

gelöst, mit ca. 2 g silyiertem Kieselgel versetzt und im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die Säulenchromatographie (Säule: 8 × 1.0 cm, silyiertes Kieselgel, Petrolether, Wasserkühlung; Petrolether/Diethylether (2/1)) lieferte 52 mg (22 % bezogen auf 2) 3 als dunkelbraune Fraktion. Auf dem Säulenmaterial verblieben größere Mengen eines braunen Rückstandes, der mit keinem gängigen Lösungsmittel eluiert werden konnte.

Eingegangen am 28. April,

veränderte Fassung am 9. August 1999 [Z 13325]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3688–3689

Stichwörter: Clusterverbindungen • P-Liganden

- [1] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 852–853.
- [2] O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1910–1916.
- [3] Spektroskopische Daten von 3: ¹H-NMR (200.14 MHz, C₆D₅H des Lösungsmittels C₆D₆ als interner Standard), ³¹P-NMR (81.02 MHz, 85proz. H₃PO₄ extern). ¹H-NMR: δ = 5.79 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 5.51 (s, 1H), 5.32 (s, 1H), 5.02 (s, 1H), 4.88 (s, 1H), 4.78 (s, 1H), 4.71 (s, 1H), 4.15 (s, 1H), 1.86 (s, 15H), 1.75 (s, 9H), 1.74 (s, 9H), 1.70 (s, 9H), 1.53 (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 1.22 (s, 9H); ³¹P-NMR: ABMXY-Spinsystem (P_A = P₁, P_B = P₃, P_M = P₂, P_X = P₅, P_Y = P₄), δ = 558.8 (s, P_A), 501.6 (dd, P_B), 265.1 (dd, P_M), 120.9 (dd, P_X), 99.7 (dd, P_Y), ¹J(P_BP_M) = -190.7, ¹J(P_XP_Y) = -289.9, ³J(P_BP_Y) = 91.6, ³J(P_MP_X) = 137.3 Hz (n ist wahrscheinlich 2); IR (Pentan): ν(PO) [cm⁻¹] = 1182 (m, br), 1163 (m, br).
- [4] Kristallstrukturdaten von 3: C₄₉H₇₈Co₃FeO₂P₅, M_r = 1086.60, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 10.5809(16), b = 21.0882(17), c = 24.391(4) Å, β = 101.825(18)°, V = 5326.8(12) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.355 Mg m⁻³, T = 293(2) K, Θ-Bereich: 1.96–23.95°, gemessene Reflexe: 51646, unabhängige Reflexe: 8096 (R_{int} = 0.1456), R-Werte: endgültige R-Werte (I > 2σ(I)): R1 = 0.0639, wR2 = 0.1289, alle Daten: R1 = 0.1549, wR2 = 0.1481. Diffraktometer: Stoe IPDS, Strukturlösung: Direkte Methoden, Programm: SHELXS-97, Verfeinerung: Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F². Verfeinerungsprogramm: SHELXL-97, Daten/Parameter: 8096/688. Einer der Cp"-Liganden ist rotationsfehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-120672“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] W. Wang, G. D. Enright, A. J. Carty, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12370–12371.
- [6] Z. Mielke, M. Mc Cluskey, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 146–154; M. Mc Cluskey, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2988–2994, zit. Lit.
- [7] a) T. Busch, W. W. Schoeller, *Z. Phys. D* **1989**, *13*, 289–294; b) S. A. Jarrett-Sprague, I. H. Hillier, I. R. Gould, *Chem. Phys.* **1990**, *140*, 27–33.
- [8] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403–416.
- [9] W. Wang, A. J. Carty, *New. J. Chem.* **1997**, *21*, 773–783.
- [10] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 1104–1122; K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–145; O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762.
- [11] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 238–244; b) C. von Hänisch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1494–1498.
- [12] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1991**, *149*, 325–331, zit. Lit.
- [13] A. A. Diamantis, G. H. Sparrow, M. R. Snow, T. R. Norman, *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 1231–1244, zit. Lit.

