

나무가지꼴 실란 거대분자의 제법 (I)

金貞均* · 成大東 · 鄭大一 · 朴恩美 · 姜恩珠

동아대학교 자연과학대학 화학과

(1995. 6. 19 접수)

Preparation of Silane Dendrimer (I)

Chungkyun Kim*, Dae-Dong Sung, Dae-il Chung, Eunmi Park, and Eunju Kang

Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

(Received June 19, 1995)

요 약. 발산형 성장법에 의한 64개의 allyl기를 가진 나무가지꼴 실란 거대분자를 제조하였다. 그 제법은 alkenylation과 hydrosilylation이 반복되는 순환과정을 경유하였으며 각 과정은 NMR에 의해 확인되었다. 이 두 과정에서는 모두 정량적이며 순수한 나무가지꼴 고분자를 제공하였다.

ABSTRACT. The silanedendrimer with 64 allylic end groups was prepared via a divergent growth approach. The reaction path of the repetitive alkenylation and hydrosilylation cycles was monitored by NMR spectroscopic analysis. Each of the two steps provided almost quantitative yields of pure dendrimers.

서 론

Dendrimer(樹枝狀 거대분자)는 최근에 문헌에 소개되기 시작한 화학종으로 dendron(δενδρον; tree)이라는 그리스말과 polymer의 합성어로서 분자의 중앙에 핵을 이루는 다기능성 성장기가 있어 반복적인 화학과정을 경유하여 마치 나무가 성장하는 것과 같이 많은 가지(branch)를 가진 거대분자로 성장할 수 있다는 의미에서 불려진 이름이다. 이러한 거대분자는 지금까지 알려진 고분자 화합물의 제법과 달리 반복된 성장과 정지 과정을 경유하여 원하는 분자량을 정확히 가진 화합물을 제조할 수 있다는 특징을 가지고 있다.^{1,2} 나무가지꼴 거대분자의 합성은 보호단계(Protection), 결합단계(Coupling) 그리고 해제단계(DeProtection)와 같은 반복되는 순환단계를 경유하게 되며 일반적으로 성장세대를 G_n ($n=0, 1, 2 \dots$) 그리고 보호세대를 G_nP ($n=1, 2, 3 \dots$)로 각각 정의하며 G_n 세대와 G_nP 세대를 반복적으로 진행시켜 일정한 단계에서 정지세대(G_nT)를 가질 수 있고 또 이 정지세대에는 여러 종류의 기능성 분자 화합물의 일정량을 1개의 분자에 첨가시킬 수 있다. 이러한 나무가지꼴 거대분자의 합성법에는 발산형

성장법(Divergent growth method)과 수렴형 성장법(Convergent growth method)이 있다. 전자의 경우 최초의 성장점(N_0)에서부터 1개 이상의 가지(branch)를 가지는 G_0 세대(영세대; zero generation)를 합성하고 새로운 세대로의 성장을 위해 G_1P 세대(제 1보호세대; 1st protection generation)를 경유하여야 한다. G_1P 세대는 성장에 필요한 성장점(N_1)을 가져야 하며 이것은 G_1 세대(제 1세대; 1st generation)로 성장할 수 있으며 G_1 세대에서 또 G_2P 세대로의 성장이 이루어진다.^{1,6} 이러한 반응과정을 반복하여 진행시키면 원하는 분자량을 정확히 가질 수 있는 화합물을 얻을 수 있다. 후자의 경우는 전자의 경우에서 일정하게 원하는 모양과 구조를 가진 2종류의 나무가지꼴 거대분자를 합성한 다음 최초의 성장점(N_0)이 가지고 있는 방어된 기능성 자리를 반응시켜 결합단계(Coupling)를 마지막 단계에서 시행하는 방법을 의미한다.³

규소원자가 함유된 나무가지꼴 실란 거대분자(silane dendrimer)는 1992년 Made 등에 의해 처음으로 소개되기 시작하였으며, 지금까지 매우 적은 양의 문헌이 소개되고 있다.² 대부분의 나무가지꼴

실란 거대분자 화합물은 polysiloxane형의 나무가지꼴 거대분자와 vinyl 및 allyl기가 첨가된 발산형 성장법을 이용한 carbosilane형 화합물도 문헌에 소개되고 있다.⁴ Masamune 등^{5(b)}에 의해서는 Si-H기가 포함된 polysiloxane이 제조되었으며 Mathias 등^{5(c)}에 의해서도 백금 촉매의 존재하에서 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 의 polysiloxane이 형성되는 과정(hydrosilylation process)이 보고되고 있으나 이 과정에서는 나무가지꼴 거대분자화 반응에서 얻을 수 있는 정확한 분자량을 얻을 수 없다는 결점을 가지고 있다. Carbosilane의 나무가지꼴 거대분자화 반응에 관한 또 다른 보고는 Seyferth 등^{5(a)}에 의해 발표된 vinyl기를 SiCl_4 와 반응시켜 4개의 성장점(N_1)을 가지는 화합물을 **G4P**까지 전개시켜 81개의 $-\text{SiCl}_3$ 기를 LiAlH_4 에 의해 324개의 Si-H 결합을 형성시킨 결과를 보고하고 있다.

