

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

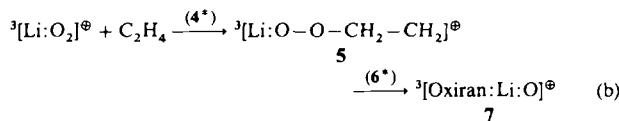
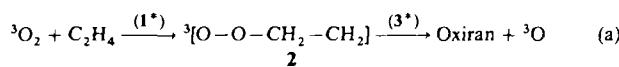
Unsere jüngsten Studien über die Metall-Ionen-Katalyse von Radikal^[1, 2], Closed-Shell^[3] und Triplet-Reaktionen^[4] haben gezeigt, daß die Komplexierung eines Edukts an ein Metall-Ion oder Radikalkation Reaktionen in Systemen mit offenen wie mit abgeschlossenen Elektronenschalen erleichtern kann. 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.

gangsmetall-Ionen ist. Wir benutzten die ab-initio-MO-Theorie^[7], um die Modellreaktionen (a) und (b) zu untersuchen. (Die Schreibweise mit :, z.B. $[\text{Li}:\text{O}_2]^\oplus$, soll die Adduktbildung verdeutlichen.)



Beide Reaktionen sind zweistufig (**2** bzw. **5** als intermediäres Minimum). Die Reaktion zum Triplet-Dimethylenperoxy-Diradikal **2** ist nach der Berechnung (Tabelle 1) mit $34.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ endotherm und hat eine Aktivierungsenergie von $40.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Übergangszustand **1**). Obwohl man aufgrund anderer UHF-berechneter Aktivierungsenergien^[8] annehmen muß, daß diese Aktivierungsenergie wegen der Spinkontamination der UHF-Wellenfunktion zu groß ist, ist der Schluß zulässig, daß die Barriere für die Addition von Triplet-Sauerstoff an Olefine beträchtlich höher ist als z. B. die für die Addition von Sauerstoff-Radikalen^[9]. Dieser Befund bestätigt die erwartete^[10] kinetische Inertheit von Triplet-Sauerstoff selbst bei Reaktionen, die die Triplet-Hyperfläche der potentiellen Energie nicht verlassen.

Die Komplexierung des Disauerstoffmoleküls an Li^\oplus [Gl. (b)] verändert die Situation erheblich. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion zu **5** via **4** als Übergangszustand beträgt nur $7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Mit einer berechneten Reaktionsenergie von $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist diese Additionsreaktion im Grunde thermoneutral. Der Einfluß der Li^\oplus -Komplexbildung äußert sich in der Stabilisierung von Bindungen mit ungerader Elektronenzahl im Übergangszustand **4**, wie sie schon bei der radikalischen Addition an Olefine^[11] gefunden wurde, sowie in der thermodynamischen Bevorzugung der Reaktionsprodukte. Hierbei erhöhen zusätzliche Bindungen zwischen einem Sauerstoffatom und einem elektropositiveren Element (Wasserstoff oder Kohlenstoff) die Li^\oplus -Komplexbildungsenergie. Zusammenfassend bedeuten diese Veränderungen, daß die Addition von Sauerstoff an Ethen

bei Anwesenheit von Li^\oplus ein schneller, reversibler Prozeß wird.

Die zweite Stufe der Reaktion ist der Schluß des Oxiranrings und die Spaltung der O-O-Bindung. Dieser Prozeß hat eine hohe Aktivierungsenergie ($61.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, Übergangszustand **3**) bei der unkatalysierten Reaktion (a) und eine weit niedrigere bei der katalysierten Reaktion (b) ($22.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, Übergangszustand **6**). Der Gesamtprozeß (a) ist mit $27.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ endotherm, der Prozeß (b) bis zu **7** mit $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm. Schematische Energieprofile für beide Reaktionen zeigt Abbildung 1. Auch wenn der

