

Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 합성과 이를 이용한 L-락티드 개환중합

임진형* · 정하영 · 고영수†^{ORCID}

공주대학교 공과대학 화학공학부, *공주대학교 공과대학 신소재공학부
(2017년 8월 8일 접수, 2017년 11월 6일 수정, 2017년 11월 17일 채택)

Synthesis of Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ and its L-Lactide Ring-Opening Polymerization

Jin-Heong Yim*, Hayoung Jung, and Young Soo Ko†^{ORCID}

Department of Chemical Engineering, Kongju National University
*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University,
1223-24 Cheoandaero, Cheonan, Chungnam 31080, Korea

(Received August 8, 2017; Revised November 6, 2017; Accepted November 17, 2017)

초록: 본 연구에서는 아세틸아세톤(acetylacetone)을 Ti 금속에 배위시켜 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂를 합성하였고 이 촉매의 L-락티드 중합특성을 확인하였다. 이 때 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂의 중합특성을 Ti(acac)₃와 비교하였다. 개시제 없이 L-락티드/촉매 몰비와 중합시간을 변화시켜 진행하였다. Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂가 반응시작부터 큰 활성을 보이며 높은 전환율을 보였고, 기존 문헌에서 발표한 Ti계 촉매보다 활성이 컸다. 분자량은 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂를 이용하여 생성된 폴리락티드(PLA)의 분자량이 Ti(acac)₃보다 작았다. Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂의 전환율이 높은 이유는 촉매 내 알콕시기 존재하여 Ti(acac)₃보다 중합 반응이 더 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 개시제인 벤질 알콜은 Ti(acac)₃의 전환율을 증가시키지만, Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂의 전환율은 감소시켰다.

Abstract: In this study, Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ was synthesized by coordinating acetylacetone with Ti metal and L-lactide polymerization was carried out with it to investigate polymerization behaviors. L-lactide polymerization was investigated by comparing Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ with Ti(acac)₃. L-lactide/catalyst molar ratio and polymerization time were changed in the absence of initiator. Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ showed a high activity from the beginning and exhibited a high conversion, and was more active than the Ti catalysts disclosed in the literature. The molecular weight of poly(lactide) (PLA) produced using Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ was smaller than that of Ti(acac)₃. The reason for the high conversion of Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ is considered to be that the polymerization reaction proceeds more rapidly than Ti(acac)₃ due to the presence of an alkoxy group in the catalyst. Benzyl alcohol as an initiator resulted in an increase in the conversion of Ti(acac)₃, but a decrease in the conversion of Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂.

Keywords: L-lactide, poly(lactide), polymerization, Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂.

서 론

티타늄(Ti)계 유기금속화합물을 이용한 고분자 중합촉매로 지글러-나타 촉매가 있으며 올레핀 중합에 높은 활성을 보여 상업적으로 사용한다.^{1,2} Ti은 또한 락티드, 카프로락톤 등의 개환중합 반응에도 응용되고 있다.^{3,4} PLA 중합용 촉매는 Sn계 화합물과 Al계 화합물이 주로 이용되며, 최근에는 다양한 전이금속 및 란타네 금속 화합물도 연구되고 있다.⁵⁻⁹ 그 중 4족에 속한 전이금속인 Ti과 Zr 금속 촉매합성 연구는 thiodiolate,

amine phenolate, aminodiol 등의 다양한 리간드를 이용하고 있다.¹⁰⁻¹⁸

Ti 중심금속을 이용한 촉매합성 중에서 락티드 중합에 사용된 Ti 촉매 연구가 다양하게 발표되고 있다. Trianionic amine-phenolate-type 리간드로 합성된 Ti 촉매를 락티드 중합한 결과, 촉매활성은 촉매의 리간드 배위수와 치환기 변화에 의존하고 phenylenediamine bis(phenolate)는 rac-락티드 중합에서 촉매활성 및 입체선택성이 높다.^{11,12} 2,2-bis(trifluoromethyl)oxirane와 1,2-ethanedithiol 또는 1,2-benzenedithiol을 반응하여 합성된 [{OSSO}Ti(OR)₂]₂계 촉매는 C₂ 대칭과 유동 거동이 특징으로 rac-, L-락티드의 개환중합에 높은 활성을 보이고,¹⁶ (OSSO)-type tetradentate bis(phenolate) 리간드로 합성된 Ti 촉매는 meso-, rac-, L-락티드 중합에서 입체선택

†To whom correspondence should be addressed.
ysko@kongju.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-5134-9737
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

성 조절이 가능하다.¹⁷ Aminodiol 기반의 리간드를 이용한 촉매는 L-, rac-락티드 중합한 결과에서 리간드 변화에 따른 촉매의 선택성 또는 활성에 거의 영향을 주지 않았다.¹⁸

