

# Kronenether-funktionalisierte Carbosilandendrimere

Roy Buschbeck, Heinrich Lang \*

Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Chemnitz,  
Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 27 April 2004; akzeptiert am 20 September 2004

## Zusammenfassung

Die Synthese der allyloxymethylfunktionalisierten Kronenether  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}]$  (**3a**) und  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}]$  (**3b**) gelingt durch die Umsetzung von  $\text{HOCH}_2[15\text{-Krone-5}]$  (**1a**) bzw.  $\text{HOCH}_2[18\text{-Krone-6}]$  (**1b**) mit  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (**2**) in Gegenwart von KOH. Die Hydrosilylierung von **3a** und **3b** mit  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**4**) und  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2)_4$  (**6**) mit Hilfe des Karstedt Katalysators führt zu den entsprechenden Carbosilandendrimern mit peripheren Kronenethereinheiten. Die Dendrimere  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}])_4$  (**5a**),  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}])_4$  (**5b**),  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}])_2)_4$  (**7a**) und  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}])_2)_4$  (**7b**) werden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Das Komplexierungsverhalten dieser Spezies gegenüber unterschiedlichen Alkalimetallkationen wird vorgestellt.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Abstract

The synthesis of the allyloxymethyl-functionalized crown ethers of type  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[15\text{-crown-5}]$  (**3a**) and  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[18\text{-crown-6}]$  (**3b**) can be achieved by treatment of  $\text{HOCH}_2[15\text{-crown-5}]$  (**1a**) and  $\text{HOCH}_2[18\text{-crown-6}]$  (**1b**) with  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (**2**) in presence of KOH. The hydrosilylation of **3a** and **3b** with  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**4**) and  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2)_4$  (**6**) in presence of the Karstedt catalyst affords the respective crown ether end-capped carbosilane dendrimers  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-crown-5}])_4$  (**5a**),  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[18\text{-crown-6}])_4$  (**5b**),  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-crown-5}])_2)_4$  (**7a**) and  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[18\text{-crown-6}])_2)_4$  (**7b**). The latter dendrimers are obtained in almost quantitative yield. The complexation behaviour of **5** and **7** towards different alkali metal cations is discussed.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Schlüsselwörter:** Carbosilane dendrimers; Chemical sensors; Crown ethers; Hydrosilylation; Alkalimetal cations

## 1. Einleitung

Dendrimere mit ihrer hochverzweigten, baumartigen Struktur nehmen eine Stellung zwischen polymeren so-

wie organischen und anorganischen Molekülen ein. Diese monodispersen Verbindungen zeigen vielversprechende neuartige Eigenschaften [1–3]. So lassen sich dendritische Moleküle unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung u. a. als Ionophore zur Herstellung von chemischen Sensoren [4] einsetzen, wobei verschiedene Möglichkeiten zur Aufnahme von Metallkationen oder ionischen bzw neutralen Hauptgruppenelement- oder

\* Corresponding author. Tel.: +49 371 531 1200; fax: +49 371 531 1833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

Übergangsmetall-Verbindungen existieren. Unter diesem Gesichtspunkt interessieren wir uns u. a. dafür, Dendrimere so zu modifizieren, dass sie zur selektiven Erkennung von Metallkationen geeignet sind. Eine Möglichkeit, dies zu realisieren, ist in der Funktionalisierung der Dendrimerperipherie durch die Einführung von Kronenethern unterschiedlicher Ringgröße gegeben [5].

Wir berichten hier über die Darstellung von kronenetherterminierten Carbosilandendrimeren der ersten und zweiten Generation. Erste Untersuchungen zur Komplexierung von Alkalimetallkationen werden vorgestellt.

## 2. Resultate und Diskussion

Um kronenethermodifizierte Carbosilandendrimere zu erhalten, wurden zunächst hydroxymethylfunktionalisierte Kronenether mit den Carbosilandendrimeren der allgemeinen Art  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$  bzw.  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}))_2$  zur Reaktion gebracht. Es zeigte sich jedoch, dass die so zugänglichen Spezies über einen längeren Zeitraum nicht stabil sind. Unter den für diverse Sensoren üblichen Messbedingungen (wässriges Milieu, etc.), wird stets die Spaltung der SiO-Bindung beobachtet. Aufgrund dieser Tatsache haben wir die HOCH<sub>2</sub>-funktionalisierten Kronenether 15-Krone-5 (**1a**) und 18-Krone-6 (**1b**) mit  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$  (**2**) in Gegenwart der Base KOH in Tetrahydrofuran zur Reaktion gebracht (Reaktionsgleichung 1). Die so zugänglichen Allyloxymethylkronenether [6]  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2$  [15-Krone-5] (**3a**) und  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2$  [18-Krone-6] (**3b**) werden nach erfolgter Reinigung durch Destillation im Ölpumpenvakuum als farblose Flüssigkeiten in einer Ausbeute von 80% (**3a**) bzw. 76% (**3b**) erhalten.

Die Kronenether **3a** und **3b** weisen endständige Allyloxyeinheiten auf. Hydrosilylierung mit den Carbosilandendrimeren der ersten und zweiten Generation  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**4**) und  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$

$\text{Me}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2$ )<sub>4</sub> (**6**) in Gegenwart des Karstedt Katalysators in Diethylether bei 25 °C ergibt die Dendrimere  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}])_4$  (**5a**) und  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}])_4$  (**5b**) (Reaktionsgleichung 2) sowie  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}]))_2$  (**7a**) und  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}]))_2$  (**7b**) (Reaktionsgleichung 3).