본 연구에서는 2개의 allyl기를 가지는 **G0**세대 ($N_1=2$)의 실란($\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$)을 성장핵으로 하여 2개의 성장점($N_2=2$)을 가지는 **Gn**세대를 allylmagnesium bromide를 이용하여 합성하였으며 64개의 allyl기를 가진 제 5세대(**G5**) 나무가지꼴 실란 화합물을 합성하였다. **G4P**세대에서는 PhMgBr 를 이용하여 32개의 phenyl기를 가지는 **G4P-Ph**를 합성하였고 **G4**세대와 Et_3SiH 를 백금 촉매의 존재하에서 32개의 SiEt_3 가 함유된 **G4-SiEt₃**를 합성하였다. 본 연구에서 합성된 모든 나무가지꼴 실란 거대분자 화합물은 모두 유기용매에 용해되는 성질을 가지고 있었으며, ^1H NMR로 반응의 정도를 확인할 수 있었다.

실 험

본 실험은 건조 질소하에서 이루어졌으며 실험에 사용된 기구들은 진공장치에 연결하여 감압 건조시킨 다음 사용하였다. 실험에 사용된 모든 용매는 금속 Na에 의해 건조시킨 다음 실험 직전에 증류하여 사용하였다. 실험에 사용된 측정기기는 NMR(Bruker AC 200, 200 MHz), MASS(HP 5972 MSD), 원소분석(Carlo Erba 1108) 기기를 사용하였으며 원소분석의 경우 기초과학 지원연구소 부산분소에 의뢰하여 그 결과를 얻었다.

각 반응과정은 ^1H NMR로 반응용액을 확인한 다음 분리 및 정제를 시도했으며 반응과정에서 미량의 미확인 또는 전세대(old generation) 화합물이 존재할 경우는 대응물질을 첨가시키는 등의 조작에 의해 정량적인 결과물질이 형성되었다고 판단될 경우에만 다음 단계의 실험을 진행시켰다.

G0. 8.03 g(41.90 mmol)의 PhMeSiCl_2 을 THF(50 mL)에 용해시켜 allylmagnesium bromide(100 mL; 1 M solution in Et_2O)를 천천히 첨가시킨 다음 2시간 동안 환류 교반시켰다. ^1H NMR로 반응용액을 확인한 다음 감압증류법에 의해 용매를 제거하고 pentane(100 mL)을 가하여 반응과정에서 형성된 염을 제거하였다. 용매를 감압증류법에 의해 제거하고 $45^\circ\text{C}/10^{-1}$ torr에서 6.18 g(30.58 mmol, 73%)의 $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, **G0**를 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR의 분광학적 data는 Table 2에, 원소분석 data는 Table 1에 수록하였다.

G1P. 1.412 g(6.99 mmol)의 **G0**와 3.06 g(26.60 mmol)의 MeSiHCl_2 을 THF(25 mL)에 용해시킨 다음 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content) 0.10 g을 가하여 24시간 교반하여, ^1H NMR로 반응용액을 확인한 다음 용매와 미반응 MeSiHCl_2 를 감압증류법에 의해 제거하고 pentane(50 mL)을 가하여 촉매를 여과시켜 제거하였다. 용매를 감압증류법에 의해 제거한 다음 2.80 g(6.51 mmol, 93%)의 $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2$, **G1P**를 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR의 분광학적 data는 Table 3에 수록하였다.

G1. 3.05 g(6.99 mmol)의 **G1P**을 THF(50 mL)에 용해시켜 allylmagnesium bromide(40 mL; 1 M solution in Et_2O)를 천천히 첨가시킨 다음 2시간 동안 환류 교반시켰다. 기타의 실험방법은 **G0**세대의 합성법과 동일하며 2.73 g(6.01 mmol, 86%)의 $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_2$, **G1**을 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR의 분광학적 data는 Table 2에 수록하였으며 원소분석 data는 Table 1에 수록하였다.

G2P. 2.73 g(6.01 mmol)의 **G1**과 4.67 g(40.6 mmol)의 MeSiHCl_2 을 THF(35 mL)에 용해시킨 다음 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content) 0.03 g을 가하여 24시간 환류 교반시켰다. ^1H NMR로 반응이 완결되었음을 확인한 다음 감압증류법에 의

Table 1. Molecular mass and analytic data of each generation of dendrimeric silane

Comps.	Formula	Molecular mass	No. of end groups	Analysis found/calcd (%)		
				C	H	Si
G0	C ₁₃ H ₁₈ Si ₁	202.37	2	77.39/77.16	9.00/ 8.97	13.88
G1	C ₂₇ H ₄₆ Si ₃	454.92	4	70.66/71.29	10.59/10.19	18.52
G2	C ₅₅ H ₁₀₂ Si ₇	960.01	8	68.46/68.81	10.55/10.71	20.48
G3	C ₁₁₁ H ₂₁₄ Si ₁₅	1970.20	16	67.63/67.67	10.95/10.95	21.38
G4	C ₂₂₃ H ₄₃₈ Si ₃₁	3990.58	32	65.27/67.12	10.89/11.06	21.82
G5	C ₄₄₇ H ₈₈₆ Si ₆₃	8031.34	64	66.65/66.85	11.07/11.12	22.03
G4-SiEt ₃	C ₄₁₅ H ₈₅₀ Si ₆₃	7711.49	32	64.14/64.64	12.08/12.48	22.94

해 용매와 미반응 MeSiHCl₂을 제거하였다. 기타의 실험방법은 G1P의 제법과 동일하며 4.86 g(5.30 mmol, 88.4%)의 PhMeSi(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMeCl₂)₂)₂, G2P를 얻었다. ¹H NMR과 ¹³C NMR의 분광학적 data는 Table 3에 수록하였다.

