

- [14] Y. Ito, S. Fujii, M. Nakatsuka, F. Kawamoto, T. Saegusa in *Organic Syntheses, Coll. Vol. 6* (Hrsg.: W. E. Noland), Wiley, New York, **1988**, S. 327–333.
- [15] Übersichtsartikel: D. J. Ager, I. Prakash, D. R. Schaad, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 835–875f; D. A. Evans, E. Vogel, J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6120–6123; D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1737–1739; D. A. Evans, A. E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7151–7157.

Zwei neue Isopolyoxowolframate(vi) der Bruttozusammensetzung $\text{Cs}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: ein Icosatetrawolframat und eine hochpolymere Verbindung**

Irene Brüdgam, Joachim Fuchs,
Hans Hartl* und Rosemarie Palm

Professor Hartmut Bärnighausen
zum 65. Geburtstag gewidmet

Iso- und Heteropolyoxometallate mit unterschiedlichen Metallzentren und variierenden Oxidationsstufen können wegen der vielfältigen Strukturen und unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften außergewöhnlich viele Reaktionen eingehen, was inzwischen in vielen Bereichen der Chemie genutzt wird (Synthese, Analytik, Katalyse, Biochemie).^[1] Die Strukturvielfalt von Polyoxometallaten ist ungewöhnlich groß. Bestimmte Struktur motive, die je nach Metallspezies und Synthesebedingungen dominieren, treten häufig auf und können beim Aufbau größerer, teilweise riesiger, durch konservative Selbstorganisationen^[2] gebildeter Polyoxometallate als Baugruppen dienen.^[3] Bei Isopolywolframat(vi) treten häufig die Dodecawolframate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ (Keggin-Typ)^[4] und $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ (Parawolframat-Z),^[5] das Heptawolframat $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ^[6] und das Hexawolframat $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ^[7] sowie Bruchstücke dieser Anionen als isolierte Baueinheiten oder als Bestandteile höhermolekularer Systeme auf, in denen diese Baugruppen direkt oder durch Kationen und Heteroatome verknüpft sind.

Isopolyoxowolframate entstehen analog zu anderen Polyoxometallaten beim Ansäuern wässriger Monowolframatlösungen. Ansäuerungsmittel ist im vorliegenden Fall das saure Oxid WO_3 , das in Wasser wie die hypothetische Säure H_2WO_4 reagiert. Das Verhältnis der Stoffmengen an verwendeten Protonen und WO_4^{2-} -Ionen in der Reaktionslösung wird als Ansäuerungsgrad, das molare Verhältnis von umgesetztem H^+ zu WO_4^{2-} als Protonierungsgrad der Metallatlösung bezeichnet.^[8] Die Titelverbindungen $\text{Cs}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **1** und $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **2**, die formal nach Gleichung (1) entstehen,



[*] Prof. Dr. H. Hartl, I. Brüdgam, Prof. Dr. J. Fuchs, R. Palm
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-838-3310
E-mail: hartl@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

weisen den Protonierungsgrad 1 auf. Der Ansäuerungsgrad der Wolframatlösung ist einer der wichtigsten Faktoren, die bestimmen, welches Polyoxowolframat entsteht. Daneben spielen auch andere Bedingungen eine Rolle, z. B. die Art der anwesenden Kationen. Alkalimetallkationen etwa weisen ein in Abhängigkeit vom Ionenradius abgestuftes Koordinationsverhalten auf. Bei Synthesen durch Kristallisation aus wässrigen Lösungen werden die Kationen in der Regel sowohl von Sauerstoffatomen der Polymetallatanionen als auch von Kristallwasser koordiniert. Im Gegensatz zu Na^+ -Ionen ist aber bei dem größeren und weicheren Cs^+ -Ion die Koordination durch die Sauerstoffatome der Anionen gegenüber der Hydratation bevorzugt.^[9] Diese Verschiedenheit im Koordinationsverhalten gegenüber Aqua- und Anionenliganden sollte durch die Bildung unterschiedlicher Kation-Anion-Paare in Lösung auch Einfluß auf die Kondensations- und Kristallisationsvorgänge ausüben.