Einbau von magnetischen Nanopartikeln in neue Hybridnetze auf der Basis von Heteropolyanionen und Polyacrylamid**

Cédric R. Mayer, Valérie Cabuil,* Thierry Lalot und René Thouvenot

Organisch-anorganische Hybridmaterialien haben aufgrund der spezifischen Eigenschaften, die sich aus dem Zusammenwirken der organischen und anorganischen Bestandteile ergeben, in den letzten Jahren zunehmende Beachtung gefunden;^[1] so sind funktionalisierte Polyanionen für die Entwicklung solcher Materialien von Interesse.^[2]

Wir stellen im folgenden ein magnetisches Hybridhydrogel vor, das durch Einlagerung dispergierter magnetischer Partikel in ein durch eine metallorganische Spezies vernetztes Polymernetz entsteht. Als Vernetzungsmittel dient eine neue wasserlösliche Vorstufe in Form eines tetrafunktionalisierten Polyoxometallats (POMs) der Formel $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSiO})_4]^{4-}$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$).^[3] Dieses Hybrid besteht aus dem zweifach ungesättigten Polyanion $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ und einem cyclischen Tetrasiloxan (RSiO)₄, das über vier Si-O-W-Brücken auf die Polyoxometallat-Oberfläche gepropft ist (Abbildung 1).

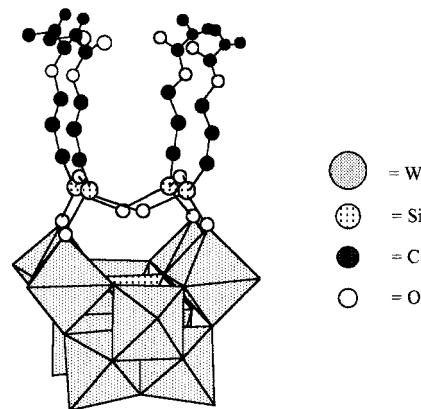


Abbildung 1. Polyederdarstellung der funktionalisierten Polyanions $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSiO})_4]^{4-}$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$).

[*] Dr. V. Cabuil

UMR 7612, Laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées équipe Colloïdes Magnétiques

Université Pierre et Marie Curie, Case 63

4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Fax: (+33) 1-44-27-36-75

E-mail: cabuil@ccr.jussieu.fr

Dr. C. R. Mayer, Dr. R. Thouvenot

ESA 7071, Laboratoire de Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires

Université Pierre et Marie Curie, Case 42

4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. T. Lalot

UMR 7610, Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire

Université Pierre et Marie Curie, Case 184

4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Die Autoren danken M. Lavergne für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, C. Treiner für die Messungen der Oberflächenspannung, J.-C. Bacri, F. Cousin und E. Hasmonay für ihre Hilfe bei den Doppelbrechungsmessungen, D. Talbot für die Herstellung von Nanopartikeln sowie M. Verdaguier und P. Gouzerh für hilfreiche Diskussionen.

Dieses Polyanion verhält sich in Wasser wie ein Tensid: Seine Oberflächenspannung beträgt 43.5 mN m^{-1} , die kritische Aggregationskonzentration (CAC) in Wasser $4.32 \times 10^{-4} \text{ M}$ und die Oberfläche σ der polaren Kopfgruppe 140 \AA^2 . Es verhält sich weiterhin als Vernetzungsmittel gegenüber Monomeren wie Acrylamid und ermöglicht die Herstellung von Gelen durch gewöhnliche radikalische Copolymerisation. Der Kaliumperoxodisulfat-Initiator wird im Reaktionsgemisch thermisch aktiviert (siehe *Experimentelles*). Die wachsenden Polyacrylamidketten werden während der Polymerisation durch die Polyanionen vernetzt, so daß ein Hybridnetz entsteht. Die POM-Menge im Polymerisationsgemisch bestimmt den Vernetzungsgrad. Die Konzentration des funktionalisierten Polyanions in der Synthese ist größer als die CAC; folglich bildet es im wäßrigen Polymerisationsgemisch Aggregate. Die transmissionselektronenmikroskopische Analyse (Abbildung 2 a) bestätigt das Vorliegen von polyanionischen Aggregaten im Gel. Untersucht wurden die Eigenschaften bei drei POM/Monomer-Molverhältnissen (2, 5 und