아세틸아세톤(CH₂(COCH₃)₂)은 토토머현상으로 케토형(CH₂COCH₂COCH₃)와 엔올형(CH₃COCH=C(OH)CH₃)의 두 이성질체의 평형혼합물로 존재한다.¹⁹ 본 그룹에서는 Ti과 아세틸아세톤을 이용하여 tris(acetylacetonate)titanium(IV) (Ti(acac)₃) 촉매를 합성하여 L-락티드 중합을 보고하였다.²⁰ 이 촉매는 분자량분포도가 1.2-1.4로 작은 값을 가졌으며, 중합 반응의 전환율과 분자량은 반응 시간에 따라 거의 선형적으로 증가하는 리빙 중합 특성을 보였다. 또한 중합온도에 따라 분자량도 증가하였다. 그러나 이러한 Ti(acac)₃ 촉매의 활성이 크지 않아 상업화를 위해 활성 향상 연구가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 아세틸아세톤 리간드를 Ti 금속에 배위시키거나 활성을 증가시키기 위하여 리간드 구조를 변형시켜 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂를 합성하였고, 이를 이용하여 L-락티드 중합을 진행하였다. 합성된 촉매의 중합 특성과 얻어진 PLA의 구조 분석을 진행하여 그 특징을 살펴보았다.

실 험

시약. 모든 반응은 Schlenk line과 글로브박스를 이용하여 질소분위기 하에서 진행하였다. Ti계 촉매의 전구체로 사용된 titanium(IV) isopropoxide(Ti(O-*i*-Pr)₄)와 리간드인 아세틸아세톤(acac)(Aldrich)은 구입하여 제품을 사용하였다. 용매로 사용된 dichloromethane(MC; J.T. Baker)은 나트륨과 벤조페논을 넣어 질소 중 환류 증류시킨 후 사용하였고, 2-프로판올은 Samchun사의 제품을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 촉매합성에 사용된 증류수는 3차 증류수를 사용하였다. 단량체인 (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione(L-락티드) (Aldrich)은 구입하여 승화법을 이용하여 정제 후 글로브박스 내 냉장고에 보관하여 사용하였다. 질소 가스는 REDOX 산소 제거 컬럼(Fisher)과 5A/13X 분자체(molecular sieve) 컬럼(Aldrich)을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였다.

촉매합성. Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂: Ti(O-*i*-Pr)₄(2.6 mL, 8.8 mmol)를 2-프로판올(10 mL)에 용해시킨 후 아세틸아세톤(8.8 mmol)을 넣고 상온에서 30분 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 진공 건조하여 노란 액체 형태의 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 얻었다(quantitative yield). ¹H NMR(CDCl₃, 400.3 MHz, ppm): δ 5.50(s, 2H, CH(COMe)₂), 4.77(sept, J=6.2 Hz, 2H, OCHMe₂), 1.90-2.01(d, J=43.9 Hz, 12H, CH(COCH₃)₂), 1.15-1.21(dd, J=6.01, 18 Hz, 12H, OCH(CH₃)₂).

Ti(acac)₃: Ti(O-*i*-Pr)₄(5.2 mL, 17.6 mmol)를 2-propanol(10 mL)에 용해시킨 후 아세틸아세톤(5.4 mL, 52.8 mmol)을

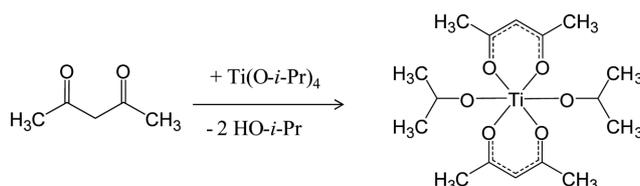
넣고 상온에서 30분 동안 교반시켰다. 교반 완료 후 3차 증류수 10 mL을 넣어 상온에서 30분 동안 추가 반응시켰다. 반응 종료 후 진공 건조하여 노란 분말 형태의 Ti(acac)₃ 촉매를 얻었다(3.1 g, yield = 51.0%). ¹H NMR(CDCl₃, 400.3 MHz, ppm): δ 5.67(s, 3H, CH(COMe)₂), 2.05(s, 18H, CH(COCH₃)₂).

PLA 벌크중합. 글로브박스에서 L-락티드(2 g, 13.9 mmol)와 일정량의 합성한 Ti계 촉매를 20 mL 바이얼에 넣어 밀봉한 후 오일배스에서 일정온도로 일정시간 동안 중합하였다. 중합 완료 후 충분히 식힌 다음 dichloromethane으로 중합체를 녹이고 과량의 메탄올에 침전시켰다. 생성된 중합체를 진공 여과하여 용매와 분리한 후 하루 동안 상온 건조시킨 후, 진공 오븐에서 40 °C, 1시간 건조하였다.