Wir haben bereits über die beiden Isopolyoxowolframate $\text{Na}_5\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ **3**^[10] und $\text{K}_7\text{HW}_5\text{O}_{19} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **4**^[11] berichtet; beide wurden aus schwach alkalischen wässrigen Lösungen unter gleichartigen Bedingungen erhalten, mit dem einzigen Unterschied, daß im ersten Falle Na^+ , im zweiten K^+ als Kation eingesetzt wurde. **3** und **4** weisen strukturelle Ähnlichkeiten auf: Die Anionen sind Fragmente des Heptawolframations $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (Abb. 1).^[6] Aus dem Filtrat der Lösung,

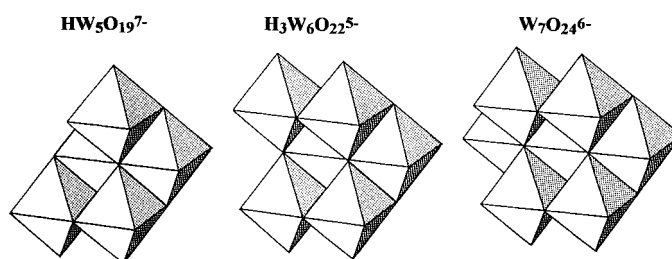


Abb. 1. Polyederdarstellung der Anionen $\text{HW}_5\text{O}_{19}^{7-}$, $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}^{5-}$ und $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

aus der **3** entstanden war,^[10] scheidet sich nach monatelangem Stehen eine farblose mikrokristalline Substanz ab, die von uns IR- und Raman-spektroskopisch als $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ identifiziert wurde. Ein wasserhaltiges Natriumdiwolframat wurde bereits von Simons^[12] beschrieben, allerdings ein Pentahydrat. In etwas besserer Ausbeute bildet sich das Tetrahydrat, wenn man eine Lösung verwendet, die $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht im Verhältnis 1:7, sondern im Verhältnis 1:3 enthält. Durch thermischen Abbau entsteht daraus **2** in mikrokristalliner Form. Einkristalle von **2** konnten aus der Lösung im Aufschlußautoklaven bei 150–180 °C erhalten werden. Die Identität der auf unterschiedlichen Wegen erhaltenen Verbindungen wurde jeweils anhand der IR- und Raman-Spektren nachgewiesen. Das nahezu wasserunlösliche **2** ist das erste wasserhaltige hochpolymere Oxowolframat bekannter Struktur.^[13]

Grundbausteine der Struktur von **2** sind ebene W_4O_{16} -Baugruppen, die aus kantenverknüpften, rautenförmig angeordneten WO_6 -Oktaedern bestehen (Abb. 2). Die W_4O_{16} -Gruppen stehen strukturell mit den Anionen $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}^{5-}$ und $\text{HW}_5\text{O}_{19}^{7-}$ in Beziehung, da sie Fragmente von diesen (sowie

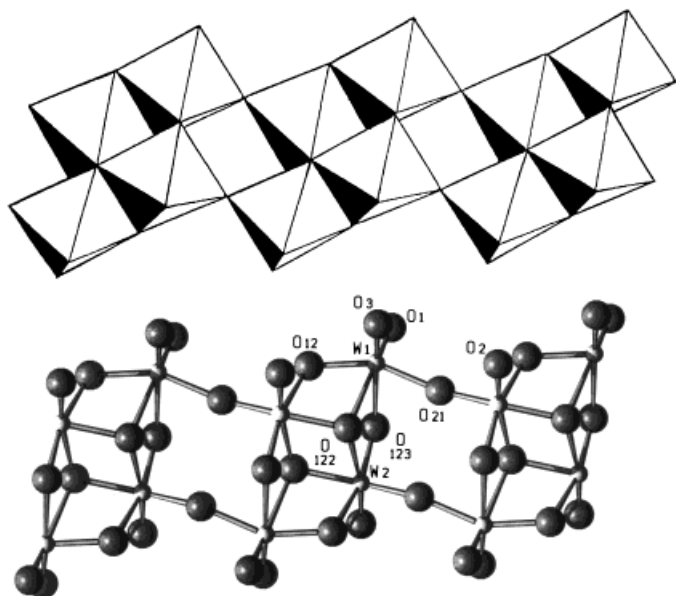


Abb. 2. Polyeder- und Kugel-Stab-Darstellung des Anions ${}^4_4[\text{W}_4\text{O}_{14}]$. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: $\text{W}-\text{O}_{\text{term}}$ 1.71–1.75, $\text{W}-\mu_2-\text{O}$ 1.78–2.24, $\text{W}-\mu_3-\text{O}$ 2.23–2.27.