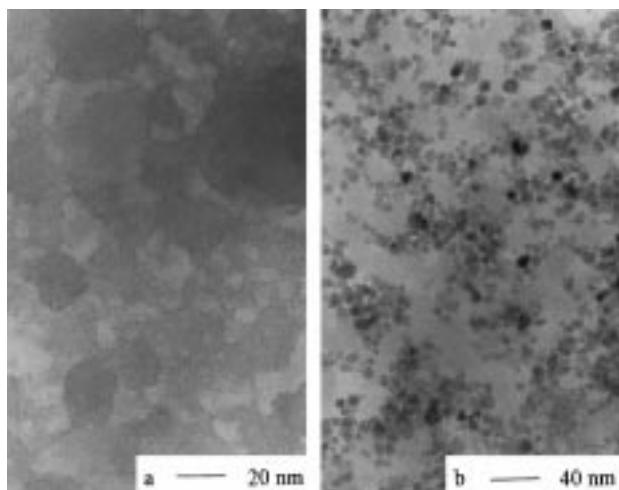


Abbildung 2. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Hybridmaterialien. a) Ansicht eines 5%POM-Gels ohne magnetische Nanopartikel; b) Ansicht desselben Gels mit Maghemit-Nanopartikeln (Durchmesser 7.5 nm, 1.4 Vol.-% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel).

10%), die mit 2%POM, 5%POM und 10%POM bezeichnet wurden. Da die polyanionischen Aggregate negativ geladen sind, können die Netze als Superabsorptionsmittel dienen. Dieser Polyelektrolyteffekt^[4, 5] ermöglicht einen Quellungsgrad (definiert als Verhältnis m/m_0 , wobei m die Masse der in wäßriger Lösung gequollenen Gelprobe ist und m_0 die Masse des trockenen Gels) von bis zu 137.5 für 2%POM-Gele.

Neben weiteren potentiellen Eigenschaften, wie Elektrochromie, Photochromie, Leitfähigkeit, Elektrochemie oder Katalyse, weisen diese neuen Hybridmaterialien vielversprechendes Verhalten als Superabsorptionsmittel auf. Anders als bei Polyelektrolyten sind die elektrischen Ladungen auf den polyanionischen Vernetzungeinheiten lokalisiert, was es ermöglicht, in das gequollene Netz hydrophile, nanometergroße Objekte mit hohen elektrostatischen Ladungen einzubauen. Wir führen hier negativ geladene magnetische Nanopartikel ein und nutzen die magnetischen Eigenschaften der Partikel, um die Eigenschaften des Netzes zu untersuchen. Einige

andere Ferrogels wurden vor einigen Jahren für Anwendungen im Bereich der Magnetorheologie^[6] und der Magnetostraktion^[7] hergestellt. Die hier betrachteten neuen Hybridhydrogele sollten beispielsweise im Bereich der Biomaterialien und in der Optik eingesetzt werden können.

Die magnetischen Partikel werden aus Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) hergestellt. Sie sind polydispers mit einem mittleren Durchmesser, der auf Werte zwischen 6 und 14 nm eingestellt werden kann.^[8] Sie werden mit Citratmolekülen beschichtet, so daß sie bei pH-Werten über 4 negativ geladen sind und somit aufgrund elektrostatischer Abstoßung in Wasser (pH 7) als einzelne Körnchen dispergiert sind. Um diese Stabilität während der Copolymerisation aufrecht zu erhalten, werden die eingesetzten Polyanionen bei einem pH-Wert von 5.4 hergestellt. Die Copolymerisation von Acrylamid und dem polyanionischen Vernetzungsmittel wird in Dispersion durchgeführt, die die magnetischen Partikel in unterschiedlichen Volumenanteilen enthalten. Auf diese Weise ist es möglich, große Partikelmengen einzuschließen.

