

selektiven Synthese von β -Lactamen mit ein oder zwei Stereozentren.^[14] Im ersten Schritt wird ein Keten ausgehend vom entsprechenden Säurechlorid gebildet. Danach reagiert das Keten in einer (diastereo- und) enantioselektiven Reaktion mit einem Imin unter Bildung des β -Lactams. Zum Beispiel gelingt die Herstellung des pharmazeutisch interessanten Produkts **14** mit einem Diastereomerenverhältnis von 99:1 sowie 99 % ee (Gleichung (4) in Schema 5).

Die in den kürzlich erschienenen Arbeiten von List et al., aber auch von MacMillan, Miller, Barbas III, Hatakeyama und Lectka et al. vorgestellten Konzepte zur Verwendung von einfachen kleinen Molekülen als effizienten chiralen Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese erscheinen für den akademisch wie auch industriell orientierten Chemiker sehr interessant. Zweifelsohne ist es zudem als äußerst überraschend anzusehen, dass ein simples Aminosäuremolekül – wie von List et al. beschrieben – die Funktionsweise eines enzymatischen Systems ausüben und somit ein effizientes Enzymmimetikum darstellen kann.

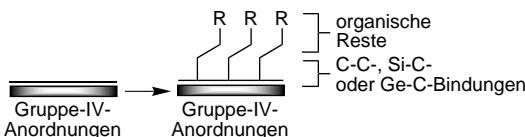
- [1] Eine umfassende Übersicht der Methoden in der asymmetrischen Katalyse: a) G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann, *Methods Org. Chem. (Houben-Weyl) 1st ed.*, Vol. E21, **1995**; b) E. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. 1–3, Springer, Heidelberg, **1999**.
- [2] Einige ausgewählte frühere Arbeiten mit kleinen organischen Molekülen als chirale Katalysatoren: a) asymmetrische Hydrocyanierung mit cyclischen Dipeptiden: K. Tanaka, A. Mori, S. Inoue, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 181; b) asymmetrische Hydrocyanierung mit einem chiralen Imin: M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901; c) asymmetrische Hydrocyanierung mit chiralen bicyclischen Guanidinderivaten: E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 157; d) Hagos-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion mit Prolin: C. Agami, N. Platzer, H. Sevestre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1987**, *2*, 358, zit. Lit.; e) asymmetrische Michael-Addition mit Alkalimetallsalzen des Prolins: M. Yamaguchi, T. Shiraishi, M. Hirama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3520, zit. Lit.

- [3] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395.
- [4] Übersichtsartikel über die katalytische asymmetrische Aldolreaktion: a) H. Gröger, E. M. Vogl, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1137; b) T. D. Machajewski, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1352.
- [5] Dies bedeutet auch die Einsparung des zusätzlichen Reaktionsschritts – der Deprotonierung oder der Silylierung – zur Bildung der benötigten Enolate bzw. Enolether.
- [6] a) Y. M. A. Yamada, N. Yoshikawa, H. Sasai, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1871; b) N. Yoshikawa, Y. M. A. Yamada, J. Das, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4168.
- [7] W. Notz, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7386.
- [8] Einen Ansatzpunkt zur weiteren Optimierung könnte auch die Verwendung von industriell als Abfallstoff anfallenden Prolinalanologa darstellen; für ausgewählte Beiträge auf diesem Gebiet siehe: a) J. Wilken, C. Thorey, H. Gröger, D. Haase, W. Saak, S. Pohl, J. Muzart, J. Martens, *Liebigs Ann.* **1997**, 2133; b) J. Wilken, J. Martens, *Liebigs Ann.* **1997**, 563; c) S. Wassmann, J. Wilken, J. Martens, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4437.
- [9] B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9336.
- [10] T. Bui, C. F. Barbas III, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6951.
- [11] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243.
- [12] T. E. Horstmann, D. J. Guerin, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3635.
- [13] Y. Iwabuchi, M. Nakatani, N. Yokoyama, S. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10219.
- [14] A. E. Taggi, A. M. Hafez, H. Wack, B. Young, W. J. Drury III, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7831.

