

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Einführung</b>	<b>5</b>
2.1 Stereoselektive Synthesen	5
2.1.1 Racemattrennung	6
2.1.2 “Ex chiral pool Synthese“	6
2.1.3 Asymmetrische Synthese	7
2.1.4 Elektrochemische enantioselektive Synthese	10
2.1.4.1 Chirale Induktion durch chirale Elektrolytsysteme	11
2.1.4.2 Chirale Induktion durch Redoxkatalysatoren	12
2.1.4.3 Chirale Induktion in Gegenwart chiraler Substanzen	15
2.1.4.4 Chirale Induktion durch Enzyme (elektroenzymatische Synthese)	16
2.1.4.5 Chirale Induktion durch chiral modifizierte Elektrodenoberflächen	17
2.2 Modifizierung von Elektrodenoberflächen auf Basis chiraler Pyrrolderivate	20
2.2.1 Polymerisation von Pyrrol und seinen Derivaten	20
2.2.2 Elektrochemisches Verhalten	27
2.2.2.1 Leitfähigkeit	27
2.2.2.2 Redoxkinetik	30
2.2.2.3 “Recognition effect“	33
2.3 Bisherige Arbeiten zu enantioselektiven Reaktionen an Polymeren auf Basis chiraler Pyrrolderivate	35

<b>3</b>	<b>Eigene Arbeiten</b>	<b>41</b>
3.1	Herstellung und elektrochemisches Verhalten von Poly-[(S)-(-)-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylester]	43
3.1.1	Polymerisation	43
3.1.1.1	Experimentelles	44
3.1.1.2	Ergebnisse	46
3.1.2	Elektrochemische Charakterisierung von Poly-[(S)-(-)-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylester]	49
3.1.2.1	Redoxkinetik	49
3.1.2.1.1	Experimentelles	49
3.1.2.1.2	Ergebnisse	50
3.1.2.2	“Recognition effect“ und Polymerisation in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte	57
3.1.2.2.1	Experimentelles	58
3.1.2.2.1	Ergebnisse	58
3.2	Enantioselektive Elektroreduktion von 4-Methylbenzophenon	60
3.2.1	Experimentelles	61
3.2.2	Ergebnisse	64
3.3	Überprüfung der Elektroreduktion weiterer Ketone	67
3.3.1	2,5-Dimethylbenzophenon	67
3.3.1.1	Experimentelles	68
3.3.1.2	Ergebnisse	69
3.3.2	<i>t</i> -Butylphenylketon, Cyclohexylphenylketon und $\alpha$ -Tetralon	73
3.4	Redoxstabilität des Polymers, spektroskopische Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz und Untersuchungen zur Leitfähigkeit	74
3.4.1	Redoxstabilität	74
3.4.1.1	Experimentelles	74
3.4.1.2	Ergebnisse	74
3.4.2	Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie und Untersuchungen zur Leitfähigkeit	75

<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>78</b>
4.1	Elektrochemisches Verhalten	78
4.2	Enantioselektives Erkennungs- und Induktionsvermögen im oxidierten und im reduzierten Zustand des Polymerfilms	82
4.3	Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie und Untersuchungen zur Leitfähigkeit	86
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>91</b>
6.1	Synthesevorschrift: ( <i>S</i> )-(-)-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonyl-Ethylester	91
6.2	Spektroskopische Daten	92
6.3	Analytik: HPLC-Methoden für die Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon	93
6.3.1	Bestimmung der Stromausbeute mittels HPLC	93
6.3.2	Aufarbeitung der Elektrolytlösung mit der HPLC	94
6.3.3	Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler HPLC	94
6.4	Verwendete Geräte	95
6.5	Verwendete Chemikalien	96
6.5.1	Synthesen	96
6.5.2	Elektrochemische Synthesen	97
6.5.3	Analytik	97
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>98</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	(S)-(-)-2-Hydroxy-N-(2-pyrrol-1-yl-ethyl)-propionamid (1); (S)-(-)-4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester (2)	2
1.2	(S)-(-)-4-(Pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester (3)	3
2.1	Schematische Veranschaulichung der “Drei-Punkt-Regel“ nach Pirkle <i>et al.</i>	9
2.2	Chirale Liganden ( $L_1$ und $L_2$ ) der Rhodiumkomplexe $[\text{Rh(III)}(L_1)_2\text{Cl}_2]^+$ und $[\text{Rh(III)}(L_2)_2\text{Cl}_2]^+$	14
2.3	Schematische Darstellung der elektroenzymatischen Überführung von (S)-Milchsäure in (R)-Milchsäure	17
2.4	Struktur des Polypyrrols	20
2.5	Mesomere Grenzstrukturen des oxidierten Pyrrolnukleus	21
2.6	Polymerisationsmechanismus von Pyrrol	21
2.7	Potentiodynamische Polymerisation von Pyrrol	23
2.8	Azabicykloketone und Azabicykloalkane	26
2.9	Theoretische Zyklovoltammogramme a) reversible Redoxreaktion, keine Wechselwirkungen zwischen den redoxaktiven Zentren; b) reversible diffusionskontrollierte Redoxreaktion	31
2.10	“Recognition effect“ eines chiral substituiertes Polypyrrollderivates in Acetonitril in Gegenwart von (R)-(-)- und (S)-(+)-Camphersulfonsäure	34
2.11	(S)-(-)-2-Hydroxy-N-(2-pyrrol-1-yl-ethyl)-propionamid (1); (S)-(-)-4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester (2)	35
2.12	Zyklovoltammogramme der Polypyrrollderivate a) (1) und b) (2) unter Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit	37
2.13	Acetophenon und 4-Methylbenzophenon	38
3.1	(S)-(-)-4-(Pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester, Monomer (3)	41
3.2	Schematische Darstellung der verwendeten H-Zelle	45
3.3	Potentiodynamische Polymerisation von Monomer (3) in Acetonitril in Gegenwart von $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ als Leitelektrolyt	48

