

- [4] a) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby: *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986; b) J. D. Cox, G. Pilcher: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.
- [5] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. P. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2377.
- [6] Die $\Delta H_f^0(g)$ -Werte folgender Monocarbonsäureester gingen in die Berechnung der Gruppeninkremente ΔH_{gr} (Tabelle 2) ein: Essigsäuremethylster, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Propionsäureethylester, *n*-Valeriansäuremethylster, *n*-Valeriansäureethylester, *n*-Valeriansäurepropylester, 2-Methylbuttersäureethylester (Tabelle 1), Pivalinsäuremethylster, Pivalinsäureethylester (Tabelle 1), Capronsäuremethylster, Oenanthsäuremethylster, Caprylsäuremethylster, Pelargonsäuremethylster, Caprinsäuremethylster ([4a] und eigene Messungen).

Elektrochemische Festkörperuntersuchungen an oligomeren *p*-Phenylenen als Modellverbindungen für leitfähige Polymere **

Von Klaus Meerholz und Jürgen Heinze *

Über die Ursachen des auffälligen Stromplateaus in den Cyclovoltammogrammen leitfähiger Polymere wird seit einiger Zeit intensiv diskutiert. Einerseits werden als Ursache kapazitive Aufladungen im Sinne eines molekularen Kondensators angenommen^[1-3], andererseits mehren sich eindeutige Hinweise darauf, daß Kapazitätseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen und daß der Plateaustrom größtenteils auf Faradaysche Redoxprozesse zurückzuführen ist^[4-7].

Unsere voltammetrische Untersuchung löslicher Oligomere definierter Struktur aus der Reihe der *p*-Phenylvinylene und der *p*-Phenylene^[8, 9] hat gezeigt, daß mit steigender Kettenlänge die Zahl möglicher Redoxzustände zunimmt und der energetische Abstand zwischen der niedrigsten und der höchsten Redoxstufe sich vergrößert.

Wir haben nun erstmalig das Redoxverhalten definierter Oligomere aus der *p*-Phenyl-Serie im festen Zustand voltammetrisch untersucht. Zu Vergleichszwecken zeigt Abbildung 1a ein typisches Cyclovoltammogramm für die Reduktion von *p*-Quaterphenyl in Lösung^[9]. Das System wird offensichtlich in zwei getrennten Redoxschritten bei -2.28 und -2.45 V reversibel zum Dianion reduziert. Überraschenderweise beobachtet man im Festkörperexperiment (Abb. 1b) unabhängig von der gewählten Vorschubgeschwindigkeit nur je eine kathodische und eine anodische Welle bei -2.54 bzw. -2.25 V, die beide der Übertragung von zwei Elektronen pro Quaterphenyl-Molekül entsprechen (siehe Experimentelles).

Nach unserer Auffassung sind die unterschiedlichen Redoxübergänge in den beiden Voltammogrammen (Abb. 1a, 1b) eng mit den strukturellen Eigenschaften von Quaterphenyl in Lösung und im Festkörper verknüpft. In Lösung können sich die Phenylringe frei um die sie verknüpfenden Bindungen drehen und so auch die Konformation mit der besten Konjugation zwischen den Phenyluntereinheiten einnehmen, die für den Redoxprozeß optimal ist. Im Festkörper dagegen wird diese freie Drehbarkeit durch intermolekulare Wechselwirkungen stark behindert. Die Moleküle liegen in einer verdrillten Konformation mit einer geringeren Kon-

jugation als prinzipiell möglich vor. Daher findet die erste Reduktion im Festkörper bei einem negativeren Potential als in Lösung statt. Im monoionischen Zustand stabilisieren sich die Moleküle, indem sie von der verdrillten benzoiden in eine partiell eingeebnete chinoid ähnliche Struktur mit einer besseren Konjugation zwischen den Ringen übergehen. Ähnliche Strukturänderungen sind bei substituierten 5,6-Dihydrobenzo[*c*]cinnolin in Lösung^[10] und bei Tetrathiafulvalen in einer Nafion-Matrix^[11, 12] festgestellt worden. Als Folge dieser Strukturänderung auf der Monoanionstufe verschiebt sich das Redoxpotential für die Dianionbildung zu positiveren Potentialen, und es resultiert ein formaler Zweielektronentransfer. Auf der Dianionstufe schließt sich eine weitere stabilisierende Strukturänderung an. Bei der Oxidation, die aufgrund der eingetretenen Stabilisierung bei positiveren Potentialen als die Reduktion erfolgt, beobachtet man wiederum einen formalen Zweielektronentransfer, der nun auf die Relaxation des Systems in die verdrillte Ausgangsstruktur zurückzuführen ist.