Diamantoberflächen: eigentlich nur große organische Moleküle?

Jillian M. Buriak*

Die metallorganische Oberflächenchemie der oxidfreien Halbleiter der Gruppe IV, die seit den frühen 60er Jahren nahezu ein Schattendasein führte,^[1] erlebte in der zweiten Hälfte der 90er Jahre einen unglaublichen Aufschwung (Schema 1).^[2] Das Hauptinteresse galt Silicium wegen seiner



Schema 1. Modifizierung der Oberflächen von Elementen der Gruppe IV.

[*] Prof. Dr. J. M. Buriak
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)
Fax: (+1) 765-494-0239
E-mail: buriak@purdue.edu

Verwendungsmöglichkeiten in mikro- und optoelektronischen Bauteilen wie MEMs (mikroelektromechanische Maschinen) oder Sensoren, um nur zwei Beispiele zu nennen.^[3] Die Derivatisierung durch Si-C-Bindungen scheint wegen der chemischen Stabilität dieser Bindungen sehr vielversprechend zu sein und das riesige Repertoire bekannter organischer Reaktionen, mit deren Hilfe Charakteristika und Funktionen von Oberflächen maßgeschneidert werden können, gerade erst anzutippen.^[2] Neuere Arbeiten über Germanium, das schwerere Homologe des Siliciums, lassen vermuten, dass dieses sich unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen ähnlich verhält wie Silicium und auch Ge-C-derivatisierte Oberflächen zugänglich werden. Weitere Untersuchungen sind nötig, um allgemeinere Aussagen hierzu treffen zu können.^[4]

Noch weniger ist die Oberflächenchemie des „nördlichen“, kostspieligeren Gruppennachbarn, Kohlenstoff in Form von Diamant, untersucht.^[5] Die ungesättigten Kohlenstoffmodifikationen einschließlich C_{60} und der Kohlenstoff-Nanoröhre-

chen dagegen waren und sind Gegenstand intensiver Forschung,^[6] während die Reaktionsträgheit des Diamanten bei Raumtemperatur und die hohen Kosten für entsprechende Untersuchungen eine Grundlagenforschung über Diamant auf einem vergleichbaren Niveau verhinderten. Die einzigartigen Eigenschaften von Diamant, z.B. die mechanische Härte, die große Bandlücke und die optische Transparenz, machen die Erforschung der Oberflächenchemie des Diamanten sowohl aus akademischer als auch industrieller Sicht äußerst reizvoll.^[7]

Eine der drängendsten Fragen zur Reaktivität von Diamant ist, ob seine Oberflächenchemie der von Si(100) und Ge(100) ähnelt oder mehr der molekularen organischer Verbindungen in Lösung. Sicher ist: Die Reaktivität von Silicium- und Germaniumverbindungen unterscheidet sich von der ähnlich strukturierter Kohlenstoffverbindungen in heterolytischen Reaktionen wegen der Verfügbarkeit leerer *nd*-Orbitale, die eine fünf- und sechsfache Koordination erlauben. Faszinierende Arbeiten von Bent et al. in Stanford^[8] und Hamers et al. an der University of Wisconsin, Madison,^[9] die in Zusammenarbeit mit Forschern des Naval Research Laboratory (NRL) in Washington D.C. und der GE-Corporation entstanden sind, haben gezeigt, dass die Oberflächenchemie von Diamant unter UHV-Bedingungen der von Olefinen gleicht und dass die Bereiche unter der Oberfläche einen geringeren Einfluss auf die chemischen Eigenschaften ausüben, als dies bei Silicium und Germanium der Fall ist.