3.4	Dreieckspannungsdiagramme von Poly-(3) (Typ A), generiert in Acetonitril in Gegenwart verschiedener Leitsalze, aufgenommen in Acetonitril/LiClO <sub>4</sub> (0,1 mol/L) unter Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit; (dφ/dt = 10-100 mV/s); a) Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub> , b) Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> , c) Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> , d) Poly-(3)/Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> , e) Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	51/52
3.5	Logarithmische Auftragung der Oxidationspeakstromdichte von Poly-(3) (Typ A), das in Gegenwart der verschiedenen Leitelektrolyte generiert wurde, in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit	55
3.6	Zyklische Voltamogramme von Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub> in Acetonitril/0,1 M Camphersulfonsäure zur Überprüfung des "recognition effect"	59
3.7	Arylketon und die Produkte der Reduktion von Arylketonen	60
3.8	a) 4-Methylbenzophenon, b) Phenyl-4-tolylmethanol	61
3.9	Schematische Darstellung der verwendeten Elektrolysezelle	62
3.10	Grunddiagramme des Elektrolytsystems <i>N,N</i> -Dimethylformamid/LiBr; Potentialanstiegsgeschwindigkeit: 10 mV/s; a) blankes Platin, b) Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	64
3.11	Dreieckspannungsdiagramm von 1 mmol 4-Methylbenzophenon in Gegenwart von 2 mmol Phenol an Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> in dem Elektrolytsystem <i>N,N</i> -Dimethylformamid/LiBr; Potentialanstiegsgeschwindigkeit 10 mV/s	65
3.12	Prochirales Arylketon 2,5-Dimethylbenzophenon	67
3.13	Konzentration an Alkohol in der Katholytlösung in Abhängigkeit von der übertragenen Ladungsmenge (Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> )	70
3.14	Prochirale Arylketone: a) <i>t</i> -Butylphenylketon, b) Cyclohexylphenylketon, c) α-Tetralon	73
3.15	Dreieckspannungsdiagramm von Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub> (Typ A) in Acetonitril/0,1 M LiClO <sub>4</sub>	75
4.1	( <i>S</i> )-(-)-2-[4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-butoxy]-propionsäureethylester, Monomer (4)	80

# Tabellenverzeichnis

2.1	Oxidationspotentiale der Pyrrolderivate (1) und (2), des Pyrrols und der entsprechenden Polymere in Acetonitril; Bezugssystem Ag/ 0,01 M AgNO <sub>3</sub> , Potentialanstiegsgeschwindigkeit 10 mV/s	36
2.2	Ergebnisse der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an den polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen	39
3.1	Leitfähigkeit des Elektrolytsystems Ephedrinhydrochlorid/Acetonitril/Methanol; im oberen Teil der Tabelle sind die in früheren Arbeiten bestimmten Leitfähigkeiten der anderen Leitelektrolyte in Acetonitril aufgeführt	46
3.2	Oxidationspotentiale von Monomer (3) in Acetonitril in Abhängigkeit vom verwendeten Leitelektrolyten	47
3.3	Redoxpotentiale der in Gegenwart verschiedener Leitelektrolyte hergestellten Poly-(3) (Typ A) in Acetonitril/0,1 M LiClO <sub>4</sub> bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s	54
3.4	Peakpotentiale der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin in <i>N,N</i> -Dimethylformamid/LiBr in Gegenwart von Phenol	65
3.5	Ergebnisse der Elektrolysen von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin	66
3.6	Peakpotentiale der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin in <i>N,N</i> -Dimethylformamid/LiBr in Gegenwart von Phenol	70
3.7	Ergebnisse der Elektrolysen von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin	72
4.1	Elektrochemische Daten der Monomere (2) und (3), des Pyrrols und der entsprechenden Polymere in Acetonitril; Bezugssystem Ag/AgNO <sub>3</sub> , Potentialanstiegsgeschwindigkeit 10 mV/s	78
4.2	Ergebnisse der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3), Poly-(2) und Poly-(4)	83

## Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

$ee$	Enantiomerenüberschuss
$e^-$	Elektron
$E_{ma}$	Oxidationspotential des <u>M</u> onomers; <u>a</u> für den anodischen Vorgang
$E_{pa}$	Oxidationspotential des <u>P</u> olymer; <u>a</u> für den anodischen Vorgang
$E_{pc}$	Reduktionspotential des <u>P</u> olymer; <u>c</u> für den kathodischen Vorgang
$\Delta E$	Potentialdifferenz: $ E_{pa} - E_{pc} $
$E^0$	Redoxpotential: $(E_{pa} + E_{pc})/2$
$F_p$	Schmelzpunkt
$j$	Stromdichte
$j_{pa}$	Peakstromdichte für die Polymeroxidation
$j_{pc}$	Peakstromdichte für die Polymerreduktion
$L$	Leitfähigkeit
$op$	optische Reinheit
Poly-(3), Poly-(2)	mit Polymer (3) bzw. Polymer (2) beschichtete Elektrodenoberfläche
Poly-(3)/Leitsalz	mit Polymer-(3) beschichtete Elektrodenoberfläche hergestellt in Gegenwart unterschiedlicher Leitsalze
( <i>R</i> )-(-)-CSA	( <i>R</i> )-Enantiomer der Camphersulfonsäure
( <i>S</i> )-(+)-CSA	( <i>S</i> )-Enantiomer der Camphersulfonsäure
$t$	Zeit
$v$	Potentialanstiegsgeschwindigkeit: $d\phi/dt$
$[\alpha]$	spezifischer Drehwinkel
$\delta$	chemische Verschiebung
$\kappa$	spezifische Leitfähigkeit
$\phi$	Elektrodenpotential
$\Delta G_S^\ddagger, \Delta G_R^\ddagger$	Aktivierungsenthalpien der Übergangszustände, die zur Bildung des ( <i>S</i> )- bzw. ( <i>R</i> )-Enantiomers führen
$\Delta\Delta G^\ddagger$	Differenz der freien Aktivierungsenthalpien

# Kapitel 1

## Einleitung

Louis Pasteur gelang 1848 durch Auslesen der spiegelbildlichen rechts- und linkshemiedrischen Kristalle des Natriumammoniumtartrates die erste Racematspaltung [1-3]. Er entdeckte, dass die Lösungen der Kristalle die Ebene des linear polarisierten Lichtes zwar um den gleichen Betrag, jedoch in die entgegengesetzte Richtung drehen. Ein solches Verhalten lässt sich bei allen Molekülen beobachten, die in zwei stereoisomeren spiegelbildlichen Formen auftreten und kein für die Spiegelsymmetrie charakteristisches Symmetrieelement besitzen. Derartige Strukturen werden als chiral und die beiden spiegelbildlichen Formen als Enantiomere bezeichnet.

In der heutigen Zeit spielen Enantiomere aufgrund ihrer Unterschiede im Wirkungsmechanismus, in der physiologischen Aktivität oder der Toxizität z. B. in der Medizin eine wichtige Rolle. Auch in der Futtermittel- und der Lebensmittelindustrie sowie im Bereich der Pflanzenschutzmittel gewinnen sie wegen ihrer unterschiedlichen physiologischen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung. Daher ist die Entwicklung neuer und kostengünstiger Methoden zur Gewinnung möglichst enantiomerenreiner Verbindungen von großem Interesse. Die Herstellung kann durch Racemattrennung, Synthese ausgehend von Verbindungen aus dem "chiral pool" oder durch die asymmetrische<sup>1</sup> Synthese erfolgen.

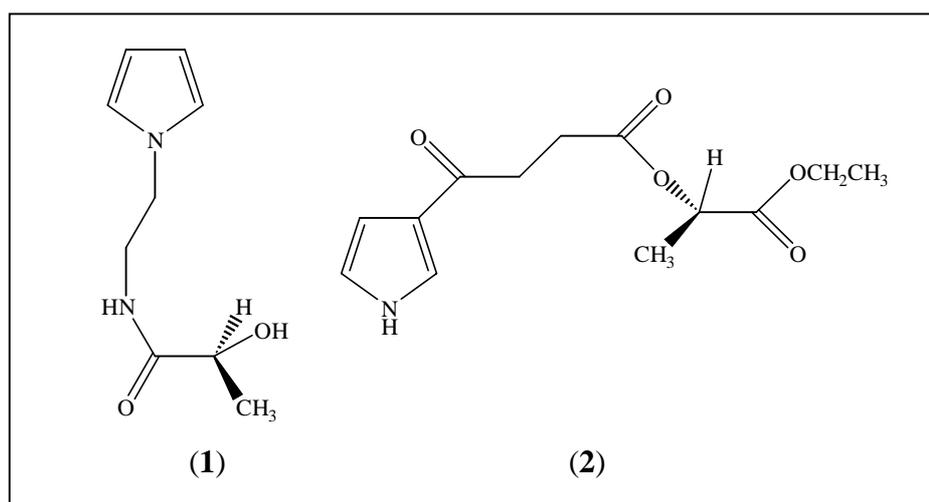
Die Elektrochemie befasst sich seit 1967 mit derartigen Synthesen. Als chirale Hilfsstoffe (Auxiliare) können chirale Lösungsmittel [4,5], Leitelektrolyte [6-13], Redoxkatalysatoren [14-16], Reagenzien [17-21], Enzyme [22-25] oder chiral modifizierte Elektrodenoberflächen [26-34] eingesetzt werden. Die Modifizierung von Elektrodenoberflächen erfordert im Vergleich zu den anderen elektrochemischen

---

<sup>1</sup> Der Ausdruck „asymmetrische Synthese“ ist eine sprachliche Ungenauigkeit. Der korrekte Ausdruck ist stereoselektive Synthese. Da sich der historische Ausdruck der asymmetrischen Synthese in der Literatur etabliert hat, wird er in dieser Arbeit ebenfalls verwendet.