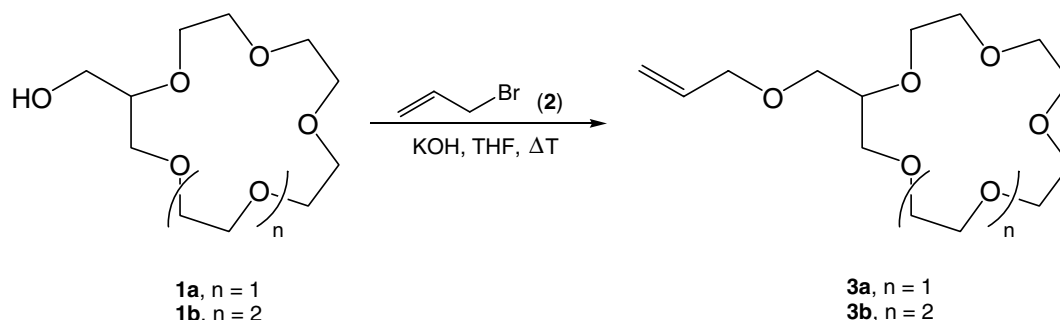
Die Dendrimere **5** und **7** werden nach entsprechender Aufarbeitung als farblose bis schwach gelbe, hochviskose Öle in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die nach Reaktionsgleichung 2 und 3 zugänglichen Verbindungen sind im Vergleich zu den oben genannten Dendrimeren, die eine SiOC-Verknüpfung aufweisen, selbst in wässrigem Medium über Monate stabil.

Erste ESI-TOF massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass **5** und **7** mit ihren terminalen Kronenethereinheiten bis zu vier (**5**) bzw. acht (**7**) Metallkationen (z. B.  $\text{K}^+$ ) aufnehmen können (Abb. 1).

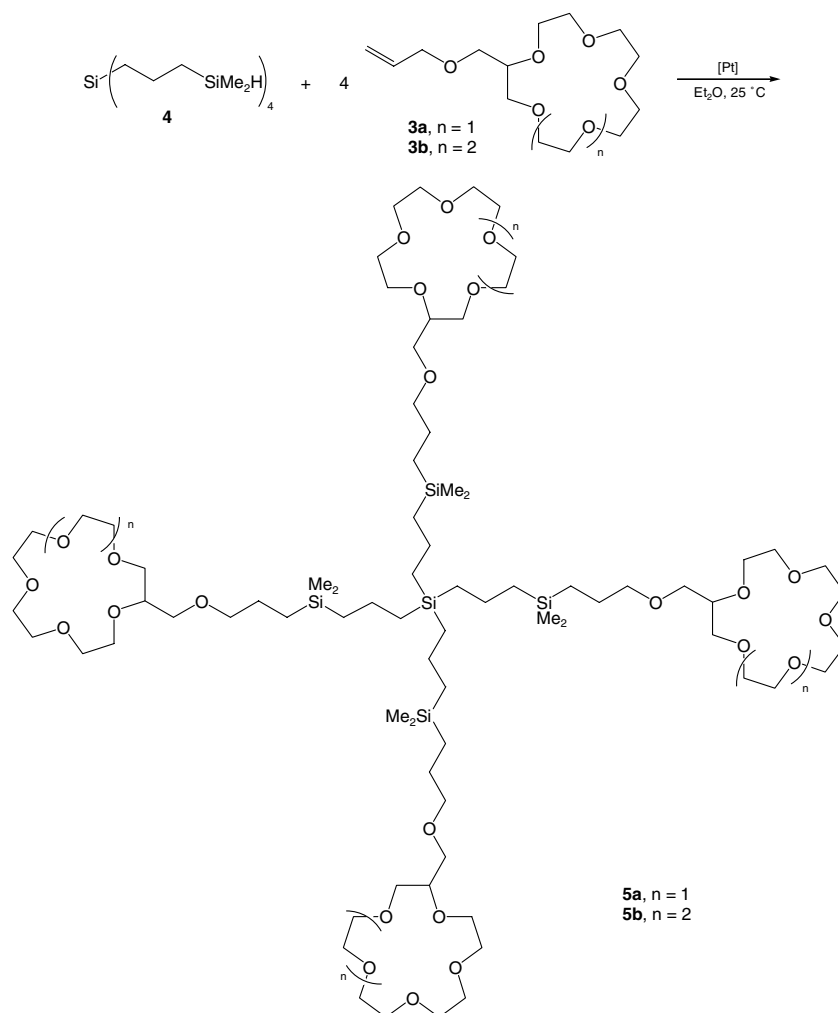
Die Dendrimere **3**, **5** und **7** wurden durch die Elementaranalyse, IR- und NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ) sowie massenspektrometrisch (ESI-TOF) charakterisiert.