Wie bei Si(100)- und Ge(100)-Anordnungen entstehen aus C(100)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen (10^{-10} Torr)

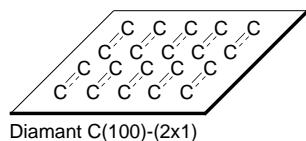


Abbildung 1. Die geordneten, unter UHV-Bedingungen generierten C-C-Einheiten auf der (2×1)-rekonstruierten C(100)-Diamantoberfläche haben Bindungen mit partiell Doppelbindungscharakter.

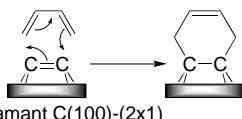
Doppelbindung geben: Wird sie wie die C-C-Doppelbindung von Alkenen in Lösung reagieren? Bent et al.^[8] haben festgestellt, dass die Oberfläche von Diamant mit Dienen wie 1,3-Butadien bei Raumtemperatur hauptsächlich in einer [4+2]-Cycloaddition, genauer gesagt einer Diels-Alder-Reaktion reagiert (Schema 2 a). Eine alternative [2+2]-Reaktion wurde nicht beobachtet oder spielt nur eine untergeordnete Rolle. Bent et al. haben bereits Reaktionen vom Diels-Alder-Typ von Si(100)-Oberflächen mit Dienen nachgewiesen^[10] und somit gezeigt, dass die Oberflächen von Diamant und Silicium unter den angegebenen Bedingungen ähnlich reagieren und das chemische Verhalten eng sowohl miteinander als auch mit dem organischen Olefine in Lösung verknüpft ist.

Da die Diels-Alder-Reaktion einen organischen Rest mit einer isolierten C-C-Doppelbindung liefert, sollte eine weitere Funktionalisierung unter Bildung einer höher entwickelten Oberfläche möglich sein. Leider konnte bisher das

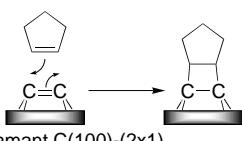
oberflächengebundene Olefin nicht mit weiterem 1,3-Butadien in einer zweiten Diels-Alder-Reaktion umgesetzt werden, wie man eigentlich angesichts bekannter Beispiele aus der organischen Chemie erwartet könnte: Diels-Alder-Reaktionen von Dienen mit Alkenen ohne elektronenziehende Gruppe erfordern hohe Drücke und Temperaturen.^[11] Es bleibt abzuwarten, ob durch Reaktionen an dieser Doppelbindung eine doppelt derivatisierte Oberfläche generiert werden kann.

In derselben Ausgabe des *Journal of the American Chemical Society*, in der auch Bent et al. über ihre Ergebnisse schrieben, berichten Hamers et al. über die [2+2]-Reaktion von Olefinen mit der gleichen 2×1-rekonstruierten C(100)-Diamantoberfläche (Schema 2 b).^[9] [2+2]-Cycloadditionen von Olefinen werden normalerweise nicht als konzertierte Reaktionen im Grundzustand beobachtet, da sie die Hückel-sche (4*n*+2) π -Regel verletzen. Bereits früher konnten Hamers et al. und auch andere jedoch nachweisen, dass die [2+2]-Cycloaddition sehr leicht an entsprechenden rekonstruierten Si(100)- und Ge(100)-Oberflächen abläuft.^[4, 12] Diese Reaktion wurde vor allem deshalb an Diamant untersucht, um die Reaktivitätsunterschiede zwischen den Elementen zu ermitteln – ist die Leichtigkeit, mit der eine [2+2]-Cycloaddition an Silicium und Germanium stattfindet, auf eine nur diesen Elementen eigene Chemie zurückzuführen oder auf die grundlegenden Reaktivitätsunterschiede zwischen Oberflächen und molekularen Analoga? Interessanterweise wurde festgestellt, dass die schon an Si(100) und Ge(100) nachgewiesene [2+2]-Cycloaddition von Cycloopen-ten an C(100) ebenfalls erfolgt, allerdings aufgrund einer höheren Energiebarriere mit einer viel geringeren Wahrscheinlichkeit (der Haftkoeffizient ist um 10^{-3} kleiner als der von Silicium). Die geringere Aktivierungsenergie der Si(100)- und Ge(100)-Fläche ist, wie aus Berechnungen von Hamers et al. hervorgeht, die Folge einer Verformung der C=C-Einheiten auf diesen Oberflächen, wobei die Si=Si- und Ge=Ge-Einheiten eine Schräglage zur Oberflächenebene einnehmen. Dadurch nimmt die Symmetrie und somit auch die Energiebarriere der [2+2]-Cycloaddition ab. Auf der C(100)-Oberfläche dagegen scheinen sich die C=C-Einheiten nicht zu verformen, sodass die [2+2]-Addition nach einem konzertierten, nicht begünstigten Mechanismus ablaufen muss. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass der Unterschied zwischen dem chemischen Verhalten der Oberflächen von Elementen der Gruppe IV und dem der molekularen Analoga auf durch den Festkörper induzierten Verformungen der Oberflächengruppen beruht, wobei die Oberflächenchemie von Diamant am ehesten mit der Chemie der molekularen Analoga in Lösung zu vergleichen ist.

