

- Trans. I* **1997**, 2807–2809; e) U. Beifuss, H. Gehm, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 705–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 647–649; f) U. Beifuss, S. Ledderhose, *Synlett* **1995**, 938–940.
- [5] Untersuchungen zum Mechanismus der Anellierung von Benzothio-pyrylium-triflaten legen eine zweistufige Domino-1,2/1,4-Addition nahe.^[4e]
- [6] Ausgewählte Naturstoffe: a) U. Warmers, A. Rieck, W. A. König, H. Muhle, *Phytochemistry* **1999**, *51*, 679–682; b) H. Tazaki, J. Zapp, H. Becker, *Phytochemistry* **1995**, *39*, 859–868; c) E. Ghisalberti, C. Y. Rowland, *J. Nat. Prod.* **1993**, *56*, 1799–1804; d) M. Sugano, A. Sato, Y. Iijima, T. Oshima, K. Furuya, H. Kuwano, T. Hata, H. Hanzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5463–5464.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-148324 (**10d**) und -147895 (**13**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Synthese von Bicyclo[3.3.1]nonanen: a) J. A. Peters, *Synthesis* **1979**, 321–336; Naturstoffe mit Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst: b) T. Hashimoto, H. Koyama, M. Tori, S. Takaoka, Y. Asakawa, *Phytochemistry* **1995**, *40*, 171–176; c) M. S. Butler, R. J. Capon, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1363–1374; d) G. Schulte, P. J. Scheuer, O. J. McConnell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 552–554.
- [9] **13** wurde durch Umsetzung von **12a** mit 10-proz. H₂SO₄ in THF (RT, 1 h) in 35 % Ausbeute isoliert. **14** ließ sich durch Reaktion von **12a** mit 2.0 Äquiv. Tetrabutylammoniumfluorid in THF (0 °C, 10 min) in 80 % Ausbeute gewinnen.

Herstellung und Eigenschaften von Gold-Einkristall-Ultramikroelektroden**

Vladimir Komanicky und W. Ronald Fawcett*

Ultramikroelektroden (UMEs) spielen in der Elektrochemie und der Elektroanalyse eine bedeutende Rolle, da bei ihnen im Unterschied zu Elektroden mit üblicheren Abmessungen besondere Bedingungen hinsichtlich des Massentransfers bestehen.^[1] Diese Eigenschaft ermöglicht die Untersuchung der Kinetik sehr schneller Elektronentransferreaktionen wie der Elektrooxidation von Ferrocen.^[2] Die auf gewöhnlichem Weg aus Metallen hergestellten UMEs sind notwendigerweise polykristallin, weshalb sich die Kristallinität und damit die Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht von Elektrode zu Elektrode unterscheiden. Aufgrund dessen kann der Einfluss der Grenzflächeneigenschaften auf die Kinetik sehr schneller Elektronentransferprozesse mit diesen Elektroden nicht untersucht werden.

Elektrochemische Methoden zur kinetischen Untersuchung langsamer Elektronentransferprozesse an Gold-Ein-

kristall-Elektroden mit wohldefinierten Oberflächeneigenschaften sind inzwischen etabliert.^[3] Gold-Einkristalle werden gewöhnlich nach der Czochralski-Methode oder durch Zonenschmelzen hergestellt und mit Hilfe von Röntgengoniometern so geschnitten, dass eine Fläche mit bekannter kristallographischer Orientierung erhalten wird.^[4] Bei einer weiteren bekannten Methode zur Herstellung von nano- und mikrometergroßen Gold-Einkristallen werden Silicatgele verwendet.^[5] Ein wichtiges Beispiel ist die Methode von Kratochvil et al.^[6] mit der dünne Goldplättchen mit der Hauptfläche (111) hergestellt werden können. Die Mikrokristalle sind hexagonal oder trigonal und weisen effektive Scheibendurchmesser d_{eff} ^[7] zwischen 5 und 200 µm und Dicken zwischen 0.05 und 0.1 µm auf. Aus diesen Mikrokristallen haben wir Einkristall-UMEs (single crystal UMEs, SCUMEs) hergestellt, die wegen der geringen Dicke und der damit verbundenen Zerbrechlichkeit der Kristalle allerdings schwer handzuhaben sind.

