

# Poly(lactic acid) (PLA)

## ■ Stereocontrolled Ring-Opening Polymerization of Lactide

본 연구 IP에서는 락타이드의 중합에 이용되는 다양한 유기금속촉매들에 관하여 알아보고자 하며, 특히 고리-열림 중합법 (ring-opening polymerization, ROP)에 의하여 입체 선택성을 지닌 촉매들의 응용에 관하여 자세하게 다루고자 한다. 고리-열림 중합법은 중합체의 입체 화학에 기반하여 단분자가 삽입되며, 그 순서를 조절함으로써 입체 선택성을 조절할 수 있다. 락타이드는 두 가지의 입체 중심을 가지며, 3개의 구별되는 부분입체 이성질체인 DD-, LL-, 그리고 DL- (*meso*-lactide) 형태로 구분될 수 있다. *rac*-lactide와 *meso*-lactide는 입체 조절에 따른 고리-열림 중합법에 의하여 다양한 종류의 미세구조를 가지는 PLA를 합성할 수 있다 (그림 1).

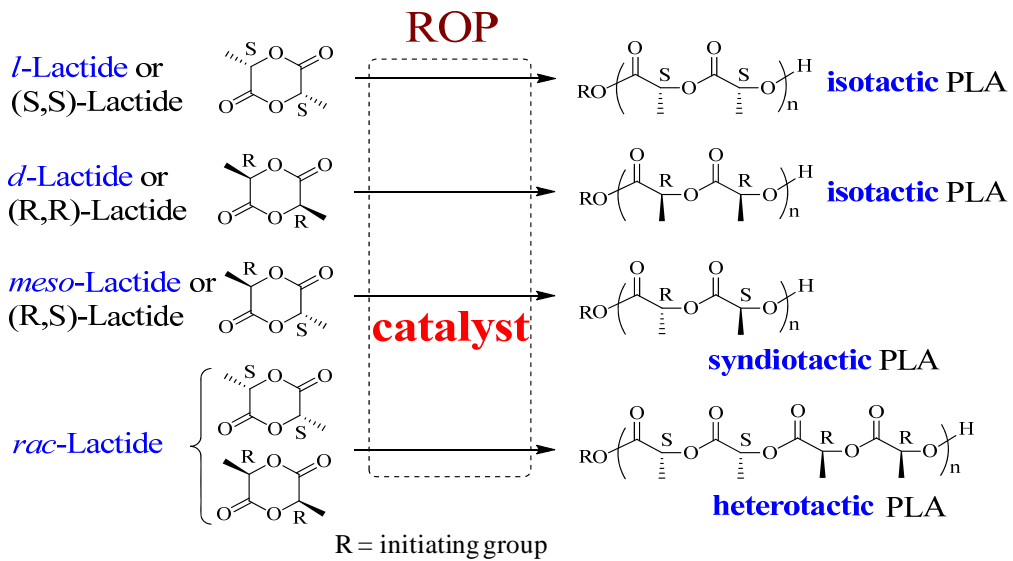


그림 1 다양한 lactide를 이용하여 합성된 입체 선택적인 PLA의 종류.

## ■ Coordination-Insertion Mechanism

락타이드의 금속촉매에 기반한 고리-열림 중합은 배위-삽입 메커니즘에 의하여 진행되는 것으로 알려져 있다. 락타이드에 존재하는 카르보닐의 산소와 중심 금속과의 배위 결합은 본 중합법에서 입체 선택성을 좌우하는데 있어서 가장 중요하다. 본 중합 메커니즘을 그림 2에 나타내었다.

