

sierung ist. Demzufolge ist der NaY-Kristall sowohl von Ferritin- als auch von Apoferritinmolekülen bedeckt. Auf USY wird Ferritin nur an manchen Stellen, dann aber in Form von Aggregaten adsorbiert, und nur einige Moleküle wechselwirken direkt mit der Oberfläche (Abbildung 2b). Der in Abbildung 2b gezeigte Kristall weist ebenfalls ausgeprägte Kristallflächen auf, die allerdings teilweise durch die ausgiebige Desaluminierung beschädigt sind.

Ferritinmoleküle tragen bei pH-Werten unterhalb des IEP eine positive Nettoladung. Es besteht demzufolge eine elektrostatische Anziehung zwischen den infolge der Deprotonierung terminaler Hydroxygruppen negativ geladenen USY-Oberflächen und den Ferritinmolekülen. Diese elektrostatischen Wechselwirkungen spielen möglicherweise bei der Adsorption der Ferritinaggregate bei Ionenstärken unterhalb von $\text{pH} = 4.5$ eine Rolle. Die Zugabe von NaCl unterdrückt allerdings die Protein-Protein-Wechselwirkungen und führt zu einer Abschirmung (Verringerung der Debye-Länge), so daß der Einfluß der elektrostatischen Kräfte abnimmt. Das Ausmaß der Adsorption von Ferritin war demzufolge in der NaCl-haltigen Lösung (150 mmol L^{-1}) bei $\text{pH} = 3.0$ gering (Abbildung 1b). Bei Erhöhung des pH-Werts wurden die USY-Kristalloberflächen zunehmend deprotoniert, so daß die negative Ladung größer wurde. Die verminderte Adsorption in 20 mmol L^{-1} Pufferlösung bei $\text{pH} = 5.2$ (geringe Ionenstärke) erinnert an die in der NaCl-haltigen Lösung (150 mmol L^{-1}) bei $\text{pH} = 3.0$ (Abbildung 1b) und wird durch zwei zusammenwirkende Einflüsse erklärt: 1) Die negative Nettoladung der Ferritinmoleküle ist groß genug, um den Aggregationsgrad niedrig halten zu können, und 2) da das Protein und die USY-Oberflächen Ladungen gleichen Vorzeichens aufweisen, sind die Wechselwirkungen wegen der Abstoßungskräfte verringert. Die Zugabe von NaCl führt zu einer Abschirmung der Abstoßungskräfte zwischen den USY-Oberflächen und den Ferritinmolekülen, so daß sich die Proteinaggregate bilden und adsorbiert werden können (Abbildung 1c).

Das unterschiedliche Adsorptionsverhalten von Ferritin auf NaY und USY (Abbildung 2) konnte anhand des großen Unterschieds der chemischen Zusammensetzungen erklärt werden. Ungefähr jedes dritte Tetraeder der NaY-Oberfläche enthält Aluminium, was zu einem höheren negativen elektrischen Potential führt. Die festgestellte Adsorption in einer Lösung mit geringer Ionenstärke und bei einem pH-Wert unterhalb des IEP von Ferritin verdeutlicht, daß die Wechselwirkungen an der NaY-Kristalloberfläche viel stärkeren ionischen Charakter aufweisen als die an den USY-Oberflächen.

Experimentelles

Suspensionen aus USY-Partikeln (USY-HSZ-390HOA, Tosoh Co., Japan) in Pufferlösung (20 mmol L^{-1}) mit oder ohne NaCl (150 mmol L^{-1}) wurden entgast und vor der Sedimentierung mit Ultraschall beschallt. Überstände mit geeigneten Partikelgrößen wurden durch 5 min Zentrifugieren bei $1000-1500 \text{ g}$ erhalten. Die Durchmesser der so erhaltenen Zeolithkristalle lagen zwischen 150 und 1000 nm, wie anhand von Kryo-TEM-Aufnahmen mit geringer Vergrößerung geschätzt wurde. Zur Adsorption wurde Pferdemilzferritin 1 h mit den Überständen der Zeolithsuspensionen bei Raumtemperatur geschüttelt (Schütteltisch; die Ferritinkonzentration betrug ungefähr 0.02 mg mL^{-1}). Die Proben wurden folgendermaßen hergestellt: Ein Tropfen der Lösung ($8 \mu\text{L}$) wurde auf ein filigranes, mit

einem Kohlenstofffilm überzogenes TEM-Kupfernetz gegeben, wobei die Temperatur und Luftfeuchtigkeit kontrolliert wurden (controlled environment vitrification system, CEVS).^[9] Die überschüssige Lösung wurde abgetupft, und der verbleibende flüssige Film wurde in flüssiges Ethan getaut (-183°C). Die so vorbereitete Probe wurde mit einem Oxford-CT3500-Kryohalter in ein Philips-CM120-BioTwin-Kryo-Mikroskop überführt; es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur zu keinem Zeitpunkt über -160°C stieg. Die Aufnahmen wurde unter Bedingungen geringer Dosierung mit Elektronen von 117 kV auf einer gekühlten Gatan-791-Multiscan-CCD-Kamera gemacht.