Im Folgenden beschreiben wir eine neue elektrochemische Methode, nach der robuste Goldkristalle mit vorwiegend (100)- und (111)-Flächen in einem Silicatgel erhalten werden können. Das HCl und HAuCl₄ enthaltende Gel wird bei niedrigem pH-Wert hergestellt. Leitet man über zwei Gold-elektroden einen geringen Strom durch das Gel, wird an der Kathode metallisches Gold und an der Anode gasförmiges Cl₂ abgeschieden. Überraschenderweise können nach 24 Stunden aber auch Goldkristalle nahe der Anode gefunden werden. Cl₂ reagiert mit dem Gold der Anode und bildet einen metastabilen Au¹-Komplex [Gl. (1)],^[8] der in einiger Entfernung von der Anode disproportioniert [Gl. (2)].^[9] Das Gel und der pH-Wert bestimmen dabei wesentlich die Bedingungen für die Keimbildung und das Wachstum der Goldkristalle.

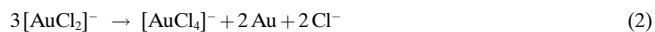


Abbildung 1 zeigt repräsentative Mikrokristalle, die auf diese Weise in der elektrochemischen Zelle hergestellt wurden. Die Kristalle sind vorwiegend drei- (b, e) oder sechseckige Plättchen (a) mit der (111)-Fläche als Hauptfläche. Rechteckige Flächen (d) entsprechen der (100)-Orientierung. Die Kristalle können mit Hilfe eines Kristallformen-Atlas weiter charakterisiert werden.^[10] Die Kristallflächen sahen unter dem Rasterelektronenmikroskop glatt aus, Stufen oder Terrassen aus einzelnen Atomlagen konnten nicht entdeckt werden. Die Dichte des Gels hat großen Einfluss auf die Kristallqualität.

Ein ausgewählter Mikrokristall wurde zunächst mit „Goldfarbe“, welche durch Erhitzen in metallisches Gold überführt werden kann, an einen Gold-Mikrodraht geklebt. Unter dem Mikroskop wurde dieser Kristall dann mit einem speziellen Mikromanipulator ausgerichtet (Abbildung 2), sodass die zum Einsatz als Mikroelektrode gewählte Kristallfläche (Arbeitsfläche) parallel zum Mikroskoptisch lag. Kristall und Draht wurden daraufhin so mit Epoxyharz isoliert, dass ausschließlich die Arbeitsfläche des Kristalls unbedeckt blieb. Abbildung 3 zeigt einen hexagonalen Mikrokristall mit einem effektiven Scheibendurchmesser von ungefähr 10 µm auf

[*] Prof. W. R. Fawcett, V. Komanicky
Department of Chemistry
University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Fax: (+1) 530-752-8995
E-mail: fawcett@indigo.ucdavis.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Washington (Grant CHE-9729314), unterstützt.

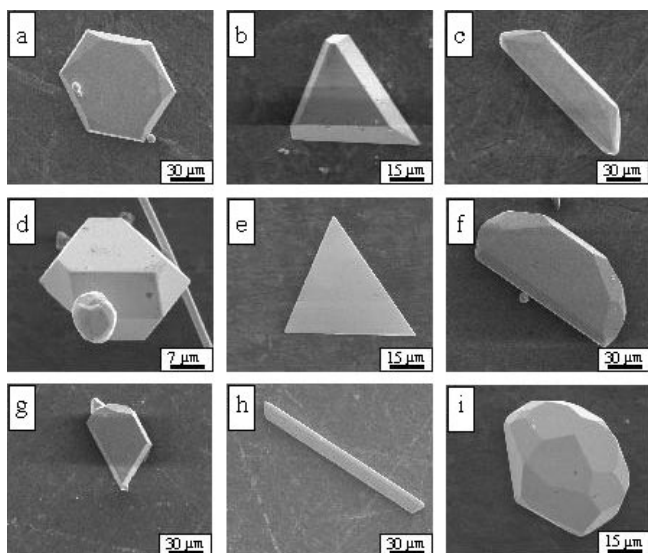


Abbildung 1. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Reihe von Mikrokristallen, welche in einer Silicatgel-gefüllten elektrochemischen Zelle gezüchtet wurden.

