

Carbosilane 고분자상의 나무가지꼴 실란거대분자 형성: Silane Arborols (V)¹

金貞均* · 林恩美 · 鄭仁景
동아대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 3. 21 접수)

The Formation of Dendrimeric Silane on Poly(carbosilane): Silane Arborols (V)¹

Chungkyun Kim, Eunmi Park, and Inkyung Jung
Department of Chemistry, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea
(Received March 21, 1995)

요 약. 트리플산에 의한 phenylsilane의 선택적 분해반응에서는 silyltriflate ester 결합을 형성하였다. 1 혹은 2당량배의 트리플산에 의한 Ph_3SiH 과 carbosilane 고분자($\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)_n의 Ph기 치환반응에서는 1 혹은 2치환 silyltriflate ester 결합을 형성하였으며 이들과 allylmagnesium bromide와의 반응에 의해 이에 상응되는 화합물을 높은 수율로 얻었다. Carbosilane 고분자의 나무가지꼴 실란거대분자를 allylation과 hydro-silation법에 의해 제 3세대(G3)까지 합성하였다.

ABSTRACT. The selective cleavage of phenylsilane by triflic acid gives silyltriflates. The removal of phenyl groups in Ph_3SiH and carbosilane polymer ($\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)_n with one to two equiv of triflic acid leads to formation of mono- and disubstituted silyltriflate ester bonds. Reaction with allylmagnesium bromide produces corresponding derivatives with good yields. An organosilane dendrimer with allylated carbosilane polymer has been synthesized up to G3 using repetitive allylation hydrosilylation cycles.

서 론

나무가지꼴 거대분자(dendrimer)²에 관한 연구는 최근에 소개되기 시작한 분야로서 그 구조가 규칙적이며 나무가 성장하는 것처럼 반복적인 성장과정을 경유하여 정확한 분자량과 구조를 예측할 수 있는 거대분자로의 성장이 가능하며 다양한 기능기를 도입할 수 있어 주목받고 있다.³ 이러한 거대분자의 제법은 대부분의 경우 유기물을 중심으로 연구되어 왔으나⁴ 최근에는 유기규소가 포함된 carbosilane형 나무가지꼴 실란거대분자의 제법도 소개되고 있다.⁵ 이러한 분자들의 일반적인 제법은 분자의 중앙에 다기능성 기능기를 가진 단분자를 성장이 시작되는 세대(zero generation)로 하여 성장세대와 정지세대를 반복적으로 경유하여 거대분자로 성장시키는 발산형 성장법(divergent growth method)⁶과 서로 다

른 두 종류의 거대분자를 발산형 성장법에 의해 일정한 크기로 성장시킨 다음 두 분자를 coupling시키는 수렴형 성장법(convergent growth method)⁷이 알려져 있다. 나무가지꼴 실란거대분자(silane dendrimer)에 대한 대부분의 연구는 발산형 성장법을 이용하고 있으며 van der Made,⁸ Seyferth,⁹ Masamune¹⁰ 그리고 Lambert¹¹ 등에 의해 보고되었다. van der Made의 경우 allylsilane($\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_4$)을 성장핵으로 하여 allylmagnesium bromide와 hydrosilane(HSiCl_3)을 이용하여 제 5세대(G5, $M_w=73,912$)까지 전개시켰으며 Seyferth의 경우 vinylsilane($\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$)을 성장핵으로 하여 vinylmagnesium bromide와 HSiCl_3 를 이용하여 제 4세대(G4, $M_w=9,432$)까지를 전개시켰다. 이와 같이 발산형 성장법을 이용한 나무가지꼴 실란거대분자의 제법은

성장이 정지되는 세대가 존재하며 그 이상의 전개에서는 마지막 성장세대(G_n)가 다음 세대로 성장되는 $G_{n+1}P$ 세대의 성장이 완전하게 이루어지지 못함을 의미하고 있다. 이러한 현상은 마지막 세대(G_n)의 표면적이 $G_{n+1}P$ 세대를 형성할 수 있는 충분한 공간을 가지지 못하기 때문으로 결론지었다.^{8,9} 본인 등이 시도했던 모델의 경우¹⁰⁾에서도 triallylsilane ($\text{MeSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$)을 성장핵(G0)으로 하여 HSiMeCl_2 와 allylmagnesium bromide를 이용한 전개에서 제 5세대(G_5 , $M_w=11,909$)까지의 성장이 가능했으며 각 과정마다 NMR에 의해 성장세대와 정지세대를 정확하게 확인할 수 있었으나 제 6세대 성장을 위한 정지세대(G_6P) 형성은 제 5세대의 allyl 기능이 완전히 반응하지 못하고 30~40% 정도 남아 있었으며, Seyferth 등이 제시한 모델의 경우 제 4세대까지 전개가 가능했다고 보고하였다.⁷ van der Made가 제시한 모델⁸의 경우 제 5세대까지만 전개하고 있다.

본 연구에서는 나무가지꼴 실란계대분자와 제 0세대 화합물(G0)을 지금까지 연구되어 온 다기능성 단분자가 아닌 선상구조를 가진 carbosilane 고분자($\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)_n를 이용하였다. 규소원자상에 치환된 phenyl기는 트리플산을 이용하여 silyltriflate를 형성시킨 다음 allylmagnesium bromide에 의해 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ 기를 규소원자상에 치환시켜 최초의 성장점($N_1=1$ 과 2)으로 하였으며 정지세대(G_n)와 성장세대($G_{n+1}P$)의 형성에 이용된 화학과정은 allylmagnesium bromide을 이용한 alkenylation과 HSiCl_3 를 이용한 hydrosilylation 과정을 도입하였으며 제 3세대(G_3)까지의 화합물을 전개시켰다. 본인 등이 제시한 carbosilane 고분자를 이용한 나무가지꼴 실란계대분자의 형성은 cylinder type으로서 한개의 분자 안에 고분자화된 단량체의 숫자만큼의 G0 기능기

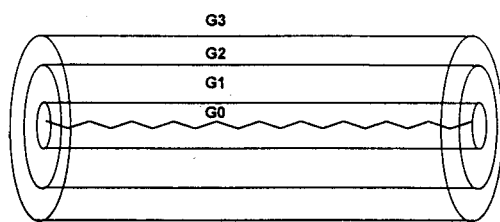


Fig. 1. Schematic view of cylinder type of dendrimer.

($n \times G_0$)를 가질 수 있으며 Fig. 1에서와 같은 모형으로 전개될 수 있다. 본 모델의 경우($N_1=2$, $N_B=3$, $l=3$)는 G3세대까지의 전개가 가능했으며 G4P세대의 전개는 완전하게 이루어지지 않았다.

