30 mL의 다이클로로메탄에 녹인 뒤 증류수 (30 mL × 2)로 세척하였다. 그 후, 분액깔때기로 유기층을 분리하여 무수 MgSO₄



Scheme 1. Synthetic routes of (a) [G-2]-NH₂; (b) PtBA-COOH; (c) copolymer.

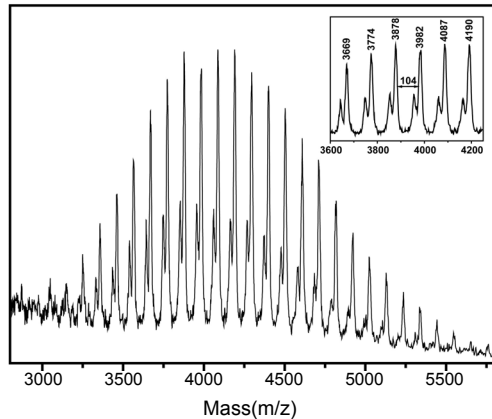


Figure 1. MALDI-TOF MS spectrum of [G-2]-OH; $M_n = 4000$ g/mol, $M_w/M_n = 1.03$. The mass gap between adjacent peaks in the inset corresponds to the molecular weight of a styrene unit.

로 건조 후 여과지로 여과하여 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼(hexane/ether=7:3)으로 원하는 [G-2]-OTs를 분리하였다. 가열 진공 건조하여 흰색의 고체(4.25 g, 82%)를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1.30\text{--}0.58$ ($-\text{CH}(\text{phenyl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$), 1.90–1.31 (CH_2 of the PS backbone), 2.53–1.90 (CH of the PS backbone; $\text{TsOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-PS})_2)_2$), 3.19–2.81 ($\text{TsOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-PS})_2)_2$), 3.93 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$), 7.38–6.36 (aromatic); TLC (eluent; hexane : ether = 7:3) R_f 0.36.

[G-2]-N₃(2)의 합성. 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 [G-2]-Ots (4.2 g, 1.04 mmol), NaN_3 (0.7 g, 10.4 mmol, 10 eq.) 및 건조된 DMF (15 mL)를 넣고 100 °C 온도에서 30시간 동안 교반하였다. 회전 증발기로 용매를 제거하고, 100 mL 다이클로로메탄에 녹인 뒤 증류수(200 mL × 1)로 세척하였다. 그 후, 분액깔때기로 유기층을 분리하여 무수 MgSO_4 로 건조 후 여과지로 여과하여 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼(hexane/ether=7:3)으로 원하는 [G-2]-N₃를 분리하였다. 가열 진공 건조하여 흰색의 고체(4.0 g, 97%)를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1.30\text{--}0.58$ ($-\text{CH}(\text{phenyl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$), 1.90–1.31 (CH_2 of the PS backbone), 2.53–1.90 (CH of the PS backbone; $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-PS})_2)_2$), 3.28–2.81 ($\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-PS})_2)_2$), 7.38–6.36 (aromatic); TLC (eluent; hexane : ether = 7:3) R_f 0.43.

[G-2]-NH₂(3)의 합성. 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 [G-2]-N₃ (3.8 g, 0.96 mmol), LiAlH_4 (0.6 g, 14.4 mmol, 15 eq.) 및 건조된 THF (23 mL)를 넣고 상온에서 40시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 혼합물에서 물을 첨가한 후, 필터를 통해 무기물을 제거하였다. 여액은 분액깔때기로 유기층을 분리하여 무수 MgSO_4 로 건조 후 여과지로 여과하여 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 진공 건조하여 흰색의 고체(3.7 g, 99%)를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1.30\text{--}0.58$ ($-\text{CH}(\text{phenyl})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$), 1.90–1.31 (CH_2 of the PS backbone), 2.53–1.90 (CH of the PS

backbone; $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-PS})_2)_2$), 3.28–2.81 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-PS})_2)_2$), 7.38–6.36 (aromatic); TLC (eluent; DCM : ether = 7:3) R_f 0.6.