Die SiH-Bausteine der Ausgangsverbindungen **4** und **6** erscheinen im IR Spektrum bei ca.  $2110\text{ cm}^{-1}$  als intensitätsstarke Banden. Die Addition der SiH-Bindung an die in **3a** und **3b** vorhandenen C=C-Doppelbindungen führt in den IR-Spektren von **5** und **7** zum vollständigen Verschwinden dieser Bande. Entsprechendes beobachtet man für die C=C-Streckschwingung in **3a** und **3b** ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ). Dies ermöglicht eine Kontrolle des Reaktionsablaufs bei den Umsetzungen von **4** und **6** mit **3**. Weitere charakteristische Absorptionsbanden für **5** und **7** verursachen die Schwingungen der SiCH<sub>3</sub>- bzw. C–O–C-Gruppen, die bei ca.  $1250\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{SiCH}}$ ) und  $1120$  (18-Krone-6) bzw.  $1130\text{ cm}^{-1}$  (15-Krone-5) ( $\nu_{\text{COC}}$ ) gefunden werden.

Ebenso wie die IR-Spektroskopie eignen sich NMR-Studien, insbesondere die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Methode, zum Nachweis der Bildung einheitlicher Dendrimere. Die in **4** und **6** vorhandenen SiMe<sub>2</sub>H-Bausteine ergeben im



Reaktionsgleichung 1.



Reaktionsgleichung 2.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $-13.0$  ppm ein Signal, welches sich durch Hydrosilylierung mit **3** nach ca.  $+2$  ppm in **5** und **7** verschiebt. Für den  $\text{SiC}_4$ -Kern bzw. die inneren  $\text{SiMeC}_3$ -Verzweigungseinheiten in **5** und **7** findet man je ein Resonanzsignal zwischen  $0$  und  $+2$  ppm, was im Einklang mit den Ausgangsdendrimeren **4** und **6** steht.

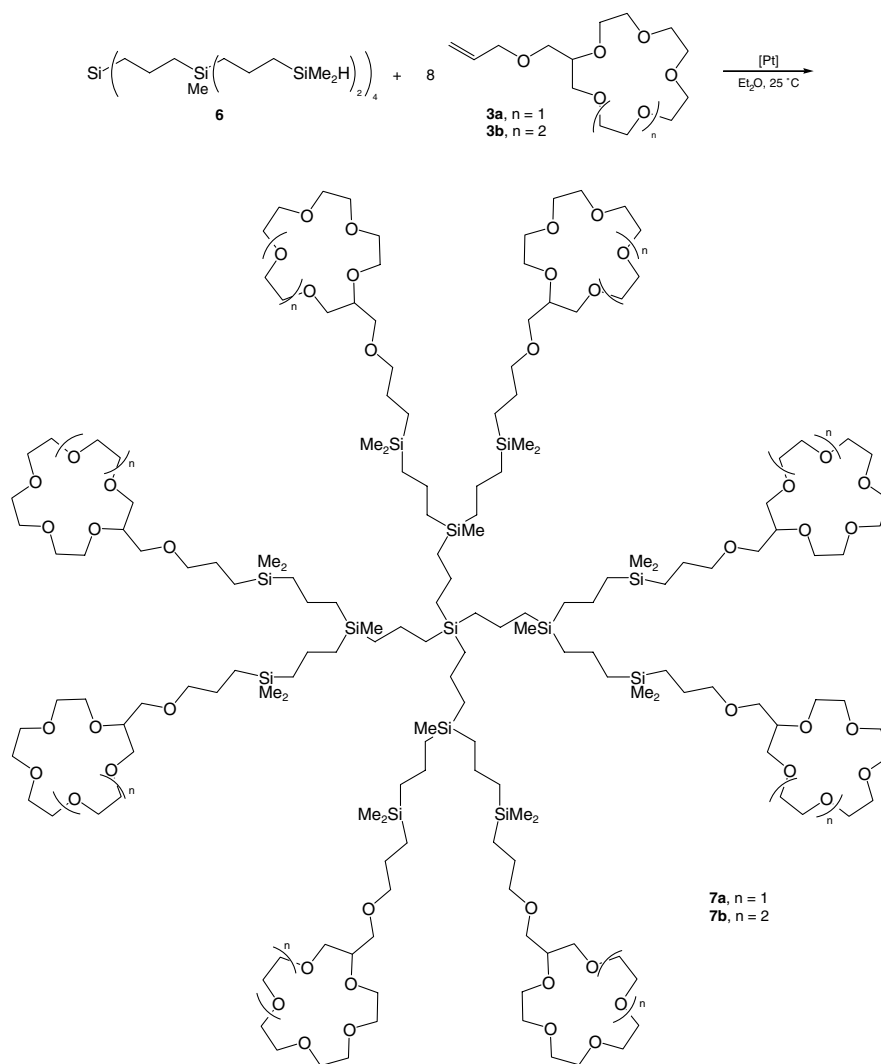
Die Aufnahme von  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren ist ebenfalls zur Verfolgung des Reaktionsablaufes von **4/6** nach **5/7** geeignet. Die in **4** und **6** vorhandenen Methylgruppen der terminalen  $\text{SiMe}_2\text{H}$ -Bausteine, welche bei  $0.1$  ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{HH}} = 3.8$  Hz in Erscheinung treten, werden nach erfolgter Hydrosilylierung mit **3** als Singulets bei  $-0.1$  ppm gefunden. Das Resonanzsignal für das  $\text{SiH}$ -Proton, welches in **4** und **6** bei  $3.9$  ppm als Pseudononett erscheint, ist nach beendeter Reaktion verschwunden. Entsprechendes beobachtet man für die allylischen Protonen in **3**. Für die neu entstandenen  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Einheiten findet man drei neue Multipletts bei ca.  $0.4$ ,  $1.5$  bzw.  $3.3$  ppm. Die Protonen der sauerstoffverbrück-

enden Ethyleneinheiten der Kronenether treten im Vergleich zu den  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ -Bausteinen bei tieferem Feld ( $3.5$ – $3.8$  ppm) als Multipletts in Resonanz.