G2. 4.86 g(5.30 mmol)의 G2P를 THF(50 mL)에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(50 mL; 1 M solution in Et₂O)를 천천히 첨가시켜 4시간 동안 환류 교반하였다. ¹H NMR로 반응이 완결되었음을 확인한 다음 용매를 감압증류하여 제거시키고 pentane(100 mL)를 첨가하여 대기 중에서 여과하여 염을 제거시켰다. Gel 여과법에 의해 반응용액 중에 남아있는 소량의 염을 제거하였다. 용매를 다시 감압증류법에 의해 제거한 다음 고진공(10⁻³ torr)에서 건조시켜 2.47 g(2.57 mmol, 49%)의 PhMeSi(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH=CH₂)₂)₂)₂, G2를 얻었다. ¹H NMR과 ¹³C NMR의 분광학적 data는 Table 2에 수록하였으며 원소분석 결과는 Table 1에 수록하였다.

G3P. 2.47 g(2.57 mmol)의 G2와 2.78 g(24.17 mmol)의 MeSiHCl₂을 THF(20 mL)에 용해시킨 다음 0.03 g의 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content)를 가하여 24시간 환류 교반시켰다. ¹H NMR로 반응용액을 측정하여 반응의 완결을 확인한 다음 감압증류법에 의해 용매와 미반응 MeSiHCl₂을 제거하였다. 기타의 실험방법은 G1P의 제법과 동일하며 4.58 g(2.44 mmol, 95%) PhMeSi(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMeCl₂)₂)₂)₂, G3P를 얻었다. ¹H NMR과 ¹³C NMR의 분광학적 data는 Table 3에 수록하였다.

G3. 4.58 g(2.44 mmol)의 G3P를 THF(50 mL)에

용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(50 mL; 1 M solution in Et₂O)를 천천히 첨가시켜 12시간 동안 환류 교반하였다. ¹H NMR로 반응이 완결되었음을 확인한 후 용매를 감압증류하여 제거시킨 다음 pentane(150 mL)을 첨가시켜 대기중에서 여과하여 염을 제거시켰다. 기타의 실험방법은 G2의 제법과 동일하며 반응생성물은 고진공에서 건조시켜 2.88 g(1.46 mmol, 60%)의 PhMeSi(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH=CH₂)₂)₂)₂)₂, G3를 얻었다. ¹H NMR과 ¹³C NMR의 분광학적 data는 Table 2에 수록하였으며 원소분석 결과는 Table 1에 수록하였다.

G4P. 2.88 g(1.46 mmol)의 G3와 4.75 g(41.3 mmol)의 MeSiHCl₂을 THF(10 mL)에 용해시킨 다음 소량의 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content)를 첨가시켜 24시간 환류 교반시켰다. ¹H NMR로 반응용액을 측정하여 반응의 완결을 확인한 다음 감압증류법에 의해 용매와 미반응 MeSiHCl₂을 제거하였다. 기타의 제법은 G1P의 제법과 동일하며 5.10 g(1.33 mmol, 91%)의 PhMeSi(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMe(CH₂CH₂CH₂SiMeCl₂)₂)₂)₂)₂, G4P를 얻었다. ¹H NMR과 ¹³C NMR의 분광학적 data는 Table 3에 수록하였다.

G4. 4.90 g(1.29 mmol)의 G4P를 THF(50 mL)에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(50 mL; 1 M solution in Et₂O)를 천천히 첨가시켜 12시간 동안 환류 교반하였다. ¹H NMR에 의해 반응용액을 측정하여 반응이 완결되었음을 확인한 후 용매를 감압증류하여 제거시킨 다음 pentane(200 mL)을 첨가시켜 여과하여 염을 제거시켰다. 기타의 실험방법은 G2의 제법과 동일하며 반응생성물은 고진공에서

Table 2. NMR-spectroscopic data of G0~G5 dendrimeric silane

Compds	MeSi	CH ₂	CH ₂ =	CH=	Ph
G0	¹ H -0.04(s,3H,G0)	1.55,1.59(d,4H, J=8 Hz G0)	4.84~5.00 (m,4H)	5.70~5.90 (m,2H)	7.45~7.60(m,5H)
	¹³ C -5.85(G0)	1.57(G0)	113.83(G0)	134.17(G0)	127.73(o),129.17(p) 133.92(m) 136.87(quart)
G1	¹ H -0.42(s,6H,G1)	0.24~0.30(m,4H,G0)	4.62~4.79	5.57~5.75	7.35~7.54(m,5H)
	-0.11(s,3H,G0)	0.46~0.54(m,4H,G0)	(m,8H)	(m,4H)	
		0.99~1.21(m,4H,G0)			
¹³ C	-5.75(G1)	1.21,1.25(d,8H, J=8 Hz G1)	113.03	134.75	127.68(o),128.73(p)
	-4.99(G0)	17.82,18.18,18.92(G0)			133.75(m) 138.62(quart)
G2	¹ H -0.56(s,6H,G1)	0.06~0.23(m)	4.66~4.76	5.57~5.80	7.33~7.52(m,5H)
	-0.47(s,12H,G2)	0.38~0.46(m)	(m,16H)	(m,8H)	
	-0.18(s,3H,G0)	0.86~1.03(m)			
¹³ C	-5.73(G2)	1.17,1.21(d,16H, J=8 Hz G2)	113.02	134.85	127.66(o),127.67(p)
	-5.01(G1,G0)	17.93,18.23,18.78(G1)			133.84(m) 138.84(quart)
G3	¹ H -0.08(s,6H,G1)	0.53~0.69(m)	4.83~4.93	5.68~5.86	7.32~7.59(m,5H)
	-0.06(s,12H,G2)	0.79~0.92(m)	(m,32H)	(m,16H)	
	-0.01(s,24H,G3)	1.28~1.38(m)			
¹³ C	0.27(s,3H,G0)	1.55,1.59(d,32H, J=8 Hz G3)	113.06	134.79	127.63(o),128.63(p)
	-5.70(G3)	17.96,18.27,18.81(G2)			133.78(m) 138.85(quart)
G4	¹ H -0.12(s,6H,G1)	0.51~0.66(m)	4.80~4.97	5.67~5.84	7.33~7.49(m,5H)
	-0.76(s,12H,G2)	0.87~1.02(m)	(m,64H)	(m,32H)	
	-0.02(s,24H,G3)	1.26~1.35(m)			
¹³ C	0.05(s,48H,G4)	1.52,1.56(d,64H, J=8 Hz G4)	113.07	134.81	127.62(o),133.80(m)
	0.25(s,3H,G0)	17.97,18.28,18.82(G3)			
G5	¹ H -0.12(s,6H,G1)	0.51~0.66(m)	4.81~4.89	5.72~5.85	7.32~7.45
	-0.09(s,36H,G3-G2)	0.90~1.18(m)	(m,128H)	(m,64H)	(m,5H)
	-0.07(s,48H,G4)	1.26~1.53(m)			
¹³ C	-0.03(s,96H,G5)	1.53,1.57(d,128H, J=8 Hz G5)	113.06	134.77	
	0.25(s,3H,G0)	17.96,18.80(G4)			
G4T	¹ H -0.08(s,48H,G4)	0.48~0.62(m)			
	-0.00(s,42H,G3-G1)	1.20~1.43(m)			
	0.07(s,3H,G0)				
¹³ C	-4.89(G4-G0)	16.42,18.52,19.10(G4-G0)			