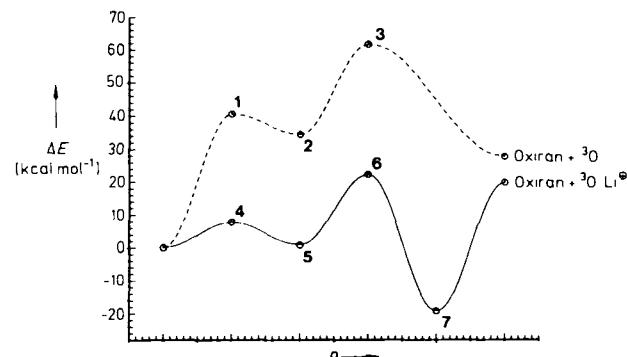


Abb. 1. Schematische Energieprofile für die Epoxidierung von Ethen durch ${}^3\text{O}_2$ (gestrichelte Linie) und ${}^3\text{O}_2:\text{Li}^\oplus$ (durchgezogene Linie). Alle Energien sind auf die Edukte bezogen; die Numerierung der stationären Punkte stimmt mit der im Text und in Schema 1 benutzten überein. ρ = Reaktionskoordinate.

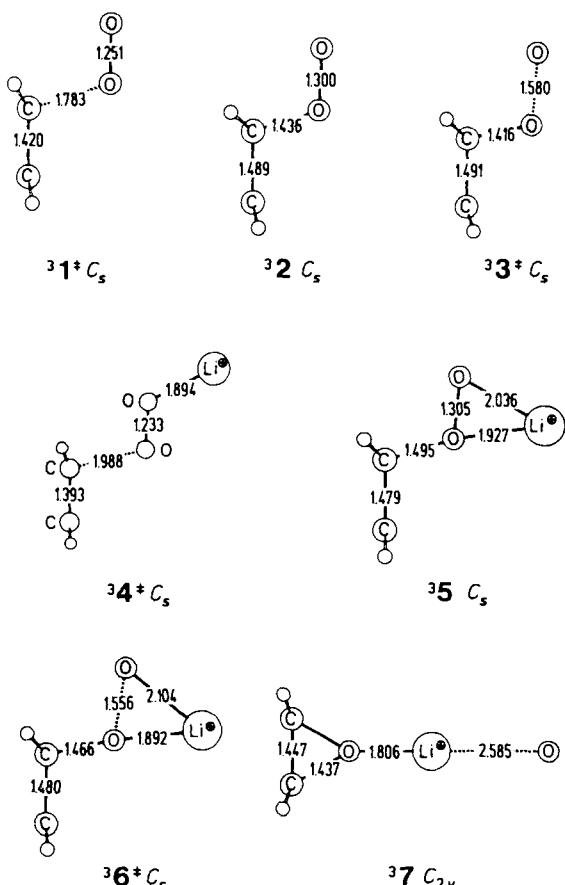
Effekt des Li^\oplus -Ions in der zweiten Stufe der Reaktion deutlich kleiner als in der ersten Stufe ist, resultiert doch ein signifikanter Gesamteffekt. In beiden Übergangszuständen der zweiten Stufe (**3**, **6**) ist die O-O-Bindung bereits gedehnt, während sich der Ringschluß durch Verkleinerung des C-C-O-Winkels noch kaum andeutet (Schema 1). Da diese Übergangszustände sehr wenig Ähnlichkeit mit den Produkten haben, wurde die intrinsische Reaktionskoordinate vom Übergangszustand zu den Produkten unter Verwendung der

Tabelle 1. Absolute [Hartrees] [a] und relative Energien [kcal mol^{-1}], in Klammern, [b] von 1–7 (Schema 1).