In einem weiteren Festkörperexperiment haben wir die elektrochemische Reduktion von *p*-Sexiphenyl voltammetrisch untersucht (Abb. 1c). In beiden Vorschubrichtungen

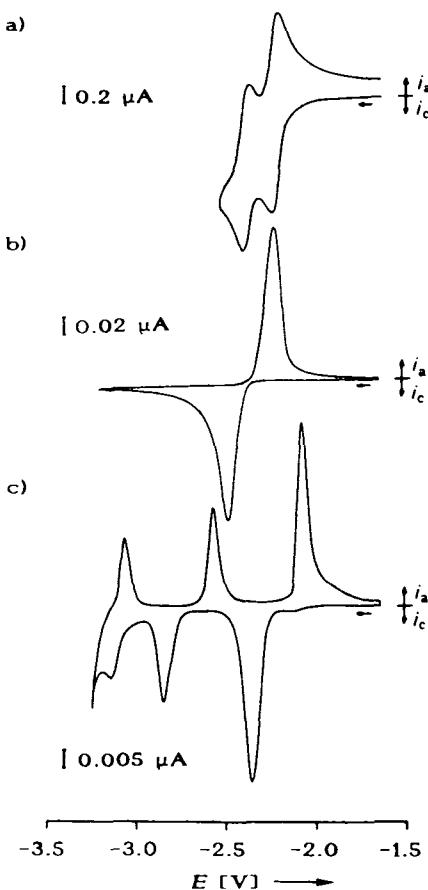


Abb. 1. Cyclovoltammogramme in $\text{Me}_2\text{NH}/0.1 \text{ M } \text{Bu}_4\text{NBr}$ von a) *p*-Quaterphenyl (gesättigte Lösung), $T = -10^\circ\text{C}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, b) *p*-Quaterphenyl (dünne Schicht auf Pt), $T = -75^\circ\text{C}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, c) *p*-Sexiphenyl (dünne Schicht auf Pt), $T = -75^\circ\text{C}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$; Potentiale mit $\text{Cp}_2\text{Co}^{\oplus}/\text{Cp}_2\text{Co}$ vs. Ag/AgCl kalibriert.

treten drei Wellen auf, zwischen denen der Strom nahezu auf Null sinkt. Die Coulometrie ergibt für die erste Welle die Übertragung von zwei Elektronen und für die zweite und dritte Welle die von jeweils einem Elektron (Tabelle 1 b-d). *p*-Sexiphenyl kann demnach reversibel zum Tetraanion aufgeladen werden. Dieser Befund ist in Einklang mit der Regel,

[*] Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Bayer AG (Chemikalienspende) gefördert.

Tabelle 1. Coulometrische Daten zur Reduktion und Oxidation von *p*-Quaterphenyl und *p*-Sexiphenyl. n = Zahl der Be- und Entladecyclen, f = mittlere Bindungszahl einer Monomereinheit, $Q_{\text{a,c}}$ = anodische bzw. kathodische Ladung.

Exp.[a]	Edukt	n	E_{λ} [V]	$Q_{\text{a}}[\text{b}, \text{d}]$ [μC]	$-Q_{\text{c}}[\text{b}, \text{d}]$ [μC]	$\Delta Q[\text{b}]$ [μC]	f
a	<i>p</i> -Quaterphenyl	1	-3.22		2.16 (2.00)	0	1.50
b		1	-2.55		0.50 (2.00)	0	1.66
c		1	-2.95		0.75 (3.00)	0	1.66
d		1	-3.25		0.94 (3.76) [e]	0	1.66
e		1	1.65	6.44 (2.00)		0	1.66
f		20[c]	1.76	140.20 (43.8)	137.00 (42.8)	3.20 (0.99)	-
g		1	1.76	6.85 (2.14)		0	1.83
h	<i>p</i> -Sexiphenyl	4[c]	2.10	54.00 (16.88)	45.28 (14.15)	8.72 (2.73)	-
i		1	2.10	11.32 (3.54)		0	2.29
j		1	1.76	7.26 (2.27)		0	2.29

[a] Die Experimente b-d und e-j wurden nacheinander mit derselben Probe durchgeführt. [b] Ladungen nach Abzug der Hintergrundströme. In Klammern sind die übertragenen Ladungsäquivalente bezogen auf ein Mol Edukt angegeben (siehe Experimentelles). [c] Festkörperpolymerisation. [d] $Q_{\text{a}} = -Q_{\text{c}}$, außer bei f und h. [e] Da bei $E < -3.25$ V die Reduktion des Elektrolyten einsetzt, konnte die letzte Reduktionsstufe coulometrisch nur unvollständig erfaßt werden.

daß die Zahl der möglichen Redoxzustände mit steigender Kettenlänge der Oligomere zunimmt. Besonders auffällig ist die Tatsache, daß die Reoxidationswellen bei sehr viel positiveren Potentialen liegen als die zugehörigen Reduktionswellen.