Ebenfalls findet man in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Spektren Signale, wobei die siliciumgebundenen Kohlen die evaculierten stoffatome bei höherem und die sauerstoffgebundenen Kohlenstoffatome bei tieferem Feld in Erscheinung treten (Experimenteller Teil).

Die Möglichkeit der Aufnahme von Alkalimetallkationen durch die peripheren Kronenethereinheiten in **5** und **7** (Abb. 2) konnte durch ESI-TOF Studien belegt werden. Für **5** und **7** findet man, dass nach vorheriger Dotierung mit  $\text{NaSCN}$  bzw.  $\text{KSCN}$  bis zu vier (**5**) bzw. acht (**7**) Alkali-Kationen aufgenommen werden können. Neben  $[\text{M} + n \text{ Na/K}]^{n+}$  findet man  $[\text{M} + n \text{ Na/K} + m \text{ SCN}]^{(n-m)+}$  (Experimenteller Teil). Exemplarisch ist in Abb. 2 das ESI-TOF Massenspektrum von **5a** gezeigt.

Im Rahmen dieser Arbeiten konnte ein effizienter Weg zu Kronenether-funktionalisierten Carbosilandendrimeren der 1. und 2. Generation aufgezeigt wer-



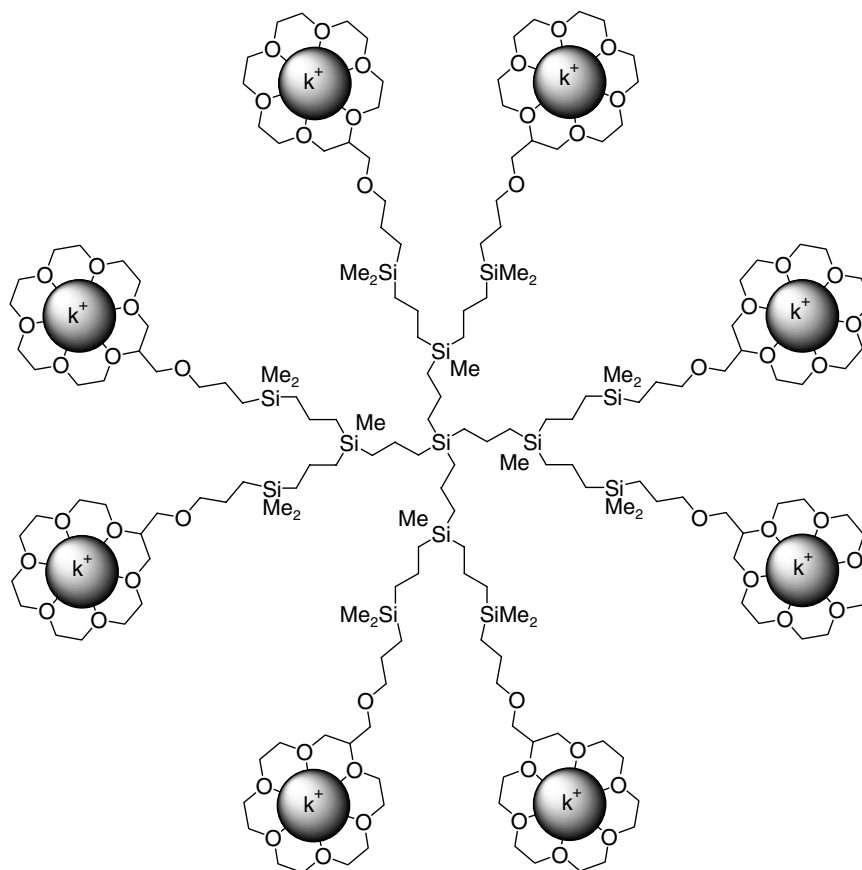
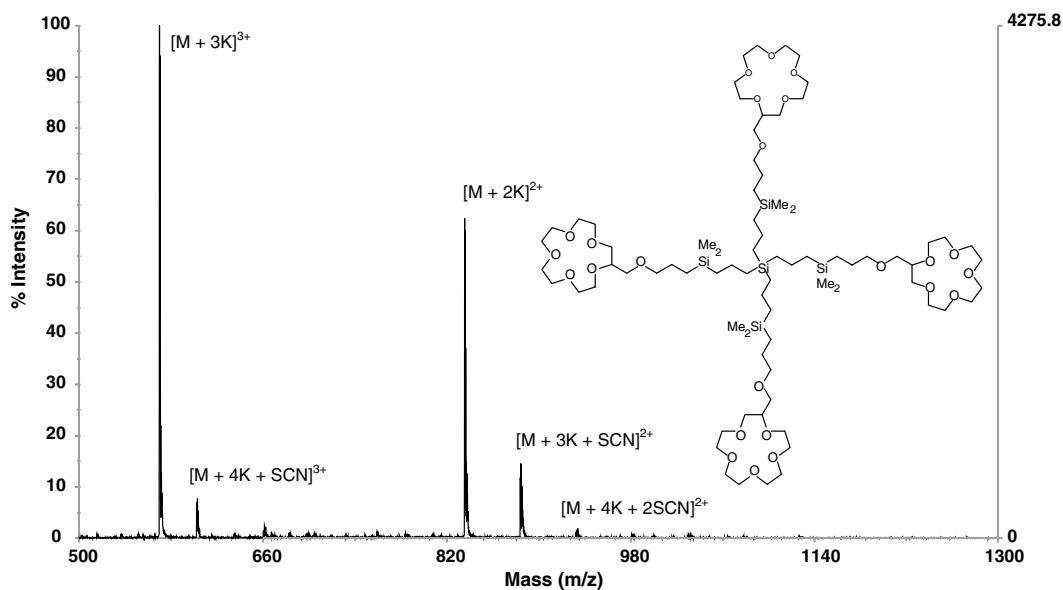
Reaktionsgleichung 3.