Eingegangen am 1. März 1999 [Z13094]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2560–2562

Stichwörter: Elektronenmikroskopie • Proteine • Zeolithe

- [1] J. Dubochet, M. Adrian, J.-J. Chang, J.-C. Homo, J. Lepault, A. W. McDowall, P. Schultz, *Q. Rev. Biophys.* **1988**, *21*, 129–228.
- [2] P. K. Vinson, J. R. Bellare, H. T. Davis, W. G. Miller, L. E. Scriven, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 74–91.
- [3] O. Regev, *Langmuir* **1996**, *12*, 4940–4944.
- [4] M. T. Kennedy, B. A. Korgel, H. G. Monbouquette, J. A. Zasadzinski, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2116–2119.
- [5] D. Klint, H. Eriksson, *Protein Expression Purif.* **1997**, *10*, 247–255.
- [6] Y. C. Yu, Y. C. Huang, T. Y. Lee, *Biotechnol. Prog.* **1998**, *14*, 332–337.
- [7] J. Scherzer, *ACS Symp. Ser.* **1984**, *248*, 157–200.
- [8] J. Lynch, F. Raatz, P. Dufresne, *Zeolites* **1987**, *7*, 333–340.
- [9] J. R. Bellare, H. T. Davis, L. E. Scriven, Y. Talmon, *J. Electron Microsc. Tech.* **1988**, *10*, 87–111.

Supramolekulare metallorganische Polymerchemie: Selbstorganisation des neuartigen Dreiblockcopolymers Poly(ferrocen)-*b*-polysiloxan-*b*-poly(ferrocen) in Lösung**

Rui Resendes, Jason A. Massey, Hendrik Dorn, K. Nicole Power, Mitchell A. Winnik* und Ian Manners*

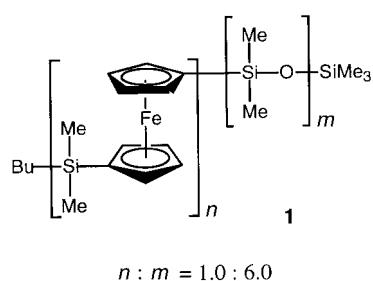
Die nicht mischbaren Segmente von Zweiblockcopolymern erleichtern die Selbstorganisation zu verschiedenen Morphologien im festen Zustand.^[1, 2] In Lösung bilden sich kugelförmige Micellen, wenn ein für einen Block selektives

[*] Prof. M. A. Winnik, Prof. I. Manners, R. Resendes, J. A. Massey, Dr. H. Dorn, K. N. Power
Department of Chemistry
University of Toronto
80 St. George Street
Toronto, ON, M5S 3H6 (Kanada)
Fax: (+1) 416-978-6157
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) unterstützt. R.R. dankt für ein Ontario Graduate Scholarship, H.D. für ein DFG-Postdoc-Stipendium und K.N.P. für ein NSERC Postgraduate Scholarship. I.M. dankt der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1994–1998), dem NSERC für ein Steacie Fellowship (1997–1999) und der University of Toronto für ein McLean Fellowship (1997–2003).

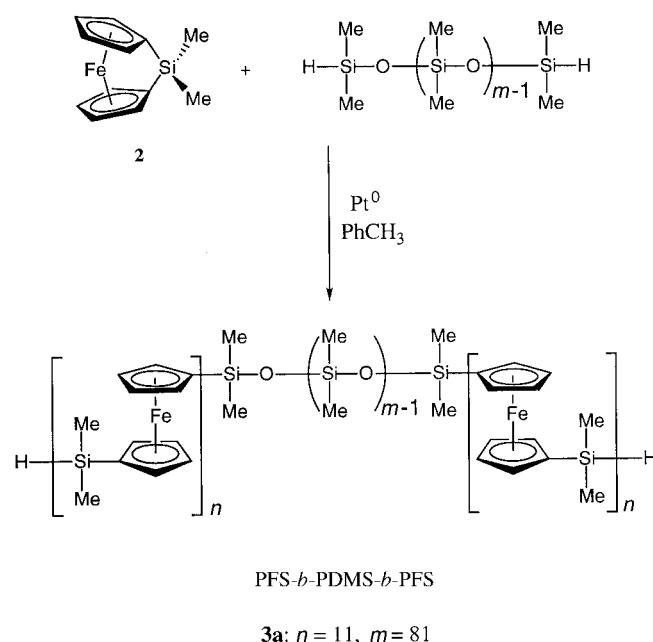
Lösungsmittel verwendet wird, wobei ein Kranz aus gelösten Blöcken einen Kern aus ungelösten umhüllt. Bis vor kurzem kannte man allerdings kaum andere Morphologien, und selbst jetzt gibt es nur wenige, kaum verstandene Systeme mit nichtsphärischen Morphologien.^[3, 4] Wie kürzlich bei Untersuchungen von Blockcopolymerfilmen und Micellen, die Metall- oder Halbleiter-Nanopartikel in den gewünschten Domänen aufweisen, deutlich wurde, könnten diese Eigenschaften für die Herstellung von nanostrukturierten Materialien sehr interessant und nützlich sein.^[5]