Abbildung 3 zeigt die Magnetisierungskurve eines durch ein Polyanion (2%POM) vernetzten Ferrogels mit 18 Vol.-% an magnetischem Oxid. Die Kurve weist die gleiche Form auf wie die Magnetisierungskurve der entsprechenden wäßrigen Dispersion von Partikeln (diese Form ist charakteristisch für supraparamagnetisches Verhalten),^[9] was darauf hinweist,

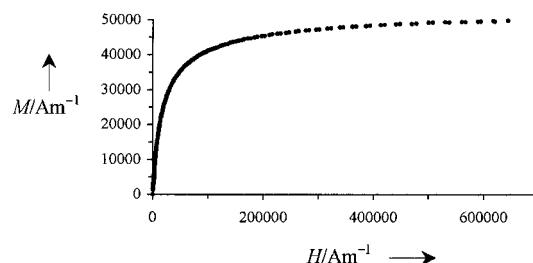


Abbildung 3. Magnetisierungskurve eines 2%POM-Ferrogels (18 Vol.-% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel).

dass die Partikel im Gel gut dispergiert sind. Allerdings scheinen die Partikel die Struktur des Gels nicht zu verändern. Tatsächlich zeigt das IR-Spektrum dieselben Banden mit demselben Intensitätsverhältnis wie ein Hydrogel, das mit den Reagentien im gleichen Verhältnis, aber ohne Partikel hergestellt wurde. Im Bereich der $\nu_{\text{asym}}(\text{C=O})$ -Streckschwingungsbanden ($1600 - 1730 \text{ cm}^{-1}$) sind die von POM stammenden Banden von 1713 nach 1725 cm^{-1} verschoben. Außerdem treten zwei für Polyacrylamid charakteristische Banden bei 1615 und 1670 cm^{-1} auf, die den Verlust der Konjugation bestätigen. Die intensive Bande bei 1119 cm^{-1} belegt die Bildung von Polyacrylamidketten. Darüber hinaus wird die Erhaltung des polyanionischen Netzes dadurch bestätigt, daß die gleichen Streckschwingungsbanden ($\nu_{\text{asym}}(\text{W=O}_{\text{ter}})$ und $\nu_{\text{asym}}(\text{W-O}_b\text{-W})$) auftreten wie vor der Polymerisation.^[3] Weiterhin sind die Streckschwingungsbanden der Maghemitpartikel bei 627 und 561 cm^{-1} ($\nu(\text{FeO})$) zu erkennen.^[10] Abbildung 2 b zeigt die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines 5%POM-Gels, das 1.4 Vol.-% Maghemitpartikel (Durchmesser ungefähr 7.5 nm) enthält. Dieses Bild

bestätigt, daß polyanionische Aggregate im Innern des Gels sowie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel zwischen den Aggregaten vorliegen.

Abbildung 4 zeigt das Ferrogel unmittelbar nach der Synthese sowie nach viertägigem Quellen in wäßriger Lösung; nach dieser Zeit ist der Gleichgewichtsquellungsgrad erreicht.

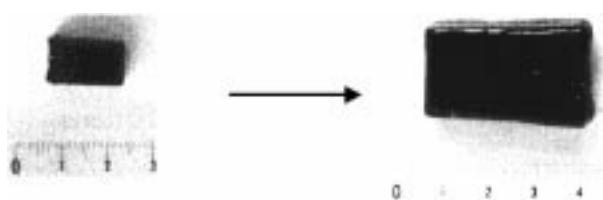


Abbildung 4. Abbildung eines Hybrid-2%POM-Ferrogels a) direkt nach der Synthese; b) nach 4 d Quellen in einer wäßrigen Lösung (5.5 Vol.-% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel).

Die Polyelektrolytwirkung der polyanionischen Aggregate bleibt in den Ferrogelen erhalten. Sie wird durch die Menge an POM bestimmt und nicht durch die Menge an Partikeln im Netz. Mit zunehmender POM-Menge wird die Maschenweite des Polymernetzes kleiner und der Quellungsfähigkeit nimmt ab, z.B. bei einem Ferrogel mit 1.4 Vol.-% an Partikeln vom 60fachen für ein 2%POM-Gel auf das 24fache für ein 5%POM-Gel und auf das 9fache für ein 10%POM-Gel.

