

Preliminary communication  
Siliciumorganische Dendrimere mit verschiedenen Dendronen<sup>1</sup>

Karin Brüning, Heinrich Lang \*

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

Eingegangen am 8 Mai 1998; eingegangen in revidierter Form am 15 Mai 1998

Abstract

The silicon based dendrimer  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_2)_4$  (**4**), which contains different dendrons is accessible by the following reaction sequence. Treatment of  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_4$  (**1**) with  $\text{BrMgCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  produces  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$  (**2**). Hydrosilylation of **2** with  $\text{HSiMeCl}_2$  produces the terminal  $\text{SiMeCl}_2$ -functionalized dendritic molecule  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2)_4$  (**3**), which on further reaction with  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  and  $\text{NEt}_3$  affords the second generation dendrimer  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_2)_4$  (**4**). The formation of the uniform and analytical pure dendrimers **1–4** was controlled by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectroscopy as well as elemental analysis.

Zusammenfassung

Das siliciumorganische Dendrimer  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_2)_4$  (**4**), welches unterschiedliche Dendronen aufweist, ist durch nachfolgende Reaktionssequenz zugänglich: Die Umsetzung von  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_4$  (**1**) mit  $\text{BrMgCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  ergibt zunächst  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_4$  (**2**). Durch nachfolgende Hydrosilylierung mit  $\text{HSiMeCl}_2$  wird das  $\text{SiMeCl}_2$ -funktionalisierte Dendrimer  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2)_4$  (**3**) erhalten, welches mit  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $\text{NEt}_3$  zu  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2)_2)_4$  (**4**), einem Dendrimer der zweiten Generation, reagiert. Das Vorliegen einheitlicher und analytisch reiner Dendrimere wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie und durch Elementaranalyse nachgewiesen. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

*Schlüsselwörter:* Organosilicon Dendrimers; Carbosiloxane; Carbosilane; Metathesis; Hydrosilylation; Alkoholyse