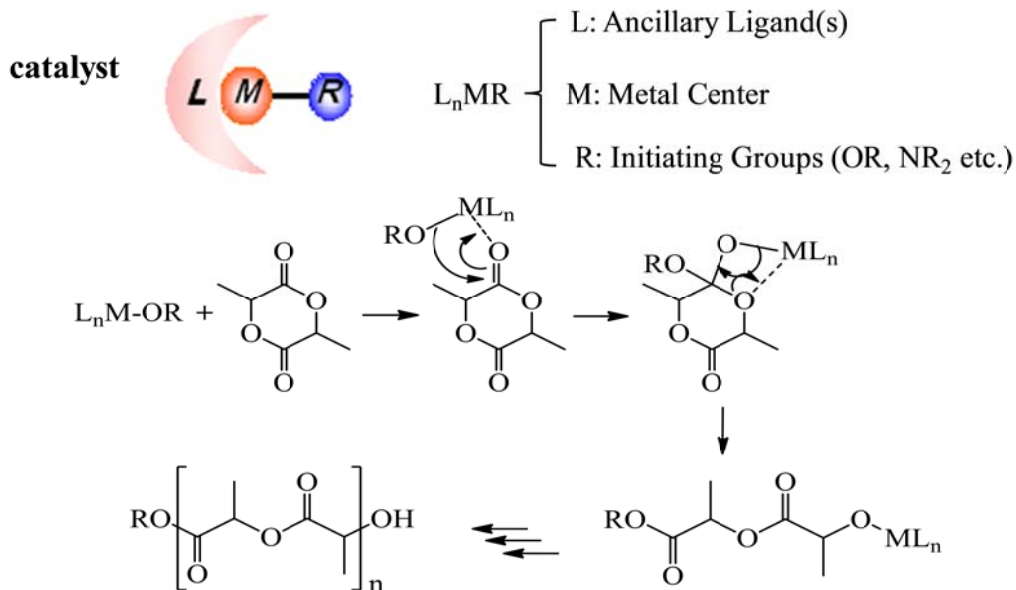


그림 2 금속촉매에 기반한 배위-삽입 메커니즘.

### ■ Salen or Salan-Based Catalysts

4배위의 salen 또는 salan 리간드는 락타이드의 입체 선택성을 위한 고리-열림 중합법에 있어서 가장 잘 알려진 리간드로서 다양한 금속의 보조 리간드로 현재 까지 이용되고 있다. 현재는 중심 금속 주위에 기존의 보조 리간드에 비대칭성을 다양하게 부여하여 고분자의 입체 선택성을 다양하게 할 수 있도록 하는 연구가 계속적으로 수행되고 있다.

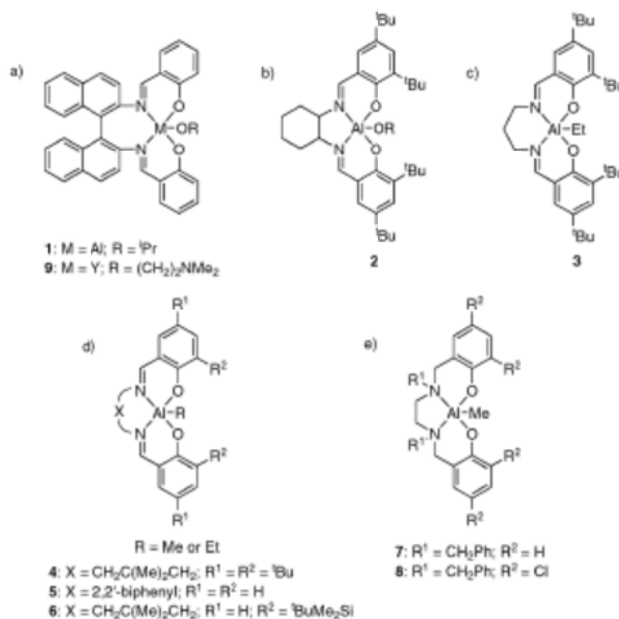


그림 3 Salen 또는 Salan 형태의 리간드를 가지는 다양한 유기금속촉매.

추가적으로 용매의 종류에 따라서 원하는 미세 구조를 가지는 PLA를 합성할 수 있는 연구 결과도 보고되었다. 살렌 리간드의 기본 골격에 있어서 미세한 변화는 다양한 미세 구조를 가지는 PLA의 합성에 있어서 가장 중요한 요소라고 할 수 있다. 이러한 촉매들을 그림 3에 나타내었다.

■ Schiff Base Ligand-Based Catalysts

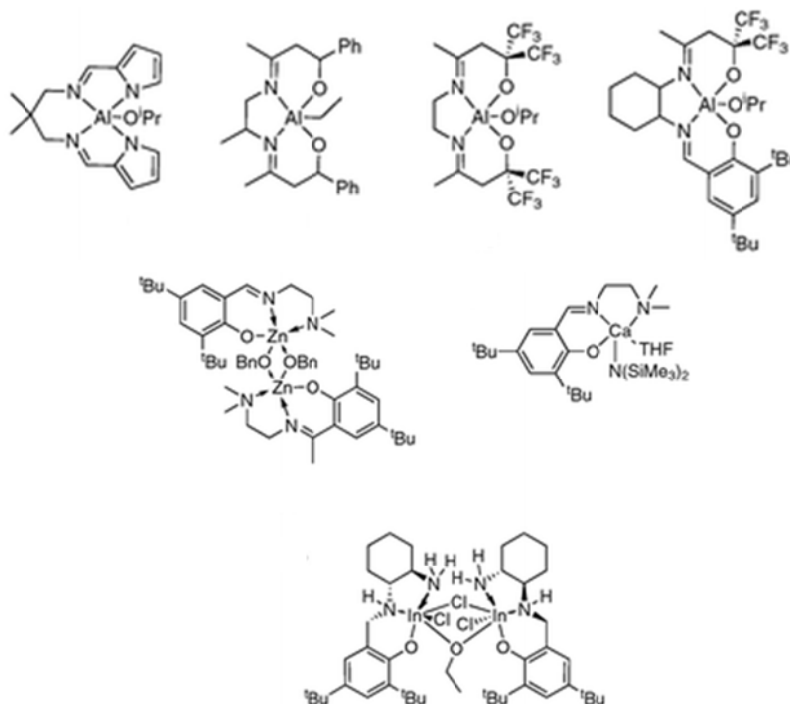


그림 4 입체 선택성 조절 가능한 PLA를 합성하는 다양한 Schiff Base 금속촉매.