Die Beweglichkeit der Nanopartikel im Netz kann anhand ihrer magnetischen Eigenschaften bestimmt werden. Wenn an eine Dispersion aus Maghemit-Nanopartikeln ein magnetisches Feld angelegt wird, wird sie infolge der Ausrichtung der Partikel in Feldrichtung doppelbrechend.^[11] Der Wert der Doppelbrechung, der die Anzahl der ausgerichteten Partikel widerspiegelt, ermöglicht die Beurteilung, ob Partikel im Netz immobilisiert sind. Wenn das Feld abgeschaltet wird, verschwindet die Doppelbrechung in dem Maße, wie die beweglichen Partikel mit einer charakteristischen Geschwindigkeit, die eine Funktion der Partikelgröße und der die Partikel umgebenden lokalen Viskosität ist, zu statistisch verteilten Orientierungen zurückkehren (Abbildung 5). Bei 8-nm-Partikeln (polydisperses System) können 5%POM-Gele mehr Partikel blockieren als 2%POM-Gele, und gleichzeitig ist die Relaxationszeit im ersten Fall kleiner, was darauf hinweist, daß die beweglichen Partikel im zweiten Gel kleiner sind. Da das System polydispers ist, folgt aus diesen Ergebnissen, daß die kolloidalen Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe und der Menge des als Vernetzungsmittel verwendeten POM entweder im Netz immobilisiert sind oder Rotationsbewegungen ausführen können.

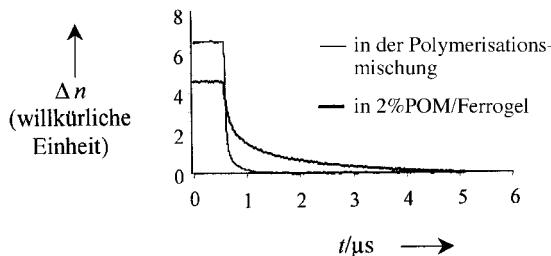


Abbildung 5. Relaxation des Doppelbrechungssignals für das Polymerisationsgemisch und für das entsprechende Ferrogel (Molenbruch an POM (0.017 M) bezogen auf Acrylamid (0.84 M): 0.02; 0.25 Vol.-% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikel).

Damit in Einklang ist der Befund, daß in Abhängigkeit von der Partikelgröße eine Freisetzung der Partikel während des Quellens des Hydrogels beobachtet werden kann. Wenn beispielsweise Partikel einheitlicher Größe in 2%POM-Gele eingeführt werden, werden keine Partikel freigesetzt, wenn der Partikeldurchmesser größer als 9 nm ist; bei 7.5-nm-Partikeln wird nur 1 % des magnetischen Materials freigesetzt, bei 6.1-nm-Partikeln ungefähr 5 %. Derartige Ergebnisse wurden bereits für polymere Gele beschrieben, in die Homopolymeren unterschiedlicher Masse eingebaut worden waren.^[12]

Wir haben hier ein Hybrid-Absorptionsmaterial vorgestellt, das auf kovalent an ein Polymernetz gebundenen Polyanionen beruht und magnetische, nanometergroße Objekte enthält. Unsere Aufmerksamkeit galt diesbezüglich zwei Eigenschaften: der Rotationsbeweglichkeit der Partikel im Netz und deren Freisetzung während der Quellvorgangs. Diese beiden Eigenschaften sind für zukünftige Anwendungen von Bedeutung. Die für beide Eigenschaften relevanten Parameter sind das Volumen der Maschen des Netzes, und damit der Anteil an Vernetzungsmittel, sowie der Partikeldurchmesser. Für ein bestimmtes Gel kann bei einem bestimmten Quellungsgrad ein kritischer Partikeldurchmesser definiert werden, Partikel mit einem größeren Durchmesser werden sämtlich im Gel festgehalten. Damit ist dieses Hybridmaterial möglicherweise geeignet, um nanometergroße Objekte nach ihrer Größe zu sortieren. Zwei mögliche Anwendungsbereiche für diese Materialien sind der der Biomaterialien und die Optik.