Benzyl 2-bromopropanoate(4)의 합성. 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 benzyl alcohol (4.76 g, 44 mmol), TEA (8.9 g, 88 mmol, 2 eq.) 및 건조된 THF (60 mL)를 넣은 후 0 °C에서 주사기로 2-bromopropionyl bromide (8.8 g, 4.3 mL)를 천천히 넣어주고 상온에서 10시간 동안 격렬하게 교반하였다. 회전 증발기로 용매를 제거하고 다이클로로메탄에 녹인 뒤 증류수(100 mL × 1)로 세척하였다. 분액깔때기로 유기층을 분리하여 무수 MgSO_4 로 건조 후 여과지로 여과하여 회전 증발기로 용매를 제거하였다. 실리카겔 컬럼(hexane/DCM=7:3)으로 원하는 benzyl 2-bromopropanoate를 분리하였다. 가열 진공 건조하여 무색의 투명한 액체(5.5 g, 56.7%)를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 1.84$ ($-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{Br}$), 4.41 ($-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{Br}$), 5.20 (phenyl- $\text{CH}_2\text{O}-$), 7.37 (aromatic); TLC (eluent; hexane/DCM = 7:3) R_f 0.37.

Poly(*t*-butyl acrylate)-COOCH₂C₆H₅(PtBA-COOCH₂C₆H₅, 5)의 합성. Poly(*t*-butyl acrylate)는 전보에서 보고된 유사한 중합방법을 통해 합성하였다.⁸ 반응에서 단량체의 농도는 2.0 M로 설정하여 진행하였다. 반응 시간은 4분, 10분, 20분으로 하여 세 개의 시료를 얻었다. 글러브 박스 안에서 60 mL Schlenk 플라스크에 4 (80 mg, 0.33 mmol), DMF (12.26 mL), *t*-butyl acrylate 단량체(4.3 g, 34.6 mmol) 및 PMDETA (57 mg, 0.33 mmol), CuBr (47.2 mg, 0.33 mmol)를 넣고 freeze-pump-thaw 과정을 세 번 거친 후 상온에서 30분 동안 교반하였다. 그 후, 반응을 38 °C에서 각각의 반응 시간만큼 진행하였다. 반응종결 후, 반응혼합물을 THF 용매로 희석하고 알루미늄(Al_2O_3) 컬럼에 통과시켜 copper 촉매를 제거하였다. 회전 증발기로 용매를 제거하고 혼합 용매(methanol/water=6:4, ×3)로 침전한 후 가열 진공 건조하여 노랑색의 고체를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 2.00\text{--}1.06$ (CH_2 of PtBA backbone), 2.39–2.10 (CH of PtBA backbone), 4.11 ($-\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{-PtBA}$), 5.09 (phenyl- $\text{CH}_2\text{O}-$), 7.33 (aromatic); TLC (eluent; hexane/ether = 1:1) R_f 0.43.

Poly(*t*-butyl acrylate)-COOH(PtBA-COOH, 6)의 합성. 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 고분자(5) (2 g), 건조된 THF (10 mL), 무수 ethanol 5 mL 및 Pd 0.5 g을 넣고 수소 하에서 48시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응종결 후, 여과지로 여과하여 대부분의 촉매는 제거하고 여액은 회전증발기로 용매를 제거한 후, 실리카겔 컬럼(hexane/ether=1:1 to DCM/ether=1:1)으로 원하는 물질을 분리하였다. 가열 진공 건조하여 흰색의 고체를 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta = 2.00\text{--}1.06$ (CH_2 of PtBA backbone), 2.39–2.10 (CH of PtBA backbone), 4.11 ($\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{-PtBA}$); TLC (eluent; hexane/ether=1:1) R_f 0.43.