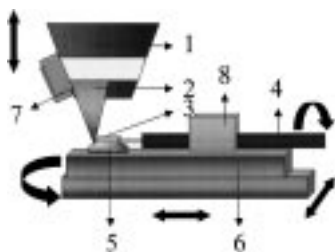


Abbildung 2. Schematische Darstellung des Mikromanipulators, der für die Anbringung, Orientierung und elektrischer Isolierung der SCUME benutzt wurde: 1) Linse des Mikroskops; 2) Metallspitze für die Epoxy-Verarbeitung; 3) Au-Mikrokristall; 4) Kupferdraht; 5) Epoxyharz; 6) Halter am Mikroskoptisch; 7), 8) Halterungen für den Kupferdraht. Vor der Einbettung des Mikrokristalls in das isolierende Epoxyharz wurde die Arbeitsfläche des Kristalls mittels zweier Positionierungsschrauben exakt horizontal ausgerichtet.

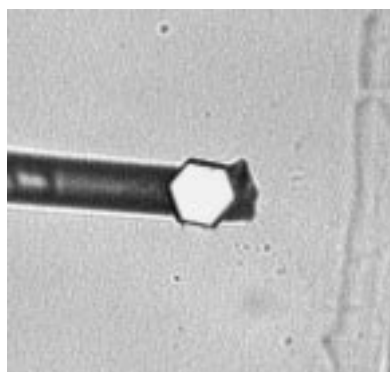


Abbildung 3. Ein hexagonaler Au-(111)-Mikrokristall mit $d_{\text{eff}} \approx 10 \mu\text{m}$ unter dem optischen Mikroskop. Der Kristall ist an einem im Hintergrund deutlich sichtbaren 10- μm -Goldmikrodraht angebracht und von allen Seiten mit isolierendem Epoxyharz umgeben, welches die gleiche Höhe wie der Kristall aufweist.

einem 10- μm -Draht. Diese Anordnung wurde nun als SCUME eingesetzt.

Das elektrochemische Verhalten der SCUMEs mit (111)-Orientierung wurde mit dem einer Gold-(111)-Einkristall-

Elektrode von gewöhnlicher Größe ($d_{\text{eff}} = 0.145 \text{ cm}$) verglichen. Die Strom-Spannungs-Kurve hat im Oxidationsbereich einen charakteristischen Verlauf, woraus sich die Orientierung der Kristallfläche identifizieren lässt und sich weiterhin ergibt, dass die Qualität des Einkristalls während der Oberflächenpräparation nicht beeinträchtigt wurde. Bei einer (111)-Kristallfläche traten drei anodische Maxima bei der Oxidation und ein großes Minimum bei der Reduktion auf, welches auf die Reduktion von Goldoxid zurückzuführen ist (Abbildung 4a). Die entsprechenden Ergebnisse für eine SCUME mit einem effektiven Scheibendurchmesser von

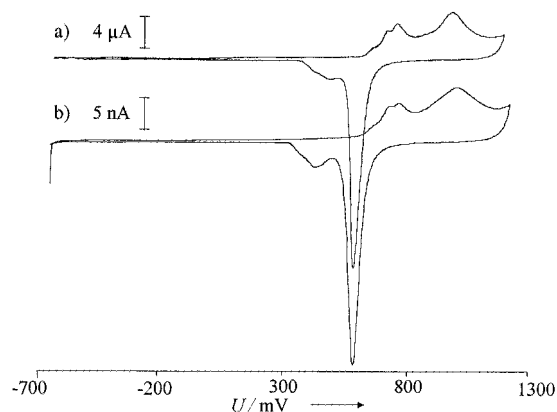


Abbildung 4. a) Cyclovoltammogramm an einem Au-(111)-Einkristall mit einer Oberfläche von 0.066 cm^2 , aufgenommen in 0.093 M HClO_4 bei 20 mV s^{-1} . b) Cyclovoltammogramm an einer Au-(111)-SCUME mit einer Oberfläche von $3500 \mu\text{m}^2$, aufgenommen in 0.01 M HClO_4 bei 50 mV s^{-1} .