den. Durch die Hydrosilylierung der allyloxyfunktionalisierten Kronenether  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2$ [15-Krone-5] (**3a**) und  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2$ [18-Krone-6] (**3b**) mit den SiH-terminierten Carbosilandendrimeren  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**4**) und  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_2)_4$  (**6**) sind die entsprechenden Kronenether-funktionalisierten Dendrimere  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ [15-crown-5])<sub>4</sub> (**5a**),  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ [18-crown-6])<sub>4</sub> (**5b**),  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ [15-crown-5])<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**7a**) und  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ [18-crown-6])<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**7b**) zugänglich. Massenspektrometrische Untersuchungen belegen, dass die neu dargestellten Dendrimere in der Lage sind, bis zu vier (**5**) bzw. acht (**7**)  $\text{Na}^+$  bzw.  $\text{K}^+$ -Ionen mit Hilfe der Kronenether-Bausteine aufzunehmen. In derzeitigen Studien werden die dendritischen Moleküle **5** und **7** als Ionophore in chem-

ischen Sensoren zur Detektion von Metallkationen getestet.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln und in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre ( $\text{O}_2$ -Spuren: Kupferkatalysator, BASF AG, Ludwigshafen;  $\text{H}_2\text{O}$ : Molekularsieb 4 Å, Roth) mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert verwendet. IR-Spektren wurden als Filme mittels der NaCl-Plattentechnik an einem Perkin Elmer FT-IR 1000 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 250 Spektrometer bei 298 K in  $\text{CDCl}_3$  gemessen:  $^1\text{H}$  NMR (250.130 MHz), interner Standard  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.26$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Abb. 1. Zweidimensionale Ansicht des mit acht  $K^+$ -Ionen beladenen Carbosilandendrimers **7b**.Abb. 2. ESI-TOF Massenspektrum von **5a**.

NMR: (62.902 MHz), interner Standard  $CDCl_3$ ,  $\delta = 77.2$ ;  $^{29}Si\{^1H\}$  NMR (49.662 MHz) externer Standard, relativ zu  $SiMe_4$ ,  $\delta = 0.0$ . Die Elementaranalysen wurden am Lehrstuhl für Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz mit einem Var-

io EL C,H,N-Analysator (Heraeus) bestimmt. Die ESI-TOF Massenspektren wurden mit einem Mariner Massenspektrometer (Applied Biosystems) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Zum Dotieren wurde KSCN zugesetzt.

### 3.1. Ausgangsmaterialien

Die Carbosilandendrimere **4** und **6** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [7]. Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### 3.2. Synthese von $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}]$ (**3a**)

Es werden 3.2 g (12.8 mmol) 2-Hydroxymethyl[15-Krone-5] (**1a**) und 2.0 g (16.5 mmol) Allylbromid (**2**) in 50 mL Tetrahydrofuran vorgelegt. Dazu gibt man 2 g feingemörstertes KOH. Das Reaktionsgemisch wird 2 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wird durch Kieselgur filtriert. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, und das verbleibende Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 200 °C gereinigt. Man erhält 3.0 g (10.3 mmol, 80% bezogen auf eingesetztes **1a**) von **3a** als farblose Flüssigkeit.

IR (NaCl)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3078 (w) [ $\nu_{\text{CH}}$ ], 1646 (w) [ $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ], 1129 (vs) [ $\nu_{\text{CO}}$ ].  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.15–3.67 (m, 21 H,  $\text{OCH}_2$ , OCH), 3.94 (m, 2 H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 5.06–5.23 (m, 2 H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 5.81 (m, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  70.6, 70.8, 70.9, 71.0, 71.2, 71.3, 71.4, 71.9, 72.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 79.1 (OCH), 117.2 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 135.2 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) Elementaranalyse:  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_6$  (290.35) ber.: C, 57.91, H, 9.03; gef.: C, 57.80, H, 9.10.

