

에틸렌디아민으로부터 0세대PAMAM덴드리머합성

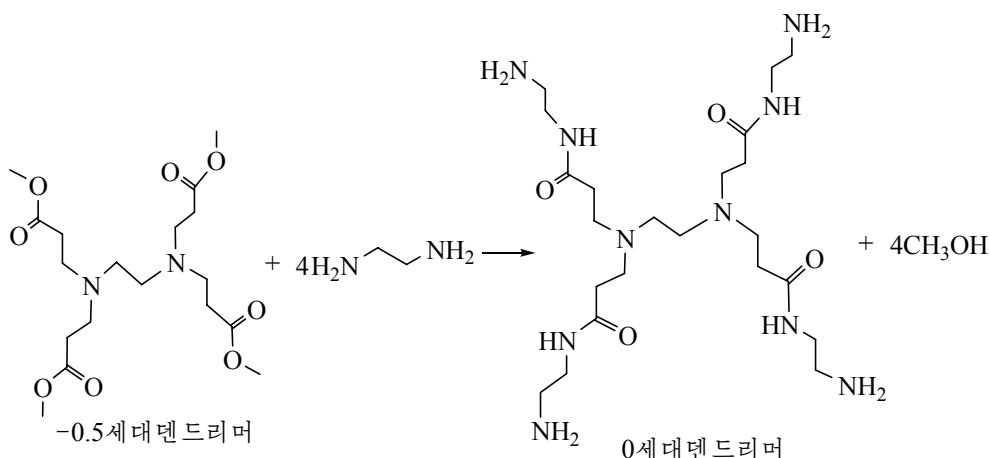
량성철, 김이철

초분자유기재료의 하나인 덴드리머는 크기와 모양을 정밀하게 조종할수 있고 특이한 물성과 표면에 수많은 관능기들을 수식할수 있는 등과 같은 특성들로 하여 빛응답특성을 가지는 분자소자, 나노촉매, 수감재료, 나노려과재료를 비롯한 여러가지 첨단재료로 리용하기 위한 연구[1-3]가 활발히 진행되고있다. 그러나 선행연구[4]에서 덴드리머합성에 대한 연구자료는 특허로만 간단히 소개되었을뿐 구체적인 내용은 소개된것이 거의나 없다.

우리는 에틸렌디아민을 출발물질로 하는 0세대PAMAM(폴리아미도아민)덴드리머를 합성하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

0세대PAMAM덴드리머합성반응은 다음과 같다.



0세대PAMAM덴드리머의 합성은 먼저 -0.5세대PAMAM덴드리머를 합성하고 그것을 리용하여 진행한다.

온도수감부와 전동교반기, 환류랭각기가 설치된 250mL 4구플라스크에 -0.5세대PAMAM 덴드리머 3g, 에틸렌디아민 45g, 메타놀 30g을 넣고 60°C에서 8h동안 교반하면서 반응시켰다. 다음 반응물을 회전감압증발기에서 50°C, 10⁻³Pa에서 30min간 감압증류하여 미반응물과 메타놀용매를 제거하였다. 다시 반응물에 공비혼합물(톨루올 : 메타놀=9 : 1) 7.9g을 첨가하여 30min간 감압증류한 다음 또다시 메타놀 10mL를 넣고 진공조건에서 30min간 농축하여 에틸렌디아민을 제거하였다. 얻어진 생성물은 무색의 기름상물질인 0세대PAMAM덴드리머이다.(3.33g, 89.5%)

합성된 생성물의 구조는 IR 흡수스펙트르(푸리에변환적외선분광기 《Nicolet 6700》)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

—0.5세대PAMAM덴드리머와 에틸렌디아민으로부터 0세대PAMAM덴드리머를 합성하기 위한 반응에서 거둬물에 미치는 물질량비, 반응온도, 반응시간의 영향을 검토하였다.

물질량비의 영향 반응온도 60°C, 반응시간 8h일 때 —0.5세대PAMAM덴드리머와 에틸렌디아민의 물질량비에 따르는 생성물의 거둬물변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 —0.5세대PAMAM덴드리머의 결면에 있는 4개의 카르보닐기에 대한 에틸렌디아민의 마이클부가반응에서 리프체장애가 보다 커지기때문에 리론물질량비 4보다 훨씬 큰 100일 때 거둬물이 가장 높아지며 그 이상에서는 큰 변화가 없다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 물질량비는 100이다.

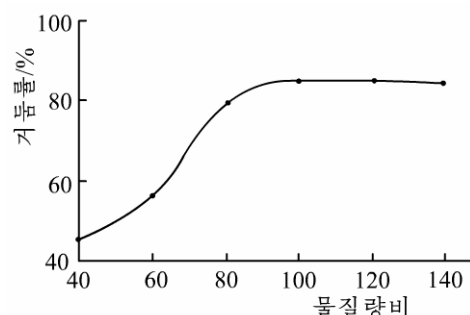


그림 1. 물질량비(에틸렌디아민 : —0.5세대PAMAM덴드리머)에 따르는 생성물의 거둬물변화

반응온도의 영향 물질량비(—0.5세대덴드리머 : 에틸렌디아민) 100, 반응시간 8h일 때 반응온도에 따르는 생성물의 거둬물변화는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 생성물의 거둬물이 증가하다가 60°C이상에서는 변화가 없다. 그것은 온도가 60°C이상으로 올라가면 덴드리머합성과정에 분자간 또는 분자내에서 활성기능단사이의 고리화반응이 일어나면서 덴드리머의 거둬물에서의 변화가 거의 없어지기때문이다. 따라서 합리적인 반응온도는 60°C이다.