Als Teil unserer Untersuchungen neuartiger Poly(ferrocen)-Blockcopolymere^[6, 7] beschrieben wir kürzlich die im Feststoff und in Lösung durchgeführte Selbstorganisation des metallorganisch-anorganischen Blockcopolymers Poly(ferrocenyldimethylsilan)-*b*-poly(dimethylsiloxan) **1** (PFS-*b*-PDMS; PFS:PDMS-Blockverhältnis 1:6, $M_n = 3.51 \times 10^4$, Polymerdispersitätsindex (PDI) = 1.10).^[8] Dünne Filme von



1 bilden durch Selbstorganisation hexagonale Anordnungen von PFS-Zylindern in einer PDMS-Matrix. In Hexan hingegen, einem für den PDMS-Block selektiven Lösungsmittel, entstehen zylindrische Micellen mit einem PFS-Kern, der von PDMS umhüllt ist. Da das Poly(ferrocen)-Homopolymer durch oxidative Dotierung halbleitend wird und zu magnetischen Keramikwerkstoffen pyrolysiert werden kann, sind diese Verbindungen faszinierende, vielversprechende Vorstufen für halbleitende und magnetische Nanodrähte.^[9, 10] Wir berichten hier über erste Untersuchungen zur Selbstorganisation des neuartigen, metallorganischen Poly(ferrocen)-Dreiblockcopolymers **3** (PFS-*b*-PDMS-*b*-PFS, siehe Schema 1), das in Lösung viele neuartige Morphologien bildet.

Das bereits untersuchte Blockcopolymer PFS-*b*-PDMS **1** wurde durch eine stufenweise verlaufende, lebende anionische Ringöffnungspolymerisation (ROP) von siliciumverbrücktem [1]Ferrocenophan **2** und $[\text{Me}_2\text{SiO}]_3$ erhalten. Das in dieser Arbeit verwendete Dreiblockpolymer **3** wurde hingegen unter Verwendung eines neuartigen, erst kürzlich beschriebenen Ansatzes zur Übergangsmetallkatalysierten ROP hergestellt, bei dem die Poly(ferrocen)blöcke von beiden Enden eines Poly(dimethylsiloxans) mit SiH-Endgruppen her wachsen (Schema 1). Bei dieser recht bequemen Methode muß man lediglich das [1]Ferrocenophan-Monomer **2** in Gegenwart eines Pt⁰-Katalysators (Karstedt-Katalysator) zum käuflichen Polysiloxan geben.^[11] Zwar ist die Molekulargewichtsverteilung bei dieser metallkatalysierten Methode recht breit (der PDI beträgt typischerweise >1.3, verglichen mit <1.3 für durch die lebende anionische ROP hergestellte Polymere), doch ermutigten uns besonders die kürzlich beschriebenen Untersuchungen eines amphiphilen Multi-



Schema 1. Synthese der PFS-*b*-PDMS-*b*-PFS-Dreiblockcopolymere **3a** und **3b**.

blockcopolymers mit alternierenden Polysilan- und Poly(ethylenoxid)-Einheiten ($M_n = 2.7 \times 10^4$), das in Wasser trotz einer recht breiten Molekulargewichtsverteilung (PDI = 1.6) wohldefinierte, vesikelartige, supramolekulare Aggregate bildete.^[12]

Das Blockpolymer PFS-*b*-PDMS-*b*-PFS **3a**, das ein niedriges Molekulargewicht aufweist, war ursprünglich als Modell hergestellt worden, um die Dreiblockstruktur zu bestätigen. Das Polymer wurde als orangefarbenes Pulver isoliert ($M_n = 8.14 \times 10^3$, PDI = 1.45), und ¹H- sowie ²⁹Si-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die erhaltenen Daten sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Besonders das Fehlen des ²⁹Si-NMR-Signals der OSiMe₂H-Endgruppe ($\delta = -6.50$) des telechelen PDMS (mit genau definierten endständigen Funktionalitäten) belegte die vorgeschlagene Dreiblockstruktur. Auch waren die Signale von Übergangsgruppen zwischen den PFS- und PDMS-Blöcken vorhanden (Übergangsgruppen sind in der Nähe der Verbindungsstellen der PFS- und PDMS-Blöcke befindliche Gruppen, die eine andere chemische Verschiebung aufweisen als die entsprechenden Gruppen im Inneren der Blöcke). Der Integration der ¹H-NMR-Signale zufolge beträgt das PFS:PDMS:PFS-Blockverhältnis bei **3a** ungefähr 1:7:1. Daraufhin wurde das bernsteinfarbene, gummiartige Dreiblockcopolymer **3b** mit einem langen PDMS-Block und höherem Molekulargewicht hergestellt ($M_n = 2.88 \times 10^4$, PDI = 1.43). Die Integration der ¹H-NMR-Signale von **3b** ergab ein PFS:PDMS:PFS-Blockverhältnis von 1:13:1. Differenzkalorimetrische (DSC) Analysen ergaben Übergangstemperaturen, die denen der Homopolymere ähnelten, was mit einer Phasentrennung im festen Zustand übereinstimmt ($T_g = 26^\circ\text{C}$: PFS-Blöcke (vgl. 33°C für das PFS-Homopolymer), $T_g = -123^\circ\text{C}$, $T_{\text{krist.}} = -103^\circ\text{C}$, $T_m = -44^\circ\text{C}$: PDMS-Blöcke).

