

# 유기규소 덴드리머

김 정 군

## 1. 서 론

1978년 Vögtle에 의해 제안되었던 “cascade” 분자에<sup>1</sup> 관한 연구는 나노과학의 발전과 함께 빠른 속도로 성장되고 있다.<sup>2</sup> 덴드리머 (dendrimer)는 고분자와는 달리 정확한 분자량과 단위 분자 속에 포함된 기능기의 숫자가 예측 가능한 특성을 가진다. 덴드리머는 화학과 물질의 교량적 역할을 수행할 수 있어 고분자 (polymer)-초분자 (supramolecule)-덴드리머 (나뭇가지꼴 거대분자; dendrimer)로 이어지는 물질화학의 한 축을 이루고 있다.<sup>3</sup> 이러한 덴드리머의 합성과 응용성에 관한 연구는 지난 20년 동안 나노기술의 한 분야로 발전되어 높은 정밀도를 요구하는 신소재화합물로 부상되고 있다. 유기규소 화합물을 중심으로 한 덴드리머에 관한 연구는 1992년 Made그룹에<sup>4</sup> 의해서 처음으로 제안되었으며 이 카보실란 (carbosilane)을 골격으로 합성된 모델은 전이원소 화합물을 쉽게 도입할 수 있다는 장점을 가지고 있다.<sup>5</sup> 유기규소 덴드리머는 현재까지 많은 연구자에 의해서 연구되고 있으나 합성에서 요구되는 극한조건 (absolute condition) 등이 장애로 작용되어 유기물 덴드리머와 비교해 발전속도가 느리다고 할 수 있다. 덴드리머는 성장과 정지세대를 반복하여 일정한 크기를 이룬 다음 그 표면에 기능기를 첨가하는 경우가 일반적이지만 덴드리머의 내부에 기능기를 남겨두고 성장하는 방법 및 기능기를 핵으로 하여 성장하는 덴드리머 등도 용도에 따라 디자인되고 합성되고 있다 (그림 1).<sup>6</sup>

그러나 덴드리머의 합성 과정은 항상 매우 높은

수율이 보장되어야 하며 정지나 성장 과정에서 낙오된 가지 (branch)를 포함하고 있는 분자를 발견하고 제거할 수 있는 매우 정밀한 과정을 거쳐야 하므로 세밀한 합성 과정이 요구되고 있다. 현재 덴드리머를 합성하는 방법은 대부분 발산형 합성법 (divergent method)을 사용하고 있으며 80년대 말부터 발달해온 수렴형 합성법 (convergent method)은 정제의 어려움 등으로 발전속도가 비교적 느리다고 할 수 있다. 지금까지 덴드리머의 연구에 중추적인 역할을 수행하고 있는 연구진은 Vögtle,<sup>7</sup> Majoral,<sup>8</sup> Müllen,<sup>9</sup> Balzani 등이<sup>10</sup> 운영하는 (서로 세부적으로 분업화되고 서로 연결된)<sup>7b</sup> 유럽형 덴드리머 연구조직과 Tomalia,<sup>11</sup> Newkome,<sup>12</sup> Freché<sup>t</sup> 등의<sup>13</sup> 연구조직 (미국) 그리고 Aida 등<sup>14</sup> (일본)이 운영하는 거대한 연구조직들이 있으며 덴드리머의 합성과 응용성에 관해 발표되는 논문의 숫자는 빠른 속도로 증가하고 있다.<sup>6</sup>

## 2. 카보실란 덴드리머의 합성

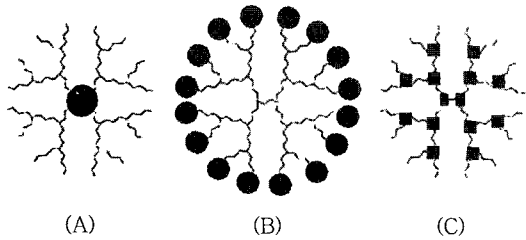


김정군

1977 성균관대학교 (학사)  
 1980 성균관대학교 (석사)  
 1986 Ludwig Maximilians Universität Muenchen (Dr. rer. nat.)  
 1986~ 동아대학교 화학과  
 현재 조교수, 부교수, 교수

### Organosilicone-Based Dendrimer

동아대학교 자연과학대학 (Chungkyun Kim, Department of Chemistry, Dong-A University, Busan 604-714, Korea)



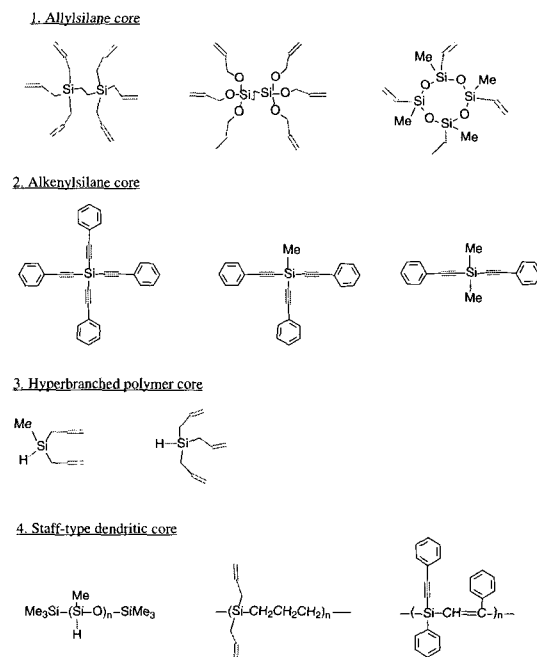
**그림 1.** 기능성 덴드리머의 종류: 성장과 정지세대를 반복하여 일정한 크기를 이룬 덴드리머의 내부에 기능기를 가지는 경우 (A), 표면에 기능기를 가지는 경우 (B), 그리고 덴드리머의 내부에 기능기를 남겨두고 성장하는 경우 (C) 등이 있다.

유기규소 분자를 중심으로 발전된 카보실란 덴드리머의 합성은 성장과정에 포함된 가지의 숫자를 쉽게 디자인할 수 있고 합성된 덴드리머는 유연성과 유기용매에 대한 용해성이 탁월하여 박막을 이용한 전기-광학적 특성 등이 요구되는 분야를 중심으로 발전되어오고 있다.<sup>6</sup> 본 고에서는 규소 원자가 포함된 덴드리머 즉 덴드리머의 성장점에 규소 원자가 있고 성장기로서는 탄소, 산소, 그리고 질소가 포함된 화합물을 중심으로 합성되고 응용된 덴드리머의 여러 특성을 개괄적으로 기술하고자 한다.