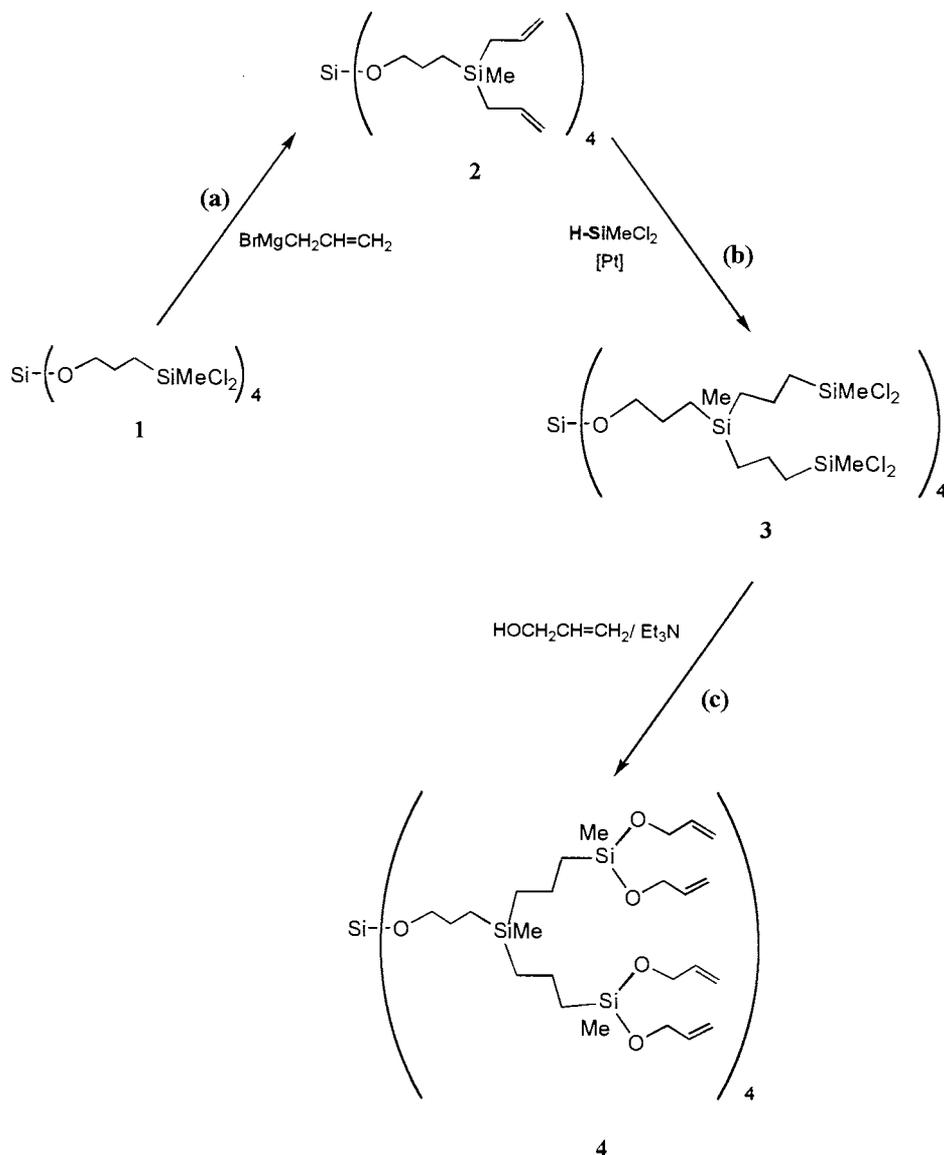
1. Einleitung

Hauptgruppenelement- und übergangsmetallfunktionalisierte dendritische Moleküle haben in jüngster Zeit großes Interesse sowohl an ihrer Synthese als auch an ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften

geweckt [1–5]. Für die Darstellung von Dendrimern werden prinzipiell zwei Synthesestrategien angewendet: (a) Die divergente Synthesemethode, bei der man von innen nach außen baut, dabei von kleinen, bereits verästelten Bausteinen ausgeht und diese repetitiv an aktive Zentren addiert und (b) Die konvergente Synthese, bei der man im Vergleich zum divergenten Synthesekonzept von außen nach innen baut, dabei von vorgebildeten Dendronen ausgeht und diese an einem Kern zu einem makromolekularen dendritischen

\* Corresponding author. E-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de

<sup>1</sup> In memory of Dr Lazlo Zsolnai.



Schema 1. Darstellung der Dendrimere 1–4 nach dem divergenten Synthesekonzept.

Molekül zusammenfügt [1–5]. Ein Vorteil des divergenten Synthesepinzips ist, daß nach jedem Reaktionsschritt unterschiedlich funktionalisierte Dendrimeroberflächen zugänglich sind.

Wir berichten hier über den divergenten Aufbau von siliciumorganischen Dendrimern, welche nach jedem Reaktionsschritt eine differenzierte Verzästelung aufweisen.

## 2. Ergebnis und Diskussion

Das Synthesekonzept zur Darstellung von siliciumorganischen Dendrimern mit unterschiedlichen Dendronen ist in Schema 1 aufgeführt.

Bringt man  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_4$  (1) mit acht Äquivalenten  $\text{BrMgCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  in Diethylether bei

25°C zur Reaktion, so erhält man mit 92% Ausbeute das 1,2-verzweigte dendritische Molekül  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2))_4$  (2) (Reaktionsweg a, Schema 1). 2 weist endständige Kohlenstoff–Kohlenstoff-Doppelbindungen auf. Hydrosilylierung mit  $\text{HSiMeCl}_2$  in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  [6–8] ergibt unter Addition der HSi-Bindung in  $\text{HSiMeCl}_2$  bei 25–70°C das Dendrimer  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2))_4$  (3) als hellgelbes, äußerst hydrolyseempfindliches Öl (Reaktionsweg b, Schema 1). In 3 sind oberflächengebundene  $\text{SiMeCl}_2$ -Bausteine vorhanden. Auf Grund dieser Tatsache läßt sich 3 vielfältig modifizieren. Als Beispiel dafür ist in Schema 1, Reaktionsweg c, die Umsetzung von 3 mit  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  aufgeführt. In Gegenwart der Hilfsbase  $\text{NEt}_3$  wird unter Abscheidung von  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  bei 25°C in Diethylether das Carbosiloxan–

Carbosilan-Dendrimer **4**, ein Dendrimer der zweiten Generation, mit 1,2-verzweigten  $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ -Endgruppen erhalten.

Die neu dargestellten Dendrimere **1** bis **4** enthalten als Dendrimerkern eine Carbosiloxan-Einheit [9]. Sie sind farblose bis hellgelbe Öle, deren Reinigung durch Chromatographie an Kieselgur gelingt. Während **2** und **4** beständig sind, beginnt sich **3** unter Luftzutritt zu bisher nicht identifizierten Produkten zu zersetzen.

Die Charakterisierung der dendritischen Moleküle **1** bis **4** basiert auf IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie auf der Elementaranalyse.

