

## 덴드리머(Dendrimers)

최근 덴드리머에 대한 연구가 미국과 유럽의 대학 및 산업체에서 큰 관심을 끌고 있다. 덴드리머란 나무의 뜻을 지닌 그리스 어원의 dendron과 polymer와의 합성어로서, 이름 자체가 의미하는 바와 같이 매우 많은 겹가지가 규칙적인 구조를 이루고 있는 올리고머 또는 폴리머를 일컫는다. 이들은 대개 분자구조의 최외곽은 꼭면을 이루고 있으며, 기존에 알려져 있는 star형 또는 graft된 고분자와는 완전히 다른 개념의 기하학적 구조를 갖는 새로운 형태의 고분자이다.

그림 1은 근년에 네덜란드의 DSM에서 합성, 발표한 polypropylenimine series 덴드리머중 한 시료의 구조이다. DSM에서 사용한 합성방법은 다음과 같다. 먼저 1,4-diaminobutane과 acrylonitrile의 Michael 부가반응으로 나이트릴 그룹이 4개 존재하는 생성물을 얻고, 이것을 수소와 Raney cobalt를 사용하여 나이트릴그룹을 아민으로 환원시킨 후 다시 위의 반응을 반복적으로 진행시킨다. 그 결과, 제 2세대(second generation)에서는 8개의 나이트릴 그룹을 얻고 제 3세대에서는 16개, 제 4세대에서는 32개, 제 5세대에서는 64개의 나이트릴 그룹이 존재하는 덴드리머를 얻게 된다. DSM에서 보고한 위와 같은 합성 접근방법은 이미 Michigan Molecular Institute의 D. A. Tomalia에 의해서도 수년전 발표된 바 있다. 즉, 암모니아와 메틸아크릴레이트를 Michael 부가반응시켜 triester를 얻고 여기에 과량의 ethylenediamine을 반응시켜 triamine core를 형성시킨 후, 여기에 다시 Michael 부가반응과 amidation을 반복적으로 수행하여 polyamidoamine 덴드리머를 제조하였다. Polyamidoamine 덴드리머는 각 세대별로 Polyscience에서 소량씩 시약으로 판매하고 있다. 암모니아 대신 polyethylenimine을 사용하여 위와 동일한 반응을 반복하여 독특한 구조의 polyamidoamine rodlike 덴드리머를 얻기도 한다. 위와 같은 합성접근 방법을 divergent approach라 한다. 일반적으로 덴드리머의 중심부는 낮은 밀도를 가지며 외곽으로 갈수록 밀도가 증가한다. 따라서 divergent approach에서는 세대(generation)가 증가함에 따라 분자 최외곽에 존재하는 작용기에서의 반응이 입체장애로 말미암아 크게 지장을 받아 덴드리머의 성장이 어렵게 된다. 따라서, 코벌대학의 Fréchet은 위의 divergent approach와 반대되는 개념의 convergent approach를 제시하였는데, 이것은 덴드리머의 최외곽 구조로부터 core부분으로 합성하여 나아감으로써 divergent approach의 문제를

극복하고자 하는 것이다. 이러한 덴드리머의 합성과정은 분자의 크기를 한세대씩 증가시키기 위한 반복적인 단계 반응이 수반되는데, 덴드리머 구조의 결함을 배제시키기 위해서는 각각의 단계 반응이 정량적인 수율로 얻어져야 하고 생성물은 단계마다 분해해야 하므로 많은 양의 생성물을 얻는데 어려움이 있다. 그러나 DSM에서는 아민과 나이트릴 화학에 대한 공업적인 테크놀로지가 다년간 축적되어 있어서 이들 덴드리머의 공업적 생산에 대해 자신감을 보이고 있으며, DSM에서 개발한 반응과 생성물들에 대해 이미 특허 출원하였다. DSM에서는 여러가지 아민과 acrylonitrile을 Michael 부가반응시켜 덴드리머를 합성하였는데, 그 중에서도 DSM에서 현재 생산하고 있는 1,4-diaminobutane과 acrylonitrile을 이용한 덴드리머에 가장 초점을 맞추고 있다. 이들에 의하면, 나이트릴기의 환원반응이 대량생산에 결정적인 단계인데 이 반응을 고체 불균일성 촉매와 수소를 사용하여 30~70 기압에서 최적화하여, 덴드리머의 공업적 생산 가능성이 한층 높아졌다고 한다. 말단에 아민기가 존재하는 polypropylenimine 덴드리머는 열안정성이 기대 이상으로 우수하였고 세대가 증가할수록 열안정성이 높아졌다. 고유점도는 분자량이 높아짐에 따라 증가하다가, 제 4세대보다 분자량이 커지면서 감소하였는데 이는 5세대에 이르면 밀도가 높은 구형모양의 분자가 이루어지기 때문인 것으로 생각되며 덴드리머 레올로지 측

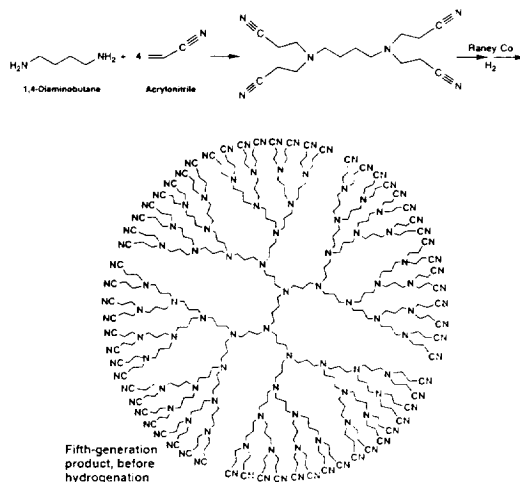


그림 1.

면의 특성도 매우 흥미로운 것으로 예측된다고 DSM 연구진들은 말하고 있다. 이 외에도 덴드리머는 높은 분자량을 가졌음에도 불구하고 저분자량의 유기화합물과 같이 매우 우수한 용해성을 지녔다. 용해도는 최외곽에 존재하는 작용기에 매우 크게 좌우 되는데, 그 작용기가 아민의 경우와 나이트릴의 경우 각기 다른 용매에 용해된다. DSM에서는 그들이 합성한 덴드리머의 응용분야는 아직 구체적으로 선포한 것 같지는 않으며, 일반적으로 논의되는 특수약품 전달 시스템, 의료진단법, 약물 및 향료의 조절방출, 촉매전달체, 접착, 코팅 등의 분야에서 응용가능성을 타진하고 있는 것으로 생각된다.

위에서 언급한 덴드리머들의 합성에 필수적으로 수반되

는 반복적인 반응을 피해서 “one-pot”으로 합성될 수 있는 덴드리머에 대한 연구도 매우 활발하다, 이러한 접근 방법은 Flory의 제안에 기초한 것으로 미국의 Dupont, 코넬대학, AT&T Bell Labs, Michigan 대학 등에서 연구결과를 발표한 바 있다.

덴드리머에 관한 연구는 새로운 기하학적 구조를 갖는 분자를 합성하고, 이들이 기존에 관찰 또는 예측하기 어려웠던 다양하고 새로운 특성을 제공할 수 있을 것이라는 기대와 함께 앞으로의 결과가 크게 주목된다.

(*C & EN*, August 16, pp 20('93)을 중심으로)

〈인하대학교 고분자공학과 김철희〉