

Bei der Photolyse von **1–4** in CS_2 -Suspensionen erfolgt im Falle von **1** eine Addition unter Bildung des Diisothiocyanato-nickel(II)-Komplexes, während mit **2–4** die entsprechenden Azido(isothiocyanato)nickel(II)-Komplexe entstehen. Die Konstitution wurde mit HPLC und IR-Spektroskopie ermittelt, wobei mit unabhängig synthetisierten Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{P}_2^*)(\text{NCS})_2]$ oder $[\text{Ni}(\text{P}_2^*)(\text{N}_3)(\text{NCS})]$ ^[15] verglichen wurde. Auch hier wurde eine erhebliche Photoreaktivität von $[\text{Ni}(\text{P}_2^*)(\text{NCS})_2]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{P}_2^*)(\text{N}_3)(\text{NCS})]$ nachgewiesen, so daß die Aufarbeitung und analytische Charakterisierung der Photolyseprodukte analog zu den Isocyanatokomplexen erfolgte.

Schließlich konnte in Abwesenheit von Nitrenfängern gezeigt werden, daß nach CT-Anregung von **1–4** koordinativ ungesättigte Metallkomplexfragmente des Typs $[\text{Ni}^0(\text{P}_2^*)]$ **1b–4b** gebildet werden, die z.B. mit Propiolsäuremethylester **9** eine photoinduziert-katalytische Cyclotrimerisierung zu Benzol-1,3,5-tricarbonsäuremethylester **10** (Trimesinsäuretrimethylester) bewirken, dessen ausschließliche Bildung bei Bestrahlung von **2** in CH_2Cl_2 mit GC-MS nachgewiesen werden konnte^[16] (siehe Schema 1).

Damit ergibt sich für **1–4** ein stark substratabhängiger Photolyseverlauf, der von dem der analogen Komplexe der schweren d⁸-Metallionen Pd^{II} und Pt^{II} völlig verschieden ist.^[1, 3c] Die gemäß Schema 1 ablaufenden Einzelschritte ermöglichen zugleich einen bequemen photochemischen Zugang zu reaktiven Intermediaten. Deren Nutzung für photokatalytische Systeme ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 23. Juli 1996 [Z 9368]

Stichworte: Insertionen · Nickel · Nitrene · N-Liganden · Photochemie

- [1] H. Hennig, R. Stich, H. Knoll, D. J. Stukens, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 313.
- [2] T. Jin, T. Suzuki, T. Imamura, M. Fujimoto, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1280.
- [3] a) C. Bartocci, F. Scandola, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 230; b) A. Vogler, C. Quett, H. Kunkely, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1486; c) H. Knoll, R. Stich, H. Hennig, D. J. Stukens, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 71.
- [4] F. Basolo, *J. Indian Chem. Soc.* **1977**, *54*, 7.
- [5] H. D. Gafney, J. L. Reed, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7998.
- [6] J. L. Reed, H. D. Gafney, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1363.
- [7] R. Ngai, Y.-H. L. Wang, J. L. Reed, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3802.
- [8] M. E. Sigman, T. Aubrey, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4297.
- [9] a) K. von Werner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3209; b) W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 143.
- [10] **1–4** wurden nach modifizierten Vorschriften hergestellt: K. Bowman, Z. Dori, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 395.
- [11] J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1378.
- [12] Beispielsweise 8 h polychromatische Bestrahlung ($\lambda^{irr} < 320$ nm) von 270 mg **2** in 50 mL CH_2Cl_2 im Schlenk-Gefäß, Ar, Steilkantenfilter, Abtrennung von $[\text{Ni}(\text{N}_3)_2]$ und Entsorgung mit verdünnter Salzsäure, Fällung von **2b** mit *n*-Hexan, Abtrennung von restlichem **2** durch Umkristallisation aus Xylol, bis IRspektroskopisch keine N_3^- -Banden mehr nachweisbar sind; orangegelebe Nadeln, Ausbeute 160 mg **2b** $\geq 75\%$.
- [13] Der Ausgleich der Wasserstoffbilanz erfolgt durch Wasseranteile im Lösungsmittel oder bei der wäßrigen Aufarbeitung der Photolyseprodukte.
- [14] G. Swift, D. Swern, *Org. Chem.* **1967**, *13*, 511.
- [15] a) P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1462; b) R. C. R. Coussmaker, M. H. Hutchinson, J. R. Mellor, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, *ibid.* **1961**, 2705.
- [16] Beispielsweise polychromatische Bestrahlung ($\lambda^{irr} > 320$ nm) von 50 mg **2** in 20 mL CH_2Cl_2 , Schlenk-Gefäß, Steilkantenfilter, Ar, führt in Gegenwart von 1.1 g **9** zur Bildung von 0.70 g **10** $\cong 64\%$; Ausbeutebestimmung mit GC (Eichung mit kommerziell erhältlichem **9**).