Induktionsmöglichkeiten nur geringe Mengen an chiraler Substanz. Ein weiterer erheblicher Vorteil ist die einfache Handhabung. Nach Abschluss der Reaktion kann das chirale Auxiliar bequem durch das Entfernen der modifizierten Elektroden von der Reaktionslösung abgetrennt werden. Eine komfortable Möglichkeit zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen bieten leitfähige<sup>2</sup> Polymere, die aus chiralen Monomeren generiert werden.

In der Arbeitsgruppe *Angewandte Physikalische Chemie* der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg werden unter der Leitung von Prof. Dr. C.H. Hamann seit 1995 Platin- und Platin/Rhodiumoberflächen mit leitfähigen Polymeren modifiziert, die aus chiralen Pyrrolmonomeren generiert werden. Bislang wurden die in **Abbildung 1.1** dargestellten Monomere (1) und (2) synthetisiert, elektrochemisch polymerisiert und die Polymere charakterisiert [35-39].



**Abbildung 1.1:** *(S)-(-)-2-Hydroxy-N-(2-pyrrol-1-yl-ethyl)-propionamid (1); (S)-(-)-4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester (2).*

Die polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen zeigen im oxidierten Zustand bei der zykl voltametrischen Charakterisierung in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte und bei der Polymerisation der Monomere in Gegenwart enantiomerenreiner Leitelektrolyte ein chirales Erkennungsvermögen. Zur Untersuchung des chiralen Induktionsvermögens im reduzierten Zustand des Polymerfilms wurde an den Elektrodenoberflächen die

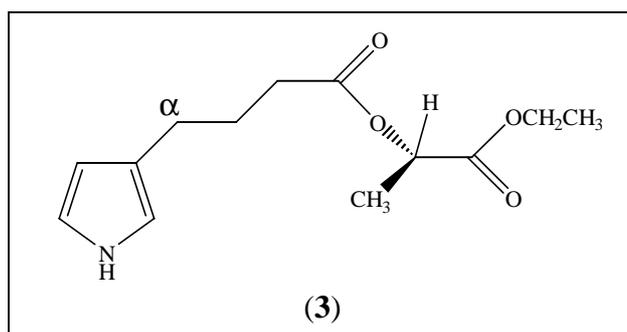
<sup>2</sup> Die Leitfähigkeit der Polymere ist keine notwendige Voraussetzung für den Einsatz in der asymmetrischen Synthese.

Reduktion der prochiralen<sup>3</sup> Ketone 4-Methylbenzophenon und Acetophenon zu den chiralen Alkoholen Phenyl-4-tolylmethanol und 1-Phenylethan-1-ol durchgeführt. Die Reduktion von 4-Methylbenzophenon lieferte den Alkohol in guten Stromausbeuten mit optischen Reinheiten bis zu 17% *op* [35]. Bei der Reduktion von Acetophenon wurde der Alkohol nur in Spuren mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 55% *ee* [36] erhalten. Als Hauptprodukt entstand das korrespondierende Pinakol [37,38].

Zur Verbesserung der asymmetrischen Induktion durch chiral modifizierte Elektrodenoberflächen ist es notwendig, die Einflüsse verschiedener Parameter auf das Induktionsvermögen zu überprüfen. Bei aus den Pyrrolderivaten (1) und (2) generierten polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen wurden bereits die Einflüsse:

- des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten,
- der Schichtdicke des Polymers,
- des zur Polymerisation verwendeten Elektrodenmaterials und
- der Substratstruktur

überprüft [35-39]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Substituenteneinfluss in der in 3-Position des Pyrrolnukleus befindlichen Seitenkette zu untersuchen. Dazu wird ausgehend vom Pyrrolderivat (2) die Carbonylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung der Seitenkette entfernt. Die resultierende Verbindung (3) ist in **Abbildung 1.2** dargestellt.



**Abbildung 1.2:** *(S)-(-)-4-(Pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester (3)*

---

<sup>3</sup> Jedes Molekül bzw. jede Struktur, die genau eine Symmetrieebene besitzt, ist prochiral. Die Symmetrieebene teilt das Molekül und den umgebenden Raum in zwei Halbräume, die zueinander enantiotop sind [1].

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Pyrrolderivat (3) synthetisiert, elektrochemisch polymerisiert und das Polymer charakterisiert, um den Einfluss der Carbonylgruppe auf das Polymerisationsverhalten und auf das elektrochemische Verhalten zu überprüfen. Zur Charakterisierung des Einflusses der Struktur der Seitenkette auf das chirale Erkennungsvermögen im oxidierten Zustand werden das elektrochemische Verhalten und die Polymerisation in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte untersucht. Für die Untersuchung des Substituenteneinflusses auf das chirale Induktionsvermögen im reduzierten Zustand des Polymerfilms werden die resultierenden chiral modifizierten Elektrodenoberflächen in der elektrochemischen asymmetrischen Synthese bei der Reduktion prochiraler Ketone eingesetzt.

Als weiteres Ziel dieser Arbeit sollen die Untersuchungen über den Einfluss der Substratstruktur auf das Induktionsvermögen ausgedehnt werden. Hierfür werden prochirale Ketone mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen ausgewählt und ihr Einsatz für die Elektroreduktion an den polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen untersucht.