Die Aggregation von **3b** in Lösung wurde in *n*-Hexan untersucht, in dem sich PDMS gut löst und PFS ausfällt. Erste

Ergebnisse dynamischer Lichtstreuexperimente, die mit einer 1 h auf 80 °C erwärmten *n*-Hexanlösung von **3b** erhalten wurden, deuteten auf große Aggregate mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 60 nm hin. Daraufhin wurde eine micellhaltige Lösung hergestellt, wobei zuerst **3b** im für beide Blöcke guten Lösungsmittel THF gelöst und dann sehr langsam *n*-Hexan bis zum Eintreten der Micellbildung zugegeben wurde. Diese Lösung wurde dann gegen reines *n*-Hexan dialysiert, um THF zu entfernen. Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Untersuchungen an dem Rückstand, der nach Verdampfen des Lösungsmittels der so hergestellten micellhaltigen Lösung erhalten wurde, ergaben, daß drei Hauptmorphologien vorhanden waren. So bildet **3b** sphärische und zylinderförmige Micellen sowie neuartige, blütenförmige Strukturen^[13] (Abbildung 1). Da TEM auf

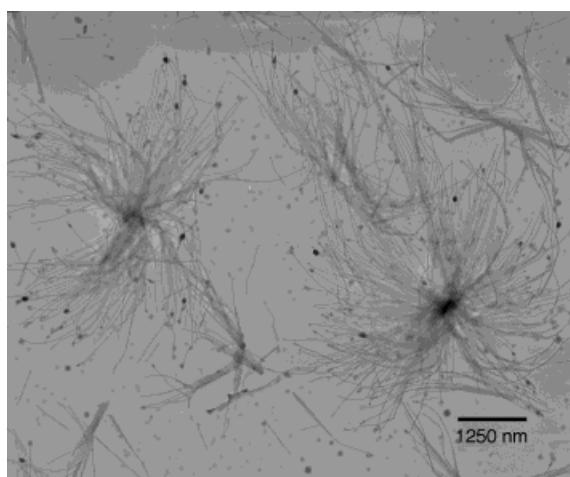


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen von **3b**, dessen verdünnte Lösung in Hexan nach Dialyse als Aerosol auf einen dünnen Kohlenstofffilm auf einem Glimmersubstrat gesprüht wurde. Eine Anwendung von Kontrastmitteln war nicht nötig, da die eisenreichen Domänen ausreichend kontrastreich waren. Die Aufnahmen zeigen drei verschiedene, nebeneinander vorkommende Micellmorphologien.

durch unterschiedliche Elektronendichten bedingten Kontrasten beruht, ermöglicht diese Technik die selektive Aufnahme der eisenhaltigen PFS-Kerne. Bei der rasterkraftmikroskopischen (*atomic force microscopy*, AFM) Untersuchung der dialysierten *n*-Hexanlösung konnten sowohl die PFS-Kerne als auch die sie umhüllenden PDMS-Kränze deutlich erkannt werden, ebenso die kugelförmigen Micellen (Abbildung 2a) und große globuläre Aggregate (Abbildung 2b), deren Formen und Größen mit denen der blütenförmigen Micellkerne in den TEM-Aufnahmen übereinstimmten.