⁹CH₃CH₂ (Terminal): 0.54(q,64H,CH₂ J=7.8 Hz) 0.93(t,96H,CH₃ J=7.8 Hz) 3.43(CH₃) 7.51(CH₂).

전조시켜 4 g(1.00 mmol, 78%)의 $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_2)_2)_2$, **G4**를 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR의 분광학적 data는 Table 2에 수록하였으며 원소분석 결과는 Table 1에 수록하였다.

G5P. 1.33 g(0.33 mmol)의 **G4**와 4.5 g(39.8 mmol)

의 MeSiHCl_2 을 THF(10 mL)에 용해시킨 다음 소량의 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content)를 첨가시켜 24시간 환류 교반시켰다. ^1H NMR로 반응용액을 측정하여 반응의 완결을 확인한 다음 감압증류법에 의해 용매와 미반응 MeSiHCl_2 을 제거하였다. 기타의 실험방법은 **G1P**와 동일하나 촉매를 여과하지 않고 바로 다음 단계인 **G5**제법에

Table 3. NMR-spectroscopic data of **G1P**~**G5P** dendrimeric silane

Compds	MeSi	MeSiCl ₂	CH ₂	Ph
G1P	^1H	-0.06(s,3H,G0)	0.41(s,6H,G1P)	7.36~7.52(m,5H)
	^{13}C	-9.61(G0)	1.60	130.61(o) 131.88(p) 136.75(m) 140.73(quart)
G2P	^1H	-0.50(s,6H,G1) -0.16(s,3H,G0)	0.39(s,12H,G2P)	0.14~0.24(m) 0.75~0.99(m) 1.12~1.22(m)
	^{13}C	-5.16(G1) -5.07(G0)	5.44	17.27,17.43,25.86(G1) 128.67(p) 133.76(m) 138.61(quart)
G3P	^1H	-0.10(s,6H,G1) -0.03(s,12H,G2) 0.26(s,3H,G0)	0.76(s,24H,G3P)	0.48~0.67(m) 1.14~1.34(m) 1.46~1.60(m)
	^{13}C	-5.13(G2) -5.01(G1-G0)	5.47	17.32,17.50,25.91(G2) 18.44,18.57,18.87(G1) 18.80,19.18(G0) 127.66(o) 128.68(p) 133.79(m) 138.65(quart)
G4P	^1H	-0.11(s,6H,G1) -0.08(s,12H,G2) -0.02(s,24H,G3) 0.25(s,3H,G0)	0.77(s,48H,G4P)	0.51~0.77(m) 1.18~1.40(m) 1.44~1.68(m)
	^{13}C	-5.10(G3) -5.00(G2-G0)	5.49	17.33,17.51,25.92(G3) 18.48,18.61,18.91(G2) 18.97,19.30(G1-G0) 127.65(o) 128.66(p) 133.82(m) 138.76(quart)
G5P	^1H	-0.10(s,6H,G1) -0.09(s,12H,G2) -0.07(s,24H,G3) 0.03(s,48H,G4) 0.26(s,3H,G0)	0.76(s,96H,G5P)	0.55~0.76(m) 1.17~1.42(m) 1.53~1.63(m)
	^{13}C	-5.09(G4) -4.98(G3-G0)	5.49	17.33,17.50,25.92(G4) 18.49,18.91(G3) 18.62,19.02(G2-G0) 127.64(o) 128.64(p) 133.83(m) 138.78(quart)

이용하였다. 반응생성물을 고진공하에서 건조시켜 2.50 g(0.32 mmol, 100%)의 $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2)_2)_2)_2$, **G5P**를 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR의 분광학적 data는 Table 3에 수록하였다.

G5. 2.50 g(0.32 mmol)의 **G5P**를 THF(50 mL)에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(30 mL; 1 M solution in Et_2O)를 천천히 첨가시켜 12시간 동안 환류 교반하였다. ^1H NMR로 반응용액을 측정하여 반응이 완결되었음을 확인한 후 용매를 감압증류하여 제거시킨 다음 pentane(200 mL)을 가하여 pentane 용액만 decantation에 의해 모든 다음 증류수로 여러 번 세척하고 gel 여과하여 고진공하에서 건조시켜 glass형의 투명한 물질로 $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_2)_2)_2)_2$, **G5**를 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR의 분광학적 data는 Table 2에 수록하였으며 원소분석 결과는 Table 1에 수록하였다.