Reversible Dimerisierung von Diphenylpolyen-Radikalkationen: eine Alternative zum Bipolaron-Modell**

Andreas Smie und Jürgen Heinze*

Der klassische Ansatz zur Charakterisierung der besonderen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren ist das Bipolaron-Modell, das, ausgehend von Prinzipien der anorganischen Festkörperphysik, eine Stabilisierung von Bipolaronen gegenüber Polaronen aufgrund von Gitterverzerrungen postuliert.^[1] In der Terminologie der Chemie entsprechen Polaronen Radikalionen, während Bipolaronen spingekoppelten diionischen Zuständen gleichzusetzen sind. Bei der Übertragung des Bipolaron-Modells auf organisch leitfähige Polymere wurde bislang davon ausgegangen, daß in den kettenförmigen konjugierten Systemen durch die Polaron-Bildung eine intramolekulare Verzerrung der Kette erfolgt, bei der z.B. durch den Übergang von einer benzoiden in eine chinoide Struktur eine partielle Einebnung der Kettensegmente eintritt. Diese Tendenz sollte sich mit der Bipolaron-Bildung erheblich verstärken, so daß der resultierende Zustand mit einer planarisierten Kettenstruktur gegenüber zwei Polaron-Zuständen signifikant stabilisiert sein sollte.

Sowohl die experimentelle Forschung in der Physik als auch die in der Chemie ist bis zum heutigen Tage darum bemüht, dieses Modell ohne Einschränkungen zu bestätigen. Die offensichtlichen Schwierigkeiten, die es unter anderem bei der Interpretation der Redoxaufladung^[2] oder des Memory-Effektes^[3] auslöst, blieben bislang entweder unbeachtet oder wurden durch Hilfsannahmen wegdiskutiert.

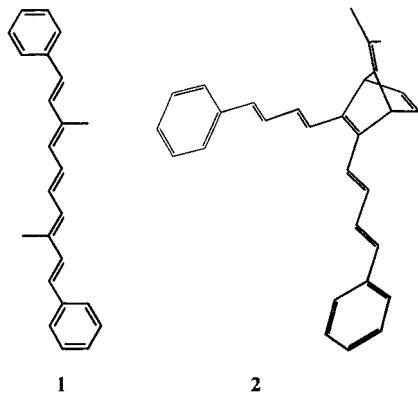
In den letzten Jahren wurden durch die Untersuchung von monodispersen Oligomeren, deren Kettenlängen gezielt variiert werden konnten, wesentliche neue Erkenntnisse über die Eigenschaften der zugeordneten polymeren Systeme gewonnen.^[4–11] Diese „oligomeric approach“ hat dazu beigetragen, daß sich unser Verständnis über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von leitfähigen Polymeren in jüngster Zeit erheblich verbessert hat.

Seit etwa vier Jahren finden sich in der Literatur spektroskopische Daten, die belegen, daß zwischen Radikalionen von konjugierten Oligomeren intermolekulare Wechselwirkungen auftreten.^[12–18] So wurden für die Radikalkationen einiger end-capped Thiophen-,^[14–17] Pyrrol-^[19] und Anilinoligomere^[20] UV/VIS- und ESR-Spektren aufgenommen, die sich konzentrations- und temperaturabhängig veränderten. Da in allen Fällen die voltammetrischen Untersuchungen die reversible Bildung von Radikalkationen ohne chemische Folgeschritte anzeigen, schlossen die Autoren auf die reversible Bildung von schwach wechselwirkenden „ π -Meren“, die sich in der vorgegebenen Meßzeitskala rasch bilden, aber auch relativ schnell zerfallen. Mit der π -Meren-Bildung konnte zwar die rasche Abnahme von Spinzuständen bei der Beladung erklärt werden, die prinzipiellen Annahmen des Bipolaron-Modells und dessen Widersprüche wurden durch diese Befunde jedoch nicht tangiert.

Wir berichten hier über cyclovoltammetrische und spektroskopische Untersuchungen zur Oxidation der Diphenylpolyene **1** und **2**, die erstmals klare Hinweise liefern, daß nach der Radik-

[*] Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. A. Smie
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/203-6222

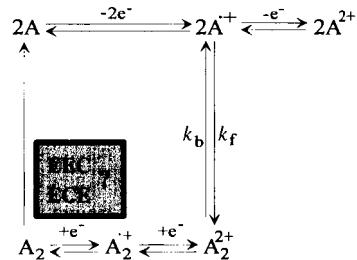
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-D. Martin, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, danken wir für die Bereitstellung der Diphenylpolyene.



kalionenbildung eine rasche reversible Dimerisierung zwischen Oligomerketten unter Bildung einer σ -Bindung eintritt.

Im üblichen voltammetrischen Experiment bei Raumtemperatur mit kleinen Vorschubgeschwindigkeiten und kleinen Konzentrationen ($c \leq 10^{-3}$ M) zeigten 1 und 2 kaum Auffälligkeiten (Abb. 1 a, b). Man beobachtete scheinbar reversible Oxida-

beobachteten Phänomene belegten eindeutig, daß nach der Radikalkationenbildung eine reversible Dimerisierung der Spezies unter Bildung eines dimeren Dikations eintritt (Schema 1). Folgende Einzelbefunde beweisen diesen Mechanismus.