측정 및 분석. 합성한 Ti 촉매 및 고분자의 구조는 ¹H NMR, ¹³C NMR(Bruker Biospin, AVANCE III 400)을 통해 측정하였다. 분석용매는 CDCl₃를 사용하였다. 고분자의 열분석은 DSC(differential scanning calorimetry, TA 2010)를 사용하여 200 °C까지 5 °C/min의 승온 속도로 1차 스캔하여 열이력을 없애고 동일한 온도 범위에서 다시 5 °C/min의 승온 속도로 2차 스캔하여 DSC 곡선을 얻어 피크의 위치로 녹는점과 유리전이온도를 측정하였다. 분자량은 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 분석하였고, Waters사의 Breeze 프로그램에서 펌프(waters 1515), RI 검출기(waters 2414), 컬럼(Waters styragel HR 4E and HR 5E)을 이용하였다. 이동상은 tetrahydrofuran(THF, J.T. Baker, HPLC 급), 흐름 속도는 1 mL/min이며, 폴리스타이렌 표준물(Shodex, SM-105)을 이용하여 분자량검량곡선을 작성하였다.

결과 및 토론

촉매 합성 결과. Ti(O-*i*-Pr)₄와 디케톤 유도체인 아세틸아세톤(acac)을 리간드로 이용하여 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 합성하였다. 합성된 Ti 촉매의 구조분석은 ¹H NMR으로 분석하였고 CDCl₃를 분석 용매로 사용하였다. 촉매 특성의 비교를 위해 본 그룹에서 이전에 발표한 Ti(acac)₃ 촉매도 합성하여 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매와 중합 특성과 PLA 구조를 비교하였다. Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매의 합성반응은 Scheme 1에 나타내었다. ¹H NMR 분석결과 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 Ti(O-*i*-Pr)₄와 리간드인 acac이 반응한 후 남아있는 -OCHMe₂ 2개와 배



Scheme 1. Synthesis of Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂.

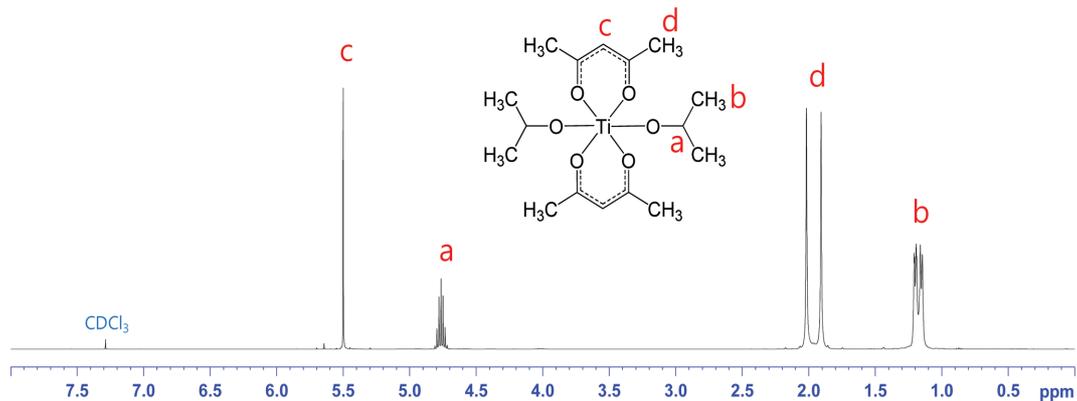


Figure 1. ^1H NMR spectrum of $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$.

Table 1. Effect of LA/Ti Molar Ratio on the Polymerization of L-Lactide with $\text{Ti}(\text{acac})_3$, $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ in the Presence or Absence of Benzyl Alcohol^a

Entry	Catalyst name	[LA]/[Ti] ^b	[I]/[LA]	Time (h)	Polymer (g)	Conv. (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI	T_m (°C)
1	$\text{Ti}(\text{acac})_3$	100	0	2	0.56	28.0	9900	13800	1.4	165.5
2		300	0	2	0.25	12.5	7700	9200	1.2	166.1
3		100	0	3	0.79	39.5	11900	15400	1.3	166.7
4		100	0.01	3	1.10	55.0	6500	8000	1.2	156.0
5	$\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$	100	0	2	1.42	71.0	5700	7100	1.2	157.2
6		300	0	2	0.76	38.0	4200	5300	1.3	155.3
7		100	0	2.6	1.54	77.0	8000	9900	1.2	157.1
8		100	0.01	3	1.30	65.0	- ^c	- ^c	- ^c	- ^c

^aBulk polymerization condition: L-lactide = 2 g (13.9 mmol), temperature = 130 °C. ^b[LA]/[Ti] molar ratio = 100 : 1, 300 : 1. ^cNot determined.

위결합에 의해 결합된 리간드 2개가 중심금속인 Ti를 중심으로 양쪽에서 결합하는 킬레이트 화합물 구조형태를 나타내었다.

