

die begünstigte *si*-Kupplung mit **4** festgehalten. Die Diastereoselektivität mit dem Auxiliar **B** und **C** ist gering, offenbar ist hier die Carbonylgruppe und nicht der Benzylrest des Auxiliars *syn*-ständig zum radikalischen C-Atom orientiert, so daß sich hier die Seitendifferenzierung kaum ausbilden kann. Erwartungsgemäß steigt die Diastereoselektivität der Kupplung mit zunehmender Größe des Coradikals an (Nr. 7 < 8 < 9 < 10).

Da radikalische Kupplungen sehr schnell^[21], d. h. mit sehr kleiner Aktivierungsenergie, ablaufen, ist nach dem Hammond-Prinzip ein sehr früher Übergangszustand zu erwarten, in dem die sterische Wechselwirkung zwischen den Radikalen **3** und **4** noch wenig ausgeprägt ist. Trotzdem lassen sich mit den in radikalischen Additionen bewährten Auxiliaren und voluminösen Coradikalen auch in intermolekularen radikalischen Kupplungen bemerkenswerte Diastereoselektivitäten erreichen.

Experimentelles

5k, 6k: 203 mg (0.568 mmol) **1h** und 660 mg (5.68 mmol) **2c** wurden in 10–13 mL wasserfreiem Methanol gelöst, mit 0.31 mL 1 M KOH-Lösung in wasserfreiem Methanol zu 5% neutralisiert und in einer Umlaufzelle mit einer Stahlkathode, einer Platinanode (4 cm²) (Elektrodenabstand: 0.5 mm) bei einer Stromdichte von 600 mA cm⁻² und einer Temperatur von 30–35 °C elektrolysiert. Mit dem Erreichen des pH-Werts 8–9 wurde die Elektrolyse abgebrochen, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Der Diastereomerüberschub wurde im Rückstand durch Kapillargaschromatographie bestimmt und die Diastereomere flashchromatographisch und über HPLC isoliert. ¹H-NMR von **6k**: δ = 0.89 (s, 9 H, CH₂C(CH₃)₃), 0.96 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 1.00 (s, 9 H, CHC(CH₃)₃), 1.15 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 1.30–1.48 (m, 2 H, Campher; dd, J = 14.0, 1.2 Hz, 1 H, CH₂C(CH₃)₃), 1.82–1.99 (m, 3 H, Campher; nicht vollständig aufgelöstes dd, J = 14.0, J = 10.7 Hz, 1 H, CH₂C(CH₃)₃), 2.12–2.16 (m, 2 H, Campher), 2.74 (dd, J = 10.7, J = 1.2 Hz, 1 H, CHC(CH₃)₃), 3.47 (d, 2 H, J_{AB} = 13.8 Hz, SCH₂), 3.83 (dd, J = 7.3, J = 5.8 Hz, 1 H, CH₂CHN). ¹³C-NMR von **6k**: δ = 20.0 (q, C(CH₃)₂), 20.9 (q, C(CH₃)₂), 26.1 (t, CH₂), 27.6 (q, CH₂C(CH₃)₃), 29.3 (q, CHC(CH₃)₃), 30.5 (s, CH₂C(CH₃)₃), 33.6 (t, CH₂), 35.7 (s, CHC(CH₃)₃), 39.1 (t, CH₂), 44.5 (d, CH₂CHCH₂), 44.8 (t, CH₂C(CH₃)₃), 47.3 (s, C1, C(CH₃)₂), 49.5 (d, CHCO), 53.4 (t, SCH₂), 66.7 (d, CHN), 176.0 (s, CO-Amid).

Eingegangen am 27. August 1994 [Z 7275]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Auxiliare · Kolbe-Elektrolyse · Radikale