Schema 1. Mechanismus der Oxidation von 1 und 2. EEC = Zweifacher Elektronen-transfer, gefolgt von chemischer Reaktion; ECE = Elektronentransfer, gefolgt von chemischer Reaktion, gefolgt von Elektronen-transfer.

Im voltammetrischen Experiment werden mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit die zunächst nahe bei 1 liegenden Peakstromverhältnisse i_{pc}/i_{pa} der Wellen des ersten Redoxschrittes kleiner, d.h. die zugeordnete kathodische Welle im Umkehrvorschub verschwindet. Gleichzeitig erscheint eine neue kathodische Welle im Potentialbereich zwischen 0.18 und 0.24 V (Abb. 2, Tabelle 1), und der Peakstrom der zweiten anodischen

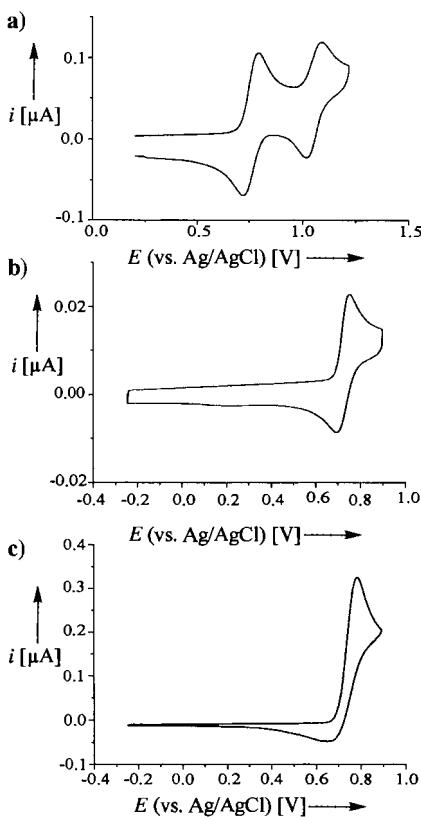


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (TBAPF₆).
 a) $T = 273 \text{ K}$, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $c_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; b) $T = 233 \text{ K}$, $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$,
 $c_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; c) $T = 233 \text{ K}$, $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$, $c_2 = 9.9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

tionsschritte, die im Cyclovoltammogramm durch gleichwertige anodische und kathodische Stromwellen mit einer Peakseparation von ≥ 60 mV identifiziert werden konnten. Die zueinander leicht unterschiedlichen Peakströme des ersten und zweiten Redoxschrittes ließen erkennen, daß ein komplizierterer Mechanismus vorliegen mußte. Weitere Experimente, die daraufhin unter Variation der Konzentration, Vorschubgeschwindigkeit und der Temperatur durchgeführt wurden, ergaben sehr starke Veränderungen in den Cyclovoltammogrammen. Auswertungen aller

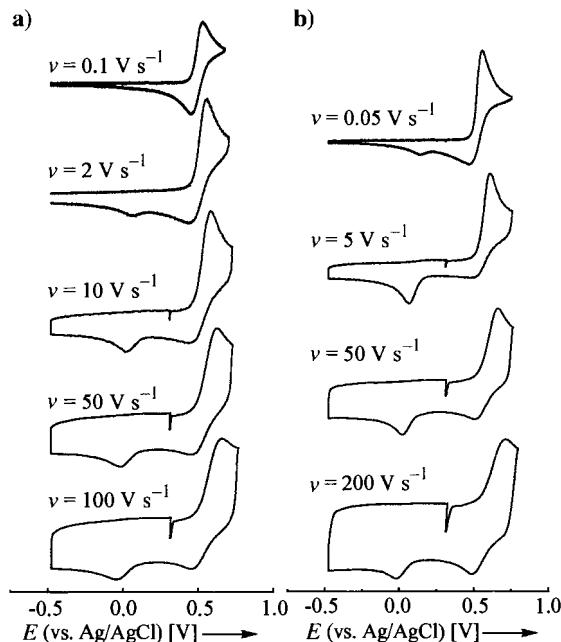


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M TBAPF}_6$, $c = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bei mehreren Vorschubgeschwindigkeiten. a) $T = 298 \text{ K}$, b) $T = 273 \text{ K}$.

Tabelle 1. Formale Redoxpotentiale von **1** und **2**; $T = 273\text{ K}$, $v = 0.1\text{ Vs}^{-1}$.

