

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

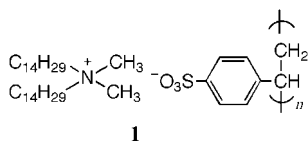
- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408188 (1) und CSD-408189 (2) angefordert werden.

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 µL einer Lösung aus C_{60} und **1** oder C_{60} und **2** in Benzol ($[1] = [2] = 15.2 \text{ mM}$, $[C_{60}] = 0.80 \text{ mM}$) wurden auf eine selbst hergestellte Basisflächen-Scheibenelektrode aus pyrolytischem Graphit^[6] (basal plane pyrolytic graphite, BPG; Fläche 0.20 cm^2) 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

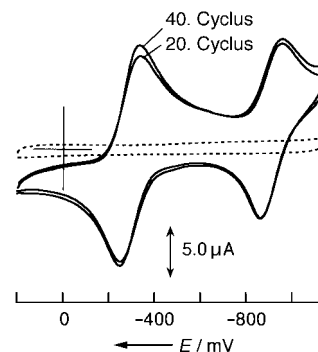


Abb. 1. Cyclovoltammogramme für auf Elektroden gegossene Filme aus **1** (gestrichelte Linie) und aus C_{60} und **1** (durchgezogene Linien) in Wasser mit 0.5 M Tetraethylammoniumchlorid als Leitsalz (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1} , Bezugselektrode Ag/AgCl/gesättigte KCl).

Film aus C_{60} und **1** auf einer BPG-Elektrode wiedergegeben. Man erkennt zwei reversible Redoxübergänge bei formalen Potentialen von -290 und -910 mV. Das CV-Verhalten beider Redoxpaare veränderte sich auch nach 50 Cyclen nicht. Die kathodischen und anodischen Spitzenströme für C_{60} nahmen im Bereich von 5 – 500 mV s $^{-1}$ proportional zur Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit zu (hier nicht gezeigt). Dies weist darauf hin, daß diese elektrochemischen Vorgänge diffusionskontrolliert sind.^[10]

Die Menge an umgesetztem C_{60} , die aus dem bei einer sehr geringen Vorschubgeschwindigkeit (2 mV s $^{-1}$) aufgenommenen CV der mit C_{60} und **1** modifizierten Elektrode berechnet wurde, betrug 2.6×10^{-9} mol cm $^{-2}$ (Mittelwert für vier Filme).^[11] Dies entspricht einer Bedeckung mit ca. 17 Monoschichten aus C_{60} oder ca. 180 Monoschichten aus C_{60} und **1** (unter der Annahme einer Querschnittsfläche von 1.0 und 0.5 nm 2 für C_{60} ^[12] bzw. **1**). Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die Fullerenmoleküle im Film so angeordnet sind, daß sie mit der darunter liegenden Elektrode einen elektrochemischen Austausch eingehen können.

Außerdem wurde die Stabilität des elektrochemisch hergestellten Radikalmonoanions und des Dianions von C_{60} in diesem System mit einem Experiment untersucht, bei dem das Potential für eine bestimmte Zeit auf einem festen Wert gehalten wird. Wie Abbildung 2 zeigt, ist das Radikalmono-

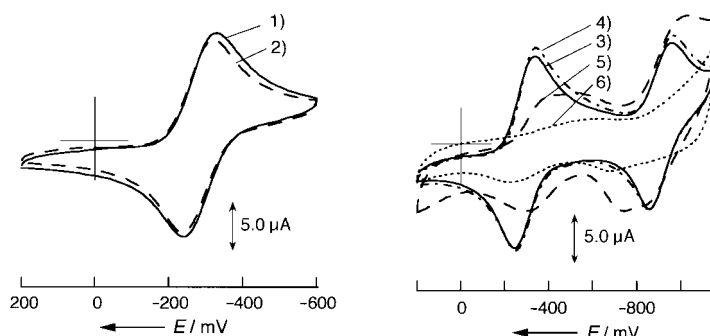


Abb. 2. Auswirkung der Potentialhaltezeit auf die Cyclovoltammogramme für einen gegossenen Film aus C_{60} und **1**. 1) und 3): Haltezeit 0 min; 2): nach 90 min Halten bei -600 mV; 4): nach 1.5 min Halten bei -1150 mV; 5): nach 16.5 min Halten bei -1150 mV; 6): nach 61.5 min Halten bei -1150 mV (Leitsalz 0.5 M Tetraethylammoniumchlorid, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s $^{-1}$).

anion außergewöhnlich stabil, d.h., für das erste Redoxpaar wurde sogar nach 90minütigem Halten des Potentials bei -600 mV keine Veränderung in den CVs festgestellt. Das Halten für einige Minuten bei einem Potential von -1150 mV, bei dem das Fulleren als Dianion vorliegt, beeinflusste die CVs nicht, aber das Halten für längere Zeit führte zu einer schrittweisen Abnahme des Stromes. Dies deutet auf eine irreversible Zersetzung des C_{60} -Dianions und/oder ein Übertreten des C_{60} -Dianions in die Lösung hin.