Spezies	NIMAG [c]	HF [a]	MP2	MP3	MP4sdtq	ZPE [d]
${}^3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	0	–227.64963 (0.0)	–228.22566 (0.0)	–228.24518 (0.0)	–228.27600 (0.0)	37.2
1	1	–227.58736 (38.6)	–228.15111 (46.3)	–228.17521 (43.4)	–228.21057 (40.6)	36.8
2	0	–227.60923 (26.5)	–228.16717 (37.9)	–228.19326 (33.7)	–228.22305 (34.4)	38.4
3	1	–227.58936 (37.3)	–228.10892 (72.7)	–228.14640 (61.4)	–228.17702 (61.6)	36.7
${}^3\text{O} + \text{Oxiran}$	0	–227.65129 (0.8)	–228.18166 (29.5)	–228.21124 (23.1)	–228.23487 (27.7)	39.1
${}^3\text{O}_2:\text{Li}^\oplus + \text{C}_2\text{H}_4$	0	–234.90058 (0.0)	–235.47695 (0.0)	–235.49624 (0.0)	–235.52041 (0.0)	37.7
4	1	–234.87603 (15.8)	–235.45406 (14.7)	–235.47393 (14.4)	–235.50866 (7.8)	38.1
5	0	–234.90005 (2.0)	–235.46566 (8.8)	–235.48948 (5.9)	–235.52179 (0.8)	39.4
6	1	–234.88410 (10.4)	–235.41616 (38.2)	–235.45097 (28.5)	–235.48494 (22.3)	37.8
7	0	–234.96912 (–40.0)	–235.50181 (–12.6)	–235.53100 (–18.8)	–235.55593 (–19.3)	40.7
${}^3\text{O}:\text{Li}^\oplus + \text{Oxiran}$	0	–234.90544 (–1.2)	–235.43804 (26.2)	–235.46770 (19.7)	–235.49176 (19.8)	39.5

[a] Restricted Hartree-Fock (RHF) für closed-shell-Systeme und unrestricted Hartree-Fock (UHF) für Radikale. [b] Energien enthalten Nullpunktsschwingungsenergien. [c] Zahl der imaginären Schwingungsfrequenzen (1: Übergangszustand, 0: Minimum). [d] Nullpunktsschwingungsenergie [kcal mol^{-1}].

IRC-Option des Gaussian-88-Programmpakets verfolgt^[11]. Die Rechnungen ergaben darüber hinaus, daß die Triplett-Sauerstoff-Addition über einen *s-trans*-Übergangszustand verläuft, während bekanntlich Singlett-Sauerstoff *s-cis* an Ethen addiert wird^[12].



Schema 1. Auf dem HF-Niveau berechnete Strukturparameter von 1–7.

Wir betonen nochmals^[1–4], daß ähnliche Ergebnisse ganz allgemein für $^3\text{O}_2$, das an Metall-Ionen komplexiert ist, zu erwarten sind. Li^\oplus , das für Berechnungen ein leicht handhabbares Modell-Kation ist, sollte einen größeren Effekt als schwerere Metalle zeigen^[4, 13]; er muß jedoch nicht auf dieses Element beschränkt sein. Obwohl unsere Modellstudien nicht direkt mit enzymatischen Systemen in Beziehung gebracht werden können, möchten wir dennoch herausstellen, daß $^3[\text{O}_2 : \text{Li}]^\oplus$ sowohl die Wasserstoffabstraktion^[4] als auch die Epoxidierung mit einer Reaktivität ähnlich der von Cytochrome P 450^[6] durchführen kann. Unsere Berechnungen liefern darüber hinaus indirekt einen Hinweis darauf, daß die elektrostatische Komponente der Cytochrome-P 450-Katalyse größer sein könnte, als allgemein angenommen wird. Weiterhin wird auch durch Reaktion (b) ein Sauerstoffatom gebildet, so daß zwei Epoxidierungen mit einem Sauerstoffmolekül möglich sein sollten. Unsere Ergebnisse und die bemerkenswerte Gasphasen-Reaktivität von Übergangsmetall-Ionen^[14] legen den Schluß nahe, daß die „Chemie nackter Ionen“ möglicherweise ein gutes Modell für die Abläufe in weitaus komplexeren Systemen wie Zeolithen^[3, 15] und Enzymen sein könnte.

Eingegangen am 15. Januar 1990 [Z 3740]

CAS-Registry-Nummern:
 C_2H_4 , 74-85-1; Li^\oplus , 17341-24-1.