33 μm sind in Abbildung 4b gezeigt. Obwohl die Stromstärke ungefähr 1000-mal kleiner ist als bei der Makroelektrode, sind die Charakteristika der Strom-Spannungs-Kurven im Wesentlichen die gleichen. Im Falle der SCUME muss der elektrochemische Zyklus den Potentialbereich der Wasserstoffbildung einschließen, um die vollständige Reduktion des Goldoxides in den folgenden Cyclen zu gewährleisten. Beim ersten Zyklus trat bei der SCUME im Potentialbereich der Oxidbildung nur ein Peak bei $+1.1 \text{ V}$ auf; bei den folgenden Cyclen verlor das Signal an Intensität und verschob sich zu positiveren Werten. Schließlich waren drei Signale für eine Oxidbildung bei $+0.65$, $+0.70$ und $+0.76 \text{ V}$ zu sehen, wie sie auch bei der Makroelektrode auftraten. Im Bereich des Redoxpotentials der elektrochemischen Doppelschicht ist die Kurve flach, was bestätigt, dass der Elektrolyt um den Mikrokristall herum nicht an die Elektrode gelangt.

Abbildung 5 zeigt die Cyclovoltammogramme einer Elektrode mit einem effektiven Scheibendurchmesser von $5 \mu\text{m}$ bei Vorschubgeschwindigkeiten von 50, 100, und 150 mV s^{-1} . Im Bereich der Oxidbildung zeigen sich die typischen Kurvencharakteristika nur bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten, und zwar in Form von zwei Strom-Maxima. Ansonsten gleicht die Strom-Spannungs-Kurve der der SCUME mit einem effektiven Scheibendurchmesser von 33 μm , jedoch mit Stromstärken unterhalb von 1 nA .

Wir haben somit erfolgreich SCUMEs von so geringer Größe hergestellt, dass sie für die kinetische Untersuchung von sehr schnellen Elektronentransferreaktionen eingesetzt

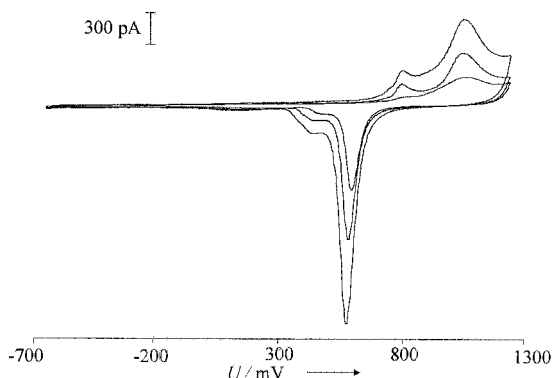


Abbildung 5. Cyclovoltammogramme an einer Au-(111)-SCUME mit einer Oberfläche von $80 \mu\text{m}^2$, aufgenommen in 0.01M HClO_4 bei 50, 100, und 150 mV s^{-1} . Der Strom steigt mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit.

werden können. Dabei kamen sowohl Au-(111)- als auch Au-(100)-Kristallflächen zum Einsatz. Weitere Studien zur Charakterisierung dieser Systeme durch etablierte Methoden^[11] sind notwendig, beispielsweise Untersuchungen zu den Oberflächeneigenschaften durch Rastertunnelmikroskopie und Impedanzspektroskopie. Damit wäre eine genauere Beurteilung der Oberflächeninhomogenitäten wie Stufen und Terrassen möglich. Darüber hinaus soll die vorliegende Methode auch auf andere Münzmetalle wie Silber angewandt werden.