규소 원자가 포함된 덴드리머의 합성은 당량적인 수율이 보장되는 화학과정만이 이용될 수 있으며 이러한 화학과정은 지극히 제한된다고 할 수 있다. 따라서 일반적인 카보실란 덴드리머의 합성에 많이 이용되고 있는 화학과정은 hydrosilation,<sup>3b-d</sup> hydroboration,<sup>3e</sup> alkenylation,<sup>3</sup> alkynylation,<sup>13,15</sup> alcoholysis 등과<sup>29</sup> 같은 지극히 일반적인 방법이 이용되고 있다. 이러한 화학과정에 의해서 합성된 덴드리머들은 MALDI-TOF 질량분석법에 의해서 일차적으로 그 분자량을 확인할 수 있으며 지금까지 약 15,000 AMU 정도의 분자량이 정확하게 측정될 수 있는 방법이 개발되어 있다.<sup>15</sup> 또 카보실란 덴드리머의 합성과정이 일반 유기덴드리머와 비교되는 부분은 미반응으로 남아 있는 Si-Cl 결합을 쉽게 제거할 수 있다는 점이다. 즉 Si-Cl 결합이 포함된 미반응 정지세대는 대기 중에서 작용하는 과정에서 Si-O-Si 결합을 형성하게 되고 이러한 반응은 덴드리머를 실록산 고분자화하여 크로마토그래피법(SEC)에 의해서 미반응이 쉽게 제거되어 높은 순도의 화합물을 얻을 수 있다. 일반적으로 정제된 카보실란 덴드리머는 크로마토그래피법에 의한

PDI값이 거의 1.0에 가까운 값을 가져야 하며 이 방법은 자주 합성된 덴드리머의 순도 측정에 이용되고 있다.<sup>16</sup> 카보실란 덴드리머의 합성은 대부분 핵물질로서 allylsilane ( $\text{Me}_n\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$ )<sup>3</sup>과 allyloxysilane ( $\text{Me}_n\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{4-n}$ )<sup>31</sup> 그리고 vinyl기를 가진 siloxane tetramer,<sup>17</sup> 삼중결합을 이용한 alkynylsilane ( $\text{Me}_n\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{4-n}$ )<sup>13,15</sup> 그리고 결사슬 고분자를<sup>53</sup> core로 이용한 경우와 실록산 고분자의<sup>16</sup> 선상고분자를 이용하는 경우 등 다양한 방법이 있다 (**그림 2**).

카보실란 덴드리머의 합성은 화학적인 활성이 탁월한 allyl 기능기와 hydrosilane ( $\text{HSiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ )를 사용하여 한계세대까지는 합성하는 경우가 일반적이며 그 표면에 기능기를 부여하는 방법을 주로 사용하고 있고 vinyl, 혹은 hexyl 기능기를 사용하여 덴드리머를 성장시키는 방법은 흔하지 않다.<sup>5</sup> Allyl 기능기와 hydrosilane을 기본골격으로 합성된 덴드리머는 Si-C 결합을 도입하기 위해 Grignard 반응 혹은 organolithium 화합물 등을 이용하는 것이 일반적이며 allyloxysilane을 기본골격으로 합성



**그림 2.** 카보실란 덴드리머의 핵분자(core) : 카보실란 덴드리머는 이중결합성 혹은 삼중결합성을 가지는 단량체를 hydrosilation/alkenylation 혹은 alkynylation 등에 의해서 거대분자로 성장시킬 수 있으며 실록산 고분자 혹은 결사슬 고분자도 핵분자로 이용될 수 있다.

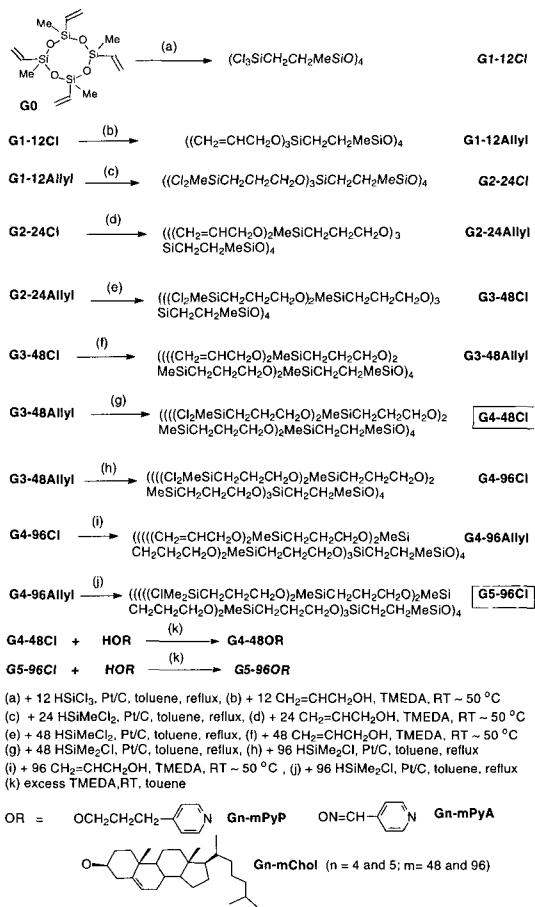


그림 3. 카보실란 덴드리머를 합성하는 한가지 방법.