# Kapitel 2

## Einführung

### 2.1 Stereoselektive Synthesen

Enantiomere besitzen in einem achiralen Umfeld identische chemische und skalare physikalische Eigenschaften. Befinden sich Enantiomere jedoch in einer chiralen Umgebung, zeigen sie unterschiedliche Eigenschaften [40-43]. Das bekannteste Beispiel für die unterschiedliche physiologische Wirkung von Enantiomeren ist das Schlafmittel Thalidomid, das in den 60er Jahren unter dem Namen CONTERGAN<sup>®</sup> zur größten Tragödie in der Geschichte der deutschen pharmazeutischen Industrie führte. Durch die *Contergan-Affäre*<sup>1</sup> [44-46] wurde ein steigendes öffentliches Interesse an chiralen Wirkstoffen erregt. Inzwischen haben die Wirkungsunterschiede von Enantiomeren im Bereich der Arzneimittel dazu geführt, dass immer strengere Vorschriften für die Zulassung von Racematen erlassen werden [47]. Das ungewünschte Enantiomer wird in einer racemischen Arznei - selbst wenn es keine akuten Nebenwirkungen bedingt – als Verunreinigung betrachtet. Die Suche nach Wegen zur Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen stellt daher eine wichtige Aufgabe für den Chemiker dar. Die Durchführung solcher Synthesen kann prinzipiell auf drei verschiedene Wegen erfolgen, die in den nächsten Abschnitten näher ausgeführt werden:

- Racemattrennung
- “Ex-chiral-pool Synthese“
- Asymmetrische Synthese

Der Schwerpunkt wird in dieser Arbeit auf die asymmetrische Synthese gelegt.

---

<sup>1</sup> (*R*)- und (*S*)-Thalidomid racemisiert unter physiologischen Bedingungen relativ schnell [44]. Die Contergan-Affäre wäre somit auch durch den Einsatz des enantiomerenreinen Wirkstoffes nicht vermieden worden.

## 2.1.1 Racemattrennung

Neben der physikalische Trennung von Kristallen, die eher eine historische Bedeutung hat [1-3], gehen auf *Pasteur* noch weitere Methoden der Racematspaltung zurück: die chemische und die biochemische Racemattrennung. Bei der chemischen Racematspaltung werden die zu trennenden Enantiomere mit Hilfe chiraler Auxiliare in diastereomere Derivate überführt. Diese Diastereomere können aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften z. B. durch fraktionierende Kristallisation [48,49] oder Destillation getrennt werden. Dagegen wird bei der biochemischen Racemattrennung eines der Enantiomere durch Bakterien oder Pilze abgebaut, während das andere unbeeinflusst zurückbleibt [2,47].

Die Enantiomerentrennung kann auch mittels chromatographischer Methoden an chiralen stationären Phasen erfolgen [50-52]. In diesem Fall erfolgt die Trennung aufgrund der Bildung diastereomerer Komplexe mit der chiralen stationären Phase. Eines der beiden Enantiomere wird hierbei stärker retentiert. Ein neueres Verfahren der chromatographischen Enantiomerentrennung stellt die Simulierte Gegenstromchromatographie (*Simulated Moving Bed Technology*; SMB) [44,53] dar, die eine kontinuierliche chromatographische Enantiomerentrennung ermöglicht.

Die Racemattrennung ist neben der asymmetrischen Synthese die gebräuchlichste Methode zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen. Ein Nachteil der Racematspaltung ist jedoch die Begrenzung der maximalen Ausbeute auf 50% aufgrund der Unbrauchbarkeit eines der beiden Enantiomere. Die Wirtschaftlichkeit kann aber durch die Racemisierung des unerwünschten Enantiomers und die Rückführung in den Trennprozess auf bis zu 100% gesteigert werden [54].

## 2.1.2 “Ex-chiral-pool Synthese”

Die zweite Methode zur Darstellung enantiomerenreiner, bzw. diastereomerenreiner Verbindungen geht vom “chiral pool“ aus [43,55]. Ihm gehören Naturstoffe wie z. B. Terpene [56-58], Kohlenhydrate [59,60] oder Aminosäuren [61,62] an. Diese Naturstoffe werden zum Aufbau neuer enantiomerenreiner Produkte herangezogen. Dabei wird die chirale Information der Naturstoffe auf die jeweiligen Zielverbindungen

übertragen bzw. in diese eingebaut. Bei "ex-chiral-pool Synthesen" treten als limitierende Faktoren der Preis und die Verfügbarkeit der Rohstoffe auf.

### 2.1.3 Asymmetrische Synthese

Die präparativ anspruchsvollste und gleichzeitig eleganteste Methode zur Synthese enantiomerenreiner Produkte ist die stereoselektive Synthese. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass aus einer prochiralen Gruppierung unter intermediärer Mitwirkung eines chiralen Hilfsstoffes eine chirale Gruppierung so erzeugt wird, dass die stereoisomeren Produkte (Enantiomere und Diastereomere) in ungleichen Mengen entstehen. Dabei wird die Stereoinformation vom Auxiliar auf die entstehenden Produkte übertragen.

Man kann zwischen der internen und der externen chiralen Induktion unterscheiden. Bei der internen Induktion ist im Substratmolekül bereits mindestens ein stereogenes Zentrum vorhanden (**diastereoselektive Synthese**). Im Fall der externen Induktion wird dagegen die chirale Information durch einen Hilfsstoff übertragen (**enantioselektive Synthese**<sup>2</sup>). Als chirale Auxiliare können Mikroorganismen [63], Enzyme [64-66], chirale Katalysatoren [67-69], Lösungsmittel [4,5,70] oder Reagenzien [71,72] eingesetzt werden. Die elektrochemischen Möglichkeiten der asymmetrischen Synthese werden im Folgeabschnitt ausführlicher behandelt.