vom Heptawolframatom $\text{W}_7\text{O}_{24}^{8-}$)^[5] sind. In **2** sind die $\text{W}_4\text{O}_{16}^{8-}$ -Gruppen über gemeinsame Ecken zu ${}^4_4[\text{W}_4\text{O}_{14}]$ -Ketten verknüpft. Die Na^+ -Ionen verbrücken die zu Stabpackungen parallel zur *b*-Achse angeordneten Polywolframatketten, wobei das Kristallwassermolekül an beide kristallographisch unabhängigen Na^+ -Ionen koordiniert ist (Abb. 3). Die Na^+ -

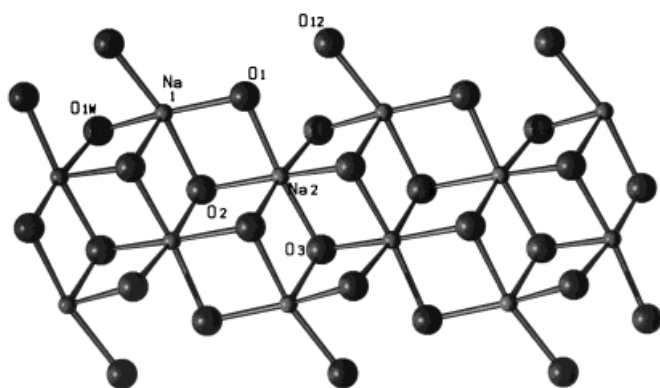


Abb. 3. Kugel-Stab-Darstellung der Natrium-Sauerstoff-Polyederkette von **2**.

Ionen sind von Sauerstoffatomen sechs- ($\text{Na}2$) und fünffach ($\text{Na}1$) umgeben. Unter Bildung einer isometrischen Kettenstruktur parallel zu den Polywolframatketten sind die NaO_6 -Oktaeder über schräg angeordnete Kanten verknüpft. Die dabei entstehenden Lücken werden durch die quadratischen NaO_5 -Pyramiden geschlossen, die über jeweils gemeinsame Kanten an drei NaO_6 -Oktaeder gebunden sind. Eine $\text{W}_4\text{O}_{16}^{8-}$ -Baupruppe ist bereits als Bestandteil von $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7\text{H}_2\text{O}$ bekannt.^[14] In ihr sind aber die 4 WO_6 -Oktaeder nicht raufenförmig eben, sondern tetraedrisch kompakt miteinander verknüpft.

Ein noch besseres Beispiel dafür, welchen Einfluß die Art der anwesenden Kationen auf die Entstehung bestimmter

Polyoxowolframatstrukturen ausübt, ist die jetzt analog zu **3** und **4** hergestellte Caesiumverbindung **1**. Hinter der einfachen im Titel angegebenen Bruttoformel verbirgt sich die Verbindung $\text{Cs}_{24}\text{W}_{24}\text{O}_{84} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, wie jetzt röntgenographisch festgestellt wurde.^[15] Das in **1** vorliegende Anion $\text{W}_{24}\text{O}_{84}^{24-}$ (Eigensymmetrie C_i) ist das größte bisher bekannte diskrete Isopolyoxowolframat. Es hat keine strukturelle Ähnlichkeit mit **2–4** und ist nicht nur aus WO_6 -Oktaedern aufgebaut, sondern enthält auch die sehr selten vorkommenden WO_5 -Einheiten. Sechs eckenverknüpfte WO_6 -Oktaeder bilden einen inneren Ring, an den über gemeinsame Oktaederecken sechs W_3O_{13} -Gruppen kondensiert sind, die selbst jeweils aus zwei eckenverknüpften WO_6 -Oktaedern und einer in Richtung trigonaler Bipyramide verzerrten, quadratisch-pyramidalen WO_5 -Gruppe bestehen (Abb. 4 und 5, oben). Die