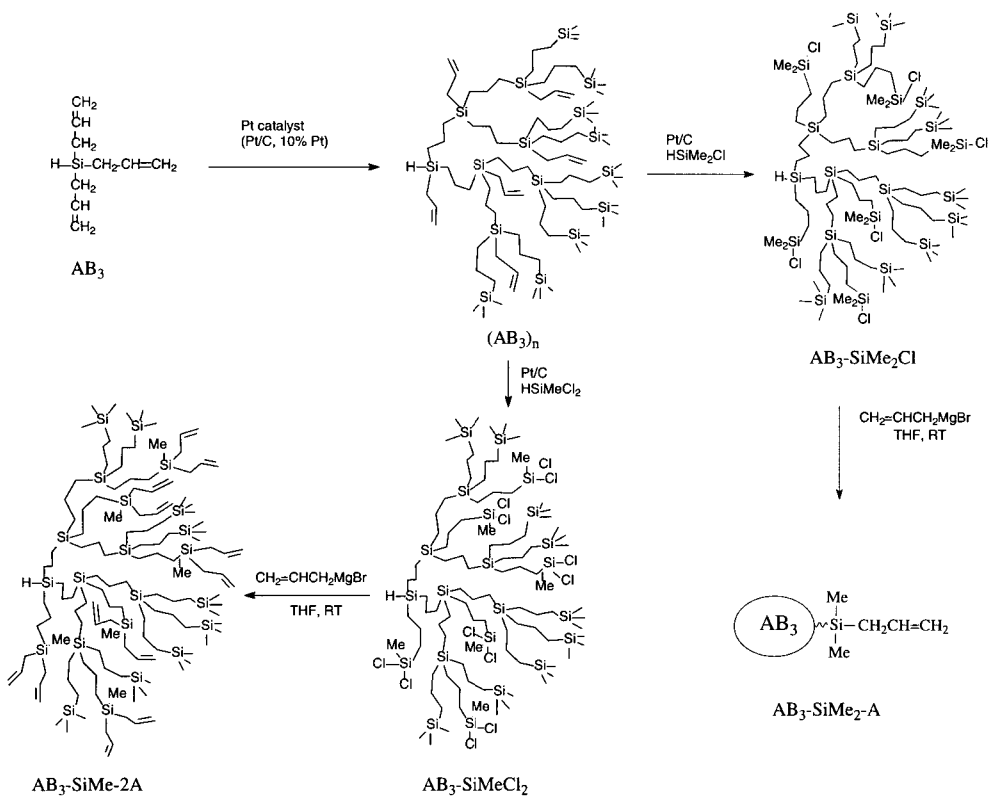
된 덴드리머의 합성 과정은 allyl alcohol과 TMEDA를 기본으로 하는 화학과정이 주로 이용되고 있다.<sup>17</sup> 이 두 경우 모두 당량적인 수율을 얻을 수 있으나 매우 제한된 경우에만 이용이 가능하다는 결점이 있다.<sup>17</sup> 삼중결합성을 이용하여 합성된 덴드리머의 경우는 ethynyl silane을 사용하는 것이 일반적이지만 이 합성법 역시 Grignard 반응 혹은 organolithium 화합물과 chlorosilane을 이용하여 합성되며 거의 당량적인 수율을 얻을 수 있다.<sup>18</sup> 카보실란 덴드리머의 합성법에 관한 일반적인 화학과정의 한 예를 그림 3에 소개하였다.

### 3. Hyperbranched Carbosilane Dendrimer (결사슬 카보실란 덴드리머)<sup>19</sup>

카보실란 덴드리머는 정확한 분자량과 구조를

합성에 의해서 얻을 수 있고 정지세대와 성장세대를 거쳐 한계 세대까지 성장시킬 수 있는 장점이 있다. 덴드리머의 성장과정에서 정지세대의 표면적이 성장하고자 하는 단위분자들을 수용할 적절한 공간을 확보하지 못할 경우 덴드리머는 단분자성(unimolecularity)을 가질 수 없게 되며 이 세대의 전 단계를 한계세대라 한다. 한계세대까지의 성장과정은 반복된 화학과정을 거쳐야 하며 이러한 많은 화학과정의 경유는 결과적으로 고분자량을 가진 덴드리머의 대량 생산을 저해할 수 밖에 없다.<sup>20</sup> 결사슬 카보실란 고분자는 AB<sub>2</sub> 혹은 AB<sub>3</sub>형이 존재하며 한 개의 단량체 안에 서로 반응할 수 있는 두 종류의 반응기가 있고 반응기의 비율이 1:2 혹은 1:3과 같이 다를 경우 고분자화 과정에서 반응이 진행되고 나면 과량 존재하는 반응기는 고분자화 반응에 참여하지 못하고 남게 된다. 이 미반응 기능기는 덴드리머의 핵분자(core)로 이용될 수 있다.

결사슬 고분자는 큰 PDI(polydispersity index)값을 가지게 되며 이에 따라 분자량 분포도 넓은 영역에 걸쳐 있음을 알 수 있다. 결사슬 카보실란 덴드리머의 합성은 Frey 등에 의해서 심도있게 연구되고 있으며 H-SiMe<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3-n</sub>과 같은 실란화합물을 주로 이용하여 합성하고 있다.<sup>52</sup> 이 고분자화 과정은 NMR에 의해서 쉽게 확인되고 GPC에 의해서 분자량의 분포도 확인될 수 있다. 여기서 형성된 화합물은 대부분 GPC에 의해서 측정된 M<sub>w</sub>가 5,800~8,900으로 비교적 낮은 분자량을 가진다. 그러나 이러한 분자를 핵분자로 한 덴드리머화 반응은 H-SiMe<sub>n</sub>Cl<sub>3-n</sub>을 첨가시켜 allyl 기능기의 이중결합과 hydrosilation 반응을 진행시켰을 경우 표면과 내부에 남아있는 이중결합의 숫자만큼의 기능기 부여가 가능하며 NMR에 의해서 정지와 성장이 쉽게 확인된다.<sup>53</sup> 예를 들어 AB<sub>3</sub>형 결사슬 카보실란 고분자의 단량체에 해당되는 H-Si(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>의 경우 촉매 반응에 의해 고분자화되었을 경우 한 개의 단위세포당 Si-H 기와 한 개의 allyl기는 고분자화 반응에 참여하지만 2개의 allyl기능기는 평균적으로 남게 되며 이 기능기는 고분자화된 단량체의 숫자 (2n)만큼 남게 되고 이 기능기를 핵으로 삼아 덴드리머화하였을 경우 일반적인 구형 덴드리머에서 얻을 수 있는 정확한 분자성을 얻을 수 없으나 크기가 다른 덴드리머의 집단(큰 PDI값을 가진 분자집단)은 얻어질 수 있어 나노 크기의 분자성이 요구되는 화합물을 쉽게

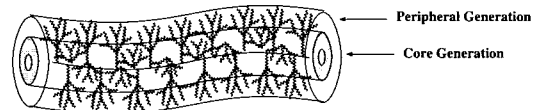


**그림 4.** 결사슬 카보실란 덴드리머의 합성과정의 한 예 : AB<sub>2</sub> 혹은 AB<sub>3</sub>형 고분자를 합성한 다음 덴드리머 합성법을 이용하여 일정한 세대까지 성장시킬 수 있다.

얻을 수 있는 모체로서 이용될 수 있다 (그림 4).