### 3.3. Synthese von $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}]$ (**3b**)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **3a**. Es kommen 3.70 g (12.6 mmol) 2-Hydroxymethyl[18-Krone-6] (**1b**) und 2.0 g (16.5 mmol) Allylbromid (**2**) zum Einsatz. Nach Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 225 °C erhält man **3b** in einer Ausbeute von 3.20 g (9.57 mmol, 76% bezogen auf eingesetztes **1b**) als klare farblose Flüssigkeit.

IR (NaCl)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3078 (w) [ $\nu_{\text{CH}}$ ], 1646 (w) [ $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ], 1120 (vs) [ $\nu_{\text{CO}}$ ].  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.40–3.75 (m, 25 H,  $\text{OCH}_2$ , OCH), 3.91 (m, 2 H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 5.04–5.21 (m, 2 H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 5.79 (m, 1 H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  70.3, 70.6, 71.0, 71.1, 71.1, 71.2, 72.1, 72.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 78.8 (OCH), 117.2 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 135.1 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) Elementaranalyse:  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_7$  (334.40) ber.: C, 57.46, H, 9.04; gef.: C, 57.20, H, 9.09.

### 3.4. Synthese von $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}])_4$ (**5a**)

Zu 0.31 g (0.716 mmol)  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**4**) und 0.95 g (3.27 mmol)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[15\text{-Krone-5}]$  (**3a**) in 10 mL Diethylether gibt man 2 Tropfen des

Karstedt Katalysators. Man lässt über Nacht rühren, filtriert durch Kieselgur und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Danach wird mittels Kugelrohrdestillation bei 200 °C überschüssiges **3a** im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Es verbleiben 1.12 g (0.702 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **4**) an **5a** als farbloses viskoses Öl.

IR (NaCl)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1248 (m) [ $\nu_{\text{SiCH}}$ ], 1130 (vs) [ $\nu_{\text{CO}}$ ].  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.11 (s, 24 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_3$ ), 0.38 (m, 8 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 0.43–0.53 (m, 16 H,  $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 1.23 (m, 8 H,  $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 1.48 (m, 8 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.32 (t, 8 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz), 3.40 (d, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.0$  Hz), 3.50–3.81 (m, 72 H,  $\text{OCH}_2$ , OCH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.0 ( $\text{Si}^1\text{CH}_3$ ), 11.6 ( $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 17.9, 20.5 ( $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 18.9 ( $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 24.4 ( $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.6, 70.9, 71.0, 71.2, 71.3, 71.3, 71.4, 72.0, 74.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 79.1 (OCH).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.5 ( $\text{Si}^0$ ), 2.1 ( $\text{Si}^1\text{CH}_3$ ). ESI-TOF-MS [ $m/z$ ] (rel. Int.) dotiert mit KSCN: 933 [ $\text{M} + 4\text{K} + 2\text{SCN}$ ] $^{2+}$  (2), 884 [ $\text{M} + 3\text{K} + \text{SCN}$ ] $^{2+}$  (14), 835 [ $\text{M} + 2\text{K}$ ] $^{2+}$  (63), 603 [ $\text{M} + 4\text{K} + \text{SCN}$ ] $^{3+}$  (8), 570 [ $\text{M} + 3\text{K}$ ] $^{3+}$  (100), 438 [ $\text{M} + 4\text{K}$ ] $^{4+}$  (10); dotiert mit NaSCN: 901 [ $\text{M} + 4\text{Na} + 2\text{SCN}$ ] $^{2+}$  (20), 581 [ $\text{M} + 4\text{Na} + \text{SCN}$ ] $^{3+}$  (100), 422 [ $\text{M} + 4\text{Na}$ ] $^{4+}$  (10). Elementaranalyse:  $\text{C}_{76}\text{H}_{156}\text{O}_{24}\text{Si}_5$  (1594.45) ber.: C, 57.25, H, 9.86; gef.: C, 57.26, H, 10.17.

### 3.5. Synthese von $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}])_4$ (**5b**)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **5a**. 0.27 g (0.623 mmol)  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H})_4$  (**4**) werden mit 1.06 g (3.17 mmol)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2[18\text{-Krone-6}]$  (**3b**) zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen von überschüssigem **3b** (Kugelrohrdestillation, 225 °C, Ölpumpenvakuum) erhält man 1.05 g (0.593 mmol, 95% bezogen auf eingesetztes **4**) **5b** als farbloses viskoses Öl.

IR (NaCl)  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 1248 (s) [ $\nu_{\text{SiCH}}$ ], 1121 (vs) [ $\nu_{\text{CO}}$ ].  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -0.10 (s, 24 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_3$ ), 0.38 (m, 8 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 0.44–0.53 (m, 16 H,  $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 1.24 (m, 8 H,  $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 1.49 (m, 8 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.33 (t, 8 H,  $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz), 3.42 (d, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 5.2$  Hz), 3.56–3.80 (m, 92 H,  $\text{OCH}_2$ , OCH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -3.0 ( $\text{Si}^1\text{CH}_3$ ), 11.6 ( $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 17.9, 20.5 ( $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 18.9 ( $\text{Si}^0\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$ ), 24.4 ( $\text{Si}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.3, 71.0, 71.1, 71.2, 71.2, 71.3, 72.2, 74.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 78.8 (OCH).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.5 ( $\text{Si}^0$ ), 2.1 ( $\text{Si}^1\text{CH}_3$ ). ESI-TOF-MS [ $m/z$ ] (rel. Int.) dotiert mit KSCN: 1021 [ $\text{M} + 4\text{K} + 2\text{SCN}$ ] $^{2+}$  (8), 662 [ $\text{M} + 4\text{K} + \text{SCN}$ ] $^{3+}$  (90), 481 [ $\text{M} + 4\text{K}$ ] $^{4+}$  (100); dotiert mit NaSCN: 989 [ $\text{M} + 4\text{Na} + 2\text{SCN}$ ] $^{2+}$  (3), 640