- [1] H. J. Schäfer, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *152*, 91–151.
- [2] L. Eberson, G. Ryde-Pettersson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 1159–1161; L. Eberson, K. Nyberg, R. Servin, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1976**, *30*, 906–907; G. E. Hawkes, J. H. P. Utley, G. B. Yates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1976**, 1709–1716.
- [3] D. Seebach, P. Renaud, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 836–838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 843–845.
- [4] P. Wessig, P. Wettstein, B. Giese, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 829–837.
- [5] S. Masamune, R. P. Short, R. M. Kennedy, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1755–1756.
- [6] a) E. L. Eliel, R. O. Hutchins, Sr. M. Knoeber, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 38–42; b) F. W. Nader, A. Brecht, S. Kreisz, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1196–1207.
- [7] D. Evans, J. R. Gage, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 77–82.
- [8] Im Alkalischen wird nur der Oxazolidinon-Rest hydrolysiert, mit Schweineleberesterase und im Säuren bleibt eine Umsetzung aus.
- [9] M. S. Newman, A. Kutner, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4199–4204.
- [10] G. Helmchen, A. Selim, D. Dorsch, I. Taufer, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3213–3216.
- [11] Käuflich von Merck.
- [12] Als neues Auxiliar synthetisiert analog einer Vorschrift von N. A. Porter, I. J. Rosenstein, R. A. Breyer, J. D. Bruhnke, W. Wu, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7664–7676.
- [13] Als neues Auxiliar in Abwandlung einer Vorschrift zur Herstellung von Oxazolidinen nach P. Michon, A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 3561–3567, gewonnen.
- [14] Zur unabhängigen Synthese von **5a** wurde das Lithiumsalz von (*S*)-3-(1-Oxo-hexyl)-4-(phenylmethyl)-2-oxazolidinon in 98% de mit Benzylbromid nach D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737–1739, alkyliert. Aus dem Mechanismus ergibt sich eine (*R*)-Konfiguration am neu gebildeten stereogenen Zentrum. Die racemisierungsfreie Abspaltung des Auxiliars gelang nach D. A. Evans, J. R. Gage, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 83–91.

Das Auxiliar **A** wurde anschließend über das Säurechlorid racemisierungsfrei angeknüpft. Das Produkt ist nach dem Vergleich der Gaschromatogramme und ¹H-NMR-Spektren identisch mit **5a**.

- [15] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **6k**: C₂₁H₃₇NO₃S, *M* = 383.58, Kristallgröße 0.3 × 0.25 × 0.2 mm, *a* = 8.718(1), *b* = 11.861(3), *c* = 11.137(2) Å, *β* = 108.02(1)^o, *V* = 1095.1(4) Å³, *ρ_{ber}* = 1.163 g cm⁻³, *μ* = 14.6 cm⁻¹, *Z* = 2, monoklin, Raumgruppe *P2*₁ (Nr. 4), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 1.54178 Å, *T* = 223 K, *ω*-*2θ*-Scan, 2455 gemessene Reflexe (± *h*, -*k*, +*l*), 2337 unabhängige und 2151 beobachtete [*I* ≥ 2σ(*I*)] Reflexe, 244 verfeinerte Parameter, *R* = 0.068, *wR*² = 0.172, Flack-Parameter 0.00(3), max. Restelektronendichte 0.85 (– 0.61) e Å⁻³, Lösung mit Direkten Methoden. Wasserstoffatome in berechneten Positionen. – Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **6n** (Reaktion von **1e** mit **2c**): C₂₁H₃₁NO₃, *M* = 345.47, Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.4 mm, *a* = 9.501(2), *b* = 11.489(2), *c* = 18.756(4) Å, *V* = 2047.3(7) Å³, *ρ_{ber}* = 1.121 g cm⁻³, *μ* = 5.9 cm⁻¹, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P2*₁2₁2₁ (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 1.54178 Å, *T* = 293 K, *ω*-*2θ*-Scan, 4802 gemessene Reflexe (– *h*, +*k*, +*l*), 4210 unabhängige und 4028 beobachtete [*I* ≥ 2σ(*I*)] Reflexe, 233 verfeinerte Parameter, *R* = 0.042, *wR*² = 0.116, Flack-Parameter –0.2(2), max. Restelektronendichte 0.21 (– 0.14) e Å⁻³, Lösung mit Direkten Methoden. Wasserstoffatome in berechneten Positionen. – Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **6l**: C₂₃H₃₇NO₃, *M* = 359.54, Kristallgröße 0.25 × 0.2 × 0.4 mm, *a* = 9.182(4), *b* = 13.564(4), *c* = 17.965(2) Å, *V* = 2237.4(12) Å³, *ρ_{ber}* = 1.067 g cm⁻³, *μ* = 5.1 cm⁻¹, *Z* = 4, orthorhombisch, Raumgruppe *P2*₁2₁2₁ (Nr. 19), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 1.54178 Å, *T* = 223 K, *ω*-*2θ*-Scan, 4213 gemessene Reflexe (+ *h*, -*k*, ± *l*), 3793 unabhängige und 2187 beobachtete [*I* ≥ 2σ(*I*)] Reflexe, 244 verfeinerte Parameter, *R* = 0.061, *wR*² = 0.144, Flack-Parameter –2.0(6), max. Restelektronendichte 0.28 (– 0.16) e Å⁻³, Lösung mit Direkten Methoden. Wasserstoffatome in berechneten Positionen. Benutzte Programme: SHELLX-86, SHELLX-93, SCHAKAL-92. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401246 für **6k**, CSD-401247 für **6n**, CSD-401248 für **6l** angefordert werden.
- [16] a) W. Strub, E. Roduner, H. Fischer, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4379–4383; b) N. A. Porter, I. J. Rosenstein, R. A. Breyer, J. D. Bruhnke, W.-X. Wu, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7664–7676.
- [17] Zu Anwendungen des Auxiliars **A** in diastereoselektiven radikalischen Additionen siehe: N. A. Porter, D. M. Scott, I. J. Rosenstein, B. Giese, H. G. Zeit, H. J. Z. Veit, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1791–1799; N. A. Porter, D. M. Scott, A. T. McPhail, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1679–1682.
- [18] Zu Anwendungen des Auxiliars **E** in diastereoselektiven radikalischen Additionen siehe: D. Curran, W. Shen, W. Zhang, T. A. Heffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6738–6740.
- [19] Zu Anwendungen der Oxazolididine als chirale Auxiliare in diastereoselektiven radikalischen Additionen siehe: N. A. Porter, I. J. Rosenstein, R. A. Breyer, J. D. Bruhnke, W. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7788.
- [20] a) N. A. Porter, B. Giese, D. P. Curran, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 296–304; b) W. Smadja, *Synlett* **1994**, 1–26.
- [21] K. K. Ingold in *Free Radicals*, Vol. 1 (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, 1973, S. 37.