Unserer Meinung nach zeigen diese Effekte deutlich, daß sich auch die *p*-Sexiphenyl-Moleküle bei der Elektronenaufnahme durch den Übergang von einer benzoiden in eine chinoid-ähnliche Struktur stabilisieren. Diese geometrische Stabilisierung setzt sich auch noch nach der Dianionbildung fort. Allerdings ist nach der vierten Elektronenübertragung die so zusätzlich gewonnene Stabilisierung nur mehr vergleichsweise gering.

Bei der anodischen Oxidation eines *p*-Sexiphenyl-Films erhält man prinzipiell ähnliche Ergebnisse wie bei der Reduktion. Im Tieftemperaturexperiment gelingt die reversible Erzeugung des Trikations. Bei weiterer anodischer Beladung erscheint die Stufe des Tetrakations, das allerdings nicht unbegrenzt stabil ist und eine dem Ladungstransfer nachgelagerte Festkörperreaktion eingeht. Die Reaktivität des Systems steigt, wenn die Temperatur erhöht wird, so daß bei Raumtemperatur bereits das *p*-Sexiphenyl-Trikation reagiert.

Schließt man die Trikationbildung vollständig aus ($E_{\lambda} \leq 1.65$ V), kann man *p*-Sexiphenyl mehr als 500mal ohne Aktivitätsverlust reversibel ins Dikation überführen (Abb. 2 a, Tabelle 1 e). Besonders auffällig sind dabei die extrem schmalen Wellen und der große Potentialabstand zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential von $\Delta E_p = 410$ mV, der eine starke energetische Stabilisierung des geladenen Systems anzeigen.

Legt man das Umkehrpotential im Multisweep-Experiment in den Anstieg der anodischen Trikationswelle ($E_{\lambda} = 1.76$ V), so erscheinen zwei neue, allmählich zunehmende Wellen, während die ursprünglichen abnehmen (Abb. 2 b). Der hierbei auftretende Isopotentialpunkt belegt, daß *p*-Sexiphenyl ohne Nebenreaktionen zu einer neuen elektroaktiven Spezies reagiert. Diese Reaktion ist quantitativ. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten beobachtet man außerdem im kathodischen Umkehrvorschub breite Wellen bei niedrigen Potentialen, wie sie für die Reduktion von Protonen typisch sind. Die coulometrische Analyse der Voltammogramme ergibt, daß bei der Kondensationsreaktion eine Ladung pro Molekül (durch Protonenabspaltung) verlorengeht (Tabelle 1 f). Das entstehende Material ist im Gegensatz zu *p*-Sexiphenyl in allen konventionellen Lösungsmitteln völlig unlöslich, und seine voltammetrischen Peakpotentiale liegen negativ zu denen von *p*-Sexiphenyl. Die Halbwerts-

breiten der Wellen sind weiterhin sehr gering (Abb. 2 c), und die Peakpotentialdifferenz ($\Delta E_p = 430$ mV) ähnelt derjenigen von *p*-Sexiphenyl. Dies sind eindeutige Hinweise darauf, daß ein einheitliches Material definierter Zusammensetzung entstanden ist. Aus allen Beobachtungen schließen wir, daß *p*-Sexiphenyl in dieser Festkörperreaktion quantitativ zu einem Dodecaphenyl-Isomer dimerisiert, dessen Redoxstufen der Übertragung von jeweils vier Elektronen pro Molekül entsprechen.