Experimentelles

Ein Überschuss an reinem Golddraht (99,99%) wurde in heißem (90°C) Königswasser gelöst. Die resultierende HAuCl_4 -Lösung wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, um nicht gelöstes Gold abzutrennen. Die so erhaltene gesättigte HAuCl_4 -Lösung wurde tropfenweise zu einer Lösung von Natriummetasilicat (Aldrich, $\rho = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$) gegeben, bis eine HAuCl_4 -Konzentration von 0.2M erreicht war. Dann wurde tropfenweise 1M HCl zugegeben, bis der pH-Wert bei 1.0 lag. Die resultierende Lösung wurde in ein 2-mL -Reagensglas überführt, in dessen Boden ein Golddraht eingeschmolzen war. Die hohe HCl-Konzentration des Gels stellt beste Bedingungen für die Bildung von Mikrokristallen dar. Die Bildung des Gels dauert jedoch relativ lange (ca. drei Wochen), während dieser Zeit verdunsten ca. 35% des Wassers.^[12] Nach Bildung des Gels wurde eine zweite Goldelektrode am oberen Rand des Reagensglases angebracht. Unter Verwendung einer 1.5-V -Batterie und eines in Serie geschalteten $107\text{-k}\Omega$ -Widerstand wurde drei Wochen ein Strom von $14 \mu\text{A}$ durch das Gel geleitet. Die Stromdichte an der Anode beträgt dabei typischerweise $90 \mu\text{A cm}^{-2}$. Bereits nach einem Tag können in der Nähe der Anode Goldkristallite gefunden werden. Diese wurden aber erst nach zwei Wochen entnommen, nachdem sie die für die Experimente optimale Größe erreicht hatten. Zur Isolierung der Mikrokristalle wurde das Gel in 5M KOH aufgelöst. Die Kristalle wurden anschließend gründlich mit ultrareinem Wasser gewaschen und in Form einer Suspension im ultrareinen Wasser sodann auf einen Objektträger pipettiert. Das Wasser ließ man verdunsten, und die Kristalle wurden unter dem Mikroskop sortiert. Ein Mikrokristall mit der gewünschten Kristallfläche ohne erkennbare Treppen oder Deformationen wurde für die Herstellung einer SCUME ausgewählt.

Die Anbringung des Der Mikrokristalls wurde mit dem in Abbildung 2 schematisch dargestellten Mikromanipulator an einen Golddraht angebracht und ausgerichtet. Zunächst wurde ein 1 cm langer Gold-Mikrodraht ($10 \mu\text{m}$ Durchmesser, JMC Puratronic) an einen längeren Kupferdraht (1 mm Durchmesser) gelötet. Der Kupferdraht wurde dann in die Halterung (7) des Mikromanipulators platziert, sodass die Spitze des Mikrodrahtes genau im Brennpunkt des Mikroskopes lag. Die Spitze wurde dann in eine metallorganische Goldfarbe (Glassgold, Engelhardt) getaucht und der auf der Glasplatte befindliche, ausgewählte Mikrokristall

an die Spitze angeklebt, indem Goldfarbe auf eine Fläche aufgetragen wurde und durch Absenken der Linse des Mikroskops (1) die Spitze und die mit Goldfarbe versehene Fläche zusammengebracht wurden. Das Elektrodensystem wurde dann vorsichtig über einer kleinen Gas-Sauerstoff-Flamme erhitzt, bis die Goldfarbe in metallisches Gold umgewandelt war und somit ein reiner Goldkontakt zwischen dem Draht und dem Kristall hergestellt worden war. Der Kupferdraht wurde dann in der Halterung (8) des Mikromanipulators platziert und unter dem Mikroskop gedreht, bis die gewünschte Arbeitsfläche genau horizontal ausgerichtet war. Die Ausrichtung wurde durch die Reflektion der Mikroskop-Lichtquelle an der Arbeitsfläche des Mikrokristalls überprüft.