	1 [a]	2 [a]	2 [b]
E_1^0 (Monomer)	[V]	0.72	0.61
E_2^0 (Monomer)	[V]	0.98	0.98
$E_{1\text{Peak}}$ (Dimer)	[V]	0.18–0.24	\approx 0.26
$E_{2\text{Peak}}$ (Dimer)	[V]	0.18–0.24	\approx 0.26
$E_{3\text{Peak}}$ (Dimer)	[V]	1.8	—

[a] CH_2Cl_2 . [b] CH_3CN .

Welle, die die Bildung des monomeren Dikations anzeigen, nimmt ab. Wird die Vorschubgeschwindigkeit auf Werte oberhalb $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ gesteigert, nimmt das Peakstromverhältnis der Wellen des ersten Redoxprozesses wieder zu und der Peakstrom der Welle des zweiten Oxidationsschrittes nähert sich dem des

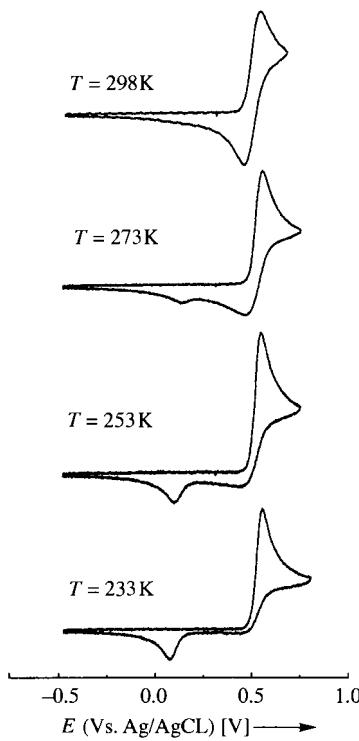


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M}$ TBAPF₆, $c = 4.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ bei mehreren Temperaturen; $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$.

wicht ein, d. h. in der experimentellen Meßzeitskala reagiert zwar das an der Elektrode erzeugte Radikalkation mit hoher Geschwindigkeit zum Folgeprodukt, dieses geht aber sofort und mit kleinerer Rückgeschwindigkeit soweit wieder in das Radikalkation über, daß es im voltammetrischen Umkehrvorschub der Neutralspezies reduziert werden kann. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit nimmt der Einfluß der langsamen Umkehrreaktion ab; das Radikalkation wird in der Meßzeitskala nicht mehr regeneriert. Konsequenterweise nimmt im Voltammogramm das Signal für die Reduktion des Radikalkations ab, und es erscheint eine neue kathodische Welle, die der Reduktion des Folgeproduktes entspricht. Schließlich wird bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten die Meßzeitskala so kurz, daß das Radikalkation nicht mehr reagieren kann, und im Voltammogramm nähern sich die Wellen der beiden Paare $\text{A}/\text{A}^{\cdot+}$ und $\text{A}^{\cdot+}/\text{A}^{2+}$ denen reiner Redoxübergänge.

Die starke Konzentrationsabhängigkeit der voltammetrischen Signale führt zu der Aussage, daß die nach dem Ladungstransfer eintretende Folgereaktion zweiter Ordnung ist und daß es sich um eine Dimerisierung handelt. Durch die Konzentrationserhöhung der redoxaktiven Spezies wird die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion zwischen den Radikalionen erhöht, während die Kinetik der Rückreaktion erster Ordnung nicht verändert wird. Der Übergang von der thermodynamischen zur kinetischen Kontrolle bedingt wiederum, daß die Dimerisierung dominiert. Im Voltammogramm werden die Wellen für die Reduktion des Radikalkations und dessen Oxidation zum Dikation kleiner oder verschwinden sogar vollständig.

Die experimentellen Resultate, die bei Temperaturerniedrigung erhalten werden, bestätigen den für Raumtemperatur aufgestellten Mechanismus. Da mit sinkenden Temperaturen aufgrund der negativen Reaktionenthalpie und des schwindenden Entropieeinflusses das Gleichgewicht zugunsten des dimeren Dikations verschoben wird, die Geschwindigkeit seiner Zerfalls-

reaktion also abnimmt, resultiert bereits bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten kinetische Kontrolle, wobei im voltammetrischen Umkehrvorschub die Welle für die Reduktion des dimeren Folgeproduktes besonders deutlich hervortritt. Ob diese Reduktion im Sinne eines EEC- oder ECE-Mechanismus verläuft, kann derzeit nicht geklärt werden.

Die quantitative Auswertung der voltammetrischen Meßdaten bestätigt das qualitative Bild. Hierzu wurden die Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktion mit Arbeitskurven^[21, 22] und Simulationsrechnungen^[23] im Temperaturbereich zwischen 298 und 233 K bestimmt. Die Ergebnisse der Auswertung einschließlich der Aktivierungs- und thermodynamischen Reaktionsparameter sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Aus der quanti-

Tabelle 2. Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten für die reversible Dimerisierung.