- [1] T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1774–1776.
- [2] A. von Onciu, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1082–1084.
- [3] T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1672–1678.
- [4] H. Hofmann, T. Clark, unveröffentlicht.
- [5] Siehe beispielsweise K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431–458.
- [6] V. Ullrich, *Top. Curr. Chem.* 83 (1979) 67–104.
- [7] Alle Berechnungen wurden mit dem Gaussian-88-(M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol, J. A. Pople: *Gaussian Inc.*, Pittsburgh PA) oder Cadpac-4.0-Programm (R. D. Amos, J. E. Rice: *CADPAC: The Cambridge Analytic Derivates Package*, issue 4.0, Cambridge 1987) und 6-31G*-Basisätzen (P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213) auf einer Convex C2 oder einer Cray YMP-432 durchgeführt. Alle Geometrieeoptimierungen wurden mit dem unrestricted-Hartree-Fock(UHF)-Formalismus ausgeführt. Zur Charakterisierung der stationären Punkte wurde die Kraftkonstantenmatrix jeweils auf dem gleichen Niveau diagonalisiert. Alle im Text vorkommenden Energien enthalten eine Moller-Plesset-Korrektur für Elektronenkorrelation vierter Ordnung, die einfache, zweifache, dreifache und vierfache Anregung enthält (MP4sdq; C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618; J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* 9 (1975) 229; J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* 10 (1976) 1; M. J. Frisch, R. Krishnan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* 75 (1980) 66), sowie eine Nullpunktenergie-Korrektur, für die die UHF-Schwingungsfrequenzen benutzt wurden. Da der Übergangszustand 3 schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt der Reaktion erreicht wird, wurde die intrinsische Reaktionskoordinate in Richtung des Oxiranprodukts verfolgt, um die Natur der Reaktion zu bestätigen.
- [8] C. Gonzalez, C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 2435–2440, 8388.
- [9] C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4193–4198.
- [10] Siehe beispielsweise G. A. Hamilton in O. Hayashi (Hrsg.): *Molecular Mechanism of Oxygen Activation*, Academic Press, New York 1974, S. 405–451.
- [11] Denkbare Alternativ-Reaktionen wie die Dioxetanbildung, die mit den hier betrachteten Prozessen konkurrieren könnten, wurden in dieser Studie nicht berücksichtigt.
- [12] G. Tonachini, H. B. Schlegel, F. Bernardi, M. A. Robb, *THEOCHEM* 31 (1986) 221–227.
- [13] T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 761–763.
- [14] H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282–287.
- [15] A. K. Ghosh, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4439–4446.

Concanavalin A bindet Pyranoside und deren Tetraacetate gleichermaßen stereoselektiv **

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop* und Michael Arlt

Das Protein Concanavalin A (= Con A) bindet Kohlenhydrat-Kopfgruppen stereoselektiv, wenn sie in Form von wenigstens zwei benachbarten Hexose-Einheiten an den Oberflächen von Glycoproteinen^[1] oder Vesikeln^[2] auftreten. Systeme mit D-Glucopyranose- und D-Mannopyranose-Einheiten werden agglutiniert, solche mit D-Galactopyranose-Einheiten nicht. Rinnen^[3], flache Taschen^[4], aber auch nicht-spezifische^[5] oder je nach Substrat variierende^[6] Bindungsstellen wurden durch röntgenographische Untersuchungen von Monosaccharid-Komplexen charakterisiert. Keines der bisherigen Bindungsmodelle ist mit den im folgenden beschriebenen experimentellen Ergebnissen in Einklang.

Agglutinations-Versuche mit 10^{-4} M wäßrigen Suspensions der Glycolipide **1a**–**1d**^[7] und 1 mg Con A pro mL^[8]

[*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, Dipl.-Chem. M. Arlt
 Institut für Organische Chemie der
 Freien Universität
 Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 312 Gerichtete Membranprozesse), der Kommission für Forschung und Wissenschaftlichen Nachwuchs der Freien Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.