G4-SiEt₃. 2.67 g(0.67 mmol)의 **G4**와 3.62 g(31.2 mmol)의 Et_3SiH 을 benzene(20 mL)에 용해시킨 다음 0.10 g의 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content)를 가한 다음 24시간 환류 교반시킨다. 기타 제법은 **G1P**의 제법과 동일하며 glass형 고체 4.7 g(0.61 mmol, 91%)의 $\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}_3)_2)_2)_2$, **G4-SiEt₃**를 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR의 분광학적 data는 Table 3에 수록하였다.

G4P-Ph. 0.76 g(0.20 mmol)의 **G4P**을 THF(10 mL)에 용해시킨 다음 phenylmagnesium bromide (15 mL; 1 M solution in Et_2O)를 천천히 첨가시켜 12시간 동안 환류 교반하였다. 기타의 제법은 **G5**의 제법과 동일하며 반응생성물을 고진공하에서 건조시켰다.

결과 및 고찰

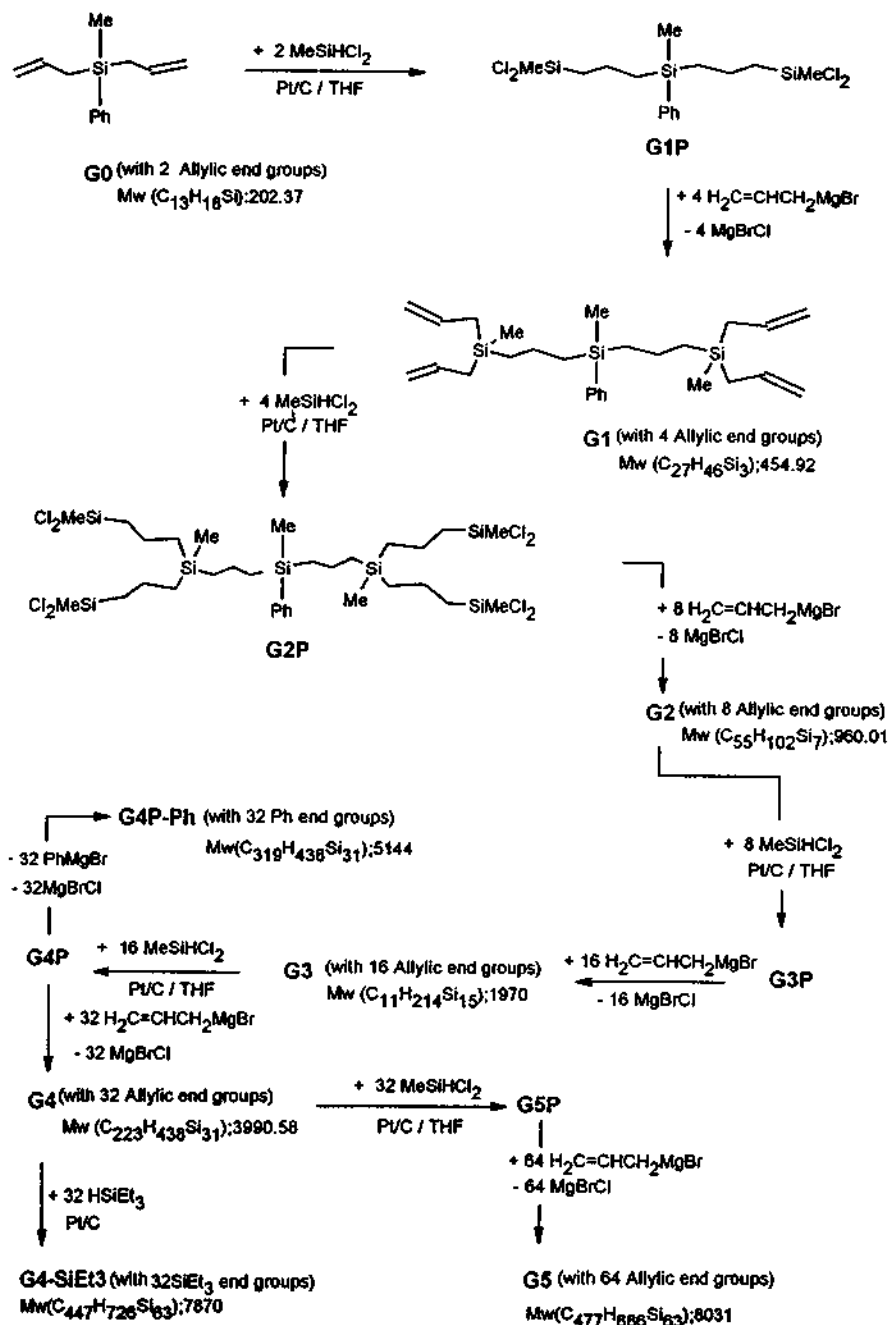
제 법. Carbosilane형의 나무가지꼴 거대분자(dendrimeric macromolecule)의 제법은 Scheme 1

에 소개하였다. 본 연구에서는 2개의 allyl기를 가지는 diallylmethylphenylsilane($\text{PhMeSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$)을 최초의 성장점($N_1=2$)으로 하는 **G0**(0세대) 화합물을 중심에 두고 발산형 성장법(divergent growth method)을 이용하여 각 세대마다 2개의 가지($N_B=2$)를 가지는 성장 형태를 취했으며 제 5세대 화합물(**G5**)까지를 합성하였다. 각 세대의 규소와 규소 사이 간격을 allyl기를 이용하여 3개의 탄소($l=3$)로 하였으며 제 5세대(**G5**) 나무가지꼴 실란 거대분자는 63개의 규소원자와 64개의 allyl기를 말단기에 가지게되며 일정한 분자량($\text{C}_{477}\text{H}_{886}\text{Si}_{63}$, $M_w=8031$)을 가진 화합물로 성장하였다.