Da die elektrochemische Reduktion von gegossenen Filmen aus C_{60} zur Einlagerung von Kationen führt, beeinflussen Leitsalze die Voltammogramme.^[13, 14] Bei unserer Meßanordnung waren die CVs von gegossenen Filmen aus C_{60} und **1** auf einer BPG-Elektrode in wäßrigen Lösungen von NaCl, KCl und CaCl $_2$ (je 0.5 M) gleich (Daten hier nicht aufgeführt). Faßt man

dieses Ergebnis mit dem für die mit C_{60} und **2** modifizierten Elektrode zusammen, so sind diese Kationen aus den Leitsalzen nicht die Hauptgegenionen des Radikalmonoanions und des Dianions des Fulleren. Statt dessen kann das Dimethylditetradecylammonium-Kation aus **1** bei der Reduktion der Fullerene als Gegenkationen fungieren.^[15]

Wir haben ein Fulleren/Lipid-System entwickelt, das stabile und reversible Elektronentransferreaktionen zwischen C_{60} und der Elektrode eingeht. Unsere Ergebnisse sollten auch auf verschiedene Fullenderivate, höhere Fullerene und Metallofullerene übertragbar sein.

Eingegangen am 17. März 1998 [Z11598]

Stichwörter: Cyclovoltammetrie • Elektronentransfer • Fullerene • Lipide

- [1] a) H. Hungerbühler, D. M. Guldi, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3386–3387; b) S. Niu, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5791–5795; c) J. M. Janot, P. Seta, R. V. Bensasson, S. Leach, *Synthetic Metals* **1996**, *77*, 103–106; d) H. Murakami, Y. Watanabe, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4484–4485; e) M. Hetzer, S. Bayerl, X. Camps, O. Vostrowsky, A. Hirch, T. M. Bayerl, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 913–917.
- [2] a) *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**; b) *Physics and Chemistry of the Fullerenes* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, **1993**; c) *Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 5 (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, **1997**.
- [3] a) J. Chlistunoff, A. J. Bard in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, **1997**; b) Lit. [3a], S. 333–412.
- [4] a) J. Chlistunoff, D. Cliffl, A. J. Bard, *Thin Solid Films* **1995**, *257*, 166–184; b) Lit. [3a], S. 390–394, S. 406–408; c) A. Deronzier, J.-C. Moutet, P. Seta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5019–5020.
- [5] Für reversible Elektronentransferreaktionen eines C_{60}/γ -Cyclodextrin-Komplexes in wäßriger Lösung siehe: P. Boulas, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1282–1287.
- [6] A.-E. F. Nassar, Y. Narikiyo, T. Sagara, N. Nakashima, J. F. Rusling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1775–1782, zit. Lit.
- [7] N. Nakashima, Y. Yamaguchi, H. Eda, M. Kunitake, O. Manabe, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 215–220.
- [8] J. J. Davis, H. A. O. Hill, A. Kurz, A. D. Leighton, A. Y. Safronov, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *429*, 7–11.
- [9] A. Szucs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *397*, 191–203.
- [10] Die Abstände zwischen kathodischen und anodischen Peaks betrugen 62 ± 3 mV. Die elektrochemischen Prozesse in unserem System werden von der Diffusion von C_{60} und/oder der Elektrolyten und/oder durch Elektronensprünge (Selbstaustausch-Elektronentransfer zwischen C_{60} -Molekülen im Film) bestimmt.
- [11] Die Gesamtmenge an elektroaktivem C_{60} im Film sollte größer sein als dieser Wert, weil die Redoxreaktion bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 2 mV s $^{-1}$ immer noch diffundierende Spezies einschließt.
- [12] C. Jehoulet, Y. S. Obeng, Y.-T. Kim, F. Zhou, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4237–4247.
- [13] Lit. [3a], S. 386–390.
- [14] A. Szucs, A. Loix, J. B. Nagy, L. Lamberts, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *402*, 137–148.
- [15] Der Ladungsausgleich erfolgt durch Einlagern von Kationen aus der Lösung.