실 험

본 실험은 건조 질소기류하에서 이루어졌으며 실험에 사용된 기구는 사용전에 진공하에서 가열 건조시켜 사용하였다. 본 실험에 사용된 용매는 Et_2O 와 THF의 경우 benzophenone ketyl 용액(blue)을 금속 Na에 의해 형성시킨 다음 실험전 증류하여 사용하였다. 비극성 용매인 toluene, benzene 그리고 pentane 등은 $\text{Na/K}_{2,8}$ amalgam을 첨가시켜 환류시킨 다음 증류하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 시약 Ph_2SiH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 는 정제하지 않고 사용하였으며 allylmagnesium bromide는 문헌에 의해 ether 용액에서 합성하였다.¹⁵ HSiCl_3 는 사용전 감압증류하여 사용하였으며 본 실험에 사용된 촉매(Pt/C ; Pt on activated carbon, 10% platinum content)는 사용전 감압건조시켜 사용하였다. 실험에 사용된 분석기기는 NMR(Bruker AC 200), Mass(HP 5972 MSD), 원소분석기(Carlo Erba 1108)였으며 원소분석의 경우 기초과학지원연구소(서울)의 지원에 의해 이루어졌다. GPC의 경우 동주산업 Co(부산)에 의뢰하여 이루어졌다.

각 반응과정은 반응도중에 반응용액을 채취하여 ^1H NMR에 의해 반응정도를 확인하였으며 반응이 완전히 진행되었다고 판단될 경우에만 분리정제를 시도하였다. 미량의 미확인 혹은 구세대(old generation) 화합물이 존재할 경우 반응시간의 연장 및 반응물의 첨가 등의 조작을 통하여 반응을 완결시켰다.

본 보고서에서는 다음과 같은 약어를 사용하였다. G_n ($n=0\sim 3$); 성장세대(progressing generation) G_nP ($n=1\sim 3$); 보호세대(protecting generation) N_i ; 성장핵의 다중도(initiator multiplicity) N_B ; 성장점의 다중도(degree of branching point) l ; length of branch segment(규소와 규소 사이에 있는 탄소의 수; 본 실험의 경우 $l=3$)

$\text{Ph}_2\text{SiH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$ 6. 3.99 g(15.32 mmol)의 Ph_2SiH 을 toluene(50 mL)에 용해시킨 다음 -78

℃로 냉각시켜 약 30분 동안 감압증류를 이용하여 용매속에 녹아 있는 용존기체를 제거시킨 다음(용존기체를 제거하지 않을 경우 산소와 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 와의 반응에 의해 용액의 색깔이 황적색으로 변함) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1.35 mL; 15.32 mmol)을 천천히 적가시켜 -78°C 에서 30분 동안 교반시킨 다음 상온에서 다시 2시간 동안 교반하였다. Allylmagnesium bromide (20 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣고 Et_2O 를 감압증류하여 제거시킨 다음 10 mL의 pentane을 첨가시키고 위에서 합성한 3의 toluene 용액을 천천히 첨가시켜 약 2시간 동안 상온에서 교반시킨 다음 여과하여 Mg 염을 제거하고 용매를 감압증류시켜 제거하였다. 진공증류($80^\circ\text{C}/10^{-1}$ torr)하여 2.47 g(10.99 mmol, 72%)의 **6**을 얻었다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.25~2.31(dd, 2H, CH_2), 5.03(d, 2H, $=\text{CH}_2$, $J=6.2$ Hz), 5.14(t, 1H, SiH, $J=1.0$ Hz), 5.88~6.10(m, 1H, CH=), 7.47~7.73(m, 10H, 2Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 19.82(CH_2), 114.80($=\text{CH}_2$), 133.65(CH=), 128.0(*o*-CH), 129.68(*p*-CH), 135.20(*m*-CH), 135.64(C_{quart}). Mass(70 eV), m/z (rel. Int,%): 224 (M^+ , 74), 183 ($(\text{M}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)^+$, 100), 155($(\text{M}-\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2)^+$, 41), 105($(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6, \text{CH}_2\text{CHCH}_2)^+$, 80), 78($(\text{C}_6\text{H}_6)^+$, 71). Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si}$ ($M_w=224$): C, 80.30; H, 7.19. Found: C, 81.50; H, 7.08.

Ph₂Si(CH₂CH=CH₂)₂ 6a. 5.35 g(21.13 mmol)의 Ph_2SiCl_2 을 Et_2O (50 mL)에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(50 mL, 1.0 M solution in Et_2O)를 천천히 첨가시킨 다음 12시간 동안 환류시켰다. Et_2O 를 감압증류하여 제거하고 pentane (100 mL)으로 여과한 다음 감압증류법($105^\circ\text{C}/10^{-1}$ torr)에 의해 무색 투명한 액체 **6a** 4.46 g(16.90 mmol, 80%)을 얻었다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.22(d, 4 H, SiCH_2 , $J=8$ Hz), 4.97~5.09(m, 4H, $=\text{CH}_2$), 5.82~6.04(m, 2H, CH=), 7.44~7.65(m, 10H, 2Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 20.02(SiCH_2), 114.71($=\text{CH}_2$), 127.77(*o*-C), 129.43(CH=), 133.67(*p*-C), 134.02(C_{quart}), 134.97(*m*-C). Mass(70 eV), m/z (rel. Int,%): 264(M^+ , 1.3), 223($(\text{M}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)^+$, 100), 105($(\text{M}-\text{Ph}, 2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)^+$, 40). Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Si}$ ($M_w=264$): C, 81.76; H, 7.62. Found:

C, 81.97; H, 7.33.

