

Die Arbeitselektrode bestand aus einem elektropolierten Au(100)-Einkristall (Monocrystals Company) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm. Ein Golddraht wurde um die Kristallkante herumgeführt, um während der Abscheidung als elektrischer Kontakt zu dienen. Die Schicht wurde nur auf einer Seite des Kristalls nach dem Meniskusverfahren aufgebracht. Die Gegenelektrode war ein Draht aus einer Chromel-Legierung. An der Kathode wurde mit einem Potentiostat/Galvanostat (EG&G Princeton Applied Research, Modell 273A) eine konstante Stromdichte von  $0.125 \text{ mA cm}^{-2}$  über einen Zeitraum von 5000 s eingestellt. Es wurde eine PbS-Schicht der nominalen Dicke  $1 \mu\text{m}$  erhalten.

Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden ex situ an Luft mit einem Scintag-2000-Diffraktometer ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung) durchgeführt. Der  $2\theta$ -Scan wurde mit einer Schrittweite von  $0.03^\circ$  durchgeführt, wobei die Meßzeit pro Schritt 1 s betrug. Die Azimutal-Scans wurden durch Verwendung eines Texturgoniometers erhalten, das von uns an das Scintag-2000-Diffraktometer angepaßt worden war. Der Azimutal-Scan wurde mit einer Schrittweite von  $1^\circ$  und einer Meßzeit von 1 s pro Schritt durchgeführt. Für die mikroskopischen Aufnahmen wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Hitachi, Modell S4700) mit Kaltkathoden-Emission verwendet.

Eingegangen am 7. Juni 1999 [Z 13527]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3169–3171

**Stichwörter:** Bleisulfid • Elektrochemie • Epitaxie • Halbleiter • Oberflächenchemie

- [1] J. A. Switzer, M. G. Shumsky, E. W. Bohannon, *Science* **1999**, 284, 293.
- [2] a) J. L. Davis, M. K. Norr, *J. Appl. Phys.* **1966**, 37, 1670; b) H. Rahnamai, H. J. Gray, J. N. Zemel, *Thin Solid Films* **1980**, 69, 347.
- [3] A. Aramata, *Mod. Aspects Electrochem.* **1997**, 31, 181.
- [4] L. Colletti, B. H. Flowers, Jr., J. L. Stickney, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 1442.
- [5] Y. Golan, L. Huchison, I. Rubinstein, G. Hodes, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 631.
- [6] S. Gorer, J. A. Ganske, J. C. Hemminger, R. M. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9584.
- [7] D. Lincot, B. Kampmann, B. Mokili, J. Vedel, R. Cortes, M. Froment, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 2355.
- [8] Y. Matsumoto, M. Fujisue, T. Sasaki, J. Hombo, M. Nagata, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 369, 251.
- [9] F. Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, *Science* **1999**, 284, 1335.
- [10] V. Subramanian, K. R. Murali, N. Rangarajan, A. S. Lakshmanan, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2274, 219.
- [11] H. Hirata, K. Date, *Anal. Chem. Acta* **1972**, 60, 405.
- [12] A. K. Mady, A. Girgis, A. H. Mady, R. Moustaf, *Phys. Status Solidi A* **1987**, 100, 107.
- [13] K. M. Gadave, S. A. Jodgudri, C. D. Lokhande, *Thin Solid Films* **1994**, 245, 7.
- [14] B. Sharifker, Z. Ferreira, J. Mozota, *Electrochim. Acta* **1985**, 30, 677.
- [15] M. Takahashi, Y. Ohshima, K. Nagata, S. Furuta, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 359, 281.
- [16] M. Sharon, K. S. Ramaiah, M. Kumar, M. Neumann-Spallart, C. Levy-Clement, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 436, 49.
- [17] A. S. Baranski, W. R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 766.
- [18] F. L. Lummis, R. L. Petritz, *Phys. Rev.* **1957**, 105, 502.
- [19] U. Demir, C. Shannon, *Langmuir* **1996**, 12, 594.

## Nanostrukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien auf Kieselsäurebasis – Nachweis der Selbstorganisation eines über Sol-Gel-Polymerisation zugänglichen Xerogels\*\*

Bruno Boury, Robert J. P. Corriu,\* Valérie Le Strat, Pierre Delord und Maurizio Nobili

Die Sol-Gel-Polykondensation eignet sich sehr gut zur Herstellung amorpher Oxide.<sup>[1]</sup> Sie wurde in den letzten Jahren auch zur Herstellung gemischt organisch-anorganischer Materialien genutzt, sowohl für Nanokomposite (nicht-kovalent gebundene organische Gruppen) als auch für nanostrukturierte Feststoffe (kovalent gebundene organische Gruppen).<sup>[2–11]</sup> Letztere können unter Verwendung eines Bausteins der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{MeO})_3\text{-Si-R-Si(OMe)}_3$  synthetisiert werden. Ihre Struktur hängt einerseits stark von der Art der organischen Gruppe ab, andererseits auch von dem zur Herstellung des Gels gewählten experimentellen Verfahren.<sup>[12–16]</sup> Solche Materialien werden üblicherweise als amorph angesehen, wobei ihr genauer Aufbau noch immer unklar ist. Zwei Extreme sind vorstellbar (Schema 1): eine vollständig isotrope Anordnung ohne Vorzugsorientierung der Moleküle oder aber eine Vorzugsorientierung der organischen Teilbereiche in den Molekülen, die stellenweise zu einer Ordnung ähnlich der in flüssigkristallinen Phasen führt.