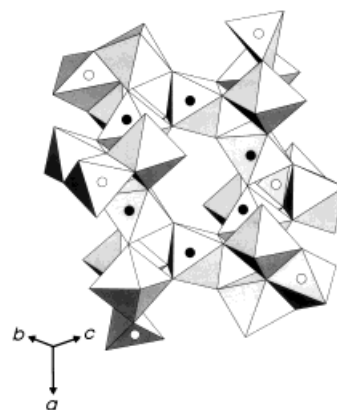


Abb. 4. Polyederdarstellung des Anions $\text{W}_{24}\text{O}_{84}^{24-}$. Dunkle Punkte: innerer Ring aus eckenverknüpften WO_6 -Oktaedern; helle Punkte: WO_5 -Baugruppen, die mit zwei weiteren WO_6 -Oktaedern W_3O_{13} -Baugruppen bilden. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: $\text{W}-\text{O}_{\text{Ring}}$ 1.75–2.13; WO_6 -Oktaeder: $\text{W}-\text{O}_{\text{term}}$ 1.71–1.78, $\text{W}-\mu_2-\text{O}$ 1.78–2.32, $\text{W}-\mu_3-\text{O}$ 2.03–2.14; WO_5 -Baugruppen: $\text{W}-\text{O}_{\text{term}}$ 1.73–1.81, $\text{W}-\mu_2-\text{O}$ 1.88–1.97, $\text{W}-\mu_3-\text{O}$ 2.01–2.04.

WO_5 -Einheiten sind dabei über zwei benachbarte Kanten der Pyramidenbasis (zwei μ_2 -O- und ein μ_3 -O-Atom) an die beiden Oktaeder gebunden; eines der beiden terminalen Sauerstoffatome ist jeweils axial. An der Vernetzung sind alle Sauerstoffatome der sechs inneren WO_6 -Oktaeder beteiligt, während an die äußeren WO_6 -Oktaeder und die WO_5 -Gruppen jeweils noch zwei endständige Sauerstoffatome gebunden sind. Wie häufig bei Polywolframat, sind die WO_6 -Oktaeder so verzerrt, daß die $\text{W}-\text{O}$ -Bindungen zu den asymmetrisch verbrückenden μ_2 -Sauerstoffatomen alternierend kurz und lang sind.^[7b]

Von den zwölf Cs^+ -Ionen der asymmetrischen Einheit befindet sich je eines ober- und unterhalb des Symmetriezentrums in der Mitte des Anions. Es paßt genau in einen durch Sauerstoffatome des Anions gebildeten Hohlraum und hat die ungewöhnlich hohe Koordinationszahl 15, wenn man $\text{Cs}-\text{O}$ -Abstände bis zu 3.6 Å berücksichtigt, wobei zur Koordinationssphäre nur Sauerstoffatome des Anions gehören. Die anderen Cs^+ -Ionen sind sieben- bis elffach von Sauerstoffatomen des Polyanions und der Kristallwassermoleküle koordiniert. Im unteren Teil der Abbildung 5 ist das Anion zusammen mit allen Cs^+ -Ionen (ohne Wassermoleküle) als

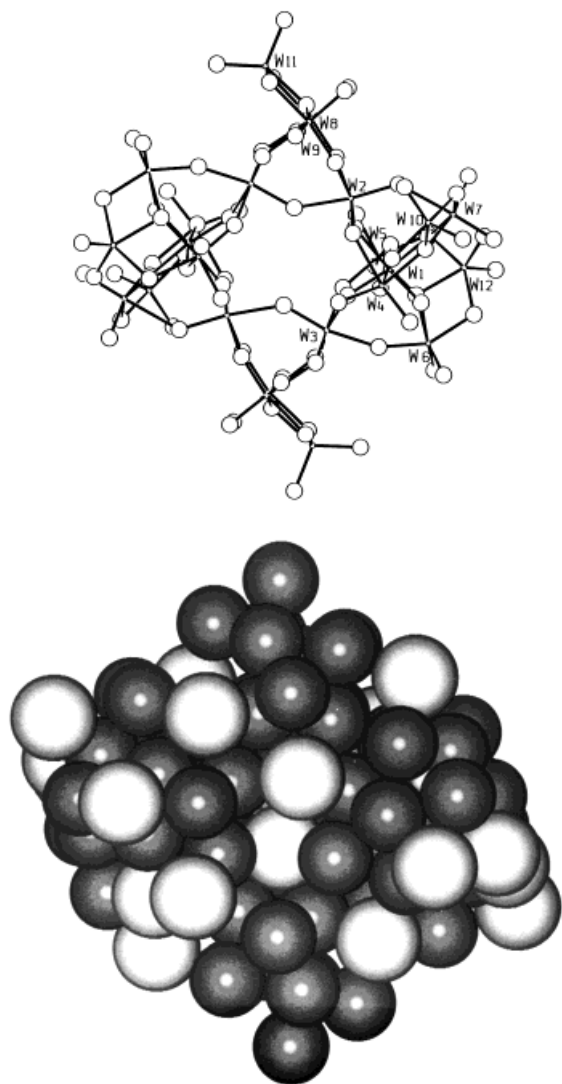


Abb. 5. Kugel-Stab- (oben) und Kalottenmodell (unten) des Anions $W_{24}O_{84}^{4-}$. Die hellen Kugeln im unteren Teil der Abbildung stellen die in die Sauerstoffpackung eingebauten Cs^+ -Ionen dar.