$[M + 4Na + SCN]^{3+}$  (100), 466  $[M + 4K]^{4+}$  (25). Elementaranalyse:  $C_{84}H_{172}O_{28}Si_5$  (1770.65) ber.: C, 56.98, H, 9.79; gef.: C, 56.91, H, 9.49.

### 3.6. Synthese von $Si(CH_2CH_2CH_2SiMe(CH_2CH_2CH_2SiMe_2(CH_2CH_2CH_2OCH_2[15\text{-Krone-5}])_2)_4$ (**7a**)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **5a**. Umgesetzt werden 0.32 g (0.278 mmol)  $Si(CH_2CH_2CH_2SiMe(CH_2CH_2CH_2SiMe_2H)_2)_4$  (**6**) mit 0.78 g (2.69 mmol)  $CH_2=CHCH_2OCH_2[15\text{-Krone-5}]$  (**3a**). Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man 0.95 g (0.273 mmol, 98% bezogen auf eingesetztes **6**) eines schwach gelben hochviskosen Öles von **7a**.

IR (NaCl)  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 1248 (m) [ $\nu_{SiCH}$ ], 1130 (vs) [ $\nu_{CO}$ ].  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -0.13 (s, 12 H,  $Si^1CH_3$ ), -0.09 (s, 48 H,  $Si^2CH_3$ ), 0.36–0.54 (m, 64 H,  $CH_2Si$ ), 1.23 (m, 24 H,  $SiCH_2CH_2CH_2S$  i), 1.51 (m, 16 H,  $SiCH_2CH_2CH_2O$ ), 3.35 (t, 16 H,  $Si^1CH_2CH_2CH_2O$ ,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz), 3.42 (d, 16 H,  $OCH_2CH$ ,  $^3J_{HH} = 5.1$  Hz), 3.56–3.80 (m, 152 H,  $OCH_2$ ,  $OCH$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -4.6 ( $Si^1CH_3$ ), -2.9 ( $Si^2CH_3$ ), 11.6 ( $Si^2CH_2CH_2CH_2O$ ), 18.0, 19.6 ( $Si^0CH_2CH_2CH_2Si^1$ ), 18.8 ( $Si^1CH_2CH_2CH_2Si^2$ ), 19.0 ( $Si^0CH_2CH_2CH_2Si^1$ ), 19.2, 20.4 ( $Si^1CH_2CH_2CH_2Si^2$ ), 24.4 ( $Si^2CH_2CH_2CH_2O$ ), 70.6, 71.0, 71.2, 71.3, 71.4, 71.4, 72.1, 75.0 ( $OCH_2$ ), 79.1 ( $OCH$ ).  $^{29}Si\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.5 ( $Si^0$ ), 0.9 ( $Si^1CH_3$ ), 2.1 ( $Si^2CH_3$ ). ESI-TOF-MS [ $m/z$ ] (rel. Int.) dotiert mit KSCN: 1206  $[M + 3K]^{3+}$  (25), 914  $[M + 4K]^{4+}$  (100), 739  $[M + 5K]^{5+}$  (30); dotiert mit NaSCN: 979  $[M + 8Na + 4SCN]^{4+}$  (25), 772  $[M + 8Na + 3SCN]^{5+}$  (100), 634  $[M + 8Na + 2SCN]^{6+}$  (10). Elementaranalyse:  $C_{168}H_{348}O_{48}Si_{13}$  (3473.51) ber.: C, 58.09, H, 10.10; gef.: C, 57.85, H, 10.50.

### 3.7. Synthese von $Si(CH_2CH_2CH_2SiMe(CH_2CH_2CH_2SiMe_2(CH_2CH_2CH_2OCH_2[18\text{-Krone-6}])_2)_4$ (**7b**)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **5a**, wobei 0.27 g (0.235 mmol)  $Si(CH_2CH_2CH_2SiMe(CH_2CH_2CH_2SiMe_2H)_2)_4$  (**6**) mit 0.84 g (2.51 mmol)  $CH_2=CHCH_2OCH_2[18\text{-Krone-6}]$  (**3b**) zur Reaktion gebracht werden. Nach entsprechender Aufarbeitung (Kugelrohrdestillation, 225 °C, Ölpumpenvakuum) erhält man 0.87 g (0.227 mmol, 97% bezogen auf eingesetztes **6**) eines hellgelben hochviskosen Öles von **7b**.