Das chemische Verhalten dieser Materialien belegt eine Nahordnung, vor allem, wenn sie aus Vorstufen wie Aryl-, Acetylen- oder Thienyl-Verbindungen mit einem starren organischen Kern synthetisiert wurden. So ist es z. B. möglich, in diesen Feststoffen selektive organische Reaktionen wie die elektrochemisch oder chemisch induzierte Polymerisation der Thiopheneinheiten in  $(\text{O})_{1.5}\text{Si-(C}_6\text{H}_4\text{S)-Si(O)}_{1.5}$ <sup>[17]</sup> oder die thermische Vernetzungsreaktion der Acetyleneinheiten in  $(\text{O})_{1.5}\text{Si-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Si(O)}_{1.5}$  zu induzieren.<sup>[18]</sup> Um auf diese Weise miteinander reagieren zu können, müssen sich die organischen Teilbereiche der Moleküle in einer günstigen räumlichen Anordnung zueinander befinden. Weiterhin ergab im Falle des Xerogels  $(\text{O})_{1.5}\text{Si-(C}_6\text{H}_4\text{)}_3\text{-Si(O)}_{1.5}$  eine Röntgenkleinwinkelstreuungsmessung (SAXS) ein Signal bei 150 pm, das gemäß einer Bragg-Annahme vermutlich mit der Größe des Spacers in Zusammenhang steht.<sup>[19]</sup> Man nahm hier die Bildung von Aggregaten an und führte eine

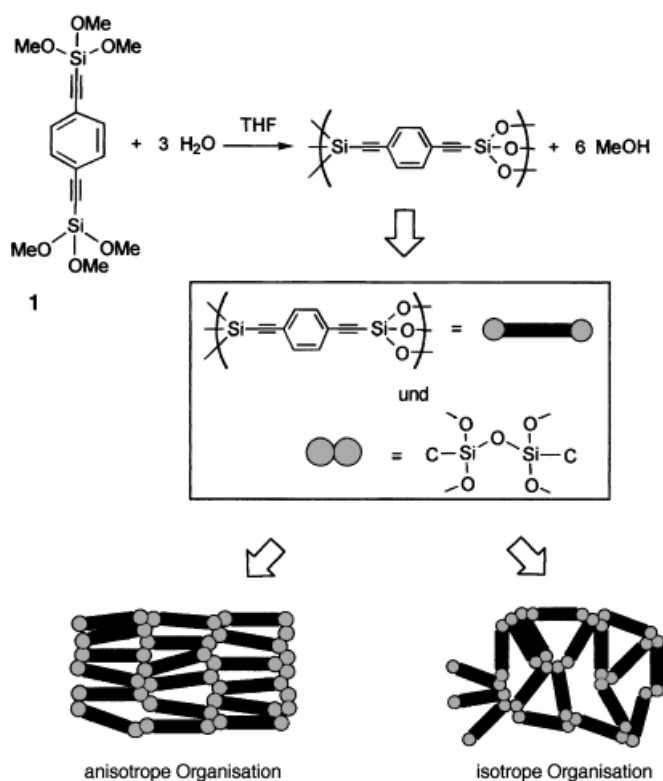
[\*] Prof. R. J. P. Corriu, B. Boury, V. Le Strat  
Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide  
UMR 5637, Université Montpellier II  
Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)  
Fax: (+33) 4-67-14-38-52  
E-mail: boury@crit.univ-montp2.fr

P. Delord, M. Nobili  
Groupe de Dynamique des Phases Condensées,  
UMR 5581 Université Montpellier II  
Place E. Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Dr. M. Brunet vom UMR 5581 der Universität Montpellier II für ihre Hilfe und fruchtbare Diskussionen. Außerdem danken wir Dr. C. Dumas vom CBS der Universität Montpellier I für seine Unterstützung bei den Röntgenbeugungsmessungen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Mögliche Ordnung der Moleküle im organisch-anorganischen Xerogel, das aus der starren, stäbchenförmigen Vorstufe 1,4-Bis(trimethoxysilylethynyl)benzol **1** synthetisiert wurde.