Kugelmodell dargestellt. Die raumerfüllende Einpassung der Cs^+ -Ionen in die Sauerstoffatompäckung und die Tatsache, daß dieses sperrige Anion mit anderen Alkalimetallkationen nicht isoliert werden konnte, legt die Vermutung nahe, daß das große Cs^+ -Ion durch eine Art Templateffekt die Entstehung dieses Ions bedingt.

Experimentelles

Cs_2WO_4 wird aus $WO_3 \cdot H_2O$ (reinst, Merck) und Cs_2CO_3 (Fluka) durch Schmelzen bei $1000^\circ C$ im Porzellantiegel hergestellt. 1 g Cs_2WO_4 (1.9 mmol) wird mit 0.07 g $WO_3 \cdot H_2O$ (0.28 mmol) in 1.5 mL H_2O im Cautexbecher unter Argon (CO_2 -Ausschluß) bei $20^\circ C$ 2 h gerührt (Ansäuerungsgrad 0.294 bezogen auf $WO_3 \cdot H_2O/Cs_2WO_4$). Von einer sehr feinen festen Substanz wird (evtl. mehrmals) abfiltriert. Nach mehrstündigem Stehen der Lösung ($pH \approx 8$) kristallisiert **1** in Form flacher, trapezförmiger Säulen. Die Verbindung ist in Wasser löslich, kann aber nicht daraus umkristallisiert werden.

Zur Herstellung von **2** werden 10 mL wäßrige 1 M Natriummonowolframatlösung mit 0.7 g Wolframsäure (2.8 mmol) im Aufschlußautoklaven (Druckaufschlußsystem Fa. Berghof) in PTFE-Einsätzen auf $150-180^\circ C$ erhitzt (Ansäuerungsgrad 0.56 bezogen auf $WO_3 \cdot H_2O/Na_2WO_4$). Nach ca.

3 Wochen kristallisiert **2** neben einem weißen Pulver, von dem in Wasser im Ultraschallbad durch wiederholtes Dekantieren sauber abgetrennt werden kann. Die Reinheit des Produktes wird durch IR- und Raman-Spektren überprüft. Angaben über die Ausbeuten an **1** und **2** sind problematisch; sie unterliegen starken Schwankungen, da sie von der Güte der mechanischen Trennung (Fitrieren, Dekantieren) der überlappend anfallenden Festkörperprodukte abhängen.

Eingegangen am 19. Januar,
ergänzte Fassung am 25. Juni 1998 [Z 11374]