본 실험에 이용된 화학과정은 allyl기를 가진 carbosilane을 Pt촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content) 하에서 HSiMeCl_2 와 반응시켜 2개의 성장점을 가진 **GnP**세대 화합물($N_B=2$)을 제조하였다. **G4**세대에서는 성장점을 멈추기 위해 HSiEt_3 을 사용하여 **G4-SiEt₃** 세대(**G4T**) 화합물의 제조를 시도하였다. **GnP**와 **GnT**세대 화합물의 형성단계에서는 매우 높은 수율을 얻었으며 부반응은 일어나지 않고 있음을 ^1H NMR로 확인하였다. 나무가지꼴 거대분자의 물성은 세대수가 증가할수록 액체에서 점진적으로 고형화되어가는 방향으로 진행되었으며 **G5P**에서는 거의 흐름이 정지된 gel 상태의 화합물을 형성하였다. 각 세대의 **GnP** 화합물들은 대부분의 유기용제에 매우 잘 녹는 경향성을 가지며 가수분해와 같은 부반응이 수반되었을 경우에는 대부분의 유기용제에는 녹지 않았으며 한천과 같이 흐름이 정지된 무색의 고체를 형성하였다.

본 실험에 이용된 2번째 화학과정은 **GnP**세대의 화합물을 Grignard 시약에 의해 ω -alkenylation 혹은 phenylation 시키는 과정을 이용하였으며 이 과정에서 부반응이 수반되지 않는 순수한 나무가지꼴 거대분자를 **G0**~**G5**까지 제조하였다. 이 반응에 의해 형성된 반응 생성물들은 **G2**부터 gel 여과법을 이용하여 반응에서 형성된 염을 제거하였다.

Gn세대 화합물들은 공기 중에서 매우 안정한 화합물이며 유기용제에 잘 용해되는 성질을 가지고 있었으며, 특히 NMR로 반응의 정도를 잘 확인할 수 있었다. 이들의 순도를 알기 위해 원소 분석을 실시하였으며 각 세대의 나무가지꼴 거대분자들은



Scheme. 1. Schematic view of synthetic routes for dendrimeric silane.

비교적 높은 순도를 유지할 수 있었다. 질량분석(maldi MS)에 의해 각 세대가 가지고 있는 분자량을 확인하고자 하는 시도는 현재 진행 중에 있다.

제 1세대(G1). 나무가지폴 거대분자의 제 1세대

화합물(G1)은 $\text{G1P(MePhSi(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2$ 와 allylmagnesium bromide을 THF에서 반응시켜 얻어진다(Scheme 1). 이 반응과정은 $^1\text{H NMR}$ 에 의해 반응정도를 확인할 수 있으며 반응이 종결되었을

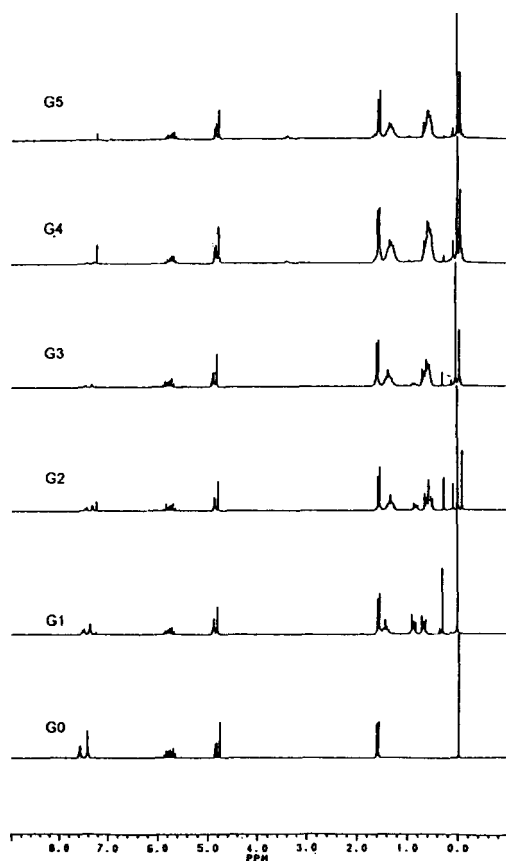


Fig. 1. 200 MHz ^1H NMR spectra of the dendrimeric silane (G0~G5).