Zur Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Zusammensetzungen in Proben von **3b** auf die Morphologien wurden die Lösungen fraktioniert.^[14] Beim Zentrifugieren ($1.5 \times 10^4 \text{ U min}^{-1}$, 20 min) der dialysierten Lösung von **3b** in *n*-Hexan entstanden zwei Phasen: ein sehr heller, bernsteinfarbener Überstand und ein gelber Niederschlag. Der Überstand wurde abgetrennt, und der nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand besteht TEM-Aufnahmen zufolge fast ausschließlich aus kugelförmigen Micellen (Abbildung 3a). Aus der Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale

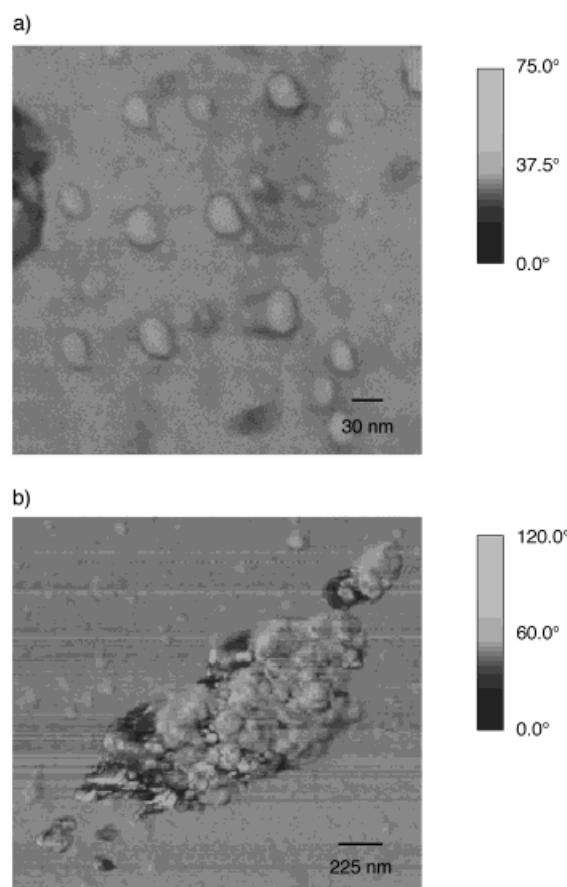


Abbildung 2. AFM-Aufnahmen (Phasenbilder) von a) sphärischen Micellen und b) blütenförmigen Micellen von **3b** (dialysierte Lösung in *n*-Hexan).

dieser Probe ergab sich ein PFS:PDMS:PFS-Blockverhältnis von ungefähr 1:60:1. Demnach ist der PFS-Gehalt viel geringer als in der unfraktionierten Probe. Gelpermeationschromatogrammen zufolge weist diese Fraktion ein niedrigeres Molekulargewicht auf ($M_n = 2.52 \times 10^4$, PDI = 1.50; Abbildung 4). Der gelbe Niederschlag wurde in *n*-Hexan gelöst, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand durch TEM untersucht, wobei sich zeigte, daß dieser überwiegend aus blütenförmigen und kurzen, zylinderförmigen Micellen besteht (Abbildung 3b). Die Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale dieser Probe ergab ein PFS:PDMS:PFS-Blockverhältnis von ungefähr 1:6:1, was einem deutlich höheren PFS-Gehalt als in der unfraktionierten Probe entspricht. Gelpermeationschromatographie(GPC)-Messungen an dieser Fraktion ergaben ein höheres Molekulargewicht ($M_n = 3.97 \times 10^4$, PDI = 1.37; Abbildung 4). Diese ersten Ergebnisse legen nahe, daß im Unterschied zu dem eingangs erwähnten Polysilan-Polyethylenoxid-System die Variation der relativen Blocklänge in der Probe entscheidend für die Morphologien der Micellen ist, die in diesem metallorganisch-anorganischen Dreiblocksystem auftreten.

Wir erhielten bei den ersten Untersuchungen zur Selbstorganisation eines Poly(ferrocen)-Dreiblockcopolymers, das durch eine Übergangsmetallkatalysierte ROP leicht zugänglich ist, reproduzierbar^[14] mehrere Morphologien, darunter neuartige, blütenförmige Strukturen. Es wurde bereits be-