Bei der Umsetzung eines prochiralen Eduktes zu den zwei korrespondierenden enantiomeren Produkten sind unter achiralen Reaktionsbedingungen die zu durchlaufenden Übergangszustände  $\ddot{U}_S$  und  $\ddot{U}_R$  (aktivierte Komplexe) **enantiomorph**, d. h. in  $\ddot{U}_S$  und  $\ddot{U}_R$  liegen sowohl identische Bindungslängen und -winkel als auch die gleiche räumliche Anordnung der Substituenten vor. Die damit einhergehenden gleichen Aktivierungsenthalpien ( $\Delta G_S^\ddagger = \Delta G_R^\ddagger$ ) bewirken, dass jeder der beiden Übergangszustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit durchlaufen wird, so dass ein Racemat entsteht. Um das Ziel der asymmetrischen Synthese - die bevorzugte Bildung eines der beiden Enantiomere - zu realisieren, werden durch ein chirales Auxiliar Übergangszustände ungleicher Energien (**diastereomorphe Übergangszustände**) erzeugt. Bei

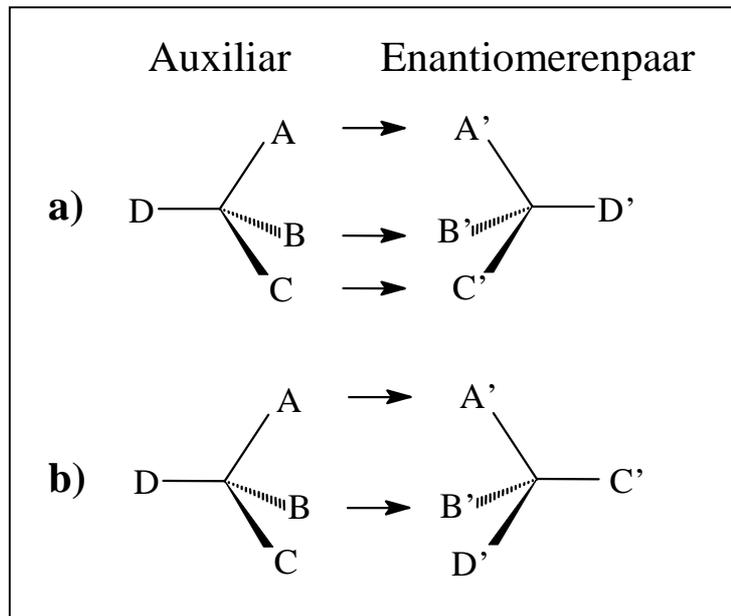
---

<sup>2</sup> Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reduktionen handelt es sich um enantioselektive Reaktionen. Daher wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, der Begriff der asymmetrischen Synthese nur noch in diesem Sinne verwendet.

einer irreversiblen Reaktion entstehen in diesem Fall unterschiedliche Anteile der Stereoisomere im Produktgemisch, wobei das Stereoisomer, welches den Übergangszustand mit der geringeren freien Aktivierungsenthalpie aufweist, begünstigt wird. Je größer die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta\Delta G^\ddagger$  ist, desto selektiver verläuft die Reaktion. Ein für die präparative Synthese interessanter Bereich wird ab  $\Delta\Delta G^\ddagger > 8,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  erreicht [1].

Ungeachtet des genauen **Ursprungs der Stereoselektion** muss im Übergangszustand eine **chirale Erkennung** oder **chirale Diskriminierung** in irgendeiner Form eine Rolle spielen [73]. Zur Erläuterung der chiralen Erkennung wurden verschiedene Modelle entwickelt. Ogston formulierte 1948 zur Erklärung der Stereoselektivität enzymatischer Reaktionen die **“Drei-Punkt-Bindungs-Theorie“** [74]. Nach dieser Variante des Schlüssel-Schloss-Prinzips muss das Substrat bei einer enzymatischen Reaktion im Übergangszustand an mindestens drei Punkten Bindungen mit dem Enzym eingehen. Dalgliesh entwickelte 1952 diese Theorie weiter [75]. Er setzte die Arbeiten von Senoh *et al.* fort, denen im Jahre 1951 die Trennung von Aminosäuren durch Papier-Chromatographie gelang [76]. Bei diesen Untersuchungen stellte er fest, dass die Derivatisierung der Amino- oder der Carboxylfunktion oder der Ersatz einer aromatischen Gruppe durch eine aliphatische dazu führte, dass keine Enantiomertrennung erfolgte. Seine Schlussfolgerung war die **“Drei-Punkt-Regel“**, die aussagt, dass zur chiralen Erkennung mindestens an drei Punkten Wechselwirkungen zwischen dem chiralen Auxiliar und den beiden Enantiomeren vorhanden sein müssen [75]. Bei diesen Wechselwirkungen kann es sich z. B. um Dipol-Dipol-,  $\pi$ -Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen handeln. Pirkle *et al.* formulieren 1989 die **“Drei-Punkt-Regel“** von Dalgliesh allgemeiner [52]. Sie setzen für die chirale Erkennung die Existenz von drei Wechselwirkungen zwischen Auxiliar und Enantiomer für nur eines der beiden Enantiomere voraus. Allerdings muss wenigstens eine dieser Wechselwirkungen stereochemisch bedingt sein, so dass sich beim Austausch des einen Enantiomers gegen das andere zumindest eine der Wechselwirkungen signifikant ändert oder sogar ganz wegfällt. **Abbildung 2.1** zeigt schematisch die **“Drei-Punkt-Regel“** nach Pirkle *et al.* [52]. Auf der linken Seite des Schemas ist jeweils das chirale Auxiliar mit den Wechselwirkungszentren A, B, C und D dargestellt. Auf der rechten Seite befindet sich ein Enantiomerenpaar mit den Wechselwirkungszentren A', B', C' und D'. Nur die

Zentren A und A', B und B', C und C' sowie D und D' können miteinander in Wechselwirkung treten.