PhSiH(CH₂CH=CH₂)₂ 7. 1.41 g(5.41 mmol)의 Ph_3SiH 을 toluene(50 mL)에 용해시킨 다음 -78°C 로 냉각시켜 약 30분 동안 감압시켜 용매속에 녹아 있는 용존기체를 제거시킨 다음 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1.10 mL; 10.82 mmol)를 천천히 적가시켜 -78°C 에서 1시간 동안 교반시킨 다음 상온에서 12시간 동안 교반하였다. Allylmagnesium bromide(15 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣고 Et_2O 를 감압증류에 의해 제거시킨 다음 10 mL의 pentane을 첨가시키고 위에서 합성한 4의 toluene 용액을 천천히 첨가시켜 약 4시간 동안 상온에서 교반시킨 다음 여과하여 Mg 염을 제거시키고 용매를 감압증류하여 제거하였다. 진공증류($35^\circ\text{C}/10^{-1}$ torr)하여 무색 투명한 액체 **7**을 0.78 g(4.15 mmol, 77%) 얻었다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.98~2.04(m, 4H, 2 CH_2), 4.40(t, 1H, SiH, $J=3.2$ Hz), 4.49~5.10(m, 4H, 2= CH_2), 5.87~6.00(m, 2H, 2CH=), 7.46~7.68(m, 5H, Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 18.95(CH_2), 114.42($\text{CH}_2=$), 127.85(CH=), 129.50(*p*-C), 133.84(*o*-C), 133.97(C_{quart}), 134.70(*m*-C). Mass(70 eV), m/z (rel. Int,%): 188(M^+ , 2), 147 ($(\text{M}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)^+$, 58), 110($(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6)^+$, 9), 105 ($(\text{M}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2, \text{CH}_2\text{CHCH}_2)^+$, 100). Anal. Calcd. for $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si}$ ($M_w=188$): C, 76.53; H, 8.56. Found: C, 77.04; H, 8.26.

(Ph₂SiCH₂CH₂CH₂)_n 8. 1.50 g(6.68 mmol)의 $\text{Ph}_2\text{SiHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ **6**을 toluene(10 mL)에 용해시켜 0.03 g의 백금 촉매(Pt on activated carbon, 10% Pt content)를 첨가시킨 다음 유리 bombe에 넣고 유리세공에 의해 진공 하에서 밀봉시킨 다음 200°C 에서 24시간 가열시켰다. 여과하여 촉매를 제거하고 감압증류($80^\circ\text{C}/10^{-1}$ torr)하여 용매를 건조시켜 점성이 큰 옅은 황갈색의 화합물 **8**을 1.42 g(6.35 mmol, 95%) 얻었다. ^1H NMR spectrum에 의해 allyl기의 흔적이 존재하는 것이 확인되었으며 남아있는 allyl($\text{CH}_2=\text{CH}$ -)기와 phenyl기의 비는 약 1:30으로서 약 10분자의 단량체가 고분자화되었음이 확인되었다. GPC에 의한 분자량 측정은 polystyrene을 기준물질로하여 측정된결과 $M_w=1761$, $M_n=3773$, polydispersity=2.33으로 나타나 NMR에 의한 결과

을 뒷바침 해주었다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.62~1.38(m, SiCH_2), 1.40~1.75(m, CH_2), 7.09~7.70(m, Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 17.14(SiCH_2), 20.84(CH_2), 113.46(C_{quart}), 127.65(*o*-C), 128.92(*p*-C), 134.52(*m*-C). Anal. Calcd. for $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si})_n$: C, 80.30; H, 7.19. Found: C, 79.46; H, 7.15.

$(\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$, **8a**. 0.56 g(3.03 mmol)의 Ph_2SiH_2 와 0.80 g(3.03 mmol)의 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 을 5 mL의 benzene에 용해시킨 다음 0.03 g의 백금 촉매(Pt/C)를 첨가시켜 유리 bome에 넣고 진공하에서 밀봉시킨 다음 200 °C에서 3일간 가열시킨 후 여과하여 촉매를 제거시킨 다음 감압증류(80 °C/10⁻¹ torr)하여 용매를 제거하였다. 옅은 노란색의 점성이 매우 큰 gel 형태의 화합물 **8a**를 1.22 g(5.45 mmol, 90%) 얻었다. GPC에 의한 분자량 측정은 polystyrene을 기준물질로하여 측정한결과 $M_w=1107$, $M_z=1761$, polydispersity=1.55로 나타났다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.70~1.25(m, SiCH_2), 1.30~1.72(m, CH_2), 7.26~7.45(m, Ph). Anal. Calcd. for $(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Si})_n$: C, 80.30; H, 7.19. Found: C, 79.25; H, 7.96.

$\text{Me}_2\text{SiHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, **9**. 4.57 g(48.29 mmol)의 Me_2SiHCl 을 25 mL의 Et_2O 에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(50 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 천천히 적가하여 2시간 동안 환류시켰다. 용매를 감압증류(RT/300 torr)하여 제거시킨 다음 pentane을 가하여 여과하고 감압증류(30 °C/200 torr)하여 무색 투명한 액체 **9** 3.03 g(30.3 mmol, 63%)를 얻었다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.01(d, 6H, SiMe_2 , $J=3.8$ Hz), 1.57~1.64(dd, 2H, CH_2), 3.98(t, 1H, SiH , $J=3.7$ Hz), 4.99~5.09(m, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.84~6.12(m, 1H, $\text{CH}=\text{}$). ^{13}C NMR(50.32 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -5.11(SiMe_2), 21.73(CH_2), 113.1($=\text{CH}_2$), 134.59($\text{CH}=\text{}$).

$(\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$, **13(G0)**. 1.12 g(4.99 mmol; **6**을 기준으로 계산된 당량)의 **8**을 toluene(50 mL)에 용해시킨 다음 -78 °C로 냉각시켜 약 30분간 감압하여 용매속에 녹아있는 용존기체를 제거시킨 다음 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (0.44 mL; 4.99 mmol)를 천천히 적가시켜 -78 °C에서 1시간 동안 교반시킨

다음 상온에서 다시 3시간 동안 교반시켜 **11**을 합성하였다. Allylmagnesium bromide(10 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣고 Et_2O 를 감압증류하여 제거시킨 다음 10 mL의 pentane을 첨가시키고 위에서 합성한 triflate toluene 용액 **11**을 상온에서 천천히 적가시켜 약 4시간 동안 교반시킨 다음 여과하였다. 미량의 증류수를 첨가시켜 남아있는 Grignard 시약을 가수분해시키고 건조제(MgSO_4)를 첨가시켜 건조시킨 다음 90 °C/10⁻¹ torr에서 용매를 건조시켰다. ^1H NMR(CDCl_3)에 의해 확인해 보면 남아있는 phenyl기와 ally기의 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 의 면적비가 5:3으로서 **13**이 형성되었음을 확인하였다. 황갈색의 점성이 매우 큰 gel 형태의 화합물 0.74 g(3.94 mmol, 74%)을 얻었다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.75~1.05(m, SiCH_2), 1.30~1.60(m, CH_2), 1.65~1.92(m, CH_2), 4.72~5.0(m, $=\text{CH}_2$), 5.61~5.94(m, $\text{CH}=\text{}$), 7.21~7.68(m, Ph). ^{13}C NMR(50.32 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 18.04(SiCH_2), 19.68(CH_2), 20.42(CH_2), 113.47($=\text{CH}_2$), 128.87(*o*-C), 129.21(*p*-C), 134.02(*m*-C), 134.62($\text{CH}=\text{}$), 134.84(C_{quart}). Anal. Calcd. for $(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Si})_n$: C, 76.53; H, 8.56. Found: C, 73.38; H, 7.33.