#### 4. Staff형 덴드리머의 합성

실록산 고분자 (Me<sub>3</sub>SiO-(SiMeH-O)<sub>n</sub>-SiMe<sub>3</sub>)의 Si-H 결합은 hydrosilation에 의하여 이중결합성을 가진 CH<sub>2</sub>=CH-SiMe<sub>n</sub>Cl<sub>3-n</sub>과 반응하였을 경우 이 반응점을 기점(core)으로 마치 나무의 꺾질이 중심축을 중심으로 성장하는 것같이 긴 선상구조를 가지는 실록산 고분자를 핵으로 삼아 덴드리머화 과정을 여기에 도입할 수 있다 (그림 5).<sup>21</sup> 이러한 형태의 덴드리머는 staff형, worm형,<sup>22</sup> growth ring형<sup>23</sup> 등으로 다양하게 불리고 있다. 그러나 이러한 staff형 덴드리머도 위에서 언급한 결사슬 덴드리머와 같이 정확한 분자성은 얻을 수 없으며 대량생산의 한 방법으로 개발되고 있다. 본인들에 의해서 합성된 staff형 덴드리머는 실록산 고분자를 중심으로 연구되었으며 제 2 세대에서 단위세포 (단

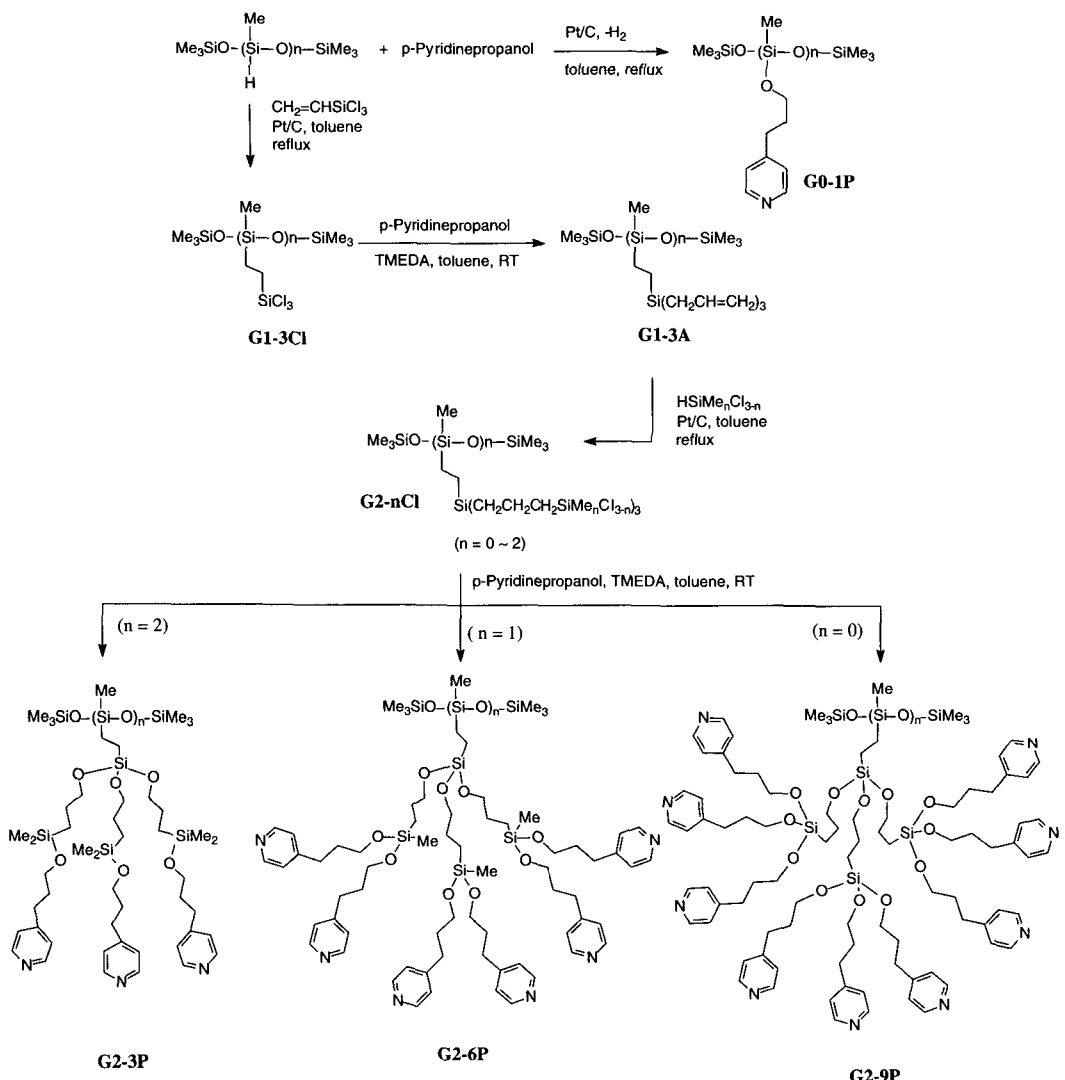


**그림 5.** Staff형 덴드리머의 모형 : 실록산 고분자를 이용하여 단위세포의 Si-H 기능기를 hydrosilation/alkenylation법에 의하여 일정한 크기를 가지는 덴드리머로 성장시킬 수 있다.

위 Si-O 결합)당 3~9개의 기능기 도입이 가능하고 합성된 화합물은 유기용매에 매우 잘 용해되는 성질을 가지고 있으며 표면적이 포화될 때까지 성장할 수 있다 (그림 6).<sup>16</sup>

#### 5. 카보실란 덴드리머의 기능화

카보실란 덴드리머의 기능화는 대부분의 경우 4~5세대로 성장시킨 덴드리머 (분자량이 10,000~20,000 AMU)의 최외각 표면에 있는 GnP세대



**그림 6.** 실록산 고분자를 이용한 staff형 덴드리머 : 단위 세포당 가질 수 있는 기능기는 제 2 세대에서 3~9개를 가질 수 있고 4-prpxopyridine이 첨가된 경우가 합성되었다.

(Si-Cl 기능이 있는 세대)에 alkenylation 혹은 alcoholysis 등을 이용하여 기능기를 첨가시키며 이러한 기능기 첨가 과정은 NMR에 의한 일차적인 확인과정을 거쳐 GPC 혹은 MALDI-TOF mass 등에 의해서 순도를 결정하게 된다. 그러나 대부분의 경우 기능성이 첨가된 모델의 경우 분자량이 MALDI-TOF MS에 의해서는 측정할 수 있는 한계를 넘어 이러한 방법에 의해서는 분자량 결정이 어려우며 GPC에 의한 순도 결정과 여러 가지 목적에 부합되는 분광분석법을 이용하게 된다. 지금까지 문헌에 나타난 카보실란 덴드리머의 기능화는