Elektrochemische Synthese eines redoxaktiven Polymers aus Buckminsterfullerenepoxid**

Milan Fedurco, David A. Costa, Alan L. Balch* und W. Ronald Fawcett*

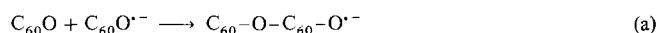
Obwohl Interesse an der Herstellung von polymeren Materialien mit C₆₀-Bausteinen besteht, wurden darin bisher kaum Fortschritte erzielt. Rao et al.^[1a] beschrieben die photoinduzierte Polymerisation fester C₆₀-Filme. Takahasi et al.^[1b] verwendeten ein Hochfrequenzplasma, um die Polymerisation in einem durch Sublimation gebildeten Film aus C₆₀ und C₇₀ zu starten. Diederich et al. beschrieben kürzlich die elektrochemische Um-

[*] Prof. A. L. Balch, Prof. W. R. Fawcett, Dr. M. Fedurco, D. A. Costa
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. +916/752-8995

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (ALB, Fördernummern CHE9022909 und CHE9321257) und dem Office of Naval Research (WRF) gefördert.

wandlung eines Dihydromethanofullerens in ein leitfähiges Polymer^[2]. Auch Copolymeren aus C₆₀ und dem Diradikal Xylen wurden in Toluol als Lösungsmittel hergestellt^[3]. Wir beschreiben nun die Herstellung eines unlöslichen, leitenden Films auf einer Elektrode mit Fullereneoxid C₆₀O^[4–6] als Ausgangssubstanz. Im Gegensatz zu den meisten elektrochemisch hergestellten leitenden Polymeren^[7, 8] entsteht dieser Film in einer kathodischen Reaktion und enthält Kationen. Kombinationen aus kationisch leitenden Materialien und anionisch leitenden, z.B. auf Polypyrrol-Basis^[9], sind potentiell für die Herstellung mikroelektronischer Bauteile wie Transistoren von Interesse. Außerdem wurden leitende Polymere ausgiebig für die Anwendung in Batterien mit hoher Energiedichte untersucht^[8].

Die ersten Experimente wurden cyclovoltammetrisch an einer Goldelektrode (Fläche ca. 7 × 10⁻³ cm²) in Toluol/Acetonitril (Volumenverhältnis 4/1) durchgeführt, das 0.1 M an Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) und 0.4 M an C₆₀O war^[10]. Mit Rechteckwellen-Voltammetrie waren die Strom/Potential-Meßergebnisse ähnlich den von Suzuki et al.^[11] berichteten mit vier irreversiblen Reduktionsschritten bei Potentialen, die denen von C₆₀ ähneln. Diese Autoren verwendeten 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel, ein System, in dem keine Elektropolymerisation stattfindet. Die Strom/Potential-Meßergebnisse, die bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ erhalten wurden, sind für die ersten 17 Cyclen in Abbildung 1a gezeigt. Das Stromsignal A_c beim ersten ins Negative gerichteten Lauf (−0.79 V gegenüber der Ag/Ag⁺-Referenz) wird der Bildung des Radikalanions C₆₀O^{·-} zugeschrieben. Das entsprechende anionische Signal A_a ist in der Größe deutlich reduziert, vermutlich wegen einer chemischen Folgereaktion unter Polymerisation [Gl. (a)].