a) [4+2]-Cycloaddition (Diels-Alder)



b) [2+2]-Cycloaddition



Aus den beobachteten Reaktivitäten lässt sich ableiten, dass die Chemie der C=C-Einheiten auf der C(100)-Fläche von Diamant der molekularen Olefine sehr ähnelt. Ein verwandtes chemisches Verhalten zeigen Si(100)- und Ge(100)-Oberflächen, allerdings mit dem Unterschied, dass hier der Festkörper Verformungen der Si=Si- und Ge=Ge-Einheiten an der Oberfläche induziert, wodurch Energiebarrieren gesenkt und subtile Effekte auf den Reaktionsmechanismus ausgelöst werden. Aufgrund des chemischen Verhaltens der Diamantoberfläche kann diese effizient mit einer organischen Monoschicht belegt werden. Abschließend ist festzustellen, dass diese Forschung nicht nur hinsichtlich potentieller Anwendungen von Materialien aus Diamant, sondern auch aus Sicht der Grundlagenforschung über Reaktivitäten von Oberflächen besonders interessant sind.

- [1] Ein frühes Beispiel, Germanium betreffend: G. W. Cullen, J. A. Amick, D. Gerlich, *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109*, 124.
- [2] J. M. Buriak, *Chem. Commun.* **1999**, 1051; M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **2000**, *78*(16), 32; J. T. Yates, *Science* **1998**, *279*, 335.
- [3] H. N. Waltenburg, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1589.
- [4] A. V. Teplyakov, P. Lal, Y. A. Noah, S. F. Bent, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7377; R. J. Hamers, J. S. Hovis, C. M. Greenlief, D. F. Padowitz, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3879; S. W. Lee, L. N. Nelen, H. Ihm, T. Scoggins, C. M. Greenlief, *Surf. Sci.* **1998**, *410*, 773.