$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$, **14(G0)**. 1.30 g(5.80 mmol)의 **8**을 toluene(40 mL)에 용해시킨 다음 -78 °C로 냉각시키고 감압시켜 용매 중에 용해되어 있는 용존기체를 제거시킨 다음 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1.30 mL; 11.60 mmol)를 천천히 적가하여 -78 °C에서 1시간 동안 교반시키고 상온에서 12시간 동안 교반시켜 **12**를 합성하였다. Allylmagnesium bromide(15 mL; 1.0 M solution in Et_2O)를 다른 반응용기에 넣은 다음 감압증류하여 Et_2O 를 제거시킨 다음 10 mL의 pentane을 가하고 위에서 합성한 triflate toluene 용액 **12**를 천천히 적가시켜 약 2시간 동안 환류시켰다. 여과하여 반응 중에 형성된 Mg 염을 제거시킨 다음 미량의 증류수를 첨가시켜 남아있는 Grignard 시약을 가수분해시킨 다음 건조제(MgSO_4)를 첨가시켜 건조시켰다. 여과하여 용매를 제거하고 90 °C/10⁻¹ torr에서 모든 휘발성 성분을 제거시켰다. 점성이 매우 큰 무색의 gel 형태의 화합물 0.71 g(4.62 mmol, 80%)을 얻었다. ^1H NMR(200 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.64~0.81(m, SiCH_2), 1.48~1.69(m, CH_2),

1.74~1.86(m, CH₂), 4.89~4.97(m, =CH₂), 5.82~5.86(m, CH=). Anal. Calcd. for (C₉H₁₆Si)_n: C, 70.97; H, 10.59. Found: C, 70.66; H, 10.05.

(Me₂SiCH₂CH₂CH₂), **10**. 3.03 g(30.30 mmol)의 Me₂SiHCH₂CH=CH₂ **9**를 Et₂O(10 mL) 용액에 용해시킨 다음 백금 촉매(Pt on activation carbon, 10% Pt content) 0.05 g을 첨가시켜 상온에서 24시간 교반시켰다. 촉매를 여과시켜 제거시킨 다음 80 °C/10⁻¹ torr에서 건조시켜 무색 투명한 **10**을 얻었다. ¹H NMR에 의해 확인한 결과 두 종류의 Me₂Si 기능기가 형성되었으며 그 비율은 약 10 : 1로 확인되었다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.01(s, SiMe₂), 0.03(s, end chain SiMe₂), 0.60(t, SiCH₂, J=8.4 Hz), 1.27~1.37(m, CH₂). ¹³C NMR(50.32 MHz, CDCl₃): δ(ppm) -3.63(end chain SiMe₂), -3.24(SiMe₂), 19.55(CH₂), 20.14(Si-CH₂).

15(G1P). 1.04 g(5.54 mmol)의 **13(G0)**을 toluene 15 mL에 용해시킨 다음 HSiCl₃(1.5 g, 11.20 mmol)과 0.03 g Pt 촉매(Pt/C)를 첨가시켜 24시간 환류시켰다. 용매를 decantation하여 촉매를 제거시킨 다음 ¹H NMR에 의해 확인해 보면 allyl기의 특성 peak (4.72~5.97 ppm)가 모두 없어지며 1.75~1.60 ppm 사이의 범위에서 CH₂의 peak가 형성되었다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 1.29~1.15(m), 1.15~2.12(m), 7.21~7.74(m, Ph).

16(G1). 1.79 g(5.04 mmol)의 **15(G1P)**를 10 mL의 Et₂O 용액에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(15 mL; 1.0 M solution in Et₂O)를 천천히 첨가시켜 12시간 동안 환류교반시켰다. 정제과정은 **14(G0)**의 정제과정과 동일하게 실시하였다. 점성이 큰 무색의 gel 형태 화합물 1.03 g(3.02 mmol, 60%)을 얻었다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.35~0.80(m), 0.80~1.15(m), 1.30~1.78(m), 1.78~2.08(m), 4.71~5.18(m, =CH₂), 5.58~5.98(m, CH=), 7.19~7.70(m, Ph).

17(G2P). 1.84 g(5.54 mmol)의 **16**을 toluene(15 mL)에 용해시키고 1.68 mL(16.68 mmol)의 HSiCl₃을 첨가시켜 0.03 g 백금 촉매(Pt/C)를 가하여 5시간 동안 환류시켰다. 정제과정은 **15(G1P)**의 제법과 동일하게 실시하였다. 점성이 큰 무색의 gel 형태의 화합물 2.69 g(3.60 mmol, 65%)의 **17**을 얻었다. ¹H

NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.49~1.19(m), 1.20~2.02(m), 7.25~7.53(m, Ph).

18(G2). 4.14 g(5.54 mmol)의 **17(G2P)**에 allylmagnesium bromide(50 mL; 1.0 M solution in Et₂O)를 첨가시킨 다음 12시간 동안 환류교반시켰다. 정제과정은 **14(G0)**의 정제과정과 동일하게 실시하였다. 점성이 큰 무색의 gel 형태의 화합물 2.20 g(2.77 mmol, 50%)을 얻었다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.25~0.74(m), 0.74~1.04(m), 1.04~1.70(m), 1.70~2.01(m), 4.71~5.09(m, =CH₂), 5.59~5.95(m, CH=), 7.21~7.60(m, Ph).

19(G1P). 0.30 g(1.97 mmol)의 **14**를 toluene 15 mL에 용해시킨 다음 1 mL(9.91 mmol)의 HSiCl₃을 첨가시키고 소량의 백금 촉매(Pt/C)를 첨가시켜 6시간 환류시켰다. Decantation하여 촉매를 제거시킨 다음 용매와 남아있는 HSiCl₃을 제거한 다음 ¹H NMR에 의해 **14**의 allyl기가 모두 제거된 것을 확인하였다. 점성이 매우 큰 gel형 화합물 0.52 g(1.23 mmol, 62%)을 얻었다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.39~1.08(m), 1.11~1.91(m).

20(G1). 0.50 g(1.18 mmol)의 **19(G1P)**를 Et₂O 15 mL에 용해시킨 다음 Allylmagnesium bromide(10 mL; 1.0 M solution in Et₂O)를 천천히 적가하여 2시간 동안 환류시켰다. 기타 정제과정은 **14(G0)**의 정제과정과 동일하게 실시하였다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.35~0.78(m), 0.78~1.10(m), 1.10~1.48(m), 1.48~1.72(m), 1.72~1.95(m), 4.70~5.01(m, =CH₂), 5.61~5.92(m, CH=).