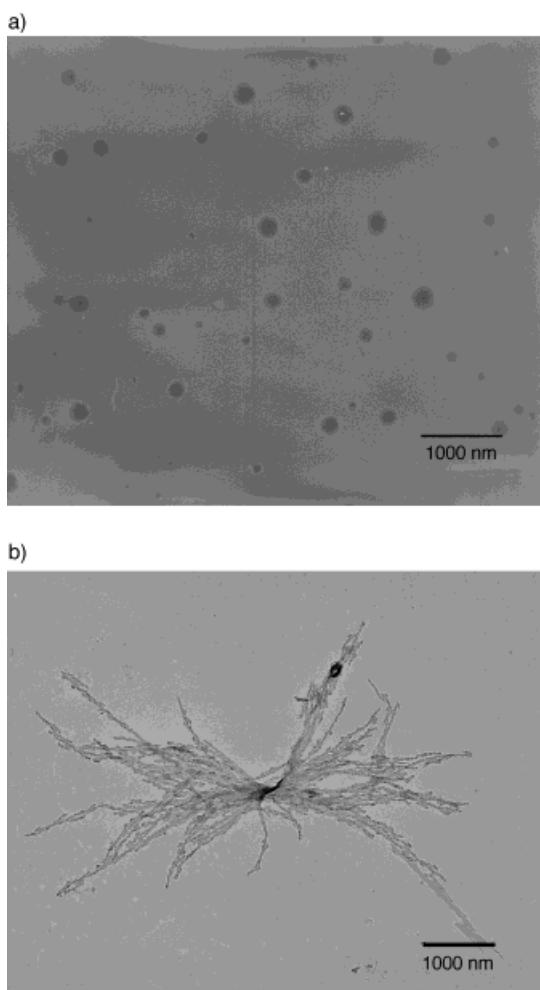


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von a) dem Überstand und b) dem nach Zentrifugieren erhaltenen und wieder aufgelösten Niederschlag. Zur Herstellung der Proben wurde eine verdünnte Lösung in Hexan als Aerosol auf einen dünnen Kohlenstofffilm auf einem Glimmersubstrat gesprüht. Da die eisenreichen Domänen ausreichend kontrastreich waren, erübrigte sich die Anwendung eines Kontrastmittels.

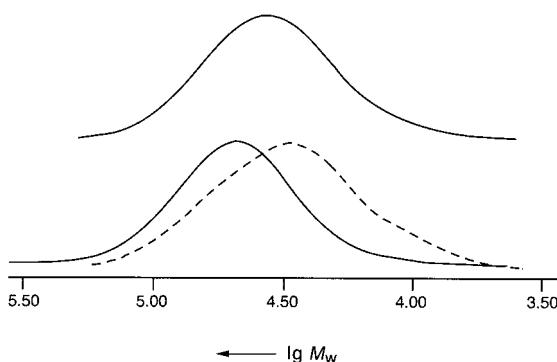


Abbildung 4. Gelpermeationschromatogramm des nicht aufgetrennten **3b** (obere durchgezogene Linie) sowie der durch Zentrifugieren erhaltenen Fraktionen mit hohem (untere durchgezogene Linie) und mit niedrigem Molekulargewicht (gestrichelte Linie).

schrieben,^[15] daß in Systemen aus Zweiblockcopolymeren mit enger Polydispersität mehrere Morphologien koexistieren, wogegen in neueren Arbeiten von Systemen berichtet wurde, in denen sich trotz beträchtlicher Polydispersitäten ($PDI = 1.6$) wohldefinierte Aggregate bilden.^[12] In unserem Fall spielt

Fraktionierungsexperimenten zufolge die Variation der Zusammensetzung, einhergehend mit der Polydispersität der Probe ($PDI = 1.4$), eine entscheidende Rolle für die sich bildende Morphologie. Künftige Arbeiten werden sich auf ein genaueres Verständnis der Faktoren konzentrieren, die die Bildung der supramolekularen, metallorganischen Polymerstrukturen beeinflussen. Da PFS redoxaktiv ist, bei der Oxidation zu einem Halbleiter wird und bei der Pyrolyse magnetische Keramikwerkstoffe bildet, könnten auf diesem Weg möglicherweise nanometergroße Aggregate mit faszinierenden physikalischen Eigenschaften zugänglich werden.^[9,10]

Experimentelles

Für die TEM wurden verdünnte micellhaltige Lösungen (ca. 50 μL , ca. $10^{-4} \text{ mg mL}^{-1}$) als Aerosol auf einen dünnen, auf einem Glimmersubstrat befindlichen Kohlenstofffilm (ca. 10 Å) gesprührt. Der Film wurde dann abgelöst und auf TEM-Netze (200 mesh) aus vergoldetem Kupfer gebracht. TEM-Bilder wurden mit einem Hitachi-600-Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen. Für die AFM-Messungen wurde eine verdünnte Lösung der Micellen (ca. 50 μL , ca. $10^{-4} \text{ mg mL}^{-1}$) als Aerosol auf frisch gespaltenen Glimmer gesprührt. Die AFM-Aufnahmen wurden mit einem Nanoscope-III-Mikroskop (Digital Instruments) im Tapping-Modus erhalten, das mit einem Abtastarm aus Silicium ausgerüstet war (Resonanzfrequenz 300–380 kHz). Für die GPC-Messungen wurden THF-Lösungen verwendet; die Ergebnisse wurden auf die mit Polystyrol-standards erhaltenen bezogen und sind darum als Abschätzungen zu betrachten.