Figure 1은 합성된 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매의 구조 분석결과로 Ti와 acac의 케톤기가 배위결합되어 존재하는 $\text{CH}(\text{COMe})_2$ 와 $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$ 는 1 : 6의 적분비로 $\text{CH}(\text{COMe})_2$ 에 해당되는 2개의 수소는 단일피크로 낮은 장 영역(δ 5.50)에 존재하고, $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$ 에 해당되는 12개의 수소는 높은 장 영역(δ 1.90-2.01)에서 존재하며 이중 피크로 갈라진 것을 확인하였다. $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 와 acac의 합성을 통해 Ti에 결합되어 있는 $-\text{OCHMe}_2$ 분석 결과, OCHMe_2 와 $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 의 적분비는 1 : 6으로 OCHMe_2 는 수소 2개에 해당되며 낮은 장 영역(δ 4.77)에서 칠 중선으로 존재하였다. $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 는 수소 12개에 해당되며 2개의 이중선으로 높은 장 영역(δ 1.15-1.21)에 존재하였다. 이를 통하여 목적하는 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 이 합성되었음을 확인하였다. $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 은 기존 문헌에 보고한 촉매와 동일한 분석 결과를 얻었으며 이를 이용하여 중합하였다.

L-락티드 중합. $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매를 이용하여 L-락티드 중합을 진행한 후 생성된 PLA의 중합 특성을 확인하였

다. 개시제 유무와 촉매농도를 변화시켜 중합한 결과를 Table 1에 나타내었다. 중합에 사용된 개시제는 벤질 알코올을 사용하였다. $\text{Ti}(\text{acac})_3$, $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매와 개시제 유무에 따른 중합결과, Table 1에서 볼 수 있듯이 $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 촉매는 개시제를 이용할 경우 전환율이 증가하였고, 반대로 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매는 전환율이 감소하였다. 이는 촉매 구조에 따른 특성 때문인 것으로 판단된다. $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매는 Ti에 리간드와 이소프로폭사이드기가 붙어있는 구조로 알콕시기를 포함하고 있으나, $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 촉매는 리간드의 케톤기만 Ti에 결합된 구조로 알콕시기를 포함하지 않는다. 이를 통해 PLA를 중합하기 위한 개시제의 유무의 영향은 촉매 구조, 리간드의 구조와 관계가 있는 것을 알았다.

$\text{Ti}(\text{acac})_3$, $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-i\text{-Pr})_2$ 촉매를 이용하여 L-락티드/촉매 몰비에 따른 중합특성을 비교하기 위해 개시제 없이 L-락티드 중합을 진행하였다. Table 1의 Entry 1, 2, 5, 6은 L-락티드를 2 g(13.9 mmol)으로 고정하고 그에 대한 촉매 투입량을 변화시켜 중합한 결과이다. Entry 1, 2, 5, 6은 촉매 구조에 따른 중합결과로 촉매농도가 증가할수록 전환율 및 분자량이 증가하였다. Entry 1, 2와 entry 5, 6을 비교하면 $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}-$

Table 2. Ring-Opening Polymerization of L-Lactide by Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ in the Presence or Absence of Benzyl Alcohol^a

Catalyst name	[LA]/[Ti] ^b	Time (h)	Polymer (g)	Con. (%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI	T _m (°C)
Ti(acac) ₂ (O- <i>i</i> -Pr) ₂	100	0.5	0.48	24.0	2000	2500	1.3	128.0
	100	1	0.98	49.0	3800	4500	1.2	149.9
	100	2	1.42	71.0	5700	7100	1.2	157.2
	100	2.6	1.54	77.0	8000	9900	1.2	157.1

^aBulk polymerization condition: L-lactide = 2 g (13.9 mmol), temperature = 130 °C. ^b[LA]/[Ti] molar ratio = 100 : 1.

i-Pr)₂ 촉매의 전환율이 Ti(acac)₃ 촉매의 전환율보다 2배 이상 증가했다. Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 L-락티드/촉매 몰비가 100 일 때 전환율이 70% 이상이었다. 이는 촉매 구조상 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매 내에 존재하는 알콕시기가 개시제 역할을 하기 때문에 Ti(acac)₃ 촉매보다 중합 반응이 더 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 그러나 L-락티드/촉매 몰비와 상관없이 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매보다 Ti(acac)₃ 촉매의 분자량이 크다. Entry 5, 6을 통해 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 L-락티드/촉매 몰비가 감소함에 따라 전환율 및 분자량 모두 증가하였다. 이를 통해 Ti(acac)₃, Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용한 중합결과를 통해 촉매 내에 개시제 역할을 하는 알콕시기가 존재하면 중합 반응이 빠르게 진행되었다.

Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂를 이용, 중합시간을 변화시켜 중합한 결과를 Table 2에 나타내었다. L-락티드/촉매 몰비를 100으로 고정하고 중합시간은 0.5, 1, 2, 3시간으로 변화시켰다. Figure 2는 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 중합 결과이며 1시간 동안 초기 활성이 선형적으로 증가하는 특성을 가지고 있다. Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매는 중합초기 촉매활성이 높았고, 최대 3시간 이내에 전환율이 80%에 도달하여 기존 문헌에 보고된 다양한 Ti계 촉매 중에 가장 큰 활성을 보

인 Ti(tetrameric)과 Ti(trietholateamine)과 비교하여 동등 이상 수준이다. 기존 본 그룹의 결과에서 Ti(acac)₃ 촉매는 초기 촉매활성은 낮으나 중합시간이 길어질수록 서서히 증가하는 경향을 보였다.²⁰ Ti(acac)₃, Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 통한 촉매 구조에 따른 중합결과, 촉매 내에 알콕시기가 존재하면 중합 초기에 반응이 빠르게 진행되는 것을 중합시간에 따른 중합 결과를 통해 다시 확인하였다.