Copolymer 1-3(7)의 합성. 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 텐드론 블록(3) (1.1 eq.), 선형 블록(6) (1.0 eq.), DIPIC (3 eq.), DMAP (3.0 eq.) 및 건조된 DCM을 넣고 상온에서 40시간 동안 격렬하게 교반하였다. 회전증발기로 용매를 제거하고, 실리카겔 컬럼(hexane/ether=1:1)으로 원하는 물질을 분리하였다. 가열 진공 건조하여 고체상태의 생성물을 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta =$

1.30–0.58 (–CH(phenyl)CH₂CH(CH₂CH₃)CH₃), 1.90–1.31 (CH₂ of the PS backbone), 2.00–1.06 (CH₂ of PtBA backbone), 2.39–2.10 (CH of PtBA backbone), 2.53–1.90 (CH of the PS backbone; H₂NCH₂CH(CH₂OCH₂CH(CH₂OCH₂CH₂–PS)₂), 3.28–2.81 (–COHNCH₂CH(CH₂OCH₂CH(CH₂OCH₂CH₂–PS)₂), 7.38–6.36 (aromatic); TLC (eluent; hexane/ether=2 : 3) R_f0.6.

결과 및 토론

합성방법은 Scheme 1에 나타난 바와 같이, 크게 세 부분으로 나누어 볼 수 있다. 첫째로, 폴리스티렌을 외곽부분으로 갖는 덴드론의 말단 수산기를 아민기로 치환하여 [G-2]-NH₂를 합성하는 과정 (Scheme 1(a))과, 둘째로 카르복시산 말단을 갖는 선형 PtBA-COOH의 합성과정 (Scheme 1(b)), 그리고, 앞선 과정을 통해 합성된 덴드론 블록과 선형블록을 아미드 커플링에 의해 최종 덴드리틱-선형 블록공중합체의 합성 (Scheme 1(c))하는 단계로 구분할 수 있다.

[G-2]-NH₂의 합성. 본 연구에서 사용한 덴드론은 전보를 통해 이미 알려진 방법을 통해 합성하였다.⁷ Scheme 1(a)에서 볼 수 있듯이, 덴드론은 음이온 방법으로 중합된 4개의 폴리스티렌 (M_n=1000 g/mol)을 외곽 사슬(peripheral chain)로 함유하는 2세대 화합물로서, 알리파틱 에테르 덴드리틱 코어(aliphatic ether dendritic core)를 함유하고 있다. 본 덴드론의 분자량 및 분자량 분포는 MALDI-TOF MS 측정을 통해 조사할 수 있었는데, 수평균분자량 (M_n)이 4000 g/mol 임을 확인할 수 있었으며, 분자량분포 (M_w/M_n)가 1.03으로 높은 순도를 나타내었다 (Figure 1). 출발물질로 사용한 덴드론은 코어의 끝(focal point) 부분에 수산기를 함유하고 있는데, 본 작용기를 3단계의 반응을 순차적으로 수행하여 아민 그룹으로 전환할 수 있었다.⁹ 우선적으로, 피리딘 하에서 tosyl chloride와 반응하여 tosyl 그룹으로 치환하였고, 그 후 sodium azide와 반응하여 아지드 그룹으로 전환하였다. 아지드 반응에 있어서, polar aprotic 용매인 아세토나이트릴 (acetonitrile)과 DMF를 각각 사용하였는데, DMF 용매 하에서 보다 좋은 수득률을 얻을 수 있었다. 아미드 커플링 전구체로 사용될 아민 기능기를 갖는 덴드론은 아지드 부분을 LiAlH₄ 존재하에서 환원시켜 얻을 수 있었다. 각각의 합성단계에서 얻은 서로 다른 작용기를 갖는 덴드론의 합성유무는 Figure 2에 표시된 ¹H-NMR 결과에서 보이는 바와 같이, 덴드리틱 코어 끝부분에

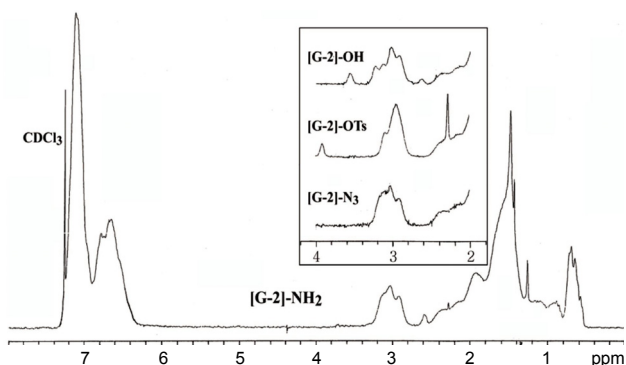


Figure 2. ¹H-NMR (200 MHz) spectra of [G-2]-OH; [G-2]-OTs; [G-2]-N₃; [G-2]-NH₂.