3a: Zu einer Lösung von **2** (1.16 g, 4.79 mmol) und PDMS mit SiH-Endgruppen (1.44 g, 0.24 mmol, $M_w = 6.02 \times 10^3$, $PDI = 1.24$) in Toluol (20 mL) wurde ein Aliquot (43 μL) einer Lösung des Karstedt-Katalysators in Xylol (0.3 Gew.-%) gegeben und 24 h gerührt. Danach wurde die tieforangefarbene Lösung zum Ausfällen des Produktes in Methanol (150 mL) gegossen. Der orangefarbene Niederschlag wurde mit Methanol ($3 \times 100 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.95 g (75%). GPC: $M_n = 8.14 \times 10^3$, $PDI = 1.45$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s, 21 H, OSi(CH₃)₂O), 0.54 (s, 6 H, fcSi(CH₃)₂fc), 4.09 (m, 4 H, α - oder β -C₅H₄), 4.26 (m, 4 H, α - oder β -C₅H₄); $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , DEPT $J = 51 \text{ Hz}$): $\delta = -21.4$ (s, OSi(CH₃)₂O), -18.2 (s, fcSi(CH₃)₂H), -6.38 (s, fcSi(CH₃)₂fc), 0.7 (s, fcSi(CH₃)₂O); fc = (C₅H₄)₂Fe.

3b: Zu einer Lösung von **2** (1.73 g, 7.14 mmol) und PDMS mit SiH-Endgruppen (5.0 g, 0.25 mmol, $M_w = 2.00 \times 10^4$, $PDI = 1.60$ (GPC)) in Toluol (40 mL) wurde ein Aliquot (64 μL) einer Lösung des Karstedt-Katalysators in Xylol (0.3 Gew.-%) gegeben und 24 h gerührt. Danach wurde die tieforangefarbene Lösung zum Ausfällen des Produktes in Methanol (250 mL) gegossen. Der klebrige, orangefarbene, gummiartige Feststoff wurde mit Methanol ($3 \times 200 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 4.8 g (71%). GPC: $M_n = 2.88 \times 10^4$, $PDI = 1.43$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s, 39 H, OSi(CH₃)₂O), 0.55 (s, 6 H, fcSi(CH₃)₂fc), 4.10 (m, 4 H, α - oder β -C₅H₄), 4.27 (m, 4 H, α - oder β -C₅H₄); $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6 , DEPT $J = 51 \text{ Hz}$): $\delta = -21.4$ (s, OSi(CH₃)₂O), -6.4 (s, fcSi(CH₃)₂fc).

Eingegangen am 15. März 1999 [Z 13163]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2570–2573

Stichwörter: Copolymerisationen • Nanostrukturen • Polymere • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

[1] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 495.

[2] F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898.

[3] J. P. Spatz, S. Mössmer, M. Möller, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1510.

[4] Zu neueren Arbeiten über nichtspärische Micellaggregate organischer Blockcopolymere in Lösung siehe z.B.: C. Price, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1563; M. Antonietti, S. Heinz, M. Schmidt, C.

- Rosenauer, *Macromolecules* **1994**, 27, 3276; L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, 268, 1728; L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science* **1996**, 272, 1777; Y. Yu, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8383; J. Tao, S. Stewart, G. Liu, M. Yang, *Macromolecules* **1997**, 30, 2738.
- [5] Zu neueren, faszinierenden Beispielen nanostrukturierter Materialien auf der Basis von Blockcopolymeren siehe: S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 195; C. C. Cummins, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 27; G. Liu, J. Ding, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 69; G. Liu, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 437; K. L. Wooley, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1397; M. Moffitt, H. Vali, A. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1021; J. Spatz, S. Mössmer, M. Möller, M. Kocher, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 473.
- [6] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12121.
- [7] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4102.
- [8] J. Massey, K. N. Power, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9533.
- [9] a) I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 371; b) J. Massey, K. N. Power, M. A. Winnik, I. Manners, *Adv. Mater.* **1998**, 12, 1559; I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.
- [10] Außerdem konnte man zeigen, daß sich bei der Pyrolyse von PFS-Zylindern im mesoporösen Siliciumdioxid MCM-41 magnetische Nanostrukturen bilden; siehe hierzu z.B.: M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 144.
- [11] P. Gómez-Elipe, R. Resendes, P. M. Macdonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8348.
- [12] S. J. Holder, R. C. Hiorns, N. A. J. M. Sommerdijk, S. J. Williams, R. G. Jones, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1998**, 1445.
- [13] Ähnliche Morphologien entstanden beim Ausfällen von Calciumphosphat in Gegenwart von doppelt hydrophilen Blockcopolymeren: M. Antonietti, M. Breulmann, C. G. Göltner, H. Cölfen, K. K. W. Wong, D. Walsh, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2493.
- [14] Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Micellbildung und der möglichen Auftrennung der verschiedenen Micellstrukturen wurde eine weitere micellhaltige Lösung nach der beschriebenen Dialysemethode hergestellt. TEM-Aufnahmen von **3b**, die ausgehend von dieser Lösung in *n*-Hexan nach Entfernen des Lösungsmittels gemacht wurden, zeigen die gleichen Micellaggregate.
- [15] K. Yu, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1996**, 29, 6359.