Experimentelles

Probenherstellung: Magnetit-Nanopartikel wurden nach Massart synthetisiert.^[13] Der mittlere Durchmesser der Partikel wurde über die entsprechenden experimentellen Bedingungen eingestellt.^[14, 15] Die Partikel wurden zu Maghemit oxidiert und danach mit Citratmolekülen wie in Lit. [8] beschrieben beschichtet. Danach wurden sie in Wasser dispergiert. Die mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Ionenstärke wird durch nicht-adsorbiertes Trinatriumcitrat hervorgerufen und wurde durch Dialyse der kolloidalen Lösung gegen ein Reservoir mit einer 8×10^{-3} M Trinatriumcitratlösung auf einen gegebenen Wert eingestellt.

$[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{RSiO})_4]^{4-}$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6\text{OC(O)C(Me)=CH}_2$) wurde nach dem bereits beschriebenen Verfahren synthetisiert:^[3] $\text{H}_2\text{C=C(Me)C(O)-O(C}_3\text{H}_6\text{Si(OMe)}_3$ (0.94 mL, 4 mmol) wurde zu einer Lösung von $\text{K}_3[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[16] (3 g, 1 mmol) in einem Gemisch aus CH_3CN (30 mL) und H_2O (20 mL) gegeben. Danach wurde das Gemisch mit 12 M HCl (0.4 mL) angesäuert und die Lösung 4 h gerührt. Nach Eindampfen der Lösung wurde die hygroskopische Rohverbindung (ca. 3 g) erhalten, die in deionisiertem Wasser gelöst wurde. Der pH-Wert dieser Lösung wurde durch Zugabe wäßriger NaOH-Lösung auf 5.4 eingestellt. Das Produkt wurde nach Eindampfen der Lösung, Waschen mit EtOH (30 mL) und Aceton (20 mL) sowie anschließendem Trocknen im Vakuum erhalten und unter Argon aufbewahrt. Ausbeute 2.9 g (90.7%). Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{45.1}\text{Na}_{2.9}\text{Si}_5\text{W}_{10}\text{O}_{48}$ (3195.0): C 10.52, H 1.43, Na 2.09, Si 4.39, W 57.54; gef.: C 11.04, H 1.48, Na 2.07, Si 4.42, W 57.88; IR (KBr): $\nu = 1714\text{ cm}^{-1}$ (vs, $\nu(\text{CO})$), 1636 (m, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1324 (m, $\delta(\text{CH})$), 1300 (m, $\delta(\text{COR})$), 1200 (vs, $\delta(\text{CO})$), 1170 (s, $\nu(\text{SiC})$), 1108 (vs, $\nu(\text{SiO})$ von $[\text{RSiO}_3]$), 1081 (vs, $\nu(\text{SiO})$ von $[\text{RSiO}_3]$), 1058 (vs, $\nu(\text{SiO})$ von $[\text{RSiO}_3]$), 989 (vw, $\nu(\text{SiO})$ von $[\text{SiO}_4]$), 963 (vs, $\nu(\text{WO}^{4-})$), 925 (vs, $\nu(\text{WO})$), 902 (vs, $\nu(\text{WO})$), 868 (vs, $\nu(\text{WO})$), 820 (vs, $\nu(\text{WO})$), 748 (vs, $\nu(\text{WO})$), 562 (vw, $\delta(\text{SiO})$), 538 (vw, $\delta(\text{SiO})$), 412 (vw, $\delta(\text{WO})$), 368 (vw, $\delta(\text{WO})$).