21(G2P). 0.22 g(0.48 mmol)의 **20(G1)**을 toluene (15 mL)에 용해시킨 다음 1 mL(9.91 mmol)의 HSiCl₃과 미량의 백금 촉매(Pt/C)를 첨가하여 12시간 동안 환류시켰다. 정제과정은 **15(G1P)**의 제법과 동일하게 실시하였다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.27~0.81(m), 0.81~1.13(m), 1.13~1.70(m), 1.70~1.98(m).

22(G2). 0.61 g(0.48 mmol)의 **21(G2P)** Et₂O 15 mL에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(50 mL; 1.0 M solution in Et₂O)를 적가시키고 8시간 동안 환류하였다. 기타 정제과정은 **14(G0)**의 정제과정과 동일하게 실시하였다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.41~0.75(m), 0.75~1.11(m), 1.11

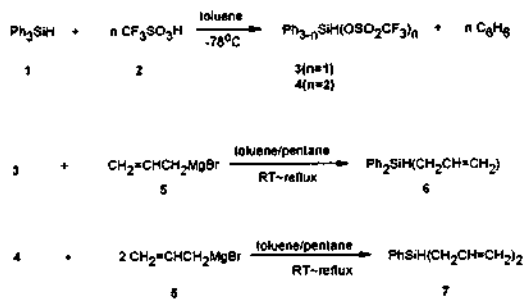
~1.49(m), 1.49~1.74(m), 1.74~1.95(m), 4.72~5.09(m, =CH₂), 5.68~5.92(m, CH=).

23(G3P). 0.20 g(0.15 mmol)의 **22(G2)**를 toluene 10 mL에 용해시킨 다음 1.5 mL(14.86 mmol)의 HSiCl₃과 0.03 g의 백금 촉매(Pt/C)를 첨가시켜 유리 bome에 넣고 진공하에서 유리새공에 의해 밀봉한 다음 200 °C에서 24시간 가열하였다. 정제과정은 **15(G1P)**의 정제과정과 동일하게 실시하였다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.40~0.80(m), 0.80~1.26(m), 1.26~1.71(m), 1.71~2.00(m).

24(G3). 0.50 g(0.15 mmol)의 **23(G3P)**을 TFH 15 mL에 용해시킨 다음 allylmagnesium bromide(15 mL; 1.0 M solution in Et₂O)를 첨가시켜 6시간 동안 환류시켰다. 정제과정은 **14(GO)**의 정제과정과 동일하게 실시하였다. 점성이 큰 무색의 gel 형태의 화합물 0.44 g(0.12 mmol, 72%)의 **24**를 얻었다. ¹H NMR(200 MHz, CDCl₃): δ(ppm) 0.40~0.80(m), 0.80~1.14(m), 1.14~1.49(m), 1.49~1.72(m), 1.72~1.98(m), 4.78~5.00(m, =CH₂), 5.63~5.92(m, CH=). Anal. Calcd. for(C₂₄₃H₄₃₂Si₂₇)_n: C, 70.97; H, 10.59. Found: C, 68.20; H, 10.74.

결과 및 고찰

Ph₃SiH과 트리플 산의 반응. Triphenylsilane **1**은 트리플산(CF₃SO₃H)에 의해 silyltriflate ester 결합(3~4)을 형성하며^{12,13} 이들의 형성반응은 낮은 온도(-78 °C)의 비극성 용매 중에서 매우 높은 선택성^{12(c)}을 가진다. 즉 1당량배의 트리플산에 의해서는 3(Ph₂SiHOSO₂CF₃)만을 그리고 2당량배의 트리플산에 의해서는 4(PhSiH(OSO₂CF₃)₂)만을 형성하였다(Scheme 1). 이러한 높은 선택성은 트리플산에 의해 phenyl기가 치환된 1치환체(3)가 형성되었을 경우 남아있는 나머지 2개의 phenyl기는 강한 전자 끌림효과에 의해 같은 조건하에서는 2치환체를 형성하지 못하며 1치환체가 모두 형성된 후 2치환체의 형성이 가능한 것으로 밝혀졌다.^{12(d)} 따라서 3의 형성과 4의 형성은 높은 선택성을 가지며 생성된 화합물들(6, 6a)은 높은 순도를 가질 수 있었다. 3과 4의 형성은 toluene 용액 중에서 allylmagnesium bromide와 반응하여 거의 당량에 가까운 수율



Scheme 1.

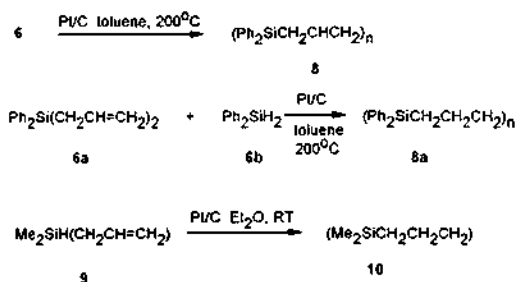
나타내고 있었으며(NMR에 의한 확인) 이러한 결과는 Uhlig 등의 결과와도 잘 일치하고 있다.^{12(a)} 그러나 이러한 반응을 극성 용매인 ether 혹은 THF 속에서 진행시켰을 경우 많은 부반응 생성물을 형성하였으며 수율도 비극성 용매 중에서 보다 낮아짐을 확인하였다. 또 용매 중에서 녹아 있는 용존기체를 제거하지 않았을 경우도 같은 효과가 있었다. 즉 allylmagnesium bromide의 ether 용액에 3 혹은 4를 첨가시켰을 경우 Si-H 결합이 포함된 미확인 반응물의 형성이 NMR에 의해 확인되었으며, 용매 중에 용해된 용존기체를 제거하지 않았을 경우 silyltriflate toluene 용액의 색깔은 노란색에서 점차적으로 붉은색으로 변하는 현상을 관찰하였다. 따라서 본 연구에서는 silyltriflate 결합을 형성하기 전에 냉각시켜 감압하여 용존기체를 모두 제거한 후 TIOH와 반응시켰으며 allylmagnesium bromide의 ether 용액도 감압증류에 의해 ether를 제거시킨 다음 3과 4를 반응시켰다. 이 경우 부반응은 ¹H NMR에 의해 확인되지 않았으며 감압증류법에 의해 **6**(72%)와 **7**(77%)을 얻었다.