Stichwörter: Isopolymetallate • Strukturaufklärung • Wolfram

- [1] a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**; b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34; c) „Polyoxometalates“: *Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**; d) D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359.
- [2] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, P. Körgeler, C. Lu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1220;
- [3] a) A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2122; b) K. Wassermann, M. H. Dickmann, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1445; c) A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239.
- [4] a) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131*, 908; b) J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. A* **1934**, *144*, 75.
- [5] a) R. Allmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 1393; b) A. Chrissafidou, J. Fuchs, H. Hartl, R. Palm, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 217.
- [6] a) J. Fuchs, E. P. Flindt, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1393; b) K. G. Burtseva, T. S. Chernaya, M. I. Sirota, *Sov. Phys. Dokl. (Engl. Transl.)* **1978**, *23*, 784.
- [7] a) G. Henning, A. Hüllen, *Z. Kristallogr.* **1969**, *130*, 162; b) J. Fuchs, W. Freiwald, H. Hartl, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1764.
- [8] a) K. H. Tytko, O. Glemser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *19*, 239; b) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Molybdenum*, Suppl. Vol. B, **1987**, *3a*, 77.
- [9] a) V. Hubert, H. Hartl, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 969; b) H. Hartl, V. Hubert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 757.
- [10] H. Hartl, R. Palm, J. Fuchs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1492.
- [11] J. Fuchs, R. Palm, H. Hartl, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2651.
- [12] E. L. Simons, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1079.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **2**:^[16] $M_r = 543.6$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.0101(11)$, $b = 7.1801(7)$, $c = 8.6447(9)$ Å, $\alpha = 108.04(1)$, $\beta = 96.10(1)$, $\gamma = 104.12(1)^\circ$, $V = 337.25(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 5.4$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Mo}} = 362.4$ cm⁻¹, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.1 \times 0.5$ mm³, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, STOE-Vierkreisdiffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Abtastung, $T = 293$ K, 2144 gemessene Reflexe, 1969 symmetrieunabhängige Reflexe, 1912 Reflexe $> 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur (DIFABS), 109 verfeinerte Parameter (W, Na, O anisotrop, keine H-Atome), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Differenz-Fourier-Techniken (XTAL 3.5), Wichtung $1/\sigma^2(F)$, Restelektronendichte < 2.2 e Å⁻³, $R = 0.05$ ($I > 2.8\sigma(I)$), $R_w = 0.073$.
- [14] A. Hüllen, *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 508.
- [15] Kristallstrukturanalyse von **1**:^[16] $M_r = 9378.9$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 17.548(3)$, $b = 20.351(3)$, $c = 19.401(3)$ Å, $\beta = 90.98(2)$, $V = 6927.42$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 4.49$ g cm⁻³, $\mu_{\text{Mo}} = 274.2$ cm⁻¹, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm³, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Abtastung, $T = 293$ K, 15367 gemessene Reflexe, 12030 symmetrieunabhängige Reflexe, 8358 Reflexe $> 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur (Psi-Scan, max./min. Transmission 99.9/53.9%), isotrope Extinktionskorrektur, 437 verfeinerte Parameter (W, Cs anisotrop, O isotrop, keine H-Atome), Restelektronendichte < 6.9 e Å⁻³, Strukturlösung

mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und Differenz-Fourier-Techniken (XTAL 3.5), Gewichtung $1/\sigma^2(F)$, $R = 0.076$ ($I > 2\sigma I$), $R_w = 0.05$.

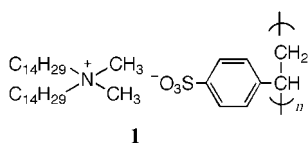
- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408188 (1) und CSD-408189 (2) angefordert werden.

Eine Fulleren/Lipid-Elektrode: reversible Elektronentransferreaktion zwischen C_{60} in einem synthetischen Lipidfilm und einer Elektrode in wäßriger Lösung**

Naotoshi Nakashima,* Takeshi Tokunaga, Yuko Nonaka, Takashi Nakanishi, Hiroto Murakami und Takamasa Sagara

Die Entwicklung von mit Lipiddoppelschichten modifizierten Elektroden, deren Strukturen denen von Biomembranen ähneln, ist sehr lohnend, weil daraus neue Methoden zur Modifizierung und Funktionalisierung von Oberflächen hervorgehen könnten. Wir und andere Arbeitsgruppen interessieren uns für die Kombination der Fullerenchemie mit der Chemie von Lipiddoppelschicht-Membranen.^[1] Das Ziel dieser Untersuchungen ist es, ein System zu entwerfen und aufzubauen, das unter Verwendung von Lipidfilmen zur Elektrodenmodifizierung schnelle Elektronentransferreaktionen von Fullerenen ermöglicht. Fullerene bilden wegen des hohen Entartungsgrades ihres LUMO mehrfach geladene Anionen, die einzigartige Eigenschaften haben.^[2, 3] Die Elektrochemie von dünnen Fullerenfilmen ist allerdings sehr komplex.^[3, 4]

Wir beschreiben hier erstmals, daß C_{60} , das in einen gegossenen Film eines synthetischen polyionischen Lipids, Dimethylditetradecylammoniumpoly(styrolsulfonat) **1** eingebettet ist, der sich auf einer Elektrode in wäßriger Lösung befindet, mit der darunter liegenden Elektrode zwei reversible Elektronentransferreaktionen eingeht und daß das dabei gebildete Radikalmonoanion und das Dianion sehr stabil sind. Unseres Wissens sind reversible Elektronentransferreaktionen von dünnen Fullerenfilmen auf Elektroden in



Dimethylditetradecylammoniumpoly(styrolsulfonat) **1** eingebettet ist, der sich auf einer Elektrode in wäßriger Lösung befindet, mit der darunter liegenden Elektrode zwei