Modellierung in Übereinstimmung mit den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten durch.<sup>[20]</sup>

Wir haben bereits über die Eignung von 1,4-Bis(trimethoxysilylethynyl)benzol **1** als starre Ausgangsverbindung für solche organisch-anorganischen Xerogele berichtet.<sup>[21]</sup> Diese Vorstufe wurde zunächst wegen ihrer genau festgelegten Größe und Geometrie ausgewählt, bot aber auch die Möglichkeit, selektiv unter  $\text{F}^-$ -Katalyse die leicht aufzubrechende  $\text{Si-C}_{\text{sp}}$ -Bindung zu hydrolysieren.<sup>[22–24]</sup> Auf diese Weise läßt sich ein organisch-anorganisches Xerogel auf Kieselsäurebasis erzeugen, das nach Hydrolyse und Abspaltung der organischen Gruppen in ein feinporiges Kieselgel übergeht.<sup>[21,25,26]</sup> Wegen des starren organischen Kerns der Vorstufe erschien auch eine Untersuchung der Struktur des daraus resultierenden Gels und Xerogels interessant.

Üblicherweise werden organisch-anorganische Xerogele synthetisiert, indem die Vorstufe unter Stickstoff in einem Schlenk-Rohr mit Lösungsmittel und einer stöchiometrischen Menge Wasser versetzt wird. Hydrolyse der  $\text{Si-O}(\text{Me})$ -Bindungen und anschließende Polykondensation führen ohne Spaltung der  $\text{Si-C}_{\text{sp}}$ -Bindungen zur Bildung eines  $\text{Si-O-Si}$ -Netzwerks. Im Idealfall verläuft die Polykondensation gemäß der in Schema 1 dargestellten Reaktionsgleichung. Im vorliegenden Fall setzt die Gelbildung ohne Zusatz eines Katalysators innerhalb von 5–10 min ein. Nach Alterung, Reinigung und Trocknung zeigen größere Proben dieses Xerogels unter dem Polarisationsmikroskop eine leichte Doppelbrechung, was auf eine Selbstorganisation der organischen Spacergruppen im Xerogel hindeutet. Um die Dop-

pelbrechung des Xerogels noch zu verstärken und seine optischen Eigenschaften besser sichtbar zu machen, haben wir die Synthese direkt in einer geschlossenen Zelle durchgeführt. Dieses Verfahren wird für Texturuntersuchungen flüssigkristalliner Phasen verwendet und begünstigt die Bildung selbstorganisierter Strukturen.<sup>[27]</sup> Wir berichten hier über die Synthese eines stark doppelbrechenden Xerogels durch Hydrolyse von **1** in geschlossenen, mit orientiertem Teflon beschichteten Glaszellen.

Die Synthese des Xerogels in der Zelle wurde nach zwei unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Die erste Methode (A) diente der „statischen“ Beobachtung. Dazu wurde eine homogene Lösung der Vorstufe **1** und einer stöchiometrischen Menge Wasser in THF hergestellt und zügig unter Nutzung von Kapillarkräften in die Zelle gefüllt, die anschließend verschlossen wurde. Die zweite Methode (B) ermöglichte eine „dynamische“ Untersuchung des Prozesses. Unter Stickstoff wurde die reine Ausgangsverbindung **1** (Schmp. =  $36^\circ\text{C}$ ) geschmolzen und unter Nutzung von Kapillarkräften in die Zelle gefüllt. Die Zelle wurde gekühlt, und **1** ging nach wenigen Minuten in den mikrokristallinen, festen Zustand über. Die Zelle wurde nicht an den Seiten verschlossen; die Gelbildung von **1** wurde herbeigeführt, indem die Zelle in einen Exsikkator mit 70 % Luftfeuchtigkeit eingeführt wurde. Diese Methode der langsamen Diffusion von gasförmigem Wasser sollte die Dynamik der Gelbildung begrenzen. In beiden Fällen wurden die Zellen während der unterschiedlichen Stadien des Hydrolysevorgangs unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet.