위치한 기능이 변화함에 따라 바로 옆에 위치한 메틸렌 수소의 화학적 이동을 조사함으로써 확인할 수 있었다. [G-2]-OH의 경우, 메틸렌 수소가 3.57 ppm에서 관찰되었고, tosyl 그룹으로 전환됨에 따라 3.93 ppm으로 이동되는 것을 알 수 있다. 한편, 아지드로 치환될 경우, 메틸렌 수소는 높은 장(upfield)으로 이동되기 때문에, 폴리스티렌의 주시슬 시그널과 겹쳐져 따로 관찰할 수 없었고, 아민그룹으로 치환된 [G-2]-NH₂의 경우 2.57 ppm 근처에서 다시 관찰됨을 확인하였다.

선형 PtBA-COOH의 합성. 선형 블록은 단량체인 *t*-butyl acrylate를 원자이동라디칼 중합법을 이용하여 합성할 수 있었다 (Scheme 1(b)). 우선 중합을 위해 개시제 2-bromopropanoate(4)를 2-bromopropionyl bromide와 benzyl alcohol과의 반응을 통해 합성하였다. 합성된 개시제와 단량체를 원자이동라디칼 중합법에 사용되는 촉매인 Cu(I)Br/PMDETA와 함께 반응기에 넣고, 산소를 제거한 후, 중합을 수행하였다. 원자라디칼 이동중합의 촉매 시스템에서 Cu(I)Br/PMDETA의 비율은 반응속도 및 중합체의 분자량분포에도 매우 중요한 역할을 하는 것으로 잘 알려져 있다.^{10,11} 본 연구에서는 기존에 보고된 결과 중에서 가장 최적의 비율조건인 Cu(I)Br:PMDETA=1:1에서 반응을 수행하였다. 반응시간 조절을 통하여, 다양한 분자량을 갖는 poly(*t*-butyl acrylate)를 얻을 수 있었다. 합성된 poly(*t*-butyl acrylate) 고분자들의 분자량은 ¹H-NMR 실험을 통해 결정할 수 있었는데, 7.32 ppm에서 나타나는 벤질 수소들과 2.23 ppm에서 관찰되는 poly(*t*-butyl acrylate) 주시슬에 위치한 CH-수소의 스펙트럼 면적을 비교하여, 고분자의 중합도(degree of polymerization, DP)를 계산할 수 있었다 (Figure 3(a)). 이를 통해 세 개의 고분자시료들은 각각 수평균분자량이 3700, 4700, 5400 g/mol로 결정되었다 (Table 1). GPC 실험을 통해 살펴본 결과, 모든 시료들의 분자량분포지수 (M_w/M_n)가 1.22 이하의 값을 나타내어, 비교적 일정한 길이의 선형 고분자가 합성되었음을 확인할 수 있었다 (Table 1). 합성된 poly(*t*-butyl acrylate)의 개시제 말단에는 벤질에스테르 기능을 함유하고 있는데, 앞서 합성된 아민그룹을 함유