경우 G1P의 signal은 모두 사라지고 4~6 ppm 사이에서 allyl기의 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -기의 특징적인 multiplet signal이 형성되며 7.2~7.8 ppm 사이의 phenyl기의 면적비가 G0에 비해 감소했음을 확인할 수 있다. 그리고 이 전환 과정에서 가장 특징적인 변화는 구세대(G0)의 allyl기의 특징적인 signal들은 G1P를 경유하면서 0.5~1.5 ppm 사이에서 multiplet으로 이동되며 신세대(G1)의 MeSi기는 0.0~0.3 ppm에서 나타난다. 그리고 구세대(G0)의 MePhSi기 Me의 면적비와 G1의 MeSi의 면적비가 정확하게 1:2의 비율을 가지는 것을 확인할 수 있다(Fig. 1). 또 G0에서 G1P를 경유하여 G1으로의 변화를 ^{13}C NMR에 의해 확인해 보면 화합물 G1에서 구세대(G0)의 signal들은 신세대(G1)의 signal에 비해 작은 intensity를 가지며 비슷한 환경으로 인해 거의 같은 위

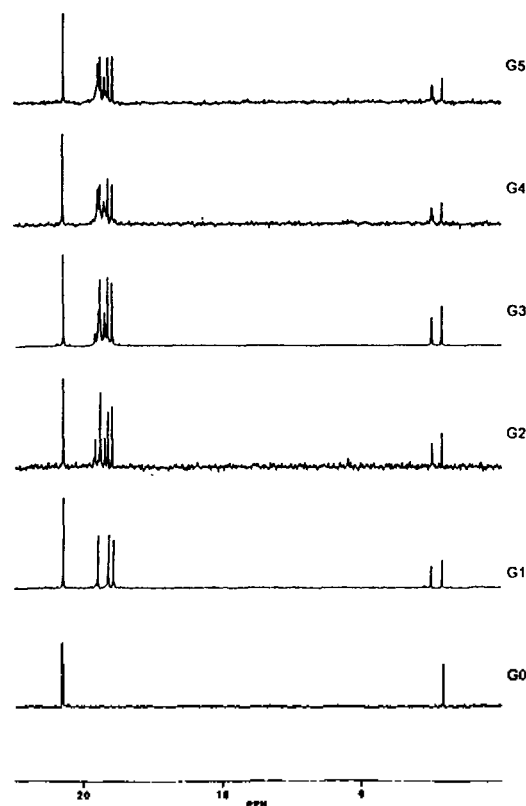


Fig. 2. 50 MHz ^{13}C NMR spectra of the dendrimeric silane (G0~G5).

치에 나타나게 된다(Fig. 1, 2). 이 반응에서는 부반응이 없다는 특징을 가지며 G0에서 출발하여 G1P를 경유하여 G1을 형성하는 전 과정에서 부반응이 일어나지 않았다.

제 2세대(G2). 제 2세대 나무가지꼴 거대분자 화합물(G2)은 규소원자 상에 각각 2쌍의 성장점($N_B=2$)을 가진 G2P와 8배의 allylmagnesium bromide와의 반응에 의해 얻어진다. 제 1세대 화합물의 제법에서와 같이 ^1H NMR로 반응 정도를 확인할 수 있었으며 4~6 ppm 사이의 allyl기의 특징적 signal의 면적비와 G0가 가지고 있던 phenyl기의 면적비가 점차적으로 증가하는 현상을 확인할 수 있었으며 구세대(G0+G1)의 propyl기는 점진적으로 0.5~1.5 ppm의 비슷한 화학적 이동값에 의해 multiplet이 중첩되어 나타나기 시작한다(Fig. 1). ^{13}C NMR에 의해서는 MeSi의 signal이 구세대(G0+G1)와

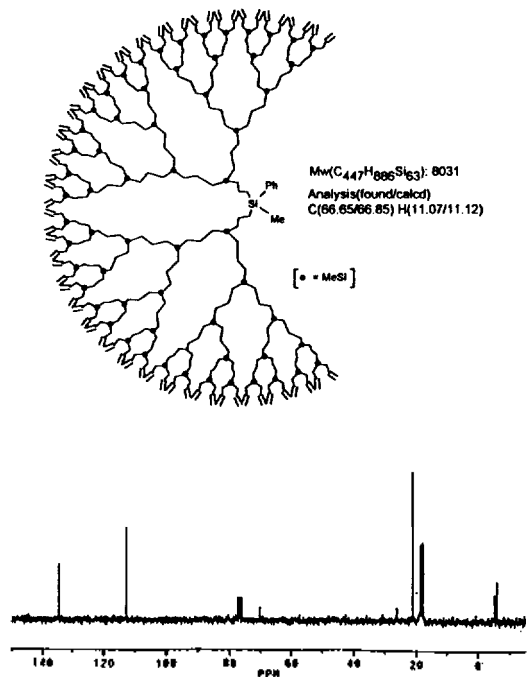


Fig. 3. Schematic representation of dendrimeric silane (G5) and its ¹³C NMR spectrum.

새로운 세대(G2)가 분리되어 나타나는 현상을 확인할 수 있었으며 15~20 ppm 사이에서는 propyl기의 화학적 이동값이 G0와 G1으로 분리되어 나타나고 있었다. G2세대의 형성과정에서도 부반응은 수반되지 않았으며 분자량(C₅₅H₁₀₂Si₁₇, Mw=960.01)이 증가함으로써 gel 여과법에 의해 반응과정에서 형성된 염을 제거하였다.

제 3세대(G3). 제 3세대 나무가지폴 거대분자 화합물(G3)은 G3P와 16배의 allylmagnesium bromide의 반응에 의해서 높은 수율을 가지고 형성되었으며 ¹H NMR로 부반응의 흔적은 확인되지 않았다(Fig. 1).

G3의 정제는 G2의 정제법에서와 같이 gel 여과법에 의해 반응생성물을 얻었다.