대부분 전도성 재료,<sup>24</sup> LCD,<sup>25</sup> 발광소자 (ELD),<sup>26</sup> OTFT,<sup>27</sup> 그리고 센서 등<sup>28</sup> 전기-전자소자 관련 응용성 부여가 대부분이며 치환기로는 crown- ether,<sup>29</sup> anthracene,<sup>30</sup> cholesterol,<sup>31</sup> ferrocene,<sup>32</sup> pyridine,<sup>33</sup> azobenzene,<sup>34</sup> terpyridine-Ru-terpyridine,<sup>35</sup> terpyridine-Pt-pyridine 등 매우 다양한 치환체가 도입되고 있다.

**5.1 Photo-switch 덴드리머**

분자의 광반응에 관한 연구는 유기물박막을 중심으로 심도있게 연구되고 있다.<sup>34</sup> 덴드리머의 광반응-센서 가능성에 관한 연구는 박막에서 기능성

덴드리머의 빛에 의한 구성변화를 이용하고 있으며 azobenzene기능기를 가진 덴드리머의 cis/trans 구성변화를 이용하는 경우가 대표적인 예라고 할 수 있다. Azobenzene 유도체를 카보실란 덴드리머<sup>36</sup> 혹은 POPAM (poly(propyleneamine)덴드리머에<sup>37</sup> 도입한 경우가 보고되고 있다. 이러한 덴드리머를 LB 단분자층을 만든 다음 표면에서는 253 nm의 빛을 주었을 때 표면압이 감소하고 365 nm의 빛을 주사하였을 때 표면압이 다시 증가하는 현상이 나타났으며 이러한 표면압의 변화는 덴드리머의 표면에서 일어나고 있는 cis/trans의 구성 변화에서 유래된다고 볼 수 있으며 탁월한 재현성이 확인되었다(그림 7).<sup>38</sup> Eosin을 이용한 덴드리머의 photo-switch 경향성은 eosin이 덴드리머의 골격속으로 삽입됨으로 일어나는 현상을 이용하고 있다.<sup>39</sup>

### 5.2 센서

덴드리머의 표면 혹은 내부에 전기적 특성을 가진 화합물을 첨가하였을 경우 센서 혹은 소자로의 응용성을 가지게 된다. Alonso 등은<sup>27</sup> 카보실란 덴드리머를 개량하여 ferrocene을 표면에 첨가시켜 전극으로 사용하였으며 본인 등에 의해서 카보실란 덴드리머를 제 4 세대까지 전개시킨 다음 ferrocene

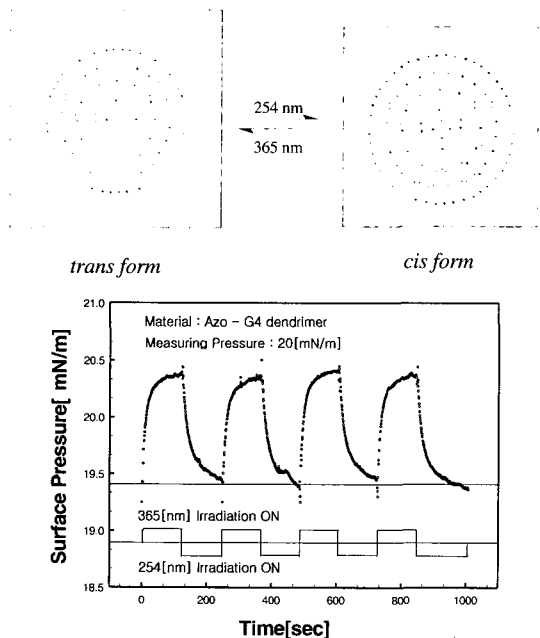


그림 7. Azobenzene이 첨가된 카보실란 덴드리머의 광센서 반응 : Azobenzene dendrimer의 LB막에 254 nm의 UV를 주사하였을 때 표면압이 감소하였으며 365 nm의 광을 주사하였을 때 표면압이 증가하는 현상.

을 첨가시키는 화학적 과정을 거쳐 제작된 덴드리머의 박막소자를 이용하여 CO 센서를 제작하였다(그림 8).<sup>40</sup> 그림에서와 같이 CO 기체의 농도에 따라서 흐르는 전류의 변화가 규칙적인 현상을 발견하였으며 작용메카니즘은 ferrocene에 CO기체가 흡착하여 일정한 정전압을 나타냈고 상온에서 흡착된 기체는 주위의 CO농도가 다시 낮아질 경우 쉽게 탈착되어 재현성이 있는 센서로 이용이 가능한 것으로 밝혀졌다. Koten 등에 의해서 SO<sub>2</sub>기체 센서로서 폴리에스터의 표면에 platinum complex를 첨가시킨 화합물을 이용하여 시도하였으며<sup>41</sup> 이 경우 SO<sub>2</sub> 기체의 접근이 있을 경우 색깔변화로써 센서작용을 확인하였다. 이 센서작용의 메카니즘은 흡착으로 밝혀졌으며 40 °C의 열에 의해서 흡착된 기체가 탈착되는 것으로 확인되었다.

### 5.3 Luminescent 덴드리머

Luminescence 기능을 가지는 덴드리머의 합성과 응용성에 관한 연구는 fluorescence, phosphorescence, chemoluminescence 그리고 electro-

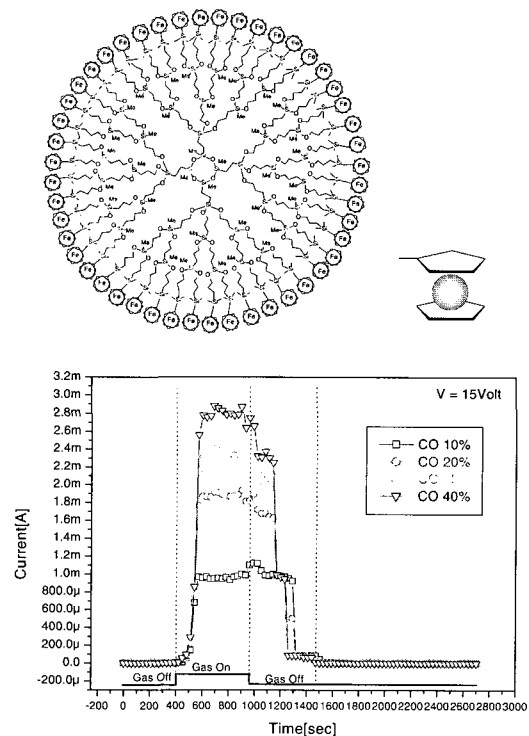


그림 8. 카보실란 덴드리머의 제 4세대 화합물의 표면에 ferrocene을 첨가시켜 농도에 따른 전류의 변화를 측정하여 CO 기체 검출 센서로 응용 가능성을 측정하였다.