Figure 3은 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 중합시간에 따라 생성된 PLA의 분자량 결과이다. 중합시간이 길어질수록 대략 선형적으로 분자량이 증가하였다. 앞에 Ti(acac)₃, Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 촉매농도에 따른 중합결과를 통해 알콕시기가 존재하면 propagation 반응을 증가시키는 것을 확인하였다. 시간에 따른 분자량 증가는 Ti(acac)₃ 촉매와 유사하게 선형적으로 증가하나 분자량은 Ti(acac)₃ 촉매보다 작다.²⁰

Figure 4는 Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용한 중합 메커니즘으로 Al(O-*i*-Pr)₃를 이용한 중합 메커니즘과 동일하게 알콕시기의 산소가 개시제 역할을 하여 반응을 이끌어 가는 것으로 예상된다. 메커니즘의 첫 단계로 락티드의 카보닐 그룹의 산소 원자 하나가 촉매의 중심금속인 Ti과 일시적 결합이 일어

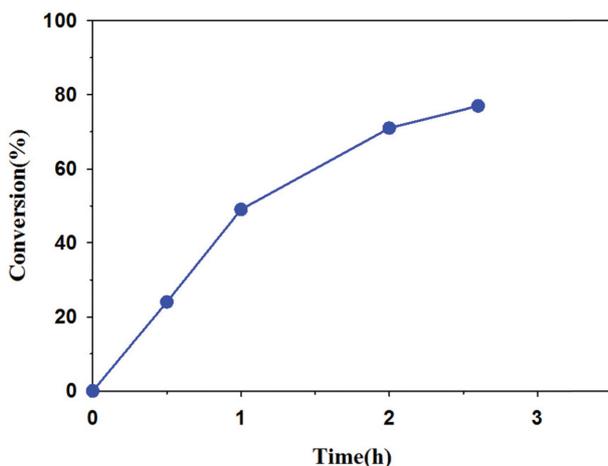


Figure 2. Change in the conversion as a function of the polymerization time using Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ (polymerization temp. = 130 °C, [LA]/[Ti] molar ratio = 100).

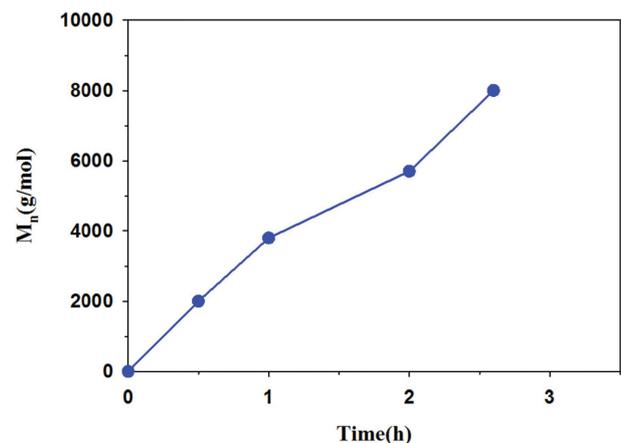


Figure 3. Change in the M_n as a function of the polymerization time using Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ (polymerization temp. = 130 °C, [LA]/[Ti] molar ratio = 100).