Nach einigen Cyclen treten zusätzliche Signale B_c und B_a bei positiveren Potentialen (−0.15 V) auf, und man kann sehen, wie sich ein orange-brauner Film auf der Elektrode bildet. Aus der Tatsache, daß die Signale B_c und B_a das gleiche Potential haben, folgt, daß sie von einem Vorgang in dem an der Elektrode haftenden Stoff herrühren. Sie werden der Einbindung von TBA⁺-Ionen in den Film bei dem ins Negative gerichteten Lauf (B_c) und der Herauslösung der gleichen Ionen bei dem ins Positive gerichteten zugeschrieben (B_a). Kleinere Signale, die sich zwischen den Signalen A und B bilden, werden mit Elektrodenreaktionen erklärt, an denen Dimere und Trimere beteiligt sind, die sich in der Lösung nahe der Elektrode befinden und im Laufe der Zeit in den Film eingebunden werden. Die Entwicklung der Cyclovoltammetriekurven bis zu 75 Cyclen zeigt Abbildung 1b. Der Film wird wegen der Bildung von C₆₀O^{·-} während der ins Negative gerichteten Läufe weiterhin dicker, aber Form und Lage der Wellen beim positiveren Potential werden wegen des zunehmenden elektrischen Widerstands des gebildeten Films verzerrt. Ähnliche Ergebnisse wurden mit anderen Elektroden, einschließlich Glaskohlenstoff-, Graphit-, Quecksilber-, Platin- und Glaselektroden mit Indium-dotiertem Zinnoxidüberzug (ITO), erhalten. Dicke Filme hatten eine braune Farbe und nach der Tiefenprofilometrie eine gleichmäßige Stärke (3–5 µm). Die Ablagerungen klebten auf den Festkörperelektroden sehr fest, während sie auf Quecksilber als Pulver entstanden. Die von uns gemessenen Stromdichten sind kleiner als die früher bei der Herstellung von Polypyrrol erhaltenen^[8, 9]. Dies spiegelt wahrscheinlich eine niedrigere Leitfähigkeit der C₆₀O-Polymeren wider, die auf Unterschieden in Struktur und Art der wandernden Ionen beruht.

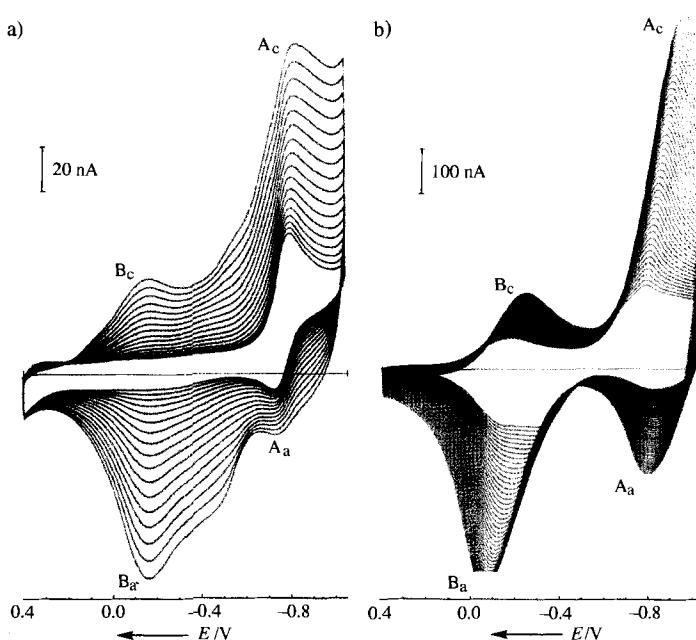


Abb. 1. a) Cyclovoltammogramme (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹ zwischen 0.4 und −1.05 V) für die Reduktion von C₆₀O an einer Goldelektrode in Toluol/Acetonitril/0.1 M TBAP. Der Strom steigt beim ersten Reduktionssignal A_c (−0.79 V) mit der Zahl der Cyclen, und neue Signale (B_a und B_c) erscheinen bei positiveren Potentialen. Die Meßdaten der ersten 17 Cyclen sind gezeigt. b) Entsprechend (a), aber hier vom 33. bis zum 75. Cyclus.