몇몇의 Schiff base 리간드를 가지는 유기금속촉매들도 입체 선택성을 가지는 PLA를 제조하는데 있어 효과적이라고 연구 결과들도 최근에 많이 보고 되었다. 이러한 촉매들을 위의 그림 4에 나타내었다. 최근에도 계속적으로 다양한 Schiff base 리간드를 가진 유기금속촉매들에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

■  $\beta$ -Diketiminato (BDI) Catalysts

$\beta$ -Diketiminato 리간드를 가지는 유기금속촉매는 일명 BDI촉매로 잘 알려져 있는데 본 촉매는 락타이드의 입체 선택성 고리-열림 중합법에 있어서 매우 적합하고 강력한 촉매로서 알려져 있다. 1999년부터 2000년대 초반까지 Coates 그룹에

서  $\beta$ -Diketiminato 리간드를 가지며 다양한 중심 금속을 도입한 유기금속촉매들을 개발하여 다양한 입체 선택성을 가지는 PLA를 합성하는 결과를 발표하였다. 본 촉매들의 예를 그림 5에 나타내었다.

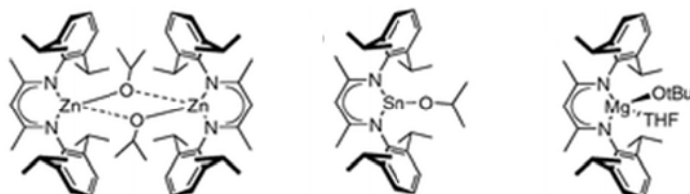


그림 5  $\beta$ -Diketiminato타입 리간드를 가지는 다양한 유기금속촉매.

### ■ Amino(bis- and tris-phenolato) Catalysts

4자리 리간드인 amino(bisphenolato)와 amino(trisphenolato) 리간드를 가지는 다양한 유기금속촉매들도 입체 선택성을 가지는 PLA를 합성한다는 연구 결과도 최근에 많이 보고되었다. 본 촉매들의 구조를 그림 6에 나타내었다.

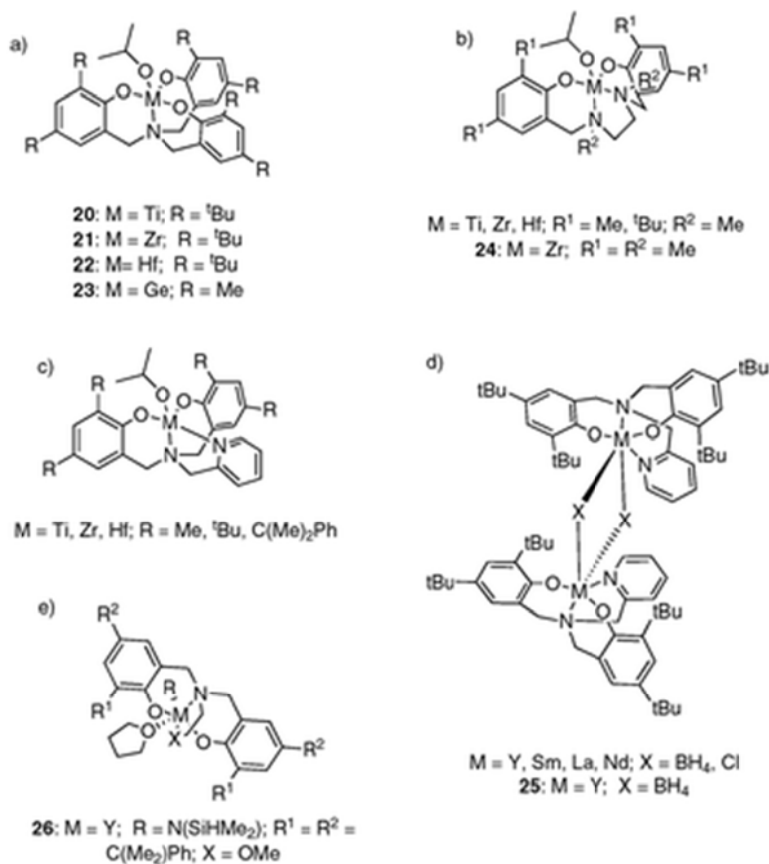


그림 6 Tetradentate amino(bis- and tris-phenolato) 리간드를 가지는 촉매.