	$T = 298 \text{ K}$	$T = 273 \text{ K}$	$T = 253 \text{ K}$	$T = 233 \text{ K}$
1 [a]				
$K [\text{L mol}^{-1}]$	1×10^4	6×10^4	1×10^5	2×10^6
$k_f [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	5×10^6	5×10^6	5×10^6	5×10^6
$k_b [\text{s}^{-1}]$	500	85	33	2.5
2 [a]				
$K [\text{L mol}^{-1}]$	1.2×10^5	1.2×10^6	1×10^7	3×10^8
$k_f [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	5×10^6	5×10^6	5×10^6	5×10^6
$k_b [\text{s}^{-1}]$	42	4.2	0.5	0.02
2 [b]				
$K [\text{L mol}^{-1}]$	3.5×10^5 [c]	3.45×10^6	8.64×10^7	–
$k_f [\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	3×10^6 [c]	3×10^6	3×10^6	–
$k_b [\text{s}^{-1}]$	9 [c]	0.9	0.04	–

[a] CH_2Cl_2 . [b] CH_3CN . [c] $T = 293 \text{ K}$.

Tabelle 3. Reaktions- [a] und Aktivierungsparameter [b] der reversiblen Dimerisierung.

	1 [c]	2 [c]	2 [d]
$\Delta H^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$	–46	–69	–85
$\Delta S^0 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	–80	–133	–124
$\Delta H_f^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$	–2.2	–2.2	–2.3
$\Delta S_f^0 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	–124	–124	–128
$\Delta H_a^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$	44	67	83
$\Delta S_a^0 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	–44	11	57

[a] Bestimmung über van't Hoff'sche Reaktionsisobare. [b] Eyring-Auftragung. [c] CH_2Cl_2 . [d] CH_3CN .

titativen Analyse ergibt sich weiterhin eindeutig, daß eine Radikalkationendimerisierung (RR-Kupplung) stattfindet und nicht, wie für irreversible Prozesse öfters postuliert, eine Kupplung zwischen Neutralspezies und Radikalkationen (RS-Kupplung).^[24] Auffällig ist die geringe Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Dimerisierung, aus denen sich Werte der Aktivierungsenthalpie nahe Null bzw. sogar mit negativen Vorzeichen ableiten lassen.

Über Reaktionen mit scheinbar negativen Aktivierungsenergien wurde in der Literatur schon berichtet.^[25–27] Zur Interpretation geht man von einer schnellen vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion aus, deren negative Standardreaktionsenthalpie im Betrag größer ist als die Aktivierungsenergie der eigentlichen Dimerisierung.^[25, 26] Im gegebenen Fall ist jedoch unklar, welcher Prozeß einen hinreichend großen negativen Beitrag leisten könnte. Die relativ kleinen Geschwindigkeitskonstanten in Verbindung mit niedrigen Aktivierungsparametern, die bereits

mehrfach bei Dimerisierungen von Radikalionen^[27] gemessen wurden, lassen sich aber auch auf diffusionskontrollierte Prozesse zwischen gleichsinnig geladenen Teilchen zurückführen. Quantitative Aussagen hierzu ergeben sich aus der Debye-Smoluchowski-Theorie.^[28] Für detaillierte Angaben über die Elementarschritte sind allerdings weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen notwendig.

In allen bisher erschienenen Arbeiten, die intermolekulare Reaktionen zwischen Radikalkationen konjugierter Systeme zum Inhalt haben, wird die Bildung von π -Meren postuliert. Die Abstandsabhängigkeit der bindenden Wechselwirkungen bei Wursters Blau^[29] und bei Viologenen^[30] kann als Hinweis auf die Existenz solcher Komplexe gewertet werden. Auch das Fehlen jeglicher elektrochemischer Befunde für eine Folgereaktion wurde bislang im Sinne einer schnellen Gleichgewichtsreaktion mit niedrigen Reaktionsenergien gedeutet. Die bisher einzige Röntgenstrukturuntersuchung eines end-capped Thiophens gibt weder über die π -Meren-Bildung^[31] noch über die σ -Bindungsbildung Aufschluß.

In den meisten Fällen wurden die für π -Mere erwarteten Charge-Transfer-Banden in den UV/VIS-Spektren der Radikalkationen von oligomeren Thiophenen und Pyrrolen nicht beobachtet.^[32] Dies wurde mit einer geringen Polarisierbarkeit der π -Mere begründet.^[19] Wir fanden ebenfalls keine Charge-Transfer-Banden in den UV/VIS-Spektren der Radikalkationen von **1** und **2** (Abb. 4). Vielmehr sind die Übergänge, die dem

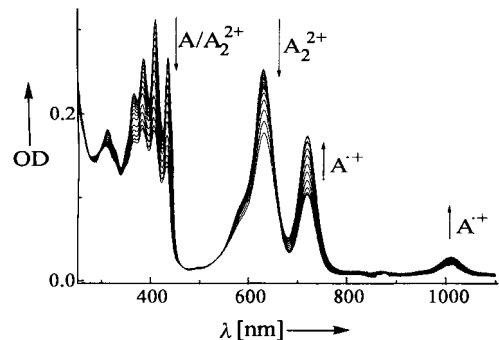


Abb. 4. Absorptionsspektren von **1**⁺ und dessen Dimer in CH_2Cl_2 , Temperaturvariation von $T = 233\text{ K}$ nach $T = 273\text{ K}$ (Pfeile). Oxidationsmittel FeCl_3 , kein vollständiger Umsatz. OD: Optische Dichte.