IR (NaCl)  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ]: 1250 (m) [ $\nu_{SiCH}$ ], 1121 (vs) [ $\nu_{CO}$ ].  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  -0.13 (s, 12 H,  $Si^1CH_3$ ), -0.08 (s, 48 H,  $Si^2CH_3$ ), 0.36–0.55 (m, 64 H,  $CH_2Si$ ), 1.26 (m, 24 H,  $SiCH_2CH_2CH_2S$  i), 1.51 (m, 16 H,  $SiCH_2CH_2CH_2O$ ), 3.34 (t, 16 H,  $Si^1CH_2CH_2CH_2O$ ,  $^3J_{HH} = 7.1$  Hz), 3.43 (d, 16 H,  $OCH_2CH$ ,  $^3J_{HH} = 5.2$  Hz), 3.55–3.70 (m, 184 H,  $OCH_2$ ,  $OCH$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -4.6 ( $Si^1CH_3$ ), -2.9 ( $Si^2CH_3$ ), 11.6 ( $Si^2CH_2CH_2CH_2O$ ), 18.0, 19.6 ( $Si^0CH_2CH_2CH_2Si^1$ ), 18.8

( $Si^1CH_2CH_2CH_2Si^2$ ), 19.0 ( $Si^0CH_2CH_2CH_2Si^1$ ), 19.2, 20.4 ( $Si^1CH_2CH_2CH_2Si^2$ ), 24.4 ( $Si^2CH_2CH_2CH_2O$ ), 70.4, 71.1, 71.1, 71.3, 71.6, 72.3, 75.0 ( $OCH_2$ ), 78.9 ( $OCH$ ).  $^{29}Si\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  0.5 ( $Si^0$ ), 0.9 ( $Si^1CH_3$ ), 2.1 ( $Si^2CH_3$ ). ESI-TOF-MS [ $m/z$ ] (rel. Int.) dotiert mit KSCN: 1100  $[M + 8K + 4SCN]^{4+}$  (25), 868  $[M + 8K + 3SCN]^{5+}$  (60), 714  $[M + 8K + 2SCN]^{6+}$  (40); dotiert mit NaSCN: 842  $[M + 8Na + 3SCN]^{5+}$  (100), 692  $[M + 8Na + 2SCN]^{6+}$  (50). Elementaranalyse:  $C_{184}H_{380}O_{56}Si_{13}$  (3825.91) ber.: C, 57.7, H, 10.01; gef.: C, 58.63, H, 9.89.

## Dank

Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Graduiertenkolleg Accumol. Dem Freistaat Sachsen sind wir für ein Promotionsstipendium (R.B.) zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- [1] (a) G.E. Oosterom, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 113 (2001) 1878; (b) D. Astruc, F. Chardac, *Chem. Rev.* 101 (2001) 2991; (c) D. de Groot, E.B. Eggeling, J.C. de Wilde, H. Kooijman, R.J. van Haaren, A.W. van der Made, A.L. Spek, D. Vogt, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* (1999) 1623; (d) J.W.J. Knapen, A.W. van der Made, J.C. de Wilde, P.W. van Leeuwen, D.M. Grove, G. van Koten, *Nature* 372 (1994) 659.
- [2] (a) M.W.P.L. Baars, E.W. Meijer, *Top. Curr. Chem.* 210 (Dendrimers II) (2000) 131; (b) G.R. Newkome, *Pure Appl. Chem.* 70 (1998) 2337; (c) J.F.G.A. Jansen, E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer, *Science* 266 (1994) 1226.
- [3] (a) G. Guillena, R. Kreiter, R. van de Coevering, R.J.M. Klein-Gebink, G. van Koten, P. Mazon, R. Chinchilla, C. Najera, *Tetrahedron: Assym.* 14 (2003) 3705; (b) H.-K. Shin, J.-M. Kim, Y.-S. Kwon, E. Park, C. Kim, *Opt. Mater.* 21 (2003) 289; (c) J.F.G.A. Jansen, H.W.I. Peerlings, E.M.M. de Brabander-van den Berg, E.W. Meijer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 34 (1995) 1206.
- [4] (a) V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri, C. Saudan, V. Vicinelli, *Top. Curr. Chem.* 228 (Dendrimers V) (2003) 159; (b) D.C. Tully, J.M.J. Fréchet, *Chem. Commun.* 14 (2001) 1229; (c) M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 885; (d) M. Albrecht, G. van Koten, *Adv. Mater.* 11 (1999) 171.
- [5] Y. Nakatsuji, T. Nakamura, M. Okahara, D.M. Dishong, G.W. Gokel, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1237.
- [6] (a) D.M. Dishong, C.J. Diamond, M.I. Cinoman, G.W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 586; (b) M. Belohradsky, I. Stibor, P. Holy, J. Zavada, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 52 (1987) 2500; (c) C.W. McDaniel, J.S. Bradshaw, K.E. Krakowiak, R.M. Izatt, P.B. Savage, B.J. Tarbet, R.L. Bruening, *J. Heterocyclic Chem.* 26 (1989) 413.

- [7] (a) A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1400;  
(b) A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, J.C. de Wilde, R.A.C. Brandes, *Adv. Mater.* 5 (1993) 466;  
(c) L.L. Zhou, J. Roovers, *Macromolecules* 26 (1993) 963;  
(d) D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, *Organometallics* 13 (1994) 2682;  
(e) I. Cuadrado, M. Morán, J. Losada, C.M. Casado, C. Pascual, B. Alonso, F. Lobete, in: G.R. Newkome (Ed.), *Advances in Dendritic Macromolecules*, vol. 3, JAI Press, Greenwich, CT, 1996, p. 151.