Die bei Methode A verwendete Ausgangsmischung (**1**/THF/ $\text{H}_2\text{O}$ ) ist zunächst eine optisch isotrope Lösung, die unter dem Polarisationsmikroskop – unabhängig von der Stellung der Probe relativ zu den gekreuzten Polarisatoren – immer dunkel erscheint. Wenige Minuten nach dem Befüllen der Zelle setzte die Gelbildung ein. Da sich auch bei Ausübung eines leichten Drucks auf die Glasplatten keine hydrodynamische Bewegung in den Domänen induzieren läßt, handelt es sich bei den unter dem Mikroskop hell erscheinenden Regionen offenbar um eine feste Phase. Die Gelbildung dauerte 7–10 Minuten und damit etwa genauso lang wie im Schlenk-Rohr. Nach wenigen Stunden füllte das Gel die gesamte Zelle aus, und die Bildung von Schrumpfrissen war zu beobachten. Dies wird auf einen hydrodynamischen Prozeß zurückgeführt, der dem häufig bei Sol-Gel-Polykondensationen anzutreffenden Phänomen der Synärese ähnlich ist.<sup>[1]</sup> Während dieses Prozesses entstanden im Gel doppelbrechende Bereiche, die durch optisch isotrope, dunkel erscheinende Risse voneinander getrennt waren (Abbildung 1a). In allen Teilen des Gels traten gleichzeitig helle und dunkle Bereiche auf, wobei das Aussehen der hellen Bereiche sich mit der Ausrichtung der Probe im polarisierten Licht änderte.<sup>[28]</sup> Unter den gekreuzten Polarisatoren trat nie eine vollständige Lichtauslöschung in allen Bereichen des Gels gleichzeitig auf, was dafür spricht, daß sich die Ausrichtung der optischen Achse von Bereich zu Bereich unterscheidet. Messungen der Doppelbrechung ergaben, daß die optische Achse in allen Fällen parallel zum Rand des jeweiligen Teilbereichs ausgerichtet war. Die Auslenkung der optischen Achse ist demnach eine direkte Folge der Form

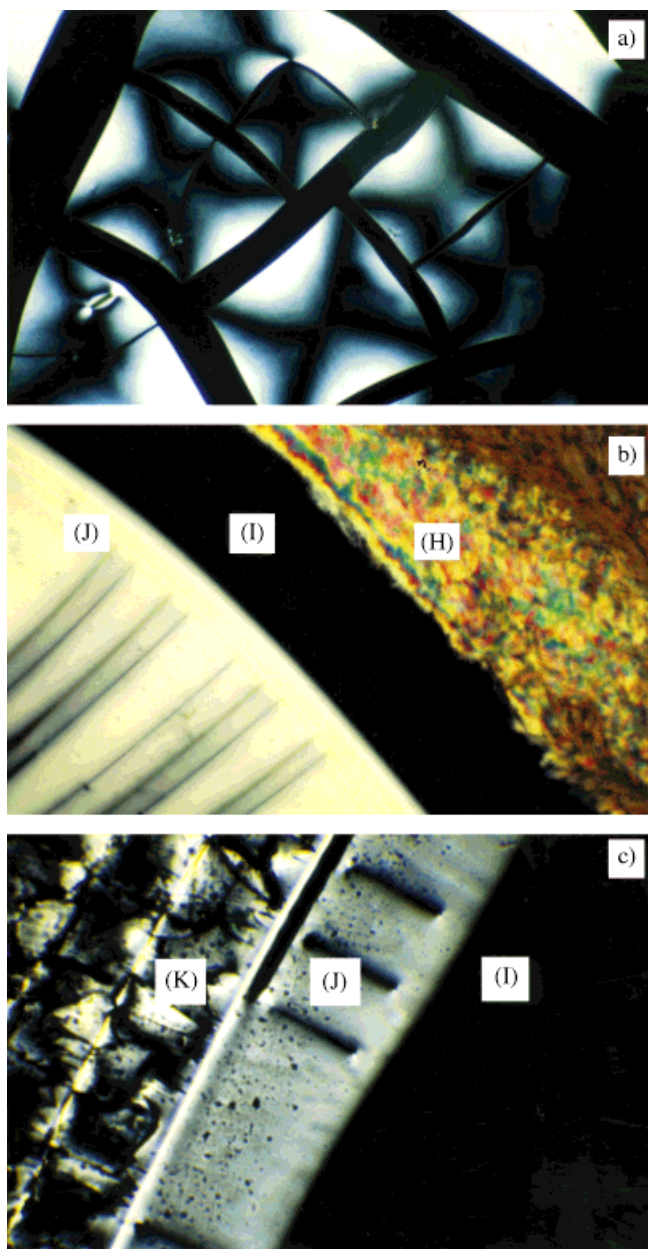
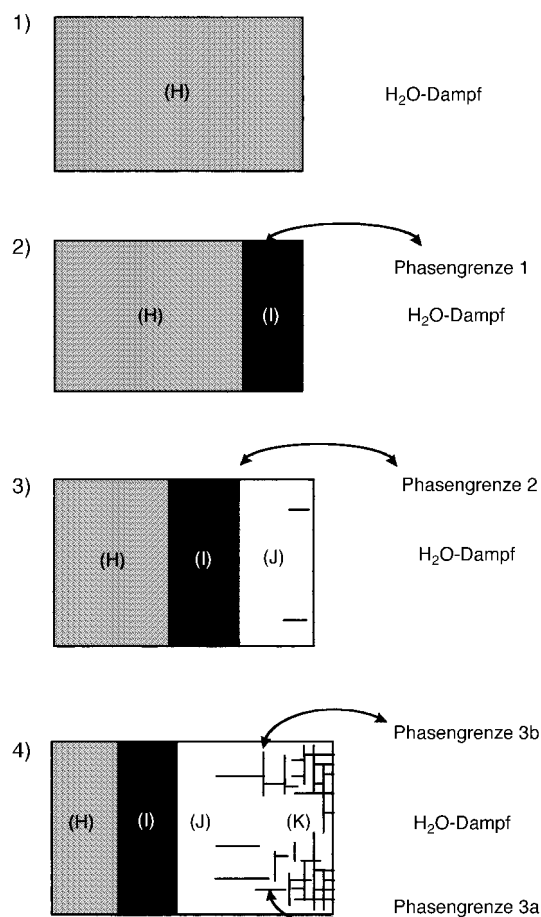