6은 ¹H NMR에 의해 CH₂=CH 결합의 특성 peak가 5.03~6.10 ppm 사이에서 그리고 Si-H 결합의 triplet peak가 5.17 ppm에서 각각 확인되었으며 **7**은 CH₂=CH 결합의 특성 peak가 4.49~6.00 ppm에서 Si-H 결합의 quintet peak가 5.14 ppm에서 각각 확인되었다. 화합물 **6**과 **7**은 GC에 의해 높은 순도(99% 이상)를 가지고 있었으며 질량분석에 의해 **6**(M⁺, 224) 그리고 **7**(M⁺, 188)의 분자량을 가지고 있음이 확인되었다.

6의 고분자화반응. Allyldiphenylsilane **6**은 백금 촉매(Pt on activation carbon, 10% Pt content)의

존재하에서 200 °C로 가열하였을 경우 ¹H NMR spectrum상에 95% 이상의 allyl 기능이 단분자 hydrosilylation 과정을 경유하여 8로 전환되었으며 남아있는 allyl 기능기의 존재는 고분자화된 8의 형성이 사슬형임을 나타내 주고 있었다. 즉 사슬의 끝에 남아있는 allyl기(CH₂=CHCH₂)와 고분자화된 allyl (CH₂CH₂CH₂) 기능기의 면적비가 약 1:10으로서 중합도는 n≅10으로 확인되었다. GPC에 의한 확인에 의하면 M_w=1761, M_n=3773, polydispersity=2.33으로 나타나 NMR에 의한 확인을 뒷받침해 주었다. 사용한 백금 촉매의량은 10⁻³~10⁻⁵ mol/double bond이었으며 반응용매는 toluene을 사용하였다. 6의 고분자화반응은 상온에서는 일어나지 않았으며 비교적 높은 온도(200 °C)를 요구하고 있었다. 그러나 9의 경우 상온에서도 고분자화되어 10을 형성하였다. 10의 형성에서도 6의 고분자화반응에서와 같이 사슬형 고분자를 형성하고 있음이 NMR에 의해 확인되었다. 즉 NMR에 의해 0.01 ppm에서 고분자화된 사슬의 SiMe₂기가 1개의 signal로 나타났으며 사슬의 끝부분에 존재하는 SiMe₂기의 peak가 0.03 ppm에서 확인되었으며 그 면적비는 약 10:1로 형성되고 있었다.

8a의 형성. Carbosilane 분자(8)와 같은 형태의 화합물의 형성반응을 위한 이 분자반응으로서 diallyldiphenylsilane(6a)과 diphenylsilane(6b)의 반응을 같은 조건(200 °C, toluene 용액) 하에서 시도해보았으나 반응속도가 8이 형성되는 속도보다 늦었으며 중합도(n=4~5)도 8의 경우보다 낮은 것으로 ¹H NMR에 의해 확인되었다. GPC에 의한 확인에 의하면 M_w=1107, M_n=1761, polydispersity=1.55로 나타났으며 이러한 현상은 8과 8a의 형성을 같은

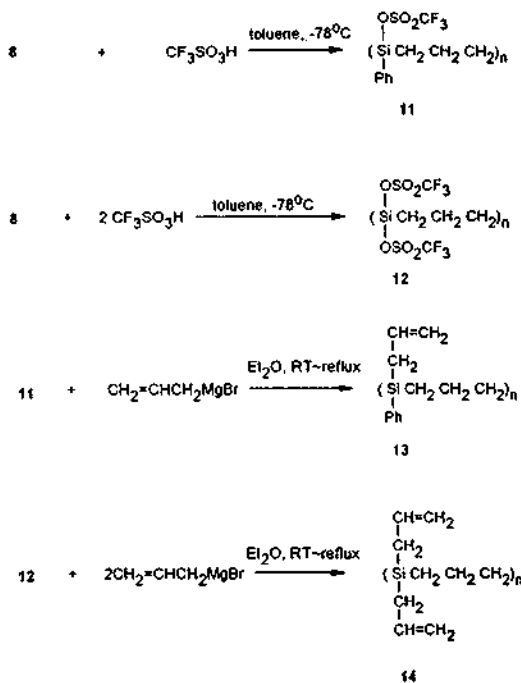


Scheme 2.

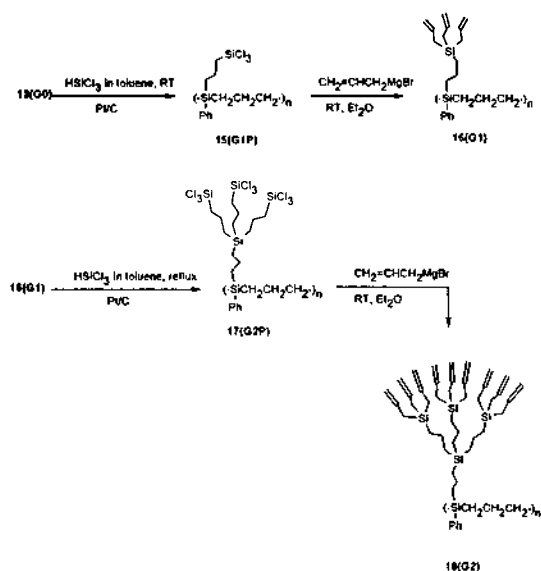
조건하에서 비교하였을 경우 NMR에 의한 확인과 거의 같은 결과를 나타내고 있었다.

Polycarbosilane 8과 트리플산의 반응. 8은 1당량배¹⁴의 트리플산에 의해 11을 그리고 2당량배의 트리플산에 의해 12를 형성하였다. 11과 12의 형성은 silyltriflate ester 결합 3과 4의 형성반응과 매우 유사한 방법에 의해 시도되었으며 allylmagnesium bromide에 의해 13과 14가 각각 형성됨으로서 11과 12의 형성이 확인되었다. 즉 13의 확인은 ¹H NMR에 의해 남아있는 phenyl기와 치환된 allyl기(CH₂=CH-)의 면적비가 5:3으로서 1개의 단량체를 기준으로 계산된 구조원자상에 1개의 phenyl기가 allyl기로 치환되었으며 이러한 결과는 3과 4의 경우와 Uhlig^{12,10} 등의 제안과도 일치하였다. 8과 2당량배의 트리플산에 의해 형성된 12의 형성은 같은 방법에 의해 14를 형성하였으며 이 경우 8이 가지고 있던 구조원자상의 모든 phenyl기는 allyl기로 치환되었음을 ¹H NMR에 의해 확인되었다.