Die POM-Ferrogels wurden durch die radikalische Copolymerisation von Acrylamid (0.84 M) in einer wäßrigen Dispersion (pH 7) von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln (Volumenanteil der Partikel 0.25, 0.7, 1.4, 2.75, 7, 12, 18 %), POM (0.017, 0.042, und 0.084 M) als Vernetzungsmittel und Kaliumperoxodisulfat

(2.2×10^{-3} M) als Radikalstarter hergestellt. Das Polymerisationsgemisch wurde 1 h auf 70 °C erhitzt. IR-Daten für ein POM-Ferrogel mit [POM] = 0.042 M und einem Volumenanteil an $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ von 11 %: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (m, v(CO₂) von POM), 1670 (s, v(CO) von Polyacrylamid), 1615 (m, $\delta(\text{NH})$), 1456 (w, $\delta(\text{CH}_2)$), 1414 (w, $\delta(\text{CH})$), 1349 (vw, v(CN)), 1322 (vw, $\delta(\text{CH})$), 1298 (vw, $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2)$ von POM), 1196 (w, $\delta(\text{CO})$), 1119 (m, v(C=C=O) von POM), 1053 (w, v(SiO)), 962 (w, v(WO^{ter})), 926 (w, v(WO)), 902 (w, v(WO)), 866 (w, v(WO)), 820 (w, v(WO)), 749 (w, v(WO)), 627 (vs, v(FeO)), 561 (vs, v(FeO)).

Physikalische Messungen: $\gamma\text{-K}_8[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde nach Lit. [16] hergestellt. Die anderen Reagentien, RSi(OMe)₃ und die Lösungsmittel wurden von der Fa. Aldrich bezogen und ohne Reinigung eingesetzt. Die Elementaranalysen wurden vom Service Central de Microanalyses du CNRS, Vernaison (Frankreich), durchgeführt. Die IR-Spektren (4000–2500 cm⁻¹; KBr) der Verbindungen und der getrockneten Hydroferrogole wurden mit einem Bio-Rad-FTS-165-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die magnetischen Messungen wurden unter Verwendung eines klassischen Foner-Geräts durchgeführt;^[17] aus der Sättigungsmagnetisierung wurde der Volumenanteil magnetischer Partikel bestimmt und aus der Form der Magnetisierungskurve die Partikelgröße.^[19] Die für das Doppelbrechungs-experiment verwendete Apparatur ist an anderer Stelle beschrieben.^[19] Die Bilder der POM-Aggregate und der magnetischen Partikel in den Hydroferrogolen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop (JEOL 100 CX2) am Centre Régional de Mesures Physiques, Paris, von Hydroferrogel-Mikrobeschichtungen aufgenommen, die als Mikrotom-schnitte auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfergitter aufgebracht worden waren. Die Abbildungen der Gele wurden mit einer CCD-Farbkamera (Vista, VPC 4130, Großbritannien; CCD = charge coupled device) erhalten. Die Messungen der Oberflächenspannung wurden bei 25 °C mit einem Krun-KT10-Tensiometer durchgeführt.

Eingegangen am 23. Juni 1999 [Z 13613]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3672–3675

Stichwörter: Gele · Kolloide · Magnetische Eigenschaften · Organisch-anorganische Komposite · Polyanionen

- [1] R. Corriu, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.
- [2] a) H. Kwen, V. G. Young, Jr., E. A. Maatta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1145; b) A. Mazeaud, N. Ammari, F. Robert, R. Thouvenot, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2089; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1961; c) F. Xin, M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5693.
- [3] C. R. Mayer, I. Fournier, R. Thouvenot, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, im Druck.
- [4] M. Mandel in *Polyelectrolytes in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 11, 2. Aufl. (Hrsg.: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Mendes), Wiley, New York, **1988**, S. 739.
- [5] O. E. Philippova, R. Rulkens, B. I. Kovtunenko, S. S. Abrmchuk, A. R. Khokhlov, G. Wegner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1168.
- [6] M. Zrinyi, L. Barsi, D. Szabo, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5685.
- [7] M. Zrinyi, L. Barsi, A. Büki, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8750.
- [8] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *85*, 27.
- [9] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.* **1986**, *62*, 36.
- [10] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Franck, V. Cabuil, R. Massart, *J. Chem. Res.* **1987**, *126*.
- [11] J.-C. Bacri, V. Cabuil, R. Massart, R. Perzynski, D. Salin, *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, *65*, 285.
- [12] S. L. Shenoy, *J. Polym. Sci. Part B* **1998**, *36*, 2525.
- [13] R. Massart, *IEEE Trans. Magn. Mat.* **1981**, *17*, 131.
- [14] V. Cabuil, R. Massart, *J. Chem. Phys.* **1987**, *84*, 967.
- [15] S. Lefebvre, E. Dubois, V. Cabuil, S. Neveu, R. Massart, *J. Mater. Res.* **1998**, *10*, 2975.
- [16] J. Cann, A. Tézé, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2114.
- [17] S. Foner, E. J. Macniff, Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **1968**, *39*, 171.