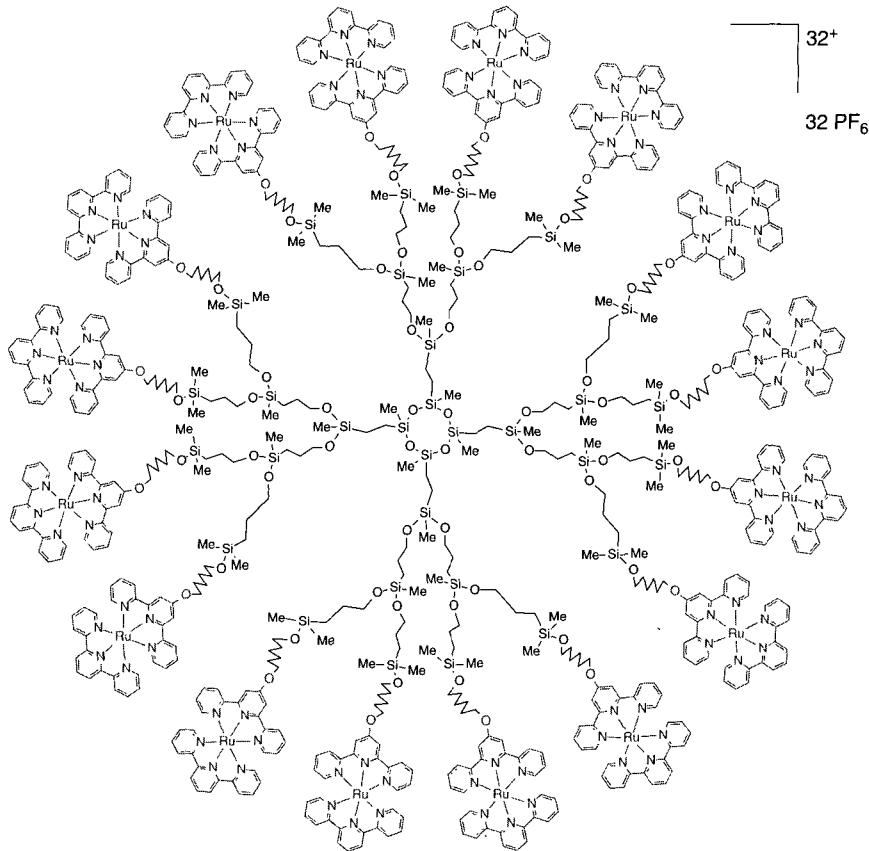


그림 9. Terpyridine-Ruthenium-Terpyridine complex가 제 3세대 덴드리머의 표면에 도입되어 발광효과를 기대할 수 있다.

luminescence 등이 이 범주에 포함되며 덴드리머의 표면 혹은 내부에 기능성 화합물을 결합시켜 발광효과를 높이는 경우와<sup>42</sup> 이와는 반대로 덴드리머의 골격이 전도성을 가짐으로써 발광효율을 증폭시키는 경우로 나누어지며 후자의 경우 Moore 등에<sup>43</sup> 의해서 제안된 모델이 가장 넓게 이용되고 있다. 카보실란 덴드리머의 경우 내부에 발광성 소자를 첨가하는 경우는 실란 혹은 germane 덴드리머의 금속간 결합을 이용하는 경우가 발표되고 있으며<sup>44</sup> 대부분 발광성 소재는 덴드리머의 외부에 첨가되고 있다(그림 9).<sup>45</sup> 이와 매우 유사한 덴드리머로서 실록산 고분자를 이용하여 덴드리머화시킨 다음 발광소재를 첨가시킨 staff형 덴드리머도 연구되고 있다(그림 10).

#### 5.4 전도성 덴드리머

카보실란 덴드리머의 전도성에 관한 연구는 van Koten 등에 의해서 연구되기 시작하였다.<sup>46</sup> 카보실란 덴드리머에 nickel complex를 표면에 첨가시

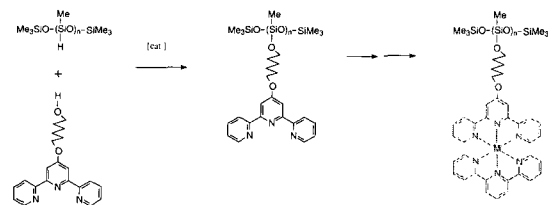


그림 10. 광소자로 작용하고 있는 Terpyridine-Ruthenium-Terpyridine complex가 실록산 고분자에 첨가된 모델.

켜 전도성 측정을 연구하였으며 이 complex의 표면에 lithium이 치환된 경우  $10^{-3}$  S/cm의 전도도를 나타내는 것으로 확인되었다. Thiophene 고분자를 PAMAM 덴드리머에 첨가시켜 요오드를 흡착시킨 후 측정된 전도도는 65 S/cm로서 polythiophene의 경우보다 1.5배의 전도성을 더 나타내는 것으로 나타났다.<sup>47</sup> 전도도 측정은 일반적으로 박막을 만들어 측정하였을 경우 박막의 구조에 의해서 영향을 받으나 표면의 humidity (습기, 기체의 흡착, 이물질 등)에 의해서 더 큰 영향을 받는 것