Die NMR-Spektren der Dendrimere **1–4** weisen scharfe Resonanzsignale für die vorhandenen organischen Bausteine auf. Die jeweiligen internen Methylenfragmente ( $\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$  und  $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ) treten in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren als nur wenig strukturierte Signale in Resonanz. Im Vergleich dazu beobachtet man für die sauerstoff- bzw. siliciumständige Bausteine jeweils ein Triplett mit Kopplungskonstanten  $J_{\text{HH}} = 6.8\text{--}8.6$  Hz. Die terminalen  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Fragmente in **2** und **4** geben sich mit dem für diese Fragmente typischen Kopplungsmuster im Bereich von 4.8 bis 5.7 ppm zu erkennen. Analoge Beobachtungen werden in den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gemacht.

Wie die NMR-Spektren lassen sich auch die IR-Aufnahmen zur raschen Identifikation der Verbindungen **1** bis **4** verwenden. Charakteristisch sind die  $(\text{Si}-\text{O})^-$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{C})^-$  sowie  $\nu(\text{C}=\text{C})^-$  Schwingungen, welche bei ca. 1060, 1250 und 1625  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden.

In derzeitigen Arbeiten befassen wir uns damit, das nach dem divergenten Synthesekonzept dargestellte dendritische Molekül **4** (Abb. 1) durch Hydrosilylierungs- sowie Hydrometallierungsreaktionen zur Synthese von siliciumorganischen und metallorganischen Dendrimern der nächst höheren Generationen einzusetzen.

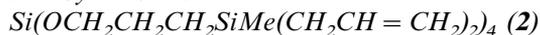
### 3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) in wasserfreien, frisch destillierten Lösungsmitteln (Diethylether, Tetrahydrofuran: Natrium/Benzophenon) durchgeführt.  $\text{HSiMeCl}_2$  wurde über Mg und  $\text{NEt}_3$  über KOH frisch destilliert. Das zur Filtration verwendete Kieselgur (Erg. B.6, Fa. Riedel de Häen) wurde bei 25°C und  $10^{-2}$  mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Infrarotspektrophotometer des Typs 983G aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$  bei 298 K mit einem Gerät der Fa. Bruker (Typ AC 200) gemessen:  $^1\text{H}$ -NMR (200.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.27$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta = 7.16$  relativ zu  $\text{SiMe}_4$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.323 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel,  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77.0$

bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta = 128.0$  relativ zu  $\text{SiMe}_4$ . Die C,H,N-Elementaranalysen wurden mit einem C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus bestimmt.

Für die neu dargestellten dendritischen Moleküle **1–4** wird exemplarisch die Synthese der Dendrimere **2** und **3** beschrieben.

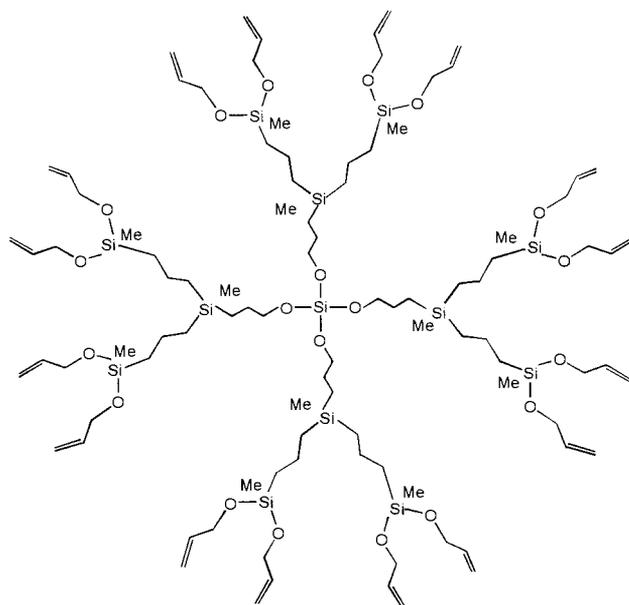
#### 3.1. Synthese von



$\text{BrMgCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , 3.3 g (23.0 mmol) [10] werden in 200 ml Diethylether vorgelegt. Dazu gibt man bei 25°C unter Rühren 2.0 g (2.8 mmol) **1**. Die Reaktionsmischung wird 6 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird so lange mit Wasser versetzt, bis sich das gebildete Magnesiumsalz vollständig gelöst hat. Die beiden erhaltenen Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Diethylether-Phasen werden dreimal mit je 250 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Ausb.: 1.64 g (2.1 mmol, 92% bez. auf eingesetztes **1**).

IR (NaCl):  $\nu(\text{C}-\text{H}) = 3070$  s,  $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1625$  s,  $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1251$  m,  $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1089$  vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR: [ $\text{CDCl}_3$ ]  $\delta = -0.01$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.54 (t, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1.54 (d, 16H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 1.58 (bs<sup>2</sup>, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 3.69 (t, 8H,

<sup>2</sup> Unter den angewandten Meßbedingungen konnte für die mittelständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen nur ein breites, wenig strukturiertes Signal erhalten werden.