Abbildung 1. Aufnahmen des Gelbildungsprozesses. Näheres siehe Text.

und Morphologie des Teilbereiches. Das Phänomen der Doppelbrechung spricht für eine Selbstorganisation der leicht polarisierbaren organischen Spacergruppen. Nach 48 h führten die abschließende Alterung und die Entfernung der Lösungsmittel (THF und das bei der Reaktion frei gewordene Methanol) dazu, daß Zahl und Größe der Risse in dem Gel noch zunahm. Dies ging mit der Umwandlung in ein Xerogel einher, das vergleichbare doppelbrechende Eigenschaften aufwies.

Verfolgt man bei der Synthese die Methode B, wird die Zelle vollständig mit der kristallinen Vorstufe gefüllt, was sich leicht anhand der Textur und Anisotropie überprüfen läßt, bei der Vorstufe wurde nämlich kein mesomorphes Verhalten beobachtet. Vielmehr geht sie ohne Bildung von Mesophasen direkt vom kristallinen in den isotropen flüssigen Zustand über.<sup>[29]</sup> Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erstarrte die

Ausgangsverbindung wieder, und die Zelle wurde dann einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt. In diesem Fall hängt der Verlauf der Gelbildung eng damit zusammen, inwieweit die Wassermoleküle die kristalline Ausgangsverbindung erreichen und mit ihr reagieren können. Wir beobachteten, daß dieser Prozeß langsam und kontinuierlich in vier Schritten ablief (Schema 2).



Schema 2. Veränderungen während des Polykondensationsprozesses ausgehend von der reinen Vorstufe 1 in einem Teil der Zelle.

Zu Beginn füllt der stark doppelbrechende Feststoff 1 (H) die gesamte Zelle aus (Schritt 1). Nach wenigen Minuten beginnt am Rand der Zelle die Umwandlung von (H) in eine isotrope Flüssigkeit (I). Die dabei auftretende Phasegrenze wird als Grenze 1 bezeichnet (Schritt 2). Im dritten Schritt dehnt sich der isotrope Bereich (I) zuungunsten des kristallinen Bereichs (H) aus, während gleichzeitig eine neue, ebenfalls doppelbrechende feste Phase entsteht (J). Der Umwandlungsprozeß beginnt an den Rändern der Zelle, aber nach und nach wandelt sich die gesamte Phase (H) in (I) und weiter in (J) um. In Verbindung mit der Entstehung von (J) tritt – als Folge der Alterung – noch eine vierte Domäne auf (K). Die Alterung führt zur Bildung dunkler, isotroper Risse, die entweder senkrecht (3a in Schema 2) oder manchmal auch parallel (3b) zur Front der fortschreitenden Hydrolyse (Phasegrenze 1) bzw. Gelbildung (Phasegrenze 2) stehen. Die Entstehung dieser Risse hängt mit der Synärese und den

hydrodynamischen Prozessen während der Alterung des Gels zusammen. Die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses nimmt mit der Zeit ab, da der Wasserdampf immer weiter in die Zelle hineindiffundieren muß. Nach einer Woche war nur noch in der Mitte der Zelle ein kleiner Teil der Ausgangssubstanz vorhanden, während der restliche Raum in der Zelle von doppelbrechenden Teilbereichen des Xerogels eingenommen wurde.

Die Entstehung des Gels in der Zelle läßt sich lückenlos über eine Fotoreihe verfolgen (Abbildung 1b, c). Unter gekreuzten Polarisatoren ließen sich die vier Bereiche einfach anhand ihrer optischen Eigenschaften und ihres Aussehens unterscheiden. Ausgehend von der Zellmitte traf man zunächst auf eine mikrokristalline doppelbrechende feste Phase (H), dann auf eine isotrope flüssige Domäne (I), ein doppelbrechendes Gel (J) und am Außenrand der Zelle auf das von Schrumpfrissen durchzogene doppelbrechende Xerogel (K).