Dimer zuzuschreiben sind, alle kurzwellig gegenüber denen des Monomers verschoben. Die sehr großen Reaktionsenthalpien (keine Bindungsenthalpien) mit Werten zwischen -60 bis -90 kJ mol^{-1} für die Bildung der Dimere sowie die untereinander sehr ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten von **1** und **2** bei unterschiedlicher sterischer Hinderung sprechen unter Berücksichtigung der weiterhin bestehenden Coulomb-Abstoßung eindeutig gegen eine einfache Charge-Transfer-Wechselwirkung.

AM1-Rechnungen, die unter der Annahme der Bildung einer Benzyl- σ -Bindung zwischen zwei geladenen Monomerketten durchgeführt wurden, zeigen trotz der in der Gasphase vollständig wirkenden Coulomb-Abstoßung eine sehr starke Stabilisierung eines solchen Systems gegenüber dem reinen π -Komplex von 167 kJ mol^{-1} .

Im Falle des 4,4'-Dimethoxystilbens, der kleinsten Einheit der strukturell verwandten Diphenylpolyene und Phenylenvinylen, dessen Radikalkation ebenfalls in Benzylstellung reversibel dimerisiert,^[33] konnte das Kupplungsprodukt nach Zugabe von Wasser als Tetrahydrofuranerivat abgefangen werden.^[34] Auf eine Dimerisierung von Radikalkationen weisen ebenfalls die

von Effenberger untersuchten dimeren σ -Komplexe von 2,4,6-Tripyrrololidinobenzolderivaten hin.^[35] Alle diese Befunde führen zum Schluß, daß analog zur reversiblen Dimerisierung von Radikalationen^[21, 27, 36] eine σ -Bindung zwischen den geladenen Monomeren gebildet wird. Die mögliche Bildung von σ -Bindungen zwischen Radikalkationen oligomerer Thiophenderivate wird auch von anderen Autoren diskutiert.^[37]

Die Anzahl der untersuchten oligomeren Systeme, die dieses Verhalten aufweisen, hat in der Zwischenzeit erheblich zugenommen. Neben den Oligoenen dimerisieren oligomere Thiophene,^[38] Oligophenylenvinylene^[39] sowie 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren^[40]. Kürzlich konnte auch die seit längerem postulierte reversible Dimerisierung von [60]-Fulleren-Radikalationen unter Bildung einer σ -Bindung^[41–43] mit hochaufgelöster ^{13}C -NMR Spektroskopie nachgewiesen werden.^[44] Es hat den Anschein, daß hier ein allgemeines Reaktionsprinzip für Radikal(kationen) gefunden worden ist, wobei die bislang untersuchten experimentellen Beispiele vorwiegend konjugierte kettenförmige Oligomere betreffen. Die Gleichgewichtslage und die Kinetik solcher Reaktionen werden durch die jeweilige Struktur des Systems und Umgebungseinflüsse determiniert. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die Eigenschaften von leitfähigen Polymeren eröffnet neue Perspektiven bei der Interpretation der Ladungsspeicherung und der Leitfähigkeit. Entgegen den Vorhersagen des Bipolaron-Modells beruht die energetische Stabilisierung solcher Systeme nicht auf einer Gitterrelaxation infolge von Verzerrungen der Kettensegmente durch ein Polaron oder Bipolaron, sondern resultiert aus der intermolekularen Kupplung zwischen zwei π -Radikalzentren unter Bildung einer σ -Bindung, wobei im Polymer dann ein Netzwerk entsteht. Letzterer Prozeß, der, wie die Experimente eindeutig belegen, eine deutliche Stabilisierung auslöst (Tabelle 3) und zudem lokalisierte Ladungen nach sich zieht, erklärt die ausgeprägte Hysterese zwischen Ladung und Entladung wie auch die niedrige Leitfähigkeit bei kleiner Beladungshöhe.

Experimentelles

Die cyclovoltammetrischen Experimente wurden mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt, bestehend aus einer Platin-Scheibenelektrode $d = 1\text{ mm}$ (oder $0.5\text{ mm}/0.1\text{ mm}$) als Arbeitselektrode, Platindraht-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl -Referenzelektrode. Die Potentiale wurden gegen das Ferrocen/Ferrocinium-Redoxpaar bestimmt. Als Elektrolyte wurden Lösungen von 0.1 M TBAPF₆ in Dichlormethan oder Acetonitril verwendet. Die UV/VIS-Spektren wurden in Dichlormethan aufgenommen; die Oxidation der Diphenylpolyene wurde mit einer $\text{FeCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung durchgeführt.