으로 알려져 있다. 지금까지 알려진 전도성 덴드리머의 구조적 구성을 살펴보면 대부분이 박막의 표면이 이온성 화합물로 구성된 경우보다 공유성 화합물로 구성된 경우가 더 높은 전도성을 가지는 것으로 확인되었으며 비편재 (conjugate)-전자를 가진 경우가 편재화 (localized)된 기능기를 가진 경우보다 높은 전도성을 가지는 것으로 알려져 있다. 즉 덴드리머의 표면에만 thiophene이 첨가된 덴드리머의 경우  $10^{-3}$  S/cm로 비교적 낮은 전도도를 나타내고 있었다.<sup>48</sup> 이러한 차이는 전자의 비편재 (conjugate)-전자를 가진 덴드리머의 경우 등방성 (isotropic)을 가질 수 있으나 후자의 경우 박막에서 conjugation의 가능성이 낮으므로 나타날 수 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>2a</sup> Tetrathiafulvane 덴드리머를 이용한 전도도도 이와 비슷한 경향성을 가지고있는 것으로 보고되고 있다.<sup>49</sup> 근자에 본인 등에 의해서 카보실란 덴드리머의 표면에 phenylethyl 기를 첨가하여 삼중결합을 일정하게 유지시킨 다음 내부에 이중결합의 숫자를 각각 다르게 하여 합성한 다음 Pt(II)를 첨가시켜 각각 전도도

측정을 하여본 결과, 같은 조건 하에서 이중결합의 숫자가 많은 것일수록 전도도가 증가하는 현상을 관찰하였다 (그림 11). 이것은 polythiophene 덴드리머와 thiophene 덴드리머의 차이와 같은 경향성으로 보고되었다.<sup>50</sup> 전도성 덴드리머에 관한 연구는 쉽게 자기조립 (self-assembly)에 관한 연구로 이어지며 많은 연구자들에 의해서 심도 있게 진행되고 있는 주제에 속한다.<sup>51</sup>

## 6. 결 론

덴드리머는 고분자-초분자-나뭇가지꼴 거대분자로 이어지는 물질과학의 역사에 새롭게 등장한 화학종으로서 물질과 화학의 연결고리 역할을 수행하게 될 새로운 화학종으로서 심도있는 연구가 진행되고 있다. 현재 진행되고 있는 덴드리머의 합성은 대부분 일정한 목적성을 가지고 합성되고 있으며 많은 경우 분석용재료 (analytics), 세포생물학 (cell biology), medicinal diagnostic (진단시약) lumi-

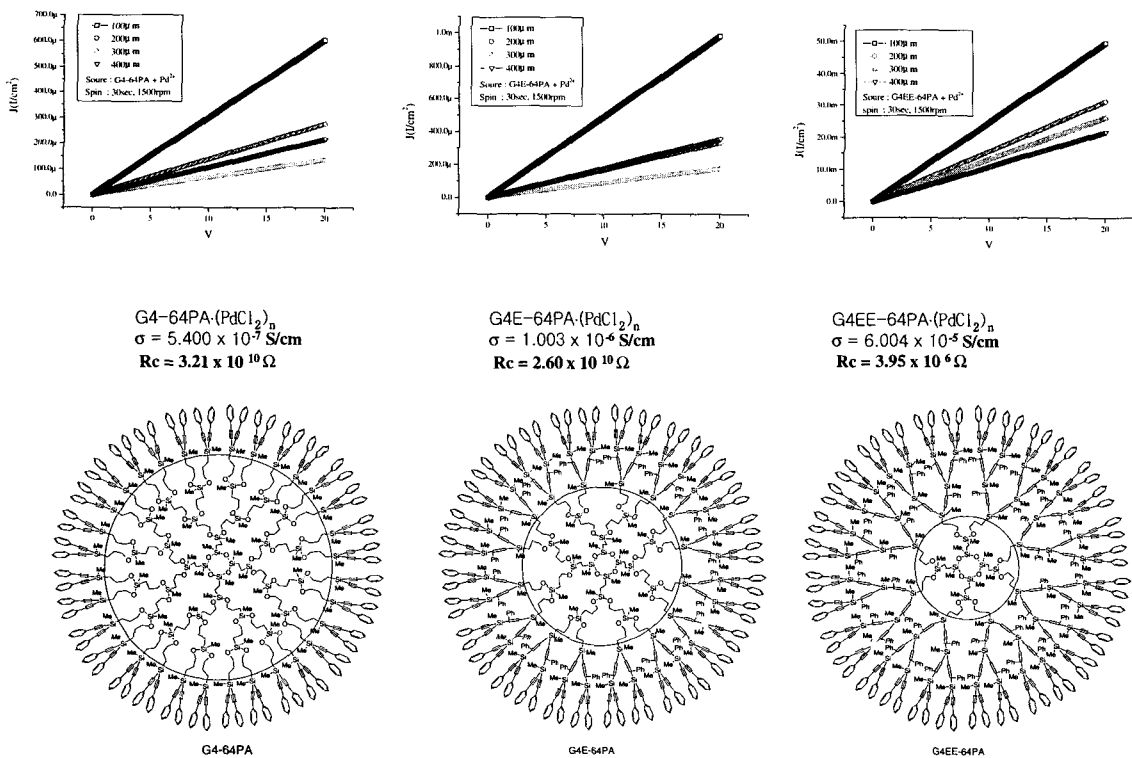


그림 11. 카보실란 덴드리머의 전도도 비교 : 이중결합의 숫자가 내부에 많은 덴드리머일수록 전도도가 증가하는 경향성을 가진다.



nescence device (발광소자) 등 나노화합물의 구성을 잘 접근시킬 수 있다. 그러나 덴드리머의 합성은 길고 어려운 과정을 거쳐야 하며 이러한 문제점의 해결은 손쉬운 합성 방법과 정확한 분자성을 동시에 보유하는 새 모델의 개발로 발전되어야 할 것이며 덴드리머의 표면에서의 화학반응 등도 심도 있게 연구되어야 할 것이다. 앞으로 덴드리머 기술의 발전은 지금까지 합성되어온 방법에서 탈출하여 신소재로 응용할 수 있는 새로운 합성법의 개발 즉 새로운 패러다임을 가진 덴드리머의 개발로 이어져야 할 것이다. 이 목적을 수행할 덴드리머의 합성법은 저세대에서 고분자량을 얻을 수 있는 모델이 되어야 하며 기능기의 첨가가 지금의 덴드리머보다 쉬워야 할 것이다.