Mit dieser Methode läßt sich die Entstehung des Xerogels in vier aufeinanderfolgenden Schritten genau verfolgen: Vorstufe, Sol, Gel und Xerogel. Wir vermuten, daß die Hydrolyse und die Polykondensationsreaktion von **1** in der Domäne (I) beginnen und gemäß Schema 1 unter Abspaltung von Methanol verlaufen. Das Methanol seinerseits dient einer geringen Menge der unveränderten bzw. der partiell hydrolysierten Ausgangsverbindung als Lösungsmittel. Beide sind leicht beweglich und für die flüssigen und isotropen Eigenschaften dieser Domäne verantwortlich. Im betrachteten Fall geht diese Domäne in das Sol über, das sich während der Sol-Gel-Polykondensation der Alkoxysilane bildet.<sup>[1]</sup> Sobald reaktive Spezies aus der Domäne (I) mit SiOH-Gruppen an der Oberfläche des Gels (J) eine Polykondensationsreaktion eingehen, wird ihre Mobilität eingeschränkt und kommt völlig zum Erliegen, wenn das Aggregat über mehrere Si-O-Si-Bindungen vernetzt ist. Diese Bindungsstellen sind nicht statistisch verteilt, sondern stehen in Bezug zu einer Ordnung, die zur Entstehung der doppelbrechenden festen Phase (J) führt. Während der Alterung findet in der Domäne (J) ein Synäreseprozeß statt, der mit der Polykondensation, der Schrumpfung des Xerogel-Netzwerks und der Austreibung von Methanol zusammenhängt. Die Regelmäßigkeit, mit der sich die dunkel erscheinenden Risse parallel oder senkrecht zur Wachstumsfront des Gels bilden, bestätigt unsere Ansicht, daß das Ergebnis des Diffusionsprozesses ein hochstrukturiertes Material ist.

Ein Teil des gemäß Methode A hergestellten Xerogels wurde pulverisiert und für eine Röntgenstrukturanalyse in ein Lindemann-Röhrchen überführt. Bei ersten Messungen mit einem 2D-Detektor wurden Bragg-Reflexe in einer ringförmigen Anordnung bei  $q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d = 4.16 \text{ \AA}$ ) gefunden. Andere isolierte Bragg-Reflexe traten bei  $q = 1.67 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d = 3.76 \text{ \AA}$ ),  $q = 1.87 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d = 3.36 \text{ \AA}$ ) und  $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  ( $d = 3.04 \text{ \AA}$ ) auf. Damit ist eindeutig die Existenz einer kristallinen Ordnung in dem Material belegt.

Die von uns gewählte Versuchsdurchführung macht es uns möglich, die einzelnen Schritte der Gelbildung visuell zu verfolgen. Außerdem gestattet die flache Geometrie der Xerogel-Proben ihre optische Untersuchung. In unserem Beispiel beobachtet man die Bildung eines stark querver-

netzten anisotropen Materials mit kristalliner Struktur aus einer nicht mesomorphen Vorstufe. Eine derartige Ordnung war nicht zu erwarten, da weder die Vorstufe noch die Oligomere, die im ersten Schritt der Hydrolyse entstehen (I), Doppelbrechung zeigten. Über die Entstehung geordneter Strukturen aus nicht mesomorphen Vorstufen wurde bereits früher am Beispiel von Polymeren berichtet, bei denen die Polymerketten Mesophasen induzieren. Beispielsweise kennt man verschiedene Polysiloxane mit nicht mesogenen Seitengruppen,<sup>[30–33]</sup> die dennoch flüssigkristalline Polymere mit smektischen Phasen aufbauen können. Der hier von uns vorgestellte Fall ist jedoch nicht mit den übrigen Beispielen zu vergleichen, da die geordnete Struktur in der festen Phase hier im Zuge einer irreversiblen Polykondensationsreaktion in einer isotropen Lösung entsteht.

Wir konnten zeigen, daß es während der Sol-Gel-Polykondensation einer nicht mesomorphen Vorstufe zur Bildung einer Mikrostruktur kommt, die auch anhand der chemischen Reaktivität der Substanz nachgewiesen werden konnte. Gegenüber den in früheren Arbeiten beobachteten Nanostrukturen erstreckt sich die Ordnung hier über einen größeren Bereich, was insbesondere der starren, stäbchenförmigen Molekülstruktur der Vorstufe und/oder der Bildung des Siloxan-Netzwerkes zu verdanken sein dürfte. Auch die Oberflächenbehandlung der Meßzelle hat einen Einfluß auf die Mikrostrukturbildung.

### Experimentelles

Die Synthese von **1** erfolgte nach Literaturangaben.<sup>[21, 25]</sup> Typischerweise wurde anschließend eine homogene Lösung aus **1** (0.45 g, 1.24 mmol), THF (0.413 mL) und H<sub>2</sub>O (0.67 mL, 3.72 mmol) hergestellt. Bei der Durchführung der Reaktion in einem Schlenk-Rohr dauerte die Gelbildung dieser Mischung 5–10 Minuten.