Eingegangen am 8. August 1996 [Z 9438]

Stichworte: Cyclovoltammetrie · Kinetik · Materialien · Radikationen

- [1] a) G. Horowitz, A. Yassar, H. J. von Bardeleben, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 245; b) J. L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309; c) K. Menke, S. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, *20*, 1; *ibid.* **1986**, *20*, 33; d) J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 5843; e) J. L. Brédas, B. Thémans, J. M. André, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 7827; f) J. L. Brédas, B. Thémans, J. G. Fripiat, J. M. André, R. R. Chance, *ibid.* **1984**, *29*, 6761; g) R. R. Chance, J. L. Brédas, R. Silbey, *ibid.* **1984**, *29*, 4491.
- [2] E. M. Genies, J.-M. Pernaut, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *191*, 111.
- [3] a) J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 960; b) G. Inzelt, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 83; c) J. L. Baudoin, F. Chao, M. Costa, *J. Chim. Phys.* **1989**, *86*, 181; d) B. Villeret, M. Nechtschein, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1285; e) C. Odin, M. Nechtschein, *Synth. Met.* **1991**, *44*, 177.
- [4] F. Garnier, G. Horowitz, D. Fichou, *Synth. Met.* **1989**, *28*, c705.
- [5] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102.
- [6] D. Delabougline, M. Hmyene, G. Horowitz, A. Yassar, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 107.
- [7] T. Bally, K. Roth, W. Tang, R. R. Schrock, K. Knoll, L. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2440.
- [8] G. Zotti, S. Martina, G. Wegner, A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 798.

- [9] Z. G. Xu, G. Horowitz, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *335*, 123.
- [10] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555.
- [11] J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1097.
- [12] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J. F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2728.
- [13] M. G. Hill, J. F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1106.
- [14] P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10217.
- [15] P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 76.
- [16] U. Segelbacher, N. S. Sariciftci, A. Grupp, P. Bäuerle, M. Mehring, *Synth. Met.* **1993**, *55*–57, 4728.
- [17] P. Hapiot, P. Audebert, K. Monnier, J.-M. Pernaut, P. Garcia, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1549.
- [18] P. Audebert, P. Hapiot, J.-M. Pernaut, P. Garcia, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *361*, 283.
- [19] J. A. E. H. Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. E. Meijer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 638.
- [20] T. Moll, J. Heinze, *Macromolecular Symposium*, Freiburg, **1995**.
- [21] C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *137*, 143.
- [22] Die Arbeitskurven wurden für eine umkehrbare Dimerisierungsreaktion aus Simulationsrechnungen erstellt. Die meßtechnisch notwendige Verwendung von Elektroden mit unterschiedlichen Radien führte zu Problemen bei der Auswertung, da der Einfluß der Elektrodengröße auf das resultierende Diffusionsfeld (z.B. hemisphärischer Massentransport) und somit auf die Form und Größe des voltammetrischen Signals nicht korrekt berücksichtigt werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstanten wie auch die Aktivierungsparameter weisen deshalb eine Fehlerbreite von mindestens $\pm 20\%$ auf.
- [23] a) M. Störzbach, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *342*, 1; b) M. Rudolph, *ibid.* **1991**, *314*, 13; c) M. Rudolph, *ibid.* **1992**, *338*, 85.
- [24] a) T. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 985; b) S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 229.
- [25] J. Jähme, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4011.
- [26] A. I. Burshtein, I. V. Khudyakov, B. I. Yakobson, *Prog. React. Kinet.* **1984**, *13*, 221.
- [27] a) V. D. Parker, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6371; b) O. Hamme-rich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **1983**, *37*, 851; c) M. Svan, V. D. Parker, *ibid.* **1985**, *39*, 445; d) V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, *37*, 423.
- [28] P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* **1942**, *82*, 265.
- [29] K. Uemura, S. Nakayama, Y. Seo, K. Suzuki, Y. Ooshika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 1348.
- [30] W. Geuder, S. Hüning, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665.
- [31] D. D. Graf, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5480.
- [32] Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1013.
- [33] In supergetrocknetem Dichlormethan oder Acetonitril beobachtet man zwei scheinbar reversible Redoxprozesse unter Bildung eines Dikations. Mit Variation der Temperatur, Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit wurden analoge voltammetrische Befunde erhalten.
- [34] a) G. Burgbacher, H. J. Schäfer, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7590; b) J. Heinze, H. J. Schäfer, P. Hauser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] a) F. Effenberger, K.-E. Mack, R. Niess, F. Reisinger, A. Steinbach, W.-D. Stohrer, J. J. Stezowski, I. Rommel, A. Maier, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4379; b) F. Effenberger, W.-D. Stohrer, K.-E. Mack, F. Reisinger, W. Seufert, H. E. A. Kramer, R. Föll, E. Vogelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4850.
- [36] a) V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **1981**, *35*, 595; R. M. Crooks, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *240*, 253.
- [37] Y. Yu, E. Gunic, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 255.
- [38] P. Tschuncky, J. Heinze, G. Kossmehl, G. Engelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] A. Smie, J. Heinze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] P. Hübler, J. Heinze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] J. Heinze, A. Smie, *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, *94*–24, 1117.
- [42] A. Smie, J. Heinze, *Phys. Chem. Fullerenes Deriv. Proc. Int. Wintersch. Electron. Prop. Novel Mater.* (Hrsg.: H. Kuzmany), World Scientific, Singapore, **1995**, *S*, 254.
- [43] Q. Zhu, D. E. Cox, J. E. Fischer, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 3966.
- [44] K. F. Thier, M. Mehring, F. Rachdi, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, im Druck.