**Abbildung 2.1:** Schematische Veranschaulichung der “Drei-Punkt-Regel“ nach Pirkle et al. [52]; Erläuterungen im Text.

Die in Abb. 2.1 dargestellten Komplexe, die zwischen dem Auxiliar und den beiden Enantiomeren gebildet werden, weisen unterschiedliche Symmetrien auf. Im Fall des einen Enantiomers (Abb. 2.1 a) existieren an drei Punkten Wechselwirkungen zwischen dem chiralen Auxiliar und dem Enantiomer. Dagegen sind im Fall des zweiten Enantiomers (Abb. 2.1 b) nur an zwei Punkten Wechselwirkungen mit dem Auxiliar vorhanden. Auch durch Drehung des Enantiomers oder des Auxiliars in Abb. 2.1 b ist es nicht möglich, zwischen den beiden Molekülen gleichzeitig an mehr als zwei Punkten Wechselwirkungen zu realisieren. Die beiden gebildeten Addukte (Abb. 2.1 a und b) sind Diastereomere und besitzen verschiedene thermodynamische Eigenschaften. Die Diskriminierung der beiden Enantiomere durch das chirale Auxiliar erfolgt aufgrund der An- oder der Abwesenheit der dritten Wechselwirkung.

In Abb. 2.1 sind die funktionellen Gruppen, an denen Wechselwirkungen zwischen dem Auxiliar und den beiden Enantiomeren auftreten, direkt an das stereogene Zentrum gebunden. Dies ist jedoch nach der “Drei-Punkt-Regel“ keine Voraussetzung für das Auftreten chiraler Diskriminierung [52].

Neben der "Drei-Punkt-Regel" gibt es weitere Untersuchungen und Modelle zur chiralen Erkennung [77-86]. Es hat sich gezeigt, dass im Übergangszustand sowohl sterische als auch elektronische Effekte eine wichtige Rolle für die chirale Erkennung spielen. Die entwickelten Modelle eignen sich in vielen Fällen zwar zur Erklärung der erhaltenen Ergebnisse, reichen jedoch nicht zur Entwicklung und Vorhersage der Eigenschaften neuer chiraler Katalysatoren aus [73,83]. Dazu muss der Einfluss der einzelnen Effekte auf das Ausmaß der chiralen Erkennung noch weiter untersucht werden.

### 2.1.4 Elektrochemische enantioselektive Synthese

Brunner schrieb 1979 über Chiralität und asymmetrische Katalyse, dass sich für den Chemiker die Aufgabe stellt, die für die Natur selbstverständliche Stereospezifität nachzuahmen [87]. Bildlich gesprochen vergleicht er das Ziel der Entwicklung neuer asymmetrischer Katalysatoren mit der Herstellung eines maßgeschneiderten rechten Handschuhs, der für das Enantiomerenpaar rechte und linke Hand selektiv nur zur rechten Hand passt. Die Chemie befasst sich seit über 100 Jahren mit der asymmetrischen Synthese. In dieser Zeit ist die Entwicklung weit fortgeschritten. Um den Vergleich mit dem Handschuh aufzugreifen, ist in vielen Fällen bereits das Ziel, die Entwicklung des maßgeschneiderten rechten Handschuhs, erreicht oder sehr nahe. Die Elektrochemie beschäftigt sich erst seit 1967 durch die Pionierarbeiten von Grimshaw *et al.* mit der asymmetrischen Synthese [88]. Trotz des vergleichbar kurzen Zeitraums von etwa 30 Jahren befindet sich die Elektrochemie bei der Entwicklung des maßgeschneiderten rechten Handschuhs bereits auf der Stufe des rechten Fäustlings, der zwar zur rechten Hand besser passt, in dem aber auch die linke Hand noch Platz hat. Die chirale Induktion kann in der Elektrochemie durch:

- chirale Elektrolytsysteme (chirales Lösungsmittel oder chiraler Leitelektrolyt),
- Redoxkatalysatoren,
- in Gegenwart chiraler Substanzen,
- Enzyme (elektroenzymatische Synthese) und
- chiral modifizierte Elektrodenoberflächen

erfolgen.