Die Glasplatten der Zellen wurden mit Ethanol, Aceton, Chromschwefelsäure und zum Schluß mit Wasser gereinigt. Auf eine Seite jedes Glasplättchens wurde ein dünner Teflonfilm aufgebracht, indem vorsichtig eine auf 285 °C erhitzte Teflonwalze darübergerollt wurde. Die so vorbereiteten Glasplättchen wurden mit Celluloseacetatleim (CAF4) und unter Verwendung von zwei Mylarstreifen als Abstandshalter zusammengefügt; die Zellgröße betrug 20 mm × 20 mm. Die Zelldicke wurde durch UV-Vis-Spektroskopie bestimmt und lag üblicherweise bei  $40 \pm 5 \text{ \mu m}$ . Die unter diesen Bedingungen erzeugte Menge an Xerogel war mit  $< 50 \text{ mg}$  zu gering, um weitere Analysen durchzuführen.

Zur Untersuchung ihrer flüssigkristallinen Eigenschaften wurde zunächst die Vorstufe **1** unter Stickstoff in geschmolzenem Zustand in eine teflonbeschichtete Zelle gefüllt. Die vier Seiten der Zelle wurden mit Celluloseacetatleim (CAF4) verschlossen. Abkühlung auf Raumtemperatur führte zur Rekristallisation. Anschließend wurde die Zelle in einem Ofen (Mettler-Heiztisch) mit  $0.1 \text{ °C min}^{-1}$  von 22 °C auf 50 °C erhitzt. Bei etwa 36 °C begann der Schmelzvorgang, und die Substanz ging direkt in die isotrope flüssige Phase über. Wurde die Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit abgekühlt, setzte die Kristallisation nur langsam ein, aber eine Bildung von Mesophasen wurde auch hierbei nicht beobachtet.

Die optischen Eigenschaften der Materialien wurden mit einem Laborlux12POLIS-Polarisationsmikroskop untersucht. Die Fotos wurden mit einer Leica-Kamera (MPS28) aufgenommen. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Rigaku-RU-200-Imaging-plate-Diffraktometer mit Drehanode und Marresearch-2D-Detektor verwendet (CuK $\alpha$ -Strahlung;  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ).

Eingegangen am 10. Mai 1999 [Z13394]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3172–3175

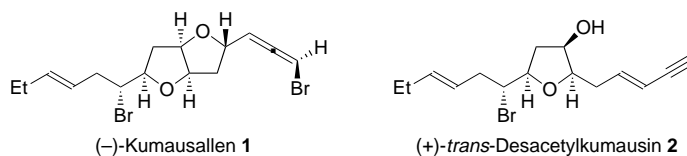
**Stichwörter:** Flüssigkristalle • Komposite • Materialwissenschaften • Selbstorganisation • Sol-Gel-Verfahren

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer in *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, **1990**.
- [2] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1420.
- [3] R. J. P. Corriu, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1998**, *1*, 83.
- [4] R. J. P. Corriu, *Polyhedron* **1998**, *17*, 925.
- [5] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem./Angew. Chem. Int. Ed.*, im Druck.
- [6] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 1051.
- [7] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1410.
- [8] J. Wen, G. L. Wilkes, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1667.
- [9] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007.
- [10] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
- [11] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
- [12] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Fischermeaster-Lepeyre, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2707.
- [13] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, C. Lepeyre, P. H. Mutin, *J. Mater. Chem.* **1999**, *8*, 2707.
- [14] G. M. Jamison, D. A. Loy, R. A. Assink, K. J. Shea in *Material Research Symposium Proceeding. Better Ceramic through chemistry VI* (Hrsg.: A. K. Cheetham, C. J. Brinker, M. L. McCartney, C. Sanchez), Materials Research Society, Pittsburg, PA, **1994**, S. 487.
- [15] H. W. Oviatt, K. J. Shea, J. H. Small, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 943.
- [16] K. J. Shea, D. A. Loy, O. W. Webster, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 572.
- [17] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1217.
- [18] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thépot, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 100.
- [19] D. W. Schaefer, G. B. Beaucage, D. A. Loy, T. A. Ulibarri, E. Black, K. J. Shea, R. J. Buss in *Material Research Symposium Proceeding. Better Ceramic through chemistry VII: Organic/Inorganic hybrid materials* (Hrsg.: K. B. Coltain, C. Sanchez, D. W. Schaefer, L. G. Wilkes), Materials Research Society, Pittsburg, PA, **1996**, S. 301.
- [20] J. L. Faulon, D. A. Loy, G. A. Carlson, K. J. Shea, *Comput. Mater. Sci.* **1995**, *3*, 334.
- [21] P. Chevalier, R. J. P. Corriu, P. Delord, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 423.
- [22] C. F. Kurt, R. B. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *72*, 4853.
- [23] I. Kuwajima, E. Nakamura, K. Hashimoto, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 975.
- [24] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [25] P. Chevalier, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*, 603.
- [26] B. Boury, P. Chevalier, R. J. P. Corriu, P. Delord, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 281.
- [27] M. Brunet, persönliche Mitteilung.
- [28] Fotos hiervon sind als Hintergrundinformationen erhältlich. Die Aufnahmen (a) bis (f) wurden nach jeweiliger Rotation der Probe um 30° zwischen den gekreuzten Polarisatoren aufgenommen. Foto (a'), ebenfalls als Hintergrundinformation erhältlich, zeigt andere doppelbrechende Bereiche des Xerogels.
- [29] Die Vorstufe **1** war der Kristallstrukturanalyse nicht zugänglich, da es nicht gelungen ist, einen Einkristall zu züchten.
- [30] G. J. J. Out, A. A. Turetskii, M. Möller, D. Oelfin, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3310.
- [31] P. M. Cotts, R. D. Miller, P. T. Trefondas, R. West, G. N. Fickes, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1046.
- [32] P. M. Cotts, S. Ferline, G. Dagli, D. S. Pearson, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6730.
- [33] J. E. Mark, D. S. Chiu, T.-K. Su, *Polymer* **1978**, *19*, 407.