Zusätzliche Experimente mit einer durch die Ablagerung modifizierten Goldelektrode zeigten, daß der Film sowohl ionische als auch elektronische Leitfähigkeit hat. Wenn eine Elektrode mit einem dicken Film in Toluol/Acetonitril, das 0.1 M an TBAP ist, aber kein C₆₀O enthält, gebracht wurde, führten kontinuierliche Cyclen im Potentialbereich von 0.4 bis −1.2 V zu Cyclovoltamogrammen mit den gleichen Signalen wie in Abbildung 1, deren Höhen allerdings bei weiteren Cyclen konstant blieben (Abb. 2), d.h. die Vorgänge, die durch die Ströme A und B charakterisiert sind, bewirken kein weiteres Anwachsen der Filmdicke. Wenn der Potentialbereich für die Cyclen auf 0.4 bis

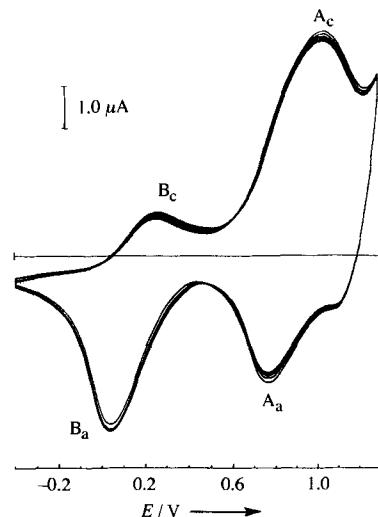


Abb. 2. Mit einer mit einem C₆₀O-Polymerfilm bedeckten Goldelektrode erhaltene Cyclovoltamogramme in Gegenwart von TBAP, aber ohne C₆₀O (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹ zwischen 0.4 und −1.2 V, Ag/Ag⁺-Referenzelektrode).

–0.5 V begrenzt wird, verschwinden die Signale bei B_c und B_a nach wenigen Cyclen. Dies läßt vermuten, daß das Verbleiben des Elektrodenpotentials bei positiveren Werten zu einem Ausreten von TBA^+ -Ionen aus dem Film führt und zu einer Reduzierung seiner ionischen Leitfähigkeit. Wenn der Potentialbereich wieder in den negativen Bereich bis –1.2 V ausgedehnt wird, taucht das Stromsignal A erneut auf, und der Strom bei B ist nach ca. zehn Cyclen wiederhergestellt. Der Strom bei A_c wird nun der Reduktion des Polymers zugeschrieben, die ihm eine negative Nettoladung gibt, die Wiederkehr der Peaks bei B der Wiederaufnahme des TBA^+ -Ionen-Austausches zwischen Polymerfilm und Lösung. Reversible Voltammetriewellen für die Oxidation von Ferrocen werden an modifizierter und unmodifizierter Elektrode beobachtet, was vermuten läßt, daß der Film auch elektronisch leitend ist^[9]. Die Rolle der ionischen Leitfähigkeit wurde zusätzlich mit einem Experiment belegt, in dem ein gut entwickelter Polymerfilm (ca. 50 Cyclen) von einer Toluol/Acetonitril-Lösung in eine Acetonitril-Lösung übertragen wurde, die 0.1 M an $LiClO_4$ war, aber kein $C_{60}O$ enthielt. Alle kathodischen und anodischen Signale nahmen in diesem Medium kontinuierlich ab, während die Elektrode mit der gleichen Geschwindigkeit (100 mV s^{–1}) cyclisch betrieben wurde. Dieses Ergebnis kann der geringeren Löslichkeit des Li^+ -Ions in der hydrophoben Polymerumgebung zugeschrieben werden. Wurde die Elektrode in die Toluol/Acetonitril-Lösung mit TBAP zurückgebracht, waren die Strom/Spannungs-Charakteristika nach wenigen Cyclen wiederhergestellt. Wahrscheinlich kann sich TBA^+ besser in der hydrophoben Umgebung bewegen, die aus den $C_{60}O$ -Polymerbausteine entstanden ist.

Des weiteren wurde beobachtet, daß das Polymer auch bei einem festen Elektrodenpotential von –1.2 V aus Toluol/Acetonitril, das 0.1 M an TBAP ist, abgeschieden werden kann. Dies stützt unsere Schlußfolgerung, daß die Polymerisation einer Spezies abläuft, die durch die Reduktion von $C_{60}O$ entsteht.