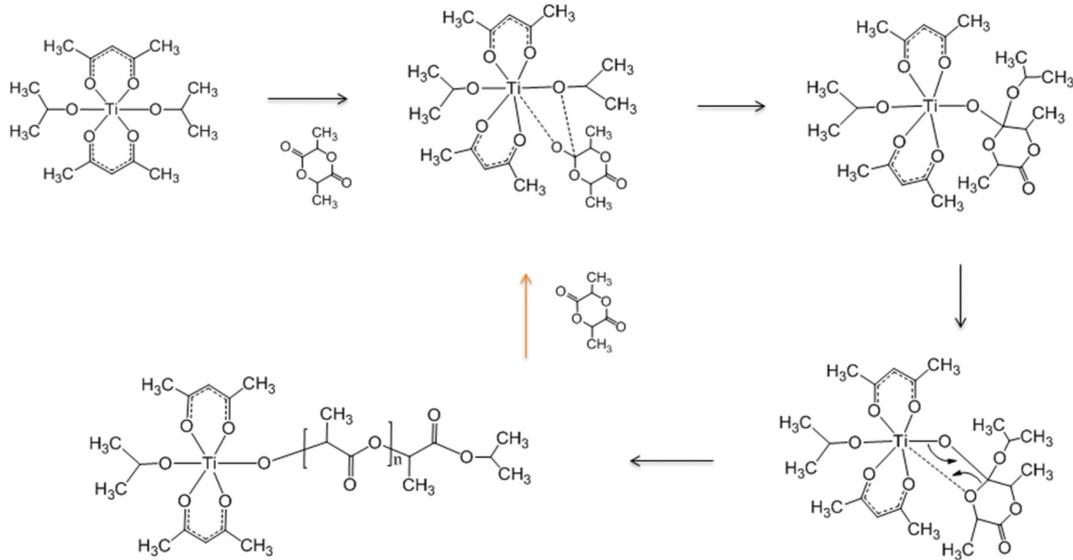


Figure 4. Proposed mechanism of ring-opening polymerization of L-lactide using $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$.

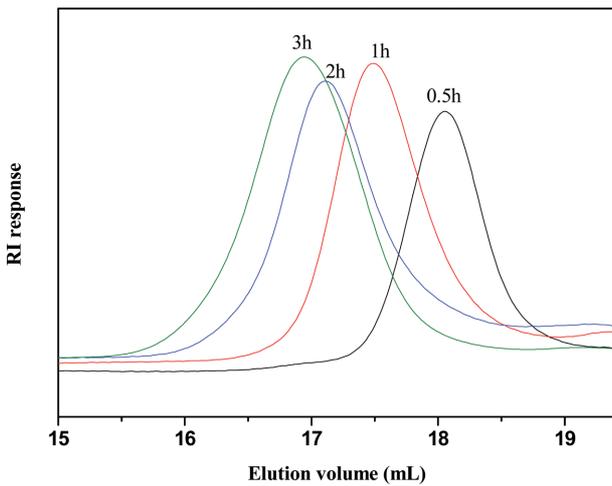


Figure 5. GPC curves of PLA prepared with $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ (samples in Table 2).

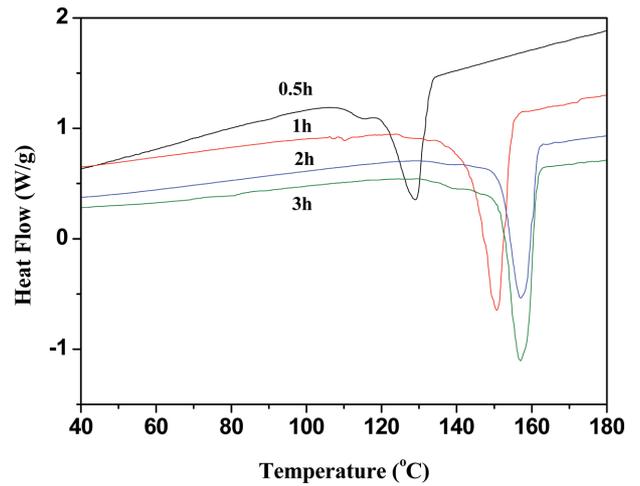


Figure 6. DSC curves of PLA prepared with $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ (samples in Table 2).

난다. 그 후에 락티드의 아실기-산소 결합이 파괴되고 생성된 사슬이 전자간 이동하여 Ti-산소 결합과 알콕시기의 산소 원자가 결합이 된다. 이후 Ti 금속과 근처 산소원자 사이의 결합에 단량체가 삽입됨에 따라 계속적으로 고분자 사슬이 성장하게 된다.

분석결과. Figure 5와 Figure 6에 $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매로 중합된 PLA의 GPC와 DSC 곡선을 나타내었다. GPC 곡선은 단일피크 형태를 보이며 중합시간이 길어질수록 분자량이 증가하는 것을 보이고, DSC 곡선에서는 중합초기에 낮은 녹는점 부분에서 shoulder 형태의 곡선을 보였다. 이후 중합시간에서는 단일피크 형태의 녹는점 피크를 보였다.

$Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 1H NMR

과 ^{13}C NMR 분석결과를 Figure 7과 Figure 8에 나타내었다. 고분자의 주요피크인 메틸 proton(CH_3)과 methine proton(CH)을 각각 δ 1.59-1.60과 δ 5.18에서 확인하였고, Figure 7(b)를 통해 고분자 피크 외에 δ 5.02-5.12와 δ 1.24-1.28에서 또 다른 메틸 proton(CH_3)과 methine proton(CH)이 존재하였다. 이는 촉매의 영향으로 촉매 내 알콕사이드가 존재하는 $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 을 이용하여 생성된 PLA는 고분자 외에 올리고머가 약간 생성되는 것으로 판단된다.²¹ Figure 8은 $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 메테인 탄소를 나타낸 것으로 Figure 8(a)을 통해 $Ti(acac)_3$ 로 중합된 PLA는 이소택틱 배열을 나타낸다. 그러나 Figure 8(b)에서는 δ 69.0에서 나타내는 이소택틱 중합체 외에 δ 69.5, δ 69.3, δ