13의 나무가지폴 거대분자. Carbosilane 고분자(13)를 이용한 나무가지폴 실란거대분자의 제법은 Scheme 4에 개괄적으로 기술하였다. 본 연구에서는



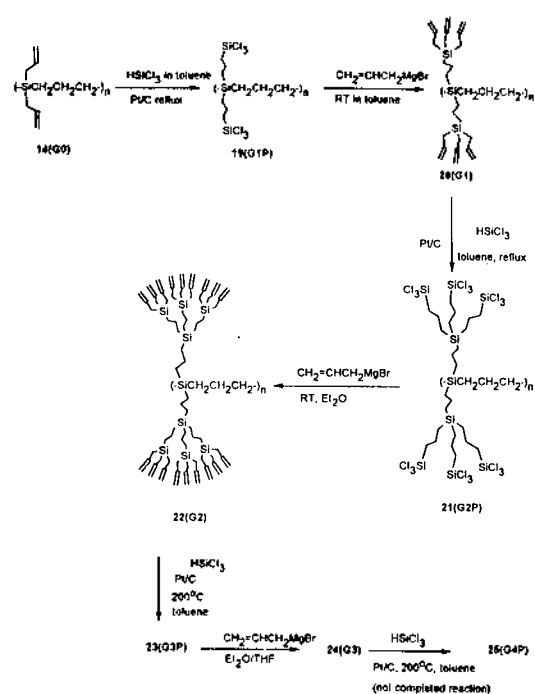
Scheme 3.



Scheme 4. Schematic representation of synthetic routes for dendrimeric silanes (13~18).

carbosilane 고분자의 각 규소원자마다 도입된 1개의 ally기를 성장점(G0)으로 출발하여 HSiCl_3 과 allyl-magnesium bromide를 도입하여 반복적인 방법에 의해 전개되는 발산형 성장법(divergent growth method)을 이용하여 제 2세대까지 성장시켰다. 최초의 성장점(G0)은 1개의 가지($N_1=1$)를 13의 각 규소원자마다 가지고 있으며 각 세대마다 3개의 성장점($N_n=3$)을 가지는 형태로 출발하였다. 각 세대마다 규소와 규소 사이의 간격을 ally기를 도입하여 3개의 탄소($l=3$)로 하였으며 제 2세대에서는 9개의 allyl 기능을 각 단위 사슬마다 가지고 있었다.

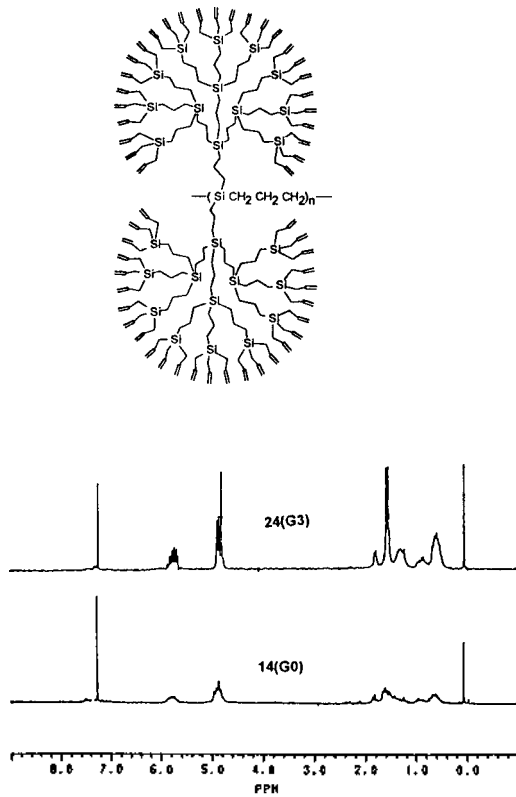
본 실험에 이용된 두번째 화학과정은 ally기를 가진 carborane 고분자를 백금 촉매(Pt/C)를 이용하여 HSiCl_3 과 반응시켜 각 단위 사슬마다 3개의 성장점($N_n=3$)을 가지는 G1P세대 화합물을 합성하였으며 G1P에서 G1으로의 성장은 3당량배의 allyl-magnesium bromide들이 용한 ω -alkenylation법을 이용하였다. G1P세대의 형성은 $^1\text{H NMR}$ 에 의해 G0세대가 가지고 있는 allyl 기능기의 특성 peak가 모두 없어질 때까지 진행시켰다. Hydrosilylation 과정은 toluene 용액과 백금용매의 존재하에서 쉽게 진행되었으며 부반응의 형성은 확인되지 않았다. ω -Alkenylation 과정에서는 G0세대 형성과 같이 3개의



Scheme 5. Schematic representation of synthetic routes for dendrimeric silanes (14~24).

allyl 기능을 가지는 반응으로서 allyl 기능기, 즉 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 기능기와 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 기능기의 면적비가 3:4로 확인될 때까지 진행시켰다. 이러한 화학과정($G_n \rightarrow G_{n+1}P \rightarrow G_{n+1}$)은 같은 방법에 의해 G2세대까지 진행시켰다. G2세대까지의 화합물들은 흐름이 정지된 gel 형태의 화합물로서 세대가 증가할수록 점도가 증가하였다. G_n 세대 화합물(G0, G1 그리고 G2)들은 공기 중에서 안전한 화합물로서 유기용매(benzene, toluene, ether, THF, CHCl_3 등)에 잘 용해되는 성질을 가졌으며 G_nP (G0P, G1P 그리고 G2P) 세대 화합물들은 매우 쉽게 가수분해하는 성질을 가지고 있었으며 가수분해되었을 경우 유기용매에 불용성인 제리형태의 화합물을 형성하였다.

14의 나무가지꼴 거대분자. Carborane 고분자(14)를 이용한 나무가지꼴 실란거대분자의 제법은 Scheme 5에 소개하였다. 본 연구에서는 2개의 allyl기를 유기규소 원자상에 가진 carborane 고분자를 성장이 시작되는 세대로 출발하여 발산형 성장법에 의한 전개에 의해 제 3세대까지의 성장을 시도하였다. 최초의 성장점(G0)은 polycarbosilane의



Scheme 6. Schematic view of dendrimeric silane for 3rd generation (G3) and its ^1H NMR spectra (G1 and G3).