반응시간의 영향 물질량비(—0.5세대덴드리머 : 에틸렌디아민) 100, 반응온도 60°C일 때 반응시간에 따르는 생성물의 거둬물변화는 그림 3과 같다.

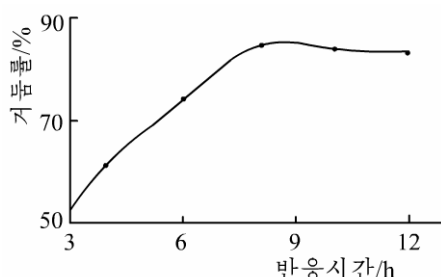
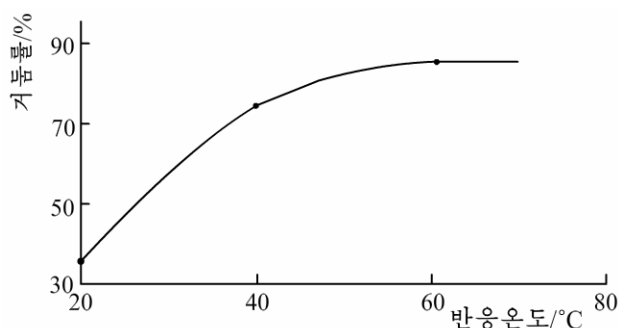


그림 2. 반응온도에 따르는 생성물의 거둬물변화 그림 3. 반응시간에 따르는 생성물의 거둬물변화

그림 3에서 보는바와 같이 반응시간이 8h보다 길어지면 합성된 덴드리머분자사이에서 부반응이 일어나면서 거둬물이 약간 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서 합리적인 반응시간은 8h이다.

생성물의 구조확인 합성된 생성물의 IR투과스펙트르는 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 1652cm^{-1} 흡수띠는 산아미드의 C=O 신축진동이며 1554cm^{-1}

흡수띠는 N-H변각진동, 3 275cm⁻¹흡수띠는 아민기의 NH₂신축진동, 732cm⁻¹흡수띠는 메틸렌기의 변각진동흡수띠에 해당한것이다. 또한 이것은 표준스펙트르와 일치하였으므로 합성된 생성물이 0세대PAMAM덴드리머라는것을 알수 있다.

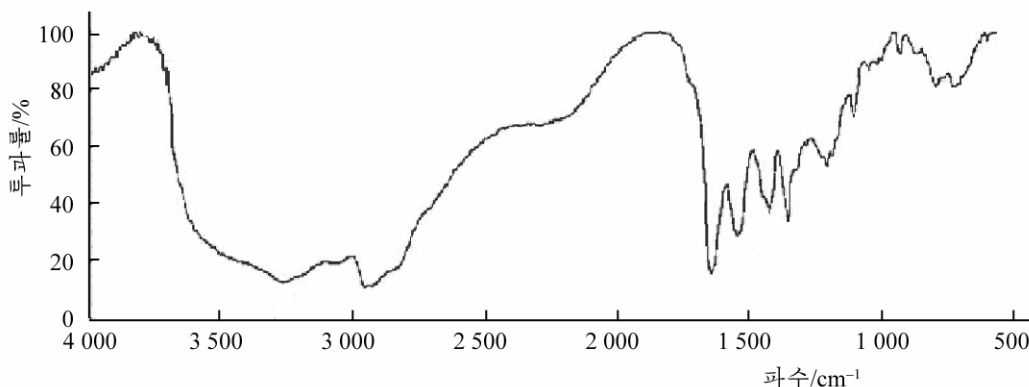


그림 4. 생성물의 IR투과스펙트르

맺 는 말

-0.5세대PAMAM덴드리머와 에틸렌디아민으로부터 0세대PAMAM덴드리머를 합성하기 위한 반응에서 합리적인 반응조건은 -0.5세대덴드리머에 대한 에틸렌디아민의 물질량비 100, 반응온도 60°C, 반응시간 8h이다.

참 고 문 헌

- [1] R. James et al.; USP 2012/0259098 A1, 2012.
- [2] J. Bethany et al.; Applied Catalysis, B 81, 225, 2008.
- [3] Phendukani Ncube et al.; Applied Catalysis, A 495, 63, 2015.
- [4] D. A. Tomalia et al.; USP 2004/0151689 A1, 2004.

주체108(2019)년 7월 5일 원고접수

Synthesis of G0 PAMAM Dendrimer from Ethylenediamine

Ryang Song Chol, Kim I Chol

The reasonable reaction conditions for synthesizing the zero generation PAMAM dendrimer from ethylenediamine and -0.5 generation PAMAM dendrimer are as follows: the reaction time is 8h, the reaction temperature is 60°C and the molar ratio of ethylenediamine and -0.5 generation dendrimer is 100.

Key words: ethylenediamine, methyl acrylate