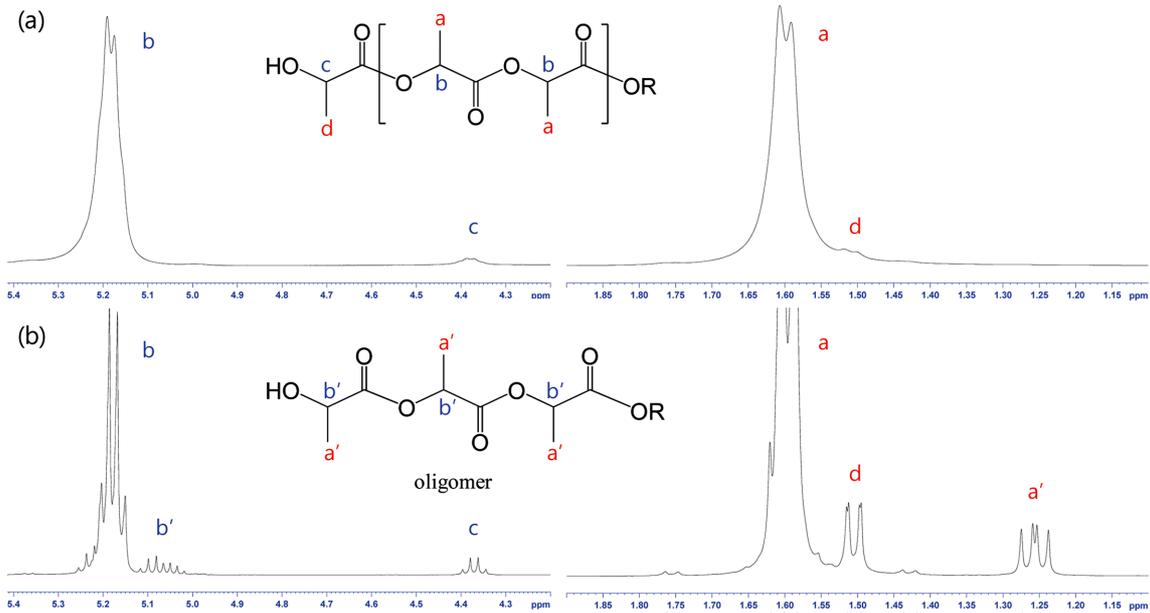


Figure 7. ¹H NMR spectra of PLA prepared with with (a) Ti(acac)₃ (entry 1 in Table 1); (b) Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ (entry 5 in Table 1).

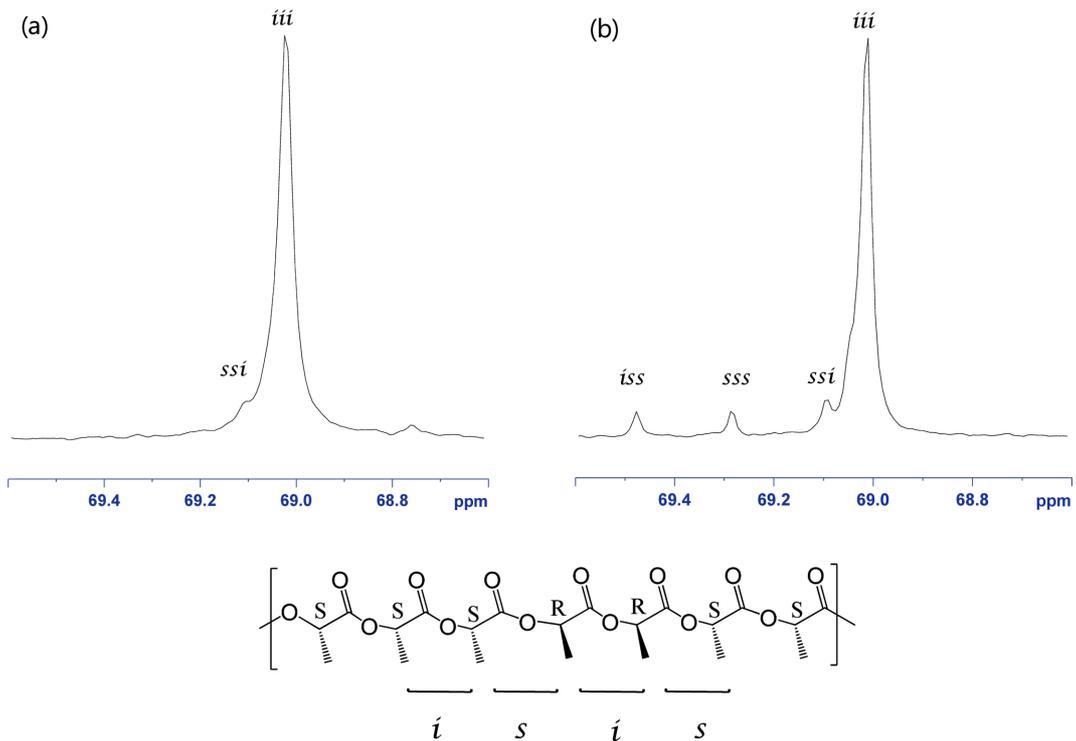


Figure 8. ¹³C NMR spectra of PLA prepared with (a) Ti(acac)₃ (entry 1 in Table 1); (b) Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ (entry 5 in Table 1).