Im letzten Arbeitsschritt wurden die leitenden Teile des Systems mit Epoxyharz so isoliert, dass nur noch die Arbeitsfläche frei zugänglich war. Im Falle der flachen trigonalen und hexagonalen Kristalle mit einer (111)-Fläche wurde ein Tropfen Epoxyharz (Devcon, 2-Ton) unter den Kristall platziert und so weit gehärtet, bis der Kristall auf der Tropfenoberfläche schwamm. Auf diese Weise wurden die Unterseite und die Seiten des Kristalls vollständig abgedeckt, und die offene Fläche kam in einem glatten Rahmen aus Epoxyharz zu liegen, dessen Höhe weniger als $1 \mu\text{m}$ von der des Kristalls abwich. Nach der vollständiger Härtung des Epoxyharzes wurde der Rest des nichtisolierten Gold-Mikrodrahtes dünn mit dem Epoxyharz beschichtet, so das schließlich nur noch die (111)-Fläche unisoliert war. Diese Prozedur war für Kristalle mit $d_{\text{eff}} = 10\text{--}35 \mu\text{m}$ erfolgreich anwendbar. Für kleinere SCUMEs, z. B. solchen mit $d_{\text{eff}} = 5 \mu\text{m}$, wurde die Methode abgewandelt, um den kapazitiven Strom zu minimieren.^[13] In diesem Fall wurde ein $100 \mu\text{m}$ langer Gold-Mikrodraht mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$ an einen größeren $10\text{-}\mu\text{m}$ -Draht mittels der Goldfarbe angebracht. Der Mikrokristall wurde dann an den $3\text{-}\mu\text{m}$ -Draht wie oben beschrieben angeheftet. Nach leicht abgewandelten Verfahren wurden auch SCUMEs mit (100)-Flächen hergestellt.

Die elektrochemischen Experimente wurden mit der SCUME, einer Pt-Gegenelektrode und einer Kalomel-Standardelektrode mit 0.05M KCl in einer mit Wasser thermostatisierbaren Elektrolysezelle aus Glas durchgeführt. Die Zelle wurde in einen Faraday-Käfig gestellt, und die Elektroden wurden mit Koaxialkabeln an den Potentiostaten angeschlossen. 0.01M HClO_4 -Elektrolytlösungen wurden aus HClO_4 (Aldrich, 99,999% rein) und nanoreinem Wasser hergestellt. Sie wurden 10 min mit Argon gespült und während der Messungen unter Ar -Atmosphäre gehalten. Die Referenzelektrode wurde über eine Luggin-Kapillare, gefüllt mit der 0.01M HClO_4 -Lösung, eingebracht. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem EG&G-283-Potentiostaten aufgenommen, welcher über eine GPIB-IEEE-488.2-Schnittstelle an einen PC angeschlossen war. Die Strom-Spannungs-Kurven wurden digital aufgezeichnet.

Eingegangen am 25. August 2000 [Z15706]

- [1] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268.
- [2] W. R. Fawcett, M. Opallo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2131.
- [3] M. Hromadová, W. R. Fawcett, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4356.
- [4] A. Hamelin, *Mod. Aspects Electrochem.* **1985**, *16*, 1.
- [5] H. K. Henisch, *Crystals in Gels and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [6] P. Kratochvil, B. Sprusil, M. Heyrovsky, *J. Crystal Growth* **1968**, *4*, 360.
- [7] Der effektive Scheibendurchmesser d_{eff} ist gegeben durch den Durchmesser einer entsprechenden Scheibenelektrode und wird mit $a = \pi(d_{\text{eff}})^2$ aus der tatsächlichen Fläche a der SCUME berechnet.
- [8] C. C. Nesbitt, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1696.
- [9] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Suppl. Vol. B1*, 8. Aufl., **1992**, S. 187.
- [10] V. Goldschmidt, *Atlas der Kristallformen, Bd. IV*, Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, **1918**.
- [11] D. R. Rolison in *Ultramicroelectrodes* (Hrsg.: M. Fleischmann, S. Pons, D. R. Rolison, P. P. Schmidt), Datatech, Morgantown, NC, **1987**, Kap. 3.
- [12] Die Gele entstehen bei pH 4 in wenigen Tagen und sehr rasch bei pH 7.5.^[5]
- [13] D. O. Wipf, A. C. Michael, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *269*, 15.