Asymmetrische Epoxidierung von Chalkonen mit chiral modifizierten Lithium- und Magnesium-*tert*-butylperoxiden**

Catherine L. Elston, Richard F. W. Jackson,*
Simon J. F. MacDonald und P. J. Murray

Die asymmetrische Epoxidierung spielt eine zentrale Rolle in den jüngsten Entwicklungen zur stereoselektiven Synthese chiraler Moleküle. Die Entdeckung katalytischer Methoden zur asymmetrischen Epoxidierung von Allylalkoholen^[1] und von Alkenen mit isolierter Doppelbindung^[2] stand am Anfang der Darstellung einer Vielzahl wertvoller enantiomerenreicherter Intermediate. Die asymmetrische Epoxidierung elektronenarmer Alkene, insbesondere von Chalkonderivaten, wurde ebenfalls untersucht. Die Anwendung von basischem Wasserstoffperoxid in einem Dreiphasensystem, wobei Polypeptide als stereoselektive Katalysatoren^[3] dienten, war die bisher effizienteste Methode. Vor kurzem konnte diese auf weitere Substrate ausgedehnt werden.^[4] Daneben sind Methoden zur asymmetrischen Epoxidierung von ungesättigten Ketonen bekannt,^[5] die aber nicht dieselbe Anwendungsbreite zu haben scheinen wie die auf Polypeptiden basierende Methode. Enders et al.^[6] berichteten erst kürzlich über die effiziente asymmetrische Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen mit chiral modifizierten Zinkalkylperoxiden. Damit wurde erstmals ein chiral modifiziertes Metallalkylperoxid beschrieben, in welchem das Alkylperoxidfragment als nucleophiles und nicht als elektrophiles Oxidationsmittel wirkt (wie in der Sharpless-Epoxidierung).^[7] Diese Veröffentlichung veranlaßte uns, unsere eigenen Ergebnisse zur asymmetrischen Epoxidierung von Chalkonderivaten unter Verwendung anderer chiral modifizierter Metallalkylperoxide vorzustellen.

Da die Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen mit Lithium-*tert*-butylperoxid (das leicht durch Zugabe einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid in Toluol hergestellt werden kann) stereospezifisch ist,^[8] waren wir zunächst an der Entwicklung eines in stöchiometrischen Mengen zu verwendenden asymmetrischen Epoxidierungsmittels interessiert, das durch Zugabe chiraler Modifikatoren hergestellt werden kann. Wir verwendeten Chalkon **1a** als Substrat, das sich für solche Anwendungen^[3–5] bereits bewährt hat. In Abwesenheit chiraler Modifikatoren verlief die Epoxidierung von **1a** mit Lithium-*tert*-butylperoxid in Toluol schnell und in hoher Ausbeute (90%, 1 h). Nach Reihenversuchen mit einer Vielzahl von Liganden (Weinsäureester, (*S,S*)-1,2-Diphenylethandiol, (–)-Ephedrin, (–)-*N*-Methylephedrin und einfache chirale Alkohole) war klar, daß sich in guter Ausbeute und mit guter Enantioselektion das Epoxid (+)-**2a** herstellen ließ. Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung von (+)-Diethyltartrat (1.1 Äquiv.) als chiralem Modifikator in Toluol (Schema 1) erzielt. Dabei fiel das Chalkonepoxid (+)-**2a**

[*] Prof. Dr. R. F. W. Jackson, Dr. C. L. Elston

Department of Chemistry
Bedson Building, University of Newcastle
GB-Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

Telefax: Int. +191/2226929

E-mail: r.f.w.jackson@ncl.ac.uk

Dr. S. J. F. MacDonald

Glaxo-Wellcome Research and Development, Stevenage

Dr. P. J. Murray

Glaxo-Wellcome Cambridge Chemistry Laboratory

[**] Diese Arbeit wurde von Glaxo-Wellcome im Rahmen des EPSRC/DTI LINK Asymmetric Synthesis Programm unterstützt. Wir danken C. S. Dexter für zusätzliche experimentelle Arbeiten, der FMC Corporation (Großbritannien) für eine Spende von Butyllithium und Prof. Dr. D. Enders, Aachen, für die Mitteilung noch unveröffentlichter Ergebnisse.