Der braune Film wurde auf mehrere Arten charakterisiert: Die Laserdesorptions-Flugzeit-Massenspektrometrie im Negativ-Ionen-Modus bestätigte das Vorliegen von Fullerene-Bausteinen im Polymer. Das Spektrum, das bei hoher Laserintensität erhalten wurde, zeigte ein intensives Signal bei m/z 720 für C_{60} und ein Signal für $[(C_{60}O_2)_2]^{+}$; weitere Signale traten bis zu m/z 400 000 auf. Im Positiv-Ionen-Modus bestätigte sich das Vorliegen von TBA^+ -Ionen im Film, da ein intensives Signal bei m/z 242 auftrat. Das IR-Spektrum des Films in Kaliumbromid zeigte Absorptionsbanden bei 2962, 2879, 1460, 1396 und 802 cm^{–1} für das TBA^+ -Ion, bei 1095, 1026 und 617 cm^{–1} für das ClO_4^- -Ion, eine schwache Bande bei 517 cm^{–1}, die die intensivste Bande von C_{60} und $C_{60}O$ ist (die anderen Fullerenebanden wurden durch die genannten Absorptionen überdeckt), eine schmale Bande bei 1257 cm^{–1}, die der C-O-C-Streckschwingung des Polymers zugeschrieben wird, und Banden bei 3425, 3131 und 1620 cm^{–1}, die Wassermolekülen zugeschrieben werden, die durch Absorption aus der Luft anwesend sein könnten. Das UV/Vis-Spektrum des Films wies hauptsächlich Fullerene-ähnliche Merkmale auf: drei intensive Banden bei 224, 272 und 342 nm sowie eine breite, schwächere Schulter bei ca. 490 nm.

Polymerfilme, die auf Elektroden aus polykristallinem Gold oder Indium-dotiertem Zinnoxid hergestellt waren, wurden weiter elektronen- und tunnелеlektronenmikroskopisch untersucht. Abbildung 3 zeigt die rasterelektronenmikroskopische (SEM) Aufnahme eines 3 µm dicken ($C_{60}O$)_n-Polymers, hergestellt durch elektrochemische Abscheidung auf polykristallinem Gold. Die blasenähnlichen Gebilde auf der Oberfläche röhren von der Bildung neuer Keime während des kathodischen Teils des Cyclovoltammographiecyclus her. Auf ITO-Elektroden abgeschiedenes Polymer lieferte ganz andere Bilder: Die Polymer-

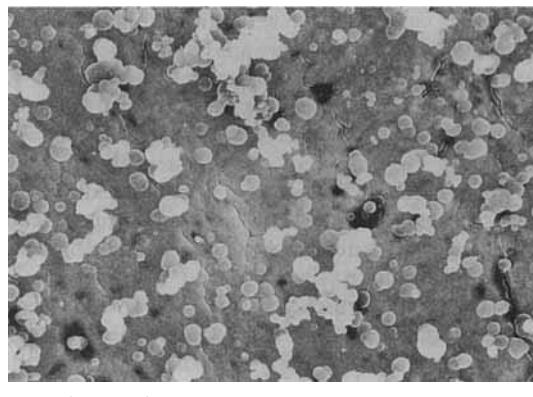


Abb. 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines ($C_{60}O$)_n-Polymerfilms, elektrochemisch hergestellt auf einer Goldscheibe (die Balkenlänge entspricht 1.7 µm). Die blasenähnlichen Strukturen auf der Oberfläche sind für die Keimbildung und für Wachstumsprozesse aus der Toluol/Acetonitril-Lösung mit TBAP charakteristisch.

oberfläche war bei der gleichen Vergrößerung beinahe konturlos. Das gleiche System wurde in Form von 3 µm dicken Filmen durch Rastertunnelmikroskopie untersucht, wobei die gleichen Ergebnisse erhalten wurden. Diese Experimente liefern einen weiteren Beweis für die Leitfähigkeit der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht. Elektronische Leitfähigkeit, wahrscheinlich auf einem Sprungmechanismus basierend, muß bei solchen Filmdicken angenommen werden. SEM-Studien wurden auch mit elektrochemisch abgeschiedenen Filmen aus Polypyrrol und aus Polypyrrol auf ($C_{60}O$)_n durchgeführt. Der Polypyrrolfilm wurde auf einer ITO-Elektrode hergestellt, indem das Potential in der gleichen Toluol/Acetonitril-Mischung, die 0.1 M an TBAP und 0.01 M an Pyrrol war, zwischen –0.5 V und 0.8 V in Cyclen geführt wurde. Die Morphologie dieser Filme war deutlich verschieden von derjenigen des ($C_{60}O$)_n-Polymers. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines ($C_{60}O$)_n-Polymerfilms auf ITO, auf den anschließend Polypyrrol abgeschieden wurde, ist in Abbildung 4 gezeigt. Der $C_{60}O$ -Film mit einer Dicke von 3 µm wurde elektrochemisch unter den gleichen Bedingungen erzeugt wie oben beschrieben. Anschließend wurde auf ihn aus einer Pyrrollösung Polypyrrol durch zehn Cyclen im Potentialbereich zwischen –0.5 und 0.8 V abgeschieden. Die blasenähnlichen Keime, die auf einer Unterlage mit anderer Morphologie gebildet wurden, sind auf der mikroskopischen Aufnahme klar