- [5] M. P. Develyn, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, Dekker, New York, **1998**; V. S. Smentkowski, J. T. Yates, Jr., *Science* **1996**, *271*, 193; C. S. Kim, R. C. Mowrey, J. E. Butler, J. N. Russell, Jr., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9290.
- [6] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Nature* **1998**, *394*, 52.
- [7] Die genaue Kontrolle der Oberflächeneigenschaften von Diamant ist wichtig, da diese die chemischen, elektrischen und tribologischen Eigenschaften des Materials beeinflussen: S. J. Potochnik, P. E. Pehrsson, D. S. Y. Hsu, J. M. Calvert, *Langmuir* **1995**, *11*, 1842; T. Ando, M. Nishitani-Gamo, R. E. Rawles, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, *Diamond Relat. Mater.* **1996**, *5*, 1136; B. L. Mackey, J. N. Russell, Jr., J. E. Crowell, J. E. Butler, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, R17009; D. E. Patterson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, *140*, 351.
- [8] G. T. Wang, S. F. Bent, J. N. Russell, J. E. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 744.
- [9] J. S. Hovis, S. K. Coutler, R. J. Hamers, M. P. D'Evelyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 732.
- [10] A. V. Teplyakov, M. J. Kong, Y. A. Noah, S. F. Bent, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11100; G. T. Wang, C. Mui, C. B. Musgrave, S. F. Bent, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6803; J. S. Hovis, H. B. Liu, R. J. Hamers, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6873.
- [11] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*, 3. Aufl., MacMillan, New York, **1985**, S. 550–556.
- [12] R. J. Hamers, J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, J. Shan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1489; M. J. Bozack, P. A. Taylor, W. J. Choyke, J. T. Yates, *Surf. Sci.* **1986**, *177*, L933.

Olefin-Polymerisation durch Komplexe später Übergangsmetalle – ein Wegbereiter der Ziegler-Katalysatoren erscheint in neuem Gewand

Stefan Mecking*

Einleitung

Die enorme wirtschaftliche Bedeutung von Polyolefinen spiegelt sich in einer jährlichen Produktion von über 70 Millionen Tonnen Polyethylen und Polypropylen wider. Der größere Teil dieser Materialien wird mittels Ziegler- oder Chrom-Katalysatoren hergestellt, doch hat auch die ältere radikalische Polymerisation zur Synthese von Polyethylen niederer Dichte (LDPE) nach wie vor Bedeutung.^[1] Trotz des Erfordernisses von Drücken über 1500 bar werden jährlich 16 Millionen Tonnen LDPE hergestellt, und große Neuanlagen werden weiterhin gebaut.^[1d,e] Ein Vorteil des Hochdruck-Verfahrens ist die Möglichkeit des Einbaus von funktionalisierten Olefinen wie Acrylaten oder Vinylacetat. Bereits der Einbau eines kleinen Anteils polarer Gruppen kann z.B. die Hafteigenschaften und die Kompatibilität von Polyolefinen mit anderen Materialien deutlich verbessern. Bei der radika-

lischen Polymerisation von Ethylen werden, ohne Zusatz eines Comonomers, sowohl Kurz- als auch Langkettenverzweigungen erhalten. Kurzkettenverzweigungen beeinflussen Polymereigenschaften wie die Kristallinität und den Schmelzpunkt und sind ein Schlüssel zur Kontrolle der Anwendungseigenschaften von Polyolefinen. Langkettenverzweigungen (welche typischerweise 100 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten) beeinflussen insbesondere die rheologischen Eigenschaften von Polyolefin-Schmelzen und sind der Grund für die gute Verarbeitbarkeit von LDPE.

Diese Beispiele zeigen, dass für die Übergangsmetallkatalysierte Koordinations-Polymerisation im Niederdruckverfahren weiterhin grundlegende Herausforderungen bestehen. Ungünstigerweise sind die auf frühen Übergangsmetallen basierenden Ziegler-Katalysatoren oder Metallocene hochempfindlich gegenüber polaren Reagentien, was sich hinsichtlich des angestrebten Einbaus von polaren Comonomeren als problematisch erweist. Komplexe später Übergangsmetalle weisen dagegen aufgrund ihrer geringeren Oxophilie eine sehr viel höhere Toleranz gegenüber polaren Gruppen auf. Zudem ermöglichen sie den Zugang zu Polyolefinen mit einzigartigen Verzweigungsstrukturen. Verschiedene neue Polymerisations-Katalysatoren auf Basis später

[*] Dr. S. Mecking

Institut für Makromolekulare Chemie und Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 31, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-6319
E-mail: mecking@uni-freiburg.de