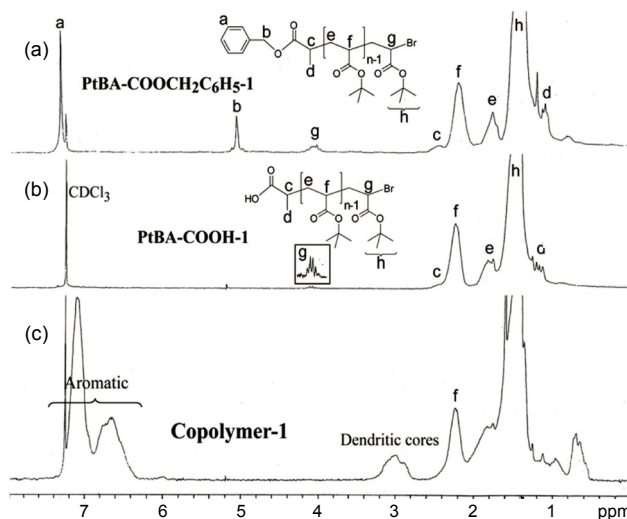
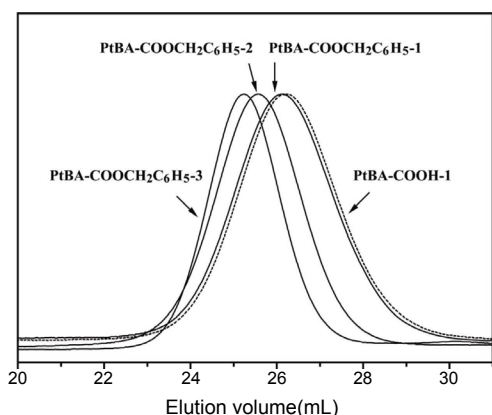


Figure 3. ¹H-NMR (200 MHz) spectra of (a) PtBA-COOCH₂-C₆H₅-1; (b) PtBA-COOH-1; (c) Copolymer-1.

Table 1. Characterization of Precursors and Copolymers

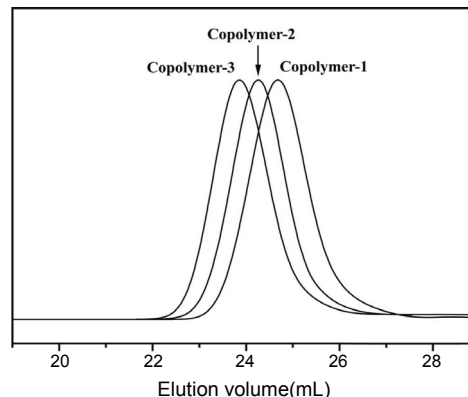
Polymer	GPC ^a		NMR
	M_n (g/mol)	M_w/M_n	M_n (g/mol)
[G-2]-OH	3600	1.03	
PtBA-COOCH ₂ C ₆ H ₅ -1	3800	1.22	3700
PtBA-COOCH ₂ C ₆ H ₅ -2	5100	1.18	4700
PtBA-COOCH ₂ C ₆ H ₅ -3	6000	1.12	5400
Copolymer-1	6600	1.06	7600
Copolymer-2	8200	1.06	8400
Copolymer-3	10400	1.05	9300

^aCalculated by polystyrene standards. Copolymer-1~3 have PtBA-COOCH₂C₆H₅-1~3, respectively.

**Figure 4.** GPC traces of PtBA-COOCH₂C₆H₅-1,2,3 and PtBA-COOH-1.

하는 덴드론과 커플링 반응을 수행하기 위해서는, 카르복시산 그룹으로 전환되어야 한다. 본 기능기 전환은 수소기체 하에서 Pd촉매를 이용한 탈벤질화반응을 통해 수행할 수 있었고, ¹H-NMR 실험을 통해 벤질에 부착된 양성자 신호(7.32 ppm)가 사라진 것을 통해 성공적으로 반응이 진행됨을 확인할 수 있었다(Figure 3(b)). 또한, Figure 4에서 볼 수 있듯이, 탈벤질화반응 전후의 덴드론의 GPC 데이터를 조사한 결과, 분자량이 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다.