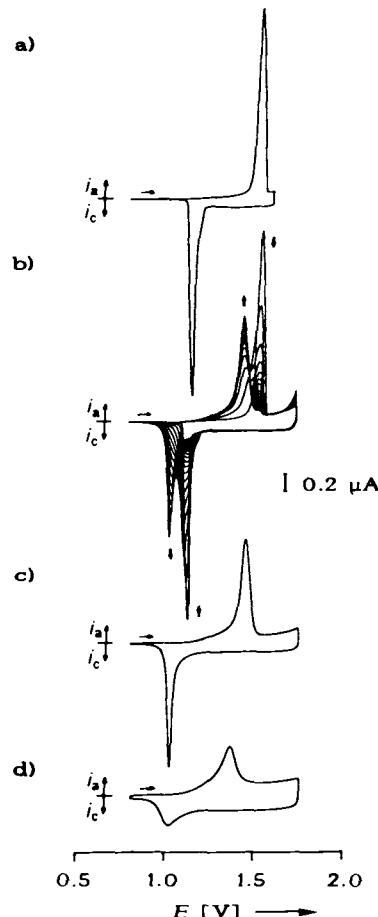


Abb. 2. Cyclovoltammogramme in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ von a) *p*-Sexiphenyl (dünne Schicht auf Pt), b) *p*-Sexiphenyl im Multisweep-Experiment mit $E_{\lambda} = 1.75$ V, c) dem Dodecaphenyl-Isomer, d) Polyphenyl; Potentiale mit $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^{+2}$ vs. Ag/AgCl kalibriert, $T = 10^{\circ}\text{C}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Wendet man im Multisweep-Experiment noch höhere Elektrodenpotentiale an (z. B. $E_\lambda = 2.1$ V), werden weitere Polymerisationsschritte induziert. Dabei gehen je nach Oxidationspotential 2–4 Ladungsequivalente durch Protonenabspaltung verloren (Tabelle 1 h). Wiederum verschieben sich die Wellen zu negativeren Potentialen, werden nun aber auch deutlich breiter, und die Peakpotentialdifferenz nimmt ab ($\Delta E_p = 350$ mV). Erneut tritt ein Isopotentialpunkt auf. Das Voltammogramm ist mit seinem Stromplateau nun typisch für leitfähige Polymere (Abb. 2 d).

Der Ladungsbetrag, der während eines reinen Be- und Entladecylus umgesetzt wird, bleibt für alle untersuchten Materialien (Abb. 2 a, c, d, Tabelle 1 e, g, j) nahezu konstant, im Mittel wird jede dritte Phenyleinheit beladen. (Der geringfügige Ladungsunterschied von 8% zwischen den Experimenten g und j ist darauf zurückzuführen, daß die Redoxpotentiale im Experiment j relativ zu denen von g negativ verschoben sind.) Wir können daraus folgern, daß während des Experiments kein Material verlorengeht oder zersetzt wird. Dies wird zusätzlich durch das Auftreten von Isopotentialpunkten während der Polymerisation belegt. Der charakteristische Plateaubereich läßt sich somit experimentell eindeutig auf Faradaysche Redoxprozesse zurückführen.

Da die Ladungsmenge, die für die Festkörperpolymerisation zusätzlich verbraucht wird, größer ist als die, die zur vollständigen Verknüpfung aller Ketten theoretisch notwendig ist, muß die mittlere Bindungszahl einer Monomereinheit f größer als der Grenzwert $f = 2$ für unendlich lange Ketten werden (siehe Tabelle 1 i, j). Ein $f > 2$ bedeutet aber, daß zusätzlich zu kettenverlängernden Schritten Kupplungsreaktionen, die zu einem Netzwerk führen, stattfinden müssen. Dabei werden die Ketten über die *ortho*- und *meta*-Positionen der Phenyleneinheiten verknüpft. Solche „Fehlstellenbildungen“ sind bereits durch FTIR-ATR-Messungen an Polythiophen nachgewiesen worden^[13].

Das ausschließlich durch Festkörperpolymerisation entstehende Netzwerk ist offensichtlich aus zahlreichen unterschiedlichen Struktursegmenten aufgebaut. Dies hat zur Folge, daß die einzelnen Ladungsübergänge anders als in idealen, linearen Ketten nicht mehr in deutlich potentialgetrennten Schritten stattfinden, sondern sich auf eine Vielzahl nahe beieinander liegender Redoxzustände verteilen. Das typische Voltammogramm leitfähiger Polymere entspricht der Überlagerung aller Redoxwellen. Durch die Netzwerkbildung hat sich die Beweglichkeit der entstandenen Unterheiten in der Polymermatrix verringert. Dies könnte erklären, warum für das Polymer eine geringere Peakpotentialdifferenz als für die Oligomere beobachtet wird.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß in Polyphenylen nicht, wie bisher angenommen wurde, ausschließlich lange, lineare, *p*-verknüpfte Ketten vorliegen, sondern ein Polymerennetzwerk. Da Polypyrrol und Polythiophen ähnliche Voltammogramme aufweisen, vermuten wir auch dort eine partielle Netzwerkbildung.