69.1에서 어택틱한 iss, sss, ssi 피크가 미량 존재하였다.²² Ti(acac)₂(O-*i*-Pr)₂ 촉매를 이용하여 생성된 PLA는 결정성이 높은 PLLA 외에 ¹H NMR에서 확인된 올리고머가 어택틱 배열을 나타내는 것으로 판단된다.

결론

PLA를 중합하기 위한 친환경적인 촉매를 개발하기 위해 Ti계 촉매를 합성하고 이를 이용하여 PLA의 중합특성을 확

인하였다. $Ti(O-i-Pr)_4$ 와 아세틸아세톤을 이용하여 $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매를 합성하고 $Ti(acac)_3$ 촉매와 비교하여 중합특성을 확인하였다. 벤질알코올을 개시제로 사용하여 중합한 결과 $Ti(acac)_3$ 촉매는 전환율이 증가하였지만, $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매는 전환율이 감소하였다. $Ti(acac)_3$, $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매를 이용한 L-락티드의 중합특성을 알기 위해 개시제 없이 촉매 농도 및 중합시간을 변화시켜 진행하였다. 촉매 구조에 따른 중합특성을 알기 위해 $Ti(acac)_3$, $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매를 이용하여 중합한 결과, $Ti(acac)_3$ 촉매보다 $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 전환율이 높았고, 반대로 분자량은 $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매보다 $Ti(acac)_3$ 촉매를 이용하여 생성된 PLA의 분자량이 높았다. $Ti(acac)_2(O-i-Pr)_2$ 촉매의 전환율이 높은 이유는 촉매 내에 알콕시기가 존재하여 $Ti(acac)_3$ 촉매보다 중합 반응이 더 빠르게 진행되는 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2017년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. P. Sobota, K. Przybylak, J. Utako, L. B. Jerzykiewicz, A. J. L. Pombeiro, M. F. C. G. da Silva, and K. Szczegot, *Chem. Eur. J.*, **7**, 951 (2001).
2. S. Fokken, T. P. Spaniol, H. C. Kang, W. Massa, and J. Okuda, *Organometallics*, **15**, 5069 (1996).
3. J. Cayuela, V. B. Legaré, P. Cassagnau, and A. Michel, *Macromolecules*, **39**, 1338 (2006).
4. A. Arbaoui and C. Redshaw, *Polym. Chem.*, **1**, 801 (2010).
5. J. Sun, W. Shi, D. Chen, and C. Liang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3312 (2002).
6. A. John, V. Katiyar, K. Pang, M. M. Shaikh, H. Nanavati, and P. Ghosh, *Polyhedron*, **26**, 4033 (2007).
7. A. Buchard, R. H. Platel, A. Auffrant, X. F. L. Goff, P. L. Floch, and C. K. Williams, *Organometallics*, **29**, 2892 (2010).
8. K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman, *Polym. Chem.*, **39**, 284 (2001).
9. N. Spassky, V. Simic, M. S. Montaudo, and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2432 (2000).
10. F. A. Kim, E. W. Shin, I. K. Yoo, and J. S. Chung, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **298**, 36 (2009).
11. S. Gendler, S. Segal, I. Goldberg, Z. Coldschmidt, and M. Kol, *Inorg. Chem.*, **45**, 4783 (2006).
12. A. L. Zelikoff, J. Kopilov, I. Goldberg, G. W. Coates, and M. Kol, *Chem. Commun.*, 6804 (2009).
13. Y. Kim and J. G. Verkade, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 917 (2002).
14. Y. Kim, G. K. Jnaneshwara, and J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **42**, 1437 (2003).
15. P. S. Umare, G. L. Tembe, K. V. Rao, U. S. Satpathy, and B. Trivedi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **268**, 235 (2007).
16. E. Sergeeva, J. Kopilov, I. Goldberg, and M. Kol, *Inorg. Chem.*, **49**, 3977 (2010).
17. J. C. Buffet, A. N. Martin, M. Kol, and J. Okuda, *Polym. Chem.*, **2**, 2378 (2011).
18. D. Deivasagayam and F. Peruch, *Polymer*, **52**, 4686 (2011).
19. M. M. Fokendt, B. E. W. Lopez, J. P. Cbauvel, Jr., and N. S. True, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3347 (1985).
20. D. H. Kim, J. Y. Yoo, and Y. S. Ko, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 4539 (2016).
21. J. L. Espartero, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova, and M. Vert, *Macromolecules*, **29**, 3535 (1996).
22. K. A. M. Thakur, R. T. Kean, E. S. Hall, J. J. Kolstad, and T. A. Lindgren, *Macromolecules*, **30**, 2422 (1997).