Neue effiziente Mehrkomponenten-Reaktionen unter C-C-Verknüpfung zur kombinatorischen Anwendung in flüssiger und an fester Phase**

Armin de Meijere,* Hanno Nüske, Mazen Es-Sayed, Thomas Labahn, Maarten Schroen und Stefan Bräse*

Dr. Pol Bamelis zum 60. Geburtstag gewidmet

Eleganz in der chemischen Synthese spiegelt sich in der Kunst wider, auch komplexe Strukturen^[1] einfach aufzubauen. Im Zeitalter der kombinatorischen Chemie^[2] kommt dabei Mehrkomponenten- und Dominoreaktionen^[3] eine besondere Bedeutung zu. Ganz speziell gilt das für die Flüssigphasen-Kombinatorik,^[4] bei der eine meist notwendige und immer relativ zeitaufwendige Reinigung oft die anwendbaren Sequenzen auf wenige Stufen beschränkt.^[5] Bei der Weiterentwicklung klassischer Mehrkomponenten-Reaktionen, z. B. nach Ugi,^[6a] Biginelli^[6b] und Mannich,^[6c] fällt die bevorzugte Knüpfung von Heteroatom-Kohlenstoff-Bindungen auf. Das Repertoire an den selteneren, nur Kohlenstoff-Kohlenstoff-verknüpfenden Kaskadenreaktionen, z. B. nach Robinson,^[6d] Baylis-Hillman^[6e] und Grieco,^[6f] konnten wir kürzlich um eine echte Dreikomponenten-Reaktion erweitern. Ein hochreaktives Alken, ein Alkenyl- oder Arylhalogenid und ein Dienophil reagieren miteinander im Sinne einer Domino-Heck-Diels-Alder-Reaktion zu Spiro[2.5]octen-Derivaten, wobei nacheinander drei C-C-Bindungen mit hoher Regioselektivität geknüpft werden.^[7]

Mittlerweile konnte die Ausbeute der Reaktion von Bicyclopropyldien **1** mit Iodbenzol **2a** und Acrylsäuremethylester **3a** durch Arbeiten in höherer Konzentration auf 95 % verbessert werden (Schema 1). Unter den optimierten Reaktionsbedingungen^[8] wurde aus 1,4-Diodbenzol **2b** das noch komplexere symmetrische System **5** in 64 % Ausbeute erhalten, und nach 48 h bei 80 °C unter 10 kbar Druck wurde das

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. H. Nüske, Dipl.-Chem. T. Labahn
Institute für Organische und Anorganische Chemie der Universität
D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-393231
E-mail: ameijer1@uni-goettingen.de
Dr. S. Bräse, M. Schroen
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
D-52074 Aachen
Fax: (+49) 241-8888127
E-mail: Braese@oc.RWTH-Aachen.de
Dr. M. Es-Sayed
Bayer AG, GB Pflanzenschutz
D-40789 Monheim
Fax: (+49) 2173-383342
E-mail: Mazen.Es-Sayed.ME@Bayer-ag.de

[**] „Cyclopropyl-Bausteine in der Organischen Synthese“, 54. Mitteilung, sowie „Stickstoff-basierte Ankergruppen“, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BR1750/2) und vom Fonds der Chemischen Industrie (unter anderem Liebig-Stipendium an S.B.) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. Dieter Enders für die großzügige Unterstützung und der Firma Calbiochem-Novabiochem AG für Chemikalienspenden. – 53. Mitteilung: A. de Meijere, K. Ernst, B. Zuck, M. Brandl, S. I. Kozhushkov, M. Tamm, D. S. Yufit, J. K. Howard, T. Labahn, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, im Druck, bzw. 5. Mitteilung: Lit. [12a].