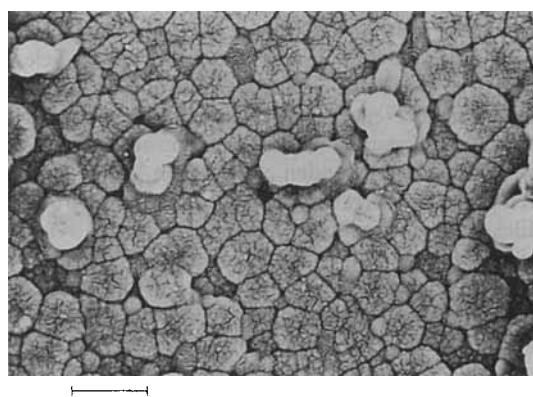


Abb. 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines elektrochemisch auf einer ITO-Elektrode gebildeten ($C_{60}O$)_n-Polymerfilms mit darauf abgeschiedenem Polypyrrol (siehe Text; die Balkenlänge entspricht 1.1 µm). Die Polypyrrolkeime erscheinen als blasenähnliche Strukturen auf der Oberfläche des ($C_{60}O$)_n-Polymersubstrats mit deutlich anderer Morphologie.

erkennbar. Der umgekehrte Prozeß, Ablagerung des C₆₀O-Polymer auf einem Polypyrrolsubstrat, wurde ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Diese Ergebnisse sind im Hinblick auf die Entwicklung mikroelektronischer Bauteile zweifelsohne bedeutsam, da die Art der ionischen Leiter in den beiden Polymeren deutlich verschieden ist.

Die vorliegende Arbeit hat somit gezeigt, daß es möglich ist, kovalent gebundene, redoxaktive Fullerene-Polymeren durch elektrochemische Reduktion von C₆₀O zu erhalten. Die elektrochemisch abgeschiedenen Filme haben mechanische und elektrische Eigenschaften, die dieses Material technisch bedeutsam machen könnten. Weitere Untersuchungen der Eigenschaften und der elektrochemischen Polymerisation anderer Fullerenderivate sind in Arbeit.

Eingegangen am 28. Juni,
veränderte Fassung am 6. Oktober 1994 [Z 7080]

Stichworte: Elektrochemie · Fullerene · Leitfähige Polymere · Polymere

- [1] a) A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, I. J. Amster, *Science* **1993**, *259*, 955–957; b) N. Takahashi, H. Dock, N. Matsuzawa, M. Ata, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 5790–5798.
- [2] H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1628.
- [3] D. Loy, R. Assink, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3977–3978.
- [4] K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, A. B. Smith III, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, R. T. Gallagher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103–1105.
- [5] Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Shen, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 351–353.
- [6] A. L. Balch, D. A. Costa, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2071–2072.
- [7] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, 2, Dekker, New York, 1986.
- [8] A. F. Diaz, J. F. Rubinson, H. B. Mark, Jr., *Adv. Polym. Sci.* **1988**, *84*, 113.
- [9] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635–636.
- [10] Die Voltammetrie wurde mit einem an einen Mikrocomputer angeschlossenen PAR-273-Potentiostaten durchgeführt. Positive Rückkopplung wurde verwendet, um iR-Verglust zwischen der Gold-Arbeitselektrode und der Referenzelektrode (Ag/Ag⁺ in Acetonitril, 0,01 M an AgClO₄ und 0,09 M an TBAP) zu kompensieren. Die Gegenelektrode bestand ebenfalls aus Gold.
- [11] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1359–1363.