## Enantioselektive Synthese des Nicht-Isoprenoid-Sesquiterpens (–)-Kumausallen\*\*

P. Andrew Evans,\* V. Srinivasa Murthy, Jamie D. Roseman und Arnold L. Rheingold

(–)-Kumausallen **1** wurde von Kurosawa und Mitarbeitern 1983 aus der Rotalge *Laurencia Nipponica* Yamada<sup>[1]</sup> isoliert, die an der Küste von Hokkaido (Japan) beheimatet ist; es gehört zur Klasse der halogenierten Nichtisoprenoid-Sesquiterpene, die eine *cis*-2,5-disubstituierte Tetrahydrofuran-Untereinheit enthalten, welche an C3 halogeniert oder oxygeniert ist.<sup>[2–4]</sup> Die Ergebnisse unserer Arbeiten zum Aufbau von *cis*-2,5-disubstituierten Tetrahydrofuran-3-onen durch Acyl-Radikalcyclisierung<sup>[5–7]</sup> legten nahe, diese Methode auf die enantioselektive Totalsynthese von (–)-Kumausallen **1** anzuwenden. Auf diese Weise sollte es möglich sein, die anhand der optischen Drehung bestimmte (Lowe-Regel) absolute Konfiguration der Bromalleneinheit zu bestätigen.<sup>[1, 8]</sup> Die vermutete biomimetische Verwandtschaft zwischen **1** und



(+)-*trans*-Desacetylkumausin **2**<sup>[9]</sup> über eine elektrophile Cyclisierung durch Reaktion der C3-Hydroxygruppe mit der Enylseitenkette<sup>[10]</sup> stellte für uns einen weiteren Anreiz dar, dieses Charakteristikum im Syntheseweg zu berücksichtigen und die Verwendbarkeit des Bromallens in einer mehrstufigen Synthese zu prüfen. Hier beschreiben wir die erste enantioselektive Synthese von **1** durch eine Strategie, die grundsätzlich auch zur Synthese verwandter Metaboliten<sup>[4]</sup> verwendet und mit der die absolute Konfiguration des Bromallens geklärt werden kann.

Am Anfang der Synthese von **1** stand die Herstellung des Acylselenids **6** über eine vierstufige Sequenz (Schema 1). Das enantiomerenangereicherte 1,3-Butandiol **3** (92% *ee*), das nach der von Sharpless et al.<sup>[11]</sup> beschriebenen Methode hergestellt wurde, wurde selektiv als primärer *tert*-Butyldi-

[\*] Dr. P. A. Evans, Dr. V. S. Murthy, J. D. Roseman, Dr. A. L. Rheingold  
Brown Laboratory, Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)  
Fax: (+1) 302-831-6335  
E-mail: paevans@udel.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM54623) und von DuPont Agrochemicals (Newark) gefördert. Wir danken weiterhin Zeneca Pharmaceuticals (Excellence in Research Award), Eli Lilly (Young Faculty Grantee Award) und Glaxo Wellcome (Chemistry Scholar Award). Unser Dank gilt außerdem der Camille und Henry Dreyfus Foundation für einen Camille Dreyfus Teacher-Scholar Award (P.A.E.) und der Organic Chemistry Division of the American Chemical Society für ein von Rohm und Haas finanziertes Graduate Fellowship (J.D.R., 1996/1997). Wir danken Professor Larry E. Overman für die Spektren von *rac*-**16** und (±)-**1**.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.