**4**

Abb. 1. Dendrimer **4**.

$^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 4.79 (dd, 8H,  $^2J_{\text{HH}(\text{gem})} = 1.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}(\text{cis})} = 3.7$  Hz,  $=\text{CH}_c\text{H}_l$ ), 4.86 (dd, 8H,  $^2J_{\text{HH}(\text{gem})} = 1.2$  Hz,  $^3J_{\text{HH}(\text{trans})} = 6.3$  Hz,  $=\text{CH}_c\text{H}_l$ ), 5.72 (m, 8H, CH=).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR:  $[\text{CDCl}_3]$   $\delta = -6.1$  ( $\text{CH}_3$ ), 8.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 21.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ ), 26.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 66.0 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 113.1 ( $=\text{CH}_2$ ), 134.3 ( $=\text{CH}$ ). Elementaranalyse für  $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{Si}_5$  (761.47): ber.: C, 63.09; H, 10.06; gef.: C, 62.90; H, 9.84.

### 3.2. Synthese von

$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2)_2)_4$  (**3**)

Zu 1.5 g (2.0 mmol) **2** und 5.2 g (40.0 mmol)  $\text{HSiMeCl}_2$  in 300 ml Diethylether werden 5 Tropfen einer 1 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ -iso-Propanol-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 25°C gerührt und anschließend 3 h zum Rückfluß erhitzt. Danach entfernt man die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert und der dabei erhaltene Sumpf anschließend an Kieselgur chromatographiert. Mit Diethylether/Tetrahydrofuran (1:1) wird hellgelbes **3** eluiert. Ausb.: 3.1 g (1.86 mmol, 93% bez. auf eingesetztes **2**).

IR (NaCl):  $\nu(\text{Si}-\text{C}) = 1254$  vs,  $\nu(\text{Si}-\text{O}) = 1053$  vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR:  $[\text{CDCl}_3]$   $\delta = -0.12$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.52 (s, 24H,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ ), 0.66 (t, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}$ ), 0.74 (t, 16H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCH}_2$ ), 1.10 (t, 16H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ), 1.26 (bs<sup>1</sup>, 16H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ), 1.67 (bs<sup>1</sup>, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 3.71 (t, 8H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $[\text{CDCl}_3]$   $\delta = -3.5$  ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 5.1 ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ ), 10.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}$ ), 13.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})\text{CH}_2$ ), 17.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SiCl}_2$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ), 25.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}$ ), 66.2 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ). Elementaranalyse für  $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{O}_4\text{Cl}_{16}\text{Si}_{13}$  (1690.74): ber.: C, 34.45; H, 6.51; gef.: C, 34.79; H, 6.62.

### Anerkennung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Firmen Degussa AG/Hanau sowie Wacker GmbH/Burghausen sind wir für großzügige Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet. Herrn Dr Plänitz und Fran S. Ahrens sind wir für seine Diskussionsbereitschaft dankbar.

### Bibliographie

- [1] (a) G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, Dendritic Molecules—Concepts, Syntheses, Perspectives, VCH-Verlag, Germany, (1996) und dort zit. Lit. (b) R. Dagani, Chem. Eng. News 74 (1996) 26.
- [2] J.S. Moore, Polym. News 18 (1993) 5.
- [3] D.A. Tomalia, Aldrichim. Chem. 26 (1993) 91.
- [4] D.A. Tomalia, H.D. Durst, Top Curr. Chem., Springer Verlag, Berlin, 165 (1993) p. 193.
- [5] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, Chem. Unserer Zeit 2 (1996) 75.
- [6] A.W. van der Made, P.W.N.M. van Leeuwen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 1400.
- [7] J. Roovers, L.-L. Zhou, Macromolecules 26 (1993) 963.
- [8] D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, Organometallics 13 (1994) 2682.
- [9] Weitere Dendrimere mit Carbosiloxan-Kernen sind:  $(\text{SiMeO})_4$ -Kern: C. Kim, A. Kwon, Synthesis, (1998) 105. Spherosil-sesquioxan-Kern ( $\text{Q}_8\text{M}_8$ ): (a) H. Frey, C. Lach, K. Lorenz, Adv. Mater. 10 (1998) 4; (b) P. Jutzi, 2<sup>nd</sup> International Symposium of the Volkswagen Stiftung, Kloster Banz (1998). Polysiloxysilan-Kern. L.J. Mathias, T.W. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 4043.
- [10] G.E. Coates, K. Wades, Organometallics Compounds, Methuen, London, 1 (1967).