[*] Prof. N. Nakashima, T. Tokunaga, Y. Nonaka, T. Nakanishi, Dr. H. Murakami und Dr. T. Sagara
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Nagasaki University, Bunkyo-cho, Nagasaki 852-8521 (Japan)
Fax: (+81) 95-847-9896
E-mail: nakasima@net.nagasaki-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur, von der Ogasawara Science and Technology Foundation und von der Iketani Science and Technology Foundation gefördert.

einer wäßrigen Lösung bisher noch nicht beschrieben worden.^[5] Das in dieser Untersuchung verwendete polyionische Lipid **1** ist wasserunlöslich, hat aber die grundlegenden Eigenschaften von dispergierten Lipiddoppelschicht-Membranen in wäßriger Lösung.^[6] Wir verwendeten außerdem gegossene Filme eines natürlichen Lipids, Dimyristoylphosphatidylcholin **2**, als Matrixfilme, um sie mit den aus **1** gegossenen zu vergleichen.

Die Verbindung **1** wurde nach einem bereits beschriebenen Verfahren^[7] hergestellt und durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie eine Elementaranalyse charakterisiert. **1** ist in Benzol leicht löslich; nach dem üblichen Verfahren der Verdampfung des Lösungsmittels können aus einer solchen Lösung Filme aus mehreren Doppelschichten erhalten werden. Das Lipid **2** wurde von Sigma bezogen und wie erhalten verwendet. Die Bildung und die Stabilität der mehrfach geladenen Anionen von C_{60} (Bucky USA, 99.995 %) wurden mit einem elektrochemischen Verfahren untersucht. Modifizierte Elektroden wurden nach dem folgenden Verfahren hergestellt: 10 μ L einer Lösung aus C_{60} und **1** oder C_{60} und **2** in Benzol ($[1] = [2] = 15.2$ mM, $[C_{60}] = 0.80$ mM) wurden auf eine selbst hergestellte Basisflächen-Scheibenelektrode aus pyrolytischem Graphit^[6] (basal plane pyrolytic graphite, BPG; Fläche 0.20 cm²) gegeben und an der Luft getrocknet. Die elektrochemischen Eigenschaften der auf der BPG-Elektrode gegossenen Filme wurde bei 25 °C durch cyclovoltammetrische Messungen (BAS-100BW Electrochemical Analyzer, Bioanalytical Systems) in einer Argonatmosphäre untersucht. Als Bezugs- und Gegenelektrode wurden eine (Ag/AgCl/gesättigte KCl)-Elektrode bzw. eine Platinblech-Elektrode verwendet.

Das C_{60} -Radikalmonoanion, das an der nur mit C_{60} modifizierten Elektrode im wäßrigen System elektrochemisch gebildet wurde, wird als instabil beschrieben, d.h., das charakteristische voltammetrische Verhalten verschwindet nach mehreren cyclischen Potentialdurchläufen.^[8] Szucs und Mitarbeiter^[9] stellten für Fullerenfilme auf einer Elektrode in einer alkalischen wäßrigen Lösung einen Reduktionsstrom fest, aber das elektrochemische Verhalten war vollkommen irreversibel. Das Fulleren C_{60} , das in einem gegossenen Film des natürlichen Lipids **2** auf einer Elektrode eingebettet war, wechselwirkte nicht mit der darunter liegenden Elektrode, d.h., es wurde bei einer mit C_{60} und **2** modifizierten Elektrode kein Faraday-Strom gemessen (hier nicht gezeigt). Dagegen wiesen mit C_{60} und **1** modifizierte Elektroden ein deutlich anderes Verhalten auf. In Abbildung 1 sind typische Cyclovoltammogramme (CVs) für einen gegossenen

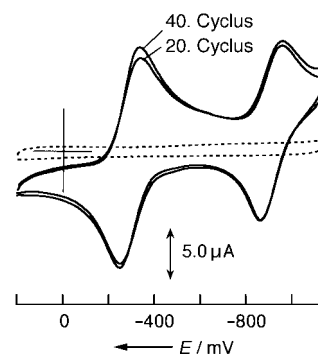


Abb. 1. Cyclovoltammogramme für auf Elektroden gegossene Filme aus **1** (gestrichelte Linie) und aus C_{60} und **1** (durchgezogene Linien) in Wasser mit 0.5 M Tetraethylammoniumchlorid als Leitsalz (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s⁻¹, Bezugselektrode Ag/AgCl/gesättigte KCl).