Dendritic-linear 공중합체의 합성. 덴드리틱-선형 공중합체는 합성된 아민 그룹을 함유하는 덴드론 ([G-2]-NH₂)과 카르복시산 말단을 갖는 poly(*t*-butyl acrylate)-COOH의 아마이드 커플링 방법을 통해 합성할 수 있었다(Scheme 1(c)). 본 아마이드 커플링 방법은 일반적인 펩타이드 합성에 사용되는 다이사이클로헥실카보다이이미드(dicyclohexylcarbodiimide, DCC)와 유사한 시약인 다이아이소프로필카보다이이미드(*N,N'*-diisopropylcarbodiimide, DIPC)를 이용한 반응으로, 촉매로 다이메틸아미노피리딘(4-(dimethylamino)pyridine, DMAP)을 넣어준다. 반응조건은 실온에서 진행이 되기 때문에, 부반응이 일어나지 않는다는 장점이 있어, 몇몇 그룹에서는 축합중합법에 응용하기도 하였다.¹² 반응 종결 후, 용이한 걸림 분리를 위하여, 제거가 쉬운 덴드론 블록을 선형블록에 비해 조금 과량 사용하였다. 분리 후 수득물을 계산한 결과, 평균적으로 70% 정도를 나타내어 정량적인 합성이 가능함을 알 수 있었다. 합성되어진 블록공중합체들은 GPC로 조사한 결과, 선형블록에 비해 분자량이 증가한 것으로 확인되었으며(Figure 5), 모든 블록공중

**Figure 5.** GPC traces of copolymer-1~3.

합체의 분자량분포지수가 1.06 이하로 낮은 값을 나타내었다(Table 1). 블록공중합체들의 수평균분자량 역시 ¹H-NMR 자료를 통해 결정할 수 있었다. 2.99 ppm에서 나타나는 산소 옆에 위치한 메틸렌수소의 적분값과 2.23 ppm에서 나타나는 PtBA 주사슬에 위치한 CH-수소의 적분값 비교를 통해 조사한 결과(Figure 3(c)), 블록공중합체들의 수평균분자량이 각각 7600, 8400, 9300 g/mol의 값을 나타냄을 알 수 있었고, 본 값들은 질량분석법을 통해 결정된 덴드리틱 블록의 분자량(4000 g/mol)과 ¹H-NMR를 통해 결정된 선형블록의 수평균분자량의 합과 잘 일치함을 알 수 있다(Table 1).

결론

본 연구에서는 상이한 사슬구조를 갖는 덴드론 블록과 선형블록을 효율적인 아마이드 커플링 반응을 통하여, 덴드리틱-선형 블록공중합체를 합성하였다. 최종 커플링 반응을 위하여, 덴드론의 말단을 아민기로 원자이동라디칼반응을 통해 중합된 선형블록의 말단을 카르복시산 그룹으로 각각 전환하였다. 커플링 반응은 DIPC 및 DMAP 시약을 사용하여 실온에서 진행되었으며, 덴드리틱-선형 블록공중합체를 정량적으로 얻을 수 있었다. 합성된 블록공중합체는 잘 정의된 분자량 및 좁은 분자량분포를 나타냄을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제시된 덴드리틱-선형 혼성고분자를 향후 가수분해를 통해 부틸그룹을 제거할 경우, 블록간의 상이성이 향상될 것으로 예상되며, 이를 통해 응집상 및 용액상에서 기존의 선형-선형 블록공중합체에서 구현된 자기조립 나노구조와 다른 형태의 초분자 조립현상을 보일 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 2008학년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

참고 문헌

1. A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999).
2. M. R. Leduc, C. J. Hawker, J. Dao, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11111 (1996).
3. M. E. Mackay, Y. Hong, M. Jeong, B. M. Tande, N. J. Wagner,

- S. Hong, S. P. Gido, R. Vestberg, and C. J. Hawker, *Macromolecules*, **35**, 8391 (2002).
4. D. Mecerreyes, PH. Dubois, R. Jérôme, J. L. Hedrick, and C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1923 (1999).
5. I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanova, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 5621 (1993).
6. I. Gitsov and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **27**, 7309 (1994).
7. J. Song and B.-K. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 1771 (2007).
8. S. Venkataraman and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **39**, 9661 (2006).
9. Y.-W. Chung, J.-K. Lee, W.-C. Zin, and B.-K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7139 (2008).
10. A. K. Nanda and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **36**, 1487 (2003).
11. J. Y. Huang, T. Pintauer, and K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3285 (2004).
12. J. S. Moore and S. I. Stupp, *Macromolecules*, **23**, 65 (1990).