각 규소원자마다 2개의 allyl 기능기($N_1=2$)를 가지므로서 13의 나무가지폴 실란저대분자의 전개와는 달리 두 방향에서 성장이 이루어졌으며 14(G0) \rightarrow 15(G1P)로의 성장과정은 백금 촉매(Pt/C)의 존재하에서 각 단위 사슬마다 2당량배의 HSiCl_3 을 첨가시킨 hydrosilylation 과정을 이용하였다. 이 과정에 있어서의 전개방법은 15의 형성과 동일한 방법에 의해서 이루어졌으며 부반응의 형성은 ^1H NMR에 의해 관찰되지 않았다. 19(G1P) \rightarrow 20(G1)으로의 전개과정은 $\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 을 중심으로 제조된 6당량배의 allylmagnesium bromide에 의해 쉽게 20이 형성되었으며 6개의 allyl 기능기가 각 단위 사슬마다 첨가되었음을 확인하였다. 그리고 G_n P세대를 형성하기 위한 hydrosilylation 과정은 13의 나무가지폴 실란저대분자의 형성과 동일한 방법에 의해 이루어졌으며 G3세대까지는 당량에 가까운 수율을 확인할 수

있었다. 22(G2)가 hydrosilylation 과정을 경유하여 23(G3P)가 형성되는 과정은 toluene 용매속에서 2일간 환류시켰을 경우 약 40%의 미반응 allyl기가 남아 있었으나 진공하에서 유리세공에 의해 봉합된 bombe에 넣어 200 $^\circ\text{C}$ 로 24시간 가열시켰을 경우 allyl기의 흔적은 NMR상에서 확인되지 않아 완전한 G3P가 형성되었음을 나타내었으며 23(G3P)가 24(G3)로 전환되는 과정은 이와 동일한 조건에서 시행하였다. G3 \rightarrow G4P 과정에서는 G3의 각 단위 사슬이 가지고 있는 54개의 allyl 기능기가 완전히 hydrosilylation 과정을 경유하여 G4P를 형성하지 못했으며 일부의 G3세대만 G4P세대를 형성하였다. 이러한 현상은 G0세대로 선택된 모델 14는 제 3세대까지는 성장이 가능하나 그 이상의 세대로의 성장은 불가능함을 제시해 주고 있었다. G3세대의 평면 구조는 Scheme 6과 같다.

결 론

1. Triphenylsilane은 triflic acid($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)에 의해 낮은 온도의 비극성 용매 중에서 silyltriflate ester를 형성하며 이들의 형성반응은 매우 높은 선택성을 가지고 있었다.

2. Allylsilane($\text{R}_2\text{SiHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, R=Me, Ph)은 백금 촉매(Pt/C)하에서 고분자화되어($\text{R}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) $_n$ 을 형성하며 중합도는 $n \approx 10$ 정도인 것으로 확인되었다.

3. Phenyl기를 규소원자상에 가진 polycarbosilane은 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 에 의해 낮은 온도의 비극성 용매 중에서 silyltriflate ester 결합을 형성하였으며 반응 생성물은 allylmagnesium bromide와 반응하여 allyl기가 첨가된 polycarbosilane을 형성하였다.

4. Allyl 기능기를 가진 polycarbosilane은 Pt/C 촉매하에서 HSiCl_3 에 의한 hydrosilylation 과정과 allylmagnesium bromide에 의한 ω -alkenylation 과정을 경유하여 나무가지폴 실란저대분자로의 전개가 가능했으며 이들은 성장이 멈추는 세대가 존재하고 있음이 확인되었다.

본 연구는 동아대학교 교비지원(1995)에 의해 이루어졌음.

인용문헌

1. Chemistry of Silane Arborols. Part 5. For the previous parts: (a) Kim, C. K.; Sung, D. D.; Chung, D. I.; Park, E. M.; Kang, E. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, 39(10), 789~798. (b) Kim, C. K.; Park, E. M.; Kang, E. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, 39(10), 799~805. (c) Kim, C. K.; Park, E. M.; Kang, E. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, in preparation. (d) Kim, C. K.; Park, E. M.; Kang, E. J. **1996**, *ibid.* in preparation.
2. (a) Kim, Y. H. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 764~766. (b) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard III, W. A. *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119~157. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1990**, 29, 138; (c) Issberner, J.; Moore, R.; Voegtle, F. *Angew. Chem.* **1994**, 107, 2507~2521. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1994**, 33, 2413~2420; (d) Meikelburger, H. B.; Jaworek, W.; Voegtle, F. *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1609~1614. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1992**, 31, 1571.
3. (a) O'Sullivan, D. A. *C&EN* **1993**, August 16, 20~23. (b) Dagani, R. *C&EN* **1993**, February 1, 28~30. (c) Dagani, R. *C&EN* **1993**, April 12, 26~27. (d) Fox, M. A.; Jones Jr, W. E.; Watkins, D. M. *C&EN* **1993**, March 15, 38~48. (e) *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1994**, 42, 155~167, Jahresueblick organische Chemie 1993.
4. Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. *Advances in Dendritic Macromolecules*; Newkome Ed.; JAI Press: Greenwich, CT, 1994; Vol. 1, p 1.
5. van der Made, A. W.; van Leeuwen, P. W. N. M.; de Wilde, J. C.; Brandes, R. A. C. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 466~468.
6. (a) Murer, P.; Seebach, D. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2297~2300. (b) Newkome, G. R.; Nayak, A.; Behera, R. K.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 358~362. (c) Tomalia, D. A. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 529~539.
7. (a) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8405~8413. (b) Hawker, C.; Frechet, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1010~1013. (c) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638~7647.
8. van der Made, A. W.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1400~1402.
9. Seyferth, D.; Son, D. Y.; Rheingold, A. L.; Ostrander. *Organometallics* **1994**, 13, 2682~2690.
10. Uchida, H.; Kabe, Y.; Yoshino, K.; Kawamata, A.; Tsumuraya, T.; Masamune, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7077~7079.
11. Lambert, J. B.; Pflug, J. D.; Stern, C. L. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 106~108. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, 34, 98~99.
12. (a) Uhlig, W. *Organometallics* **1994**, 13, 2843~2848. (b) Uhlig, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 618, 144~147. (c) Uhlig, W.; Tretner, C. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, C1~C4. (d) Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 189~197. (e) Uhlig, W. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 47~53. (f) Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 402, C45~C49. (g) Uhlig, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 377~387. (h) Uhlig, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 601, 125~132. (i) Uhlig, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 603, 109~117. (j) Uhlig, W.; Tzschach, A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, C1~C5.
13. (a) Kim, C. K.; Park, E. M.; Son, B. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, 38(4), 336~338. (b) Kim, C. K.; Jung, I. K.; Park, E. M.; Joo, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, 39(10), 783~788.
14. 당량계산은 단분자($\text{Ph}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)을 중심으로 계산되었음.
15. Hazzard, B. Z. *Organicum*; Pergamon Press Ltd. Oxford, U. K., 1973; p 530.