제 4세대(G4). 제 4세대 나무가지폴 거대분자 화합물은 G3와 16배의 MeSiHCl₂의 반응(hydrosilylation)에 의해 얻어진 G4P에 32배의 allylmagnesium bromide를 반응시켜 얻어진다. G3에서 G4P로 진행(G3 → G4P)되는 반응과정은 THF에 백금 촉매를 첨가시켜 24시간 동안 가열 교반시킴으로서 얻어지

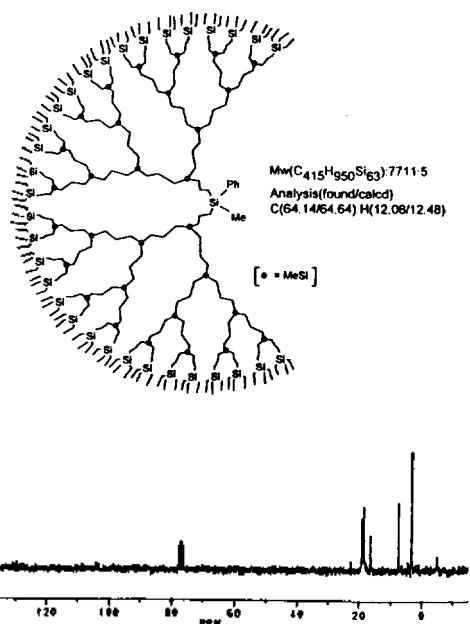


Fig. 5. Schematic representation of dendrimeric silane (G4-SiEt₃) and its ¹³C NMR spectrum.

며 이 과정은 G2 → G3P로 진행되는 과정에서와 같이 부반응이 형성되는 것은 관찰되지 않았다. 그리고 매우 높은 수율을 가지고 G4P가 형성되었음을 ¹H NMR로 확인하였다. G4P는 16개의 성장점이 있으며 각각은 2개의 성장점(N_B=2)을 가지고 있다. 이의 확인을 위해서 32배의 PhMgBr을 첨가시켜 확인해 본 결과 Fig. 5와 같은 구조의 화합물(G4P-Ph)이 형성되었음을 ¹H와 ¹³C NMR에 의해 확인하였으나 원소분석 결과는 좋은 결과를 얻지 못했다. 따라서 이 과정에 첨가된 2개의 phenyl기는 G4P 세대에 첨가되기에는 너무 조밀하여 미반응이 존재하고 있기 때문으로 확인되었다.

G4P세대의 나무가지폴 거대분자 화합물과 32배의 allylmagnesium bromide에 의해 형성된 G4는 분자량(Mw=3990.58)이 상당히 큰 화합물로서 제리형의 무색화합물을 이루고 있었으며 G0~G3에서와 같이 부반응을 수반하지 않는 화합물을 형성하였으나 첨가된 반응용매인 THF가 고진공에서도 제거되지 않는 상태로 남아 있었으며 ¹H, ¹³C NMR에 의해 확인하였다. 제 4세대 나무가지폴 거대분자 화합물은 원소분석에 의해서 순수한 물질임이 확인되었다(Ta-

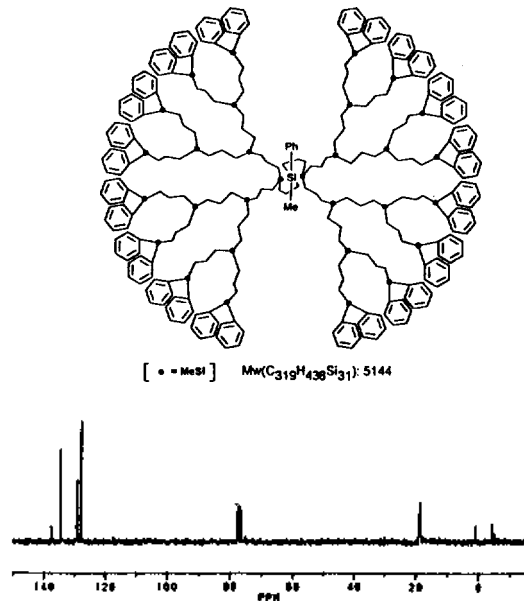


Fig. 6. Schematic representation of dendrimeric silane (G4P-Ph) and its ¹³C NMR spectrum.

ble 1).

G4는 triethylsilane과 백금 촉매하에서 hydrosilylation 반응에 의해 G4-SiEt₃을 형성했다(Fig. 4). G4-SiEt₃은 G4P-Ph와는 달리 매우 높은 순도를 가진 화합물로 합성되었으며 원소분석에 의해서도 순도가 확인되었다.

제 5세대(G5). 제 5세대 나무가지꼴 거대분자는 G0에서 출발하여 10단계 성장(generation)과 보호(protect) 단계를 경유해야 하며 Fig. 3에서 제시된 바와 같이 1개의 분자에 64개의 ally기를 분자의 표면에 가지는 분자량(Mw=8031)이 큰 화합물로

성장하였다.

본 연구는 동아대학교 교비지원(1994)에 의해 이루어졌음.

인 용 문 헌

- (a) Issberner, J.; Moors, R.; Vögtle, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2413~2420. (b) Kim, Y. H. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 764~766. (c) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard III, W. A. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119~238. (d) 나무가지꼴 거대분자는 dendrimer, starburst dendrimer, cascade molecule, cascade polymer 그리고 arborol 등의 이름으로 불리워지고 있다.
- Made, A. W.; Leeuwen, P. W. N. M.; Wilde, J. C.; Brandes, R. A. C. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 466~468.
- (a) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8405~8413. (b) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836~9837. (c) Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638~7647. (d) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252~4261. (e) Lochman, L.; Wooley, K. L.; Ivanova, P. T.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7043~7044.
- Made, A. W.; Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1400~1401.
- (a) Seyferth, D.; Son, D. Y.; Rheingold, A. L.; Ostrander, R. L. *Organometallics*. **1994**, *13*, 2682~2690. (b) Uchida, H.; Kabe, Y.; Yoshino, K.; Kawamata, A.; Tsumuraya, T.; Masamune, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7077. (c) Mathias, L. J.; Canothers, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4043.