Eine neuartige Dominoreaktion zu einem pentacyclischen Ringsystem durch doppelte Allylsilan-[3+2]-Cycloaddition, Wagner-Meerwein-Umlagerung, Friedel-Crafts-Alkylierung und Eliminierung**

Hans-Joachim Knölker,* Elke Baum, Regina Graf, Peter G. Jones und Oliver Spieß

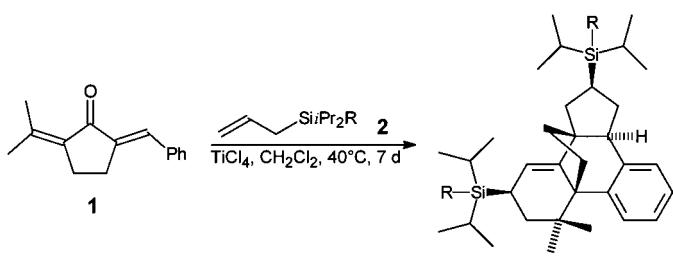
Die Lewis-Säure-vermittelte [3+2]-Cycloaddition von Allylsilanen und elektronenarmen Olefinen hat sich zu einer nützlichen Methode für den stereoselektiven Aufbau von

[*] Prof. Dr. H.-J. Knölker, Dr. E. Baum, Dr. R. Graf, Dipl.-Chem. O. Spieß
Institut für Organische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-698-529
E-mail: knoe@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig

[**] Cycloadditionen von Allylsilanen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kn 240/5-3) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: Lit. [3i].

Silylcyclopentanen entwickelt.^[1-3] Für gezielte Anwendungen in der organischen Synthese war die Entwicklung einer modifizierten Fleming-Tamao-Oxidation^[4] wichtig, durch die es erstmals gelingt, auch die C-Si-Bindungen zu sterisch sehr anspruchsvollen Silylgruppen, wie Triphenylsilyl, *tert*-Butyl-diphenylsilyl und Diisopropylphenylsilyl, oxidativ zu spalten.^[5] Daher können die Cycloadditionsprodukte unter Retention der Konfiguration in die entsprechenden Hydroxycyclopentane überführt werden. Dominoreaktionen bieten den Vorteil, mehrstufige Transformationen ohne Isolierung der Intermediate durchzuführen, und können daher zur Ein-topfsynthese polycyclischer Ringsysteme genutzt werden.^[6] Wir haben bereits gezeigt, daß der Lewis-Säure/Lewis-Base-Komplex, der aus der ersten Cycloaddition eines Allylsilans hervorgeht, vor der hydrolytischen Aufarbeitung für weitere Transformationen genutzt werden kann. Die Lewis-Säure-vermittelte Reaktion von Allylsilanen ermöglicht eine Domino-[3+2]-Cycloaddition mit 3-Butin-2-on zu Bicyclo[3.3.0]octanen^[7] und eine Domino-[2+2]-Cycloaddition mit Propinsäuremethylester zu Bicyclo[2.2.0]hexanen.^[8] Die diastereoselektive Spiroanellierung durch [3+2]-Cycloaddition von Allylsilanen und 2-Alkylidendycloalkan-1-onen wurde mit 2,5-Diisopropylidendyclopentanon als Substrat ebenfalls für aufeinanderfolgende Cycloadditionen genutzt.^[9] Aufbauend auf unseren bisherigen Resultaten wollten wir den aus der Cycloaddition hervorgehenden Titanetetrachlorid-Komplex zur Knüpfung weiterer C-C-Bindungen nutzen, z.B. durch elektrophile aromatische Substitution. In diesem Zusammenhang untersuchten wir die Cyclopentan-Spiroanellierung durch doppelte [3+2]-Cycloaddition eines Allylsilans an (*E*)-2-Benzyliden-5-isopropylidendyclopentanon **1**.

Verbindung **1** wurde durch Aldolkondensation von 2-Iso-propylidendyclopentanon mit Benzaldehyd hergestellt.^[10] Es wurde erwartet, daß die Titanetetrachlorid-vermittelte Reaktion von **1** mit den Allylsilanen **2** über eine sequentielle Anellierung von zwei Äquivalenten Allylsilan verläuft. Die Umsetzung von **1** mit Allyltriisopropylsilan **2a** im Überschuß bei Raumtemperatur lieferte jedoch ein nicht trennbares Gemisch an monoanellierten Produkten. Um die sequentielle [3+2]-Cycloaddition an **1** zu erzwingen, wurde dieses mit **2a** in großem Überschuß sieben Tage in Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt (siehe *Experimentelles*). Unter diesen Reaktionsbedingungen isolierten wir nach hydrolytischer Aufarbeitung und Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel das pentacyclische Bis(triisopropylsilyl)derivat **3a** (*R* = *i*Pr) als einheitliches Diastereomer in 47% Ausbeute (Schema 1). Die Strukturzuweisung von **3a** basiert auf den spektroskopischen



Schema 1. Lewis-Säure-vermittelte Dominoreaktion des kreuzkonjugierten Dienons **1** mit den Allylsilanen **2**.