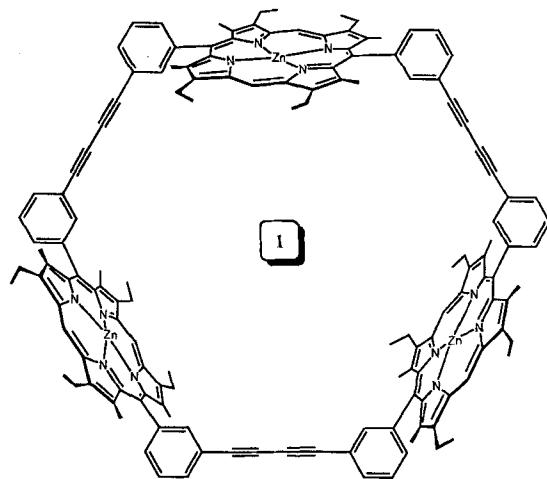
Das Gibbs-Energie-Profil einer Wirt-beschleunigten Diels-Alder-Reaktion: die Gründe für die *exo*-Selektivität**

Christopher J. Walter und Jeremy K. M. Sanders*

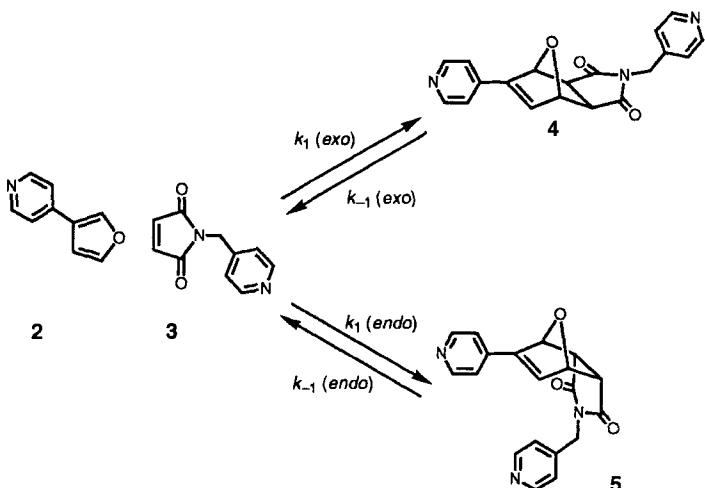
Der Einsatz von Gibbs-Energie-Profilen^[1] bei enzymkatalysierten Reaktionen hat die Untersuchungen der Enzymmechanismen verändert, denn mit der Abhängigkeit der Höhe der Energiebarrieren von Änderungen des Substrats oder von Mutationen im Enzym ist es möglich, die entscheidenden Beiträge zu Bindung und Katalyse herauszuarbeiten^[2]. Wir haben diesen Ansatz nun auf Enzymmimetica wie das Porphyrin-Trimer 1^[3]

* Dr. J. K. M. Sanders, Dr. C. J. Walter
Cambridge Centre for Molecular Recognition
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +1223/336913

** Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.
Wir danken Dr. R. S. Wylie für wertvolle Ratschläge.



angewendet und untersucht, wie dieses selektiv bei den in Schema 1 gezeigten Diels-Alder-Reaktionen^[4, 5] die Bildung des *exo*-Produkts beschleunigt. Bisher gibt es nur wenige effektive Enzymmodelle für bimolekulare Reaktionen, weil die Bauprinzipien, die ihre Wirksamkeit bestimmen, noch unverstanden sind^[6, 7]; vor allem die Bedeutung von Faktoren wie Substratspannung, Wirtflexibilität, Solvation und die Genauigkeit der Paßform ist noch unklar. Wir haben damit begonnen, die Regeln für unsere Wirtverbindungen aufzuklären, indem wir einige der Bindungs- und kinetischen Parameter für die in Schema 1 gezeigten Reaktionen bestimmt haben. So haben wir Erkenntnisse über die *exo*-Selektivität von 1 erhalten. Darüber hinaus können wir auch zeigen, wie sich mit Hilfe von 1 die Umlagerung des *endo*-Adduktes in das *exo*-Addukt beschleunigen läßt.



Schema 1. Diels-Alder-Reaktion zwischen dem Dien 2 und dem Dienophil 3 zum *exo*-Addukt 4 und *endo*-Addukt 5. Die Strukturen von 4 und 5 wurden zweifelsfrei durch NOE-Differenzspektroskopie unterschieden.

Die Diels-Alder-Reaktion hat eine vielfältige Stereo- und Regiochemie, hohe geometrische Anforderungen, ist unabhängig von externen Reagentien und wurde in ähnlicher Weise bereits mit katalytischen Antikörpern untersucht^[8]. Diese Reaktion bietet auch die Möglichkeit, Stereo- und Regiochemie durch Kontrolle des Übergangszustands innerhalb des Trimer-Hohlraums zu verändern. Wir haben als Dien ein Furan und als Dienophil ein Maleinimid eingesetzt, denn dieses Verbindungs-paar reagiert reversibel^[9] und eröffnet so die Möglichkeit, die