### 참 고 문 헌

- (a) E. Buhleier, W. Werner, and F. Vögtle, *Synthesis*, 155 (1978). (b) 덴드리머는 dendrimer, cascade molecule starburst molecule, arborol 등으로 불리어졌으나 현재는 대부분 dendrimer로 통일되어 사용되고 있다.
- (a) K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 453 (2000). (b) A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999).
- (a) Dendrimer의 국어의 표현으로 “나뭇가지꼴 거대분자” 혹은 침상돌기형 분자” 등으로 불려지고 있다. (b) C. Kim, E. Park, and I. Jung, *J. Korean Chem. Soc.*, **40**, 347 (1996). (c) C. Kim and E. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **42**, 277 (1998). (d) C. Kim, E. Park, and E. Kang, *J. Korean Chem. Soc.*, **39**, 799 (1995). (e) C. Kim, S. Son, and B. Kim, *J. Organomet. Chem.*, **588**, 1 (1999).
- (a) A. W. van der Made, P. W. N. M. van Leeuwen, J. C. de Wilde, and R. A. C. Brandes, *Adv. Mater.*, **5**, 466 (1993). (b) A. W. van der Made and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1400 (1992).
- H. Frey and C. Schlenk, *Top. Curr. Chem.*, **210**, 70 (2000).
- F. Vögtle, S. Gester mann, R. Hesse, H. Schwierz, and B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 987 (2000).
- (a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, and F. Vögtle, “Dendritic Molecule; Concepts, Synthesis and Perspectives”, VCH, Weinheim Germany, 1996. (b) Vögtle homepage, [http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/ac\\_vo](http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/ac_vo).
- J. P. Majoral and M. Caminade, *Chem. Rev.*, **99**, 845 (1999).
- M. Lor, J. Thielemans, L. Lucien, M. Cotlet, J. Hofkens, T. Weil, C. Hampel, K. Müllen, J. W. Verhoeven, M. v. d. Auweraer, and F. C. de Schryver, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9918 (2002).
- V. Balzani, S. Campagna, D. Denti, A. Juris, S. Serroni, and M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 26 (1998).
- D. A. Tomalia, A. M. Naylor, and W. A. Goddard III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990).
- G. R. Newkome, A. K. Patri, and L. A. Godinez, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1445 (1999).
- S. M. Grayson and J. M. Fréchet, *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001).
- M. Enomoto and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6099 (2002).
- C. Kim, K. Jeong, and I. Jung, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **38**, 2749 (2000).
- C. Kim and K. Kwark, *Main Group. Met. Chem.*, **25**, 473 (2002).
- C. Kim and J. Park, *Synthesis*, 1804 (1999).
- C. Kim and M. Kim, *J. Organomet. Chem.*, **563**, 43 (1998).
- (a) Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998). (b) B. Voit, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **38**, 2505 (2000).
- (a) DECHEMA, Dendrimere, Juli, 1996. (b) Abstract of 1st International Dendrimer Symposium, 3 Oct., 1999.
- C. Kim and K. Kwark, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **40**, 976 (2002).
- N. Ouali, S. Mery, A. Felder, and J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 41 (2000).
- C. Kim and S. Kang, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **38**, 724 (2000).
- R. H. Jin, T. Aida, and S. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1260 (1993).
- S. A. Ponomarenko, N. I. Boiko, and V. P. Shibaev, *Langmuir*, **16**, 5487 (2000).
- C. W. Tang and S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- J. Losada, I. Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, and M. Barranco, *Anal. Chim. Acta*, **119**, 2588 (1997).
- L. Fabbrizzi, M. Licchelli, G. Rabaioli, and A.

- Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 85 (2000).
29. C. Kim and H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 637 (2002).
  30. C. Kim and H. Kim, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **40**, 326 (2002)
  31. C. Kim and J. Park, *J. Organomet. Chem.*, **629**, 194 (2001)
  32. (a) C. Kim, I. Jung, C. K. Song, and B. W. Koo, *Main Group Met. Chem.*, **25**, 561 (2002). (b) C. Kim, E. Park, and C. K. Song, *Synth. Met.*, **123**, 493 (2001).
  33. C. Kim and K. Kwark, *Main Group Met. Chem.*, **25**, 475 (2002).
  34. H. Zollinger, "Colour Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organoc Dyes", Weinheim, VCH, 1987.
  35. G. R. Newkome, R. Günther, C. N. Moorefield, F. Cardullo, L. Echgoyen, E. Pérez-Cordero, and H. Luftmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2238 (1995).
  36. H.-B. Meikelburger, K. Rissaneen, and F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **126**, 1161 (1993).
  37. J. F. G. A. Jansen, E. M. M. de Brabander-van den Berg, and E. W. Meijer, *Science*, **266**, 1226 (1964).
  38. J. M. Kim, H. K. Shin, E. Park, C. Kim, and Y.-S. Kwon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **377**, 197 (2002).
  39. A. Archut, G. C. Azellini, V. Balzani, L. de Cola, and F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 187 (1998).
  40. B. W. Koo, C. K. Song, and C. Kim, *Sensors & Act.*, **77**, 432 (2001).
  41. M. Albrecht, R. A. Grossage, A. L. Spek, and G. van Goten, *Chem. Commun.*, 1003 (1998).
  42. M. Brewis, G. J. Clakson, V. Goddard, M. Helliwell, A. M. Holder, and N. B. McKeoen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 1092 (1998).
  43. J. S. Moore and Z. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1354 (1993).
  44. M. Nanjo, T. Sunaga, A. Sekiguchi, and E. Horn, *Inorg. Chem. Commun.*, **2**, 203 (1999).
  45. C. Kim and H. Kim, *J. Organomet., Chem.*, submitted (2002).
  46. J. L. Hoare, K. Lorenz, N. J. Hovestad, W. J. J. Smeets, A. L. Speck, A. J. Kanty, H. Frey, and G. van Koten, *Organometallics*, **16**, 4167 (1997).
  47. F. Wang, R. D. Rauh, and T. L. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11106 (1997).
  48. L. L. Miller, Y. Kunugi, A. Canavesi, S. Rigaut, C. N. Moorfield, and G. R. Newkomme, *Chem. Mater.*, **10**, 1751 (1998).
  49. M. R. Bryce and W. Devonport, *Synth. Met.*, **76**, 305 (1996).
  50. C. Kim, B. W. Koo, S. B. Lee, and C. K. Song, *Macromol. Res.*, **10**, 178 (2002).
  51. A. Archut, F. Vögtle, L. de Cola, G. C. b Azzellini, V. Balzani, and P. S. Ramanujam, *Chem. Eur. J.*, **4**, 699 (1998).
  52. M. C. Coen, K. Lorenz, J. Kressler, H. Frey, and R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **29**, 8062 (1996).
  53. (a) C. Kim and H. Kim, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **39**, 3287 (2001). (b) C. Kim, S. Kang, and E. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **43**, 393 (1999).