Experimentelles

Für die Festkörperuntersuchungen wurde das zu untersuchende Oligomer durch Sublimation oder durch Dippeating unter Verwendung einer verdünnten Lösung des entsprechenden Oligomers in Dichlormethan auf eine Pt-Scheibenelektrode ($\varnothing = 1$ mm) aufgebracht. Auf diese Weise konnten voll beladbare ($\sim v$) homogene Schichten unterschiedlicher Dicke hergestellt werden.

Die eingesetzte Stoffmenge wurde aus dem Integral unter den Redoxwellen (= Ladung) bestimmt. Die Ladungszahlen der Redoxstufen ließen sich bei der Reduktion von *p*-Sexiphenyl eindeutig aus dem beobachteten Ladungsverhältnis von 2:1 für die beiden ersten Redoxstufen (Tabelle 1 b, c) ableiten. Im Fall von Quaterphenyl wurde ein Experiment mit einer großen Elektrode und einer wiegbaren Stoffmenge durchgeführt; hier ergab sich für die Ladungszahl der Wert 2. Ein ähnliches Experiment mit Sexiphenyl bestätigte die oben beschriebene direkte Methode zur Mengenbestimmung.

Durch Reduktion und Oxidation ein und derselben Probe *p*-Sexiphenyl wurde gezeigt, daß das Integral unter der ersten Reduktionswelle identisch mit dem unter der ersten Oxidationswelle ist ($E_\lambda = 1.65$ V), d. h. es werden in beiden Fällen zwei Elektronen pro Molekül übertragen.

Eingegangen am 24. Januar,
ergänzte Fassung am 2. April 1990 [Z 3755]

- [1] S. W. Feldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4671.
- [2] a) J. Tanguy, N. Mermilliod, M. Hoclet, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 795; b) J. Tanguy, N. Mermilliod, *Synth. Met.* 21 (1987) 129.
- [3] R. C. M. Jakobs, L. J. J. Janssen, E. Barendrecht, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 103 (1984) 275.
- [4] a) J. Heinze, M. Dietrich, J. Mortensen, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* 8 (1987) 73; b) J. Heinze, R. Bilger, K. Meerholz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 92 (1988) 1266; c) J. Heinze, *Top. Curr. Chem.* 152 (1990) 1.
- [5] S. Bruckenstein, J. W. Sharkey, *J. Electroanal. Chem.* 241 (1988) 211.
- [6] R. S. Hutton, M. Kalaji, L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* 270 (1989) 429.
- [7] J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 960.
- [8] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 701.
- [9] K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2325.
- [10] M. Dietrich, J. Heinze, H. Fischer, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1021.
- [11] T. P. Henning, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 613.
- [12] M. D. Ward, *J. Electroanal. Chem.* 273 (1989) 79.
- [13] H. Neugebauer, A. Neckel, N. Brinda-Konopik in H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth (Hrsg.): *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, Springer, Berlin 1985, S. 227.

Lithium-Ionen-katalysierte Epoxidierung durch Triplet-Disauerstoff, eine ab-initio-Studie **

Von Heinz Hofmann und Timothy Clark *

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Unsere jüngsten Studien über die Metall-Ionen-Katalyse von Radikal^[1, 2], Closed-Shell^[3] und Triplet-Reaktionen^[4] haben gezeigt, daß die Komplexierung eines Edukts an ein Metall-Ion oder Radikalkation Reaktionen in Systemen mit offenen wie mit abgeschlossenen Elektronenschalen erleichtern kann. Am signifikantesten im Zusammenhang mit der hier vorliegenden Arbeit ist das Ergebnis, daß durch Komplexierung von Triplet-Disauerstoff ($^3\text{O}_2$) mit Lithium-Ionen die Aktivierungsenergie für die Wasserstoffabstraktion aus C-H-Donoren erniedrigt wird und zusätzlich die O-H-Produkte thermodynamisch begünstigt werden^[4]. Dieses Ergebnis, das weitreichende Konsequenzen für das Verständnis biologischer Systeme haben kann, ermutigte uns, auch eine andere wichtige Oxidationsreaktion – die Epoxidierung von Olefinen – zu untersuchen. Reaktionen wie die silberkatalysierte Epoxidierung von Ethen^[5] und die Epoxidierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Cytochrome P450^[6] lassen vermuten, daß Metalle einen starken Einfluß auf den Verlauf dieser Reaktionen haben. Unsere Arbeit über H-Abstraktionsreaktionen^[4] hat die vorherrschend elektrostatische Natur dieser Art von Katalyse gezeigt, so daß die Li⁺-Katalyse ein brauchbares Modell für die elektrostatische Komponente der Katalyse durch Über-

[*] Dr. T. Clark, Dipl.-Chem. H. Hofmann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer GmbH gefördert.