In den folgenden Abschnitten wird das Ausmaß der chiralen Induktion durch die optische Reinheit (**optical p**urity; *op*-Wert) oder den Enantiomerenüberschuss (**e**nantio-**m**eric **e**xcess; *ee*-Wert) angegeben. Die optische Reinheit eines Enantiomerengemisches ist das prozentuale Verhältnis des spezifischen Drehwertes des Enantiomerengemisches  $[\alpha]$  zum spezifischen Drehwert des reinen Enantiomers  $[\alpha]_0$  [89]:

$$op[\%] = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

Der Enantiomerenüberschuss gibt den Überschuss der Menge des einen Enantiomers ( $m^+$ ) gegenüber der Menge des anderen Enantiomers ( $m^-$ ) in Prozent an:

$$ee[\%] = \frac{m^+ - m^-}{m^+ + m^-} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Drehwert und der Zusammensetzung des zu untersuchenden Enantiomerengemisches, so sind die optische Reinheit und der Enantiomerenüberschuss identisch und man kann beides unter Annahme idealen Verhaltens (Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes, keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen) gleichsetzen.

In der vorliegenden Arbeit werden prochirale Ketone an chiral modifizierten Elektrodenoberflächen reduziert. Daher wird bei der nachstehenden Darstellung der unterschiedlichen elektrochemischen Möglichkeiten zur enantioselektiven Synthese vorzugsweise die Reduktion von Ketonen behandelt.

#### 2.1.4.1 Chirale Induktion durch chirale Elektrolytsysteme

Über den Einsatz chiraler Lösungsmittel in der elektrochemischen asymmetrischen Synthese gibt es nur wenige Publikationen. Seebach *et al.* [4,5] führten elektrochemische asymmetrische Pinakolisierungen in dem chiralen Medium (*S,S*)-(+)-1,4-Bis(dimethylamino)-2,3-dimethoxybutan mit einer optische Reinheit bis zu 6% *op* durch. Dagegen gibt es über den Einsatz chiraler Leitelektrolyte in der asymmetrischen elektrochemischen Synthese zahlreiche Untersuchungen. Horner *et al.* [6] gehörten 1968 zu den ersten, die sich mit dieser Thematik befassten. Sie setzten Derivate des Ephedrins, Pseudoephedrins und Deoxyephedrins als chirale Leitelektrolyte zur asymmetrischen Reduktion von Ketonen und Schiffischen Basen an einer

Quecksilberkathode ein [6-13]. Die Reduktionen führten zunächst zu Alkoholen und Aminen in geringen optischen Reinheiten. Die bei der Reduktion der Ketone ebenfalls gebildeten Pinakole waren stets optisch inaktiv. Zur Verbesserung der optischen Ausbeuten wurden verschiedene Reaktionsparameter, wie Temperatur, Stromdichte, Elektrodenmaterial, Leitelektrolyt, Potential, Lösungsmittel, Substrat und pH-Wert, variiert und ihr Einfluss auf das Alkohol/Pinakol-Verhältnis und auf die optische Reinheit des Alkohols untersucht. Dabei wurden für die Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethan-1-ol optische Reinheiten bis zu 20% *op* [11] erreicht.

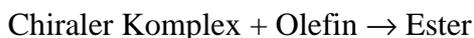
Insgesamt führte der Einsatz von chiralen Lösungsmitteln und chiralen Leitsalzen als asymmetrieinduzierende Agenzien bislang zu geringen optischen Ausbeuten. Auch die systematische Variation der Reaktionsparameter verbesserte die erzielten optischen Reinheiten nur geringfügig. Der Einsatz chiraler Lösungsmittel oder chiraler Leitelektrolyte für die elektrochemische asymmetrische Synthese muss daher zur Zeit aufgrund der großen Mengen an einzusetzendem chiralen Auxiliar und der geringen erzielten optischen Reinheiten als unwirtschaftlich angesehen werden.

### 2.1.4.2 Chirale Induktion durch Redoxkatalysatoren

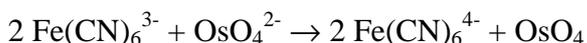
**Vorbemerkung:** In der Literatur wird für die nachstehenden Prozesse häufig der Begriff der Redoxkatalysatoren verwendet. Hierbei handelt es sich allerdings nicht um Katalysatoren im klassischen Sinne. Die Oxidations- oder Reduktionsmittel gehen nicht unverändert aus der Reaktion hervor. Sie werden nach der Reaktion direkt oder indirekt elektrochemisch reaktiviert. Auf diese Weise werden nur geringe (in der Literatur als katalytisch bezeichnet) Mengen an Oxidations- oder Reduktionsmittel benötigt.

Beispiel einer chiralen Induktion durch entsprechende Redoxkatalysatoren ist die asymmetrische Dihydroxylierung von Olefinen zu Diolen mit einem Komplex aus Osmium(VIII)-tetroxid und einem chiralen Liganden [14,15]. Die Verwendung von Osmium(VIII)-tetroxid als Oxidationsmittel ist in der Organischen Chemie eine verbreitete Methode für die Synthese von Diolen aus Olefinen. Im Verlauf der Reaktion bildet das Osmium(VIII)-tetroxid mit dem Olefin in einem organischen Lösungsmittel einen Ester, der zu einem Diol hydrolysiert wird. Komplexiert man das Osmium(VIII)-

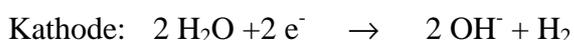
tetroxid mit einem chiralen Sharpless<sup>3</sup>-Liganden (L), so erhält man bei der Verwendung dieses Komplexes als Oxidationsmittel einen chiralen Diol als Produkt.



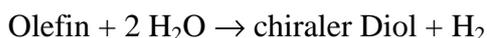
Nach der Hydrolyse liegt das Osmiumtetroxid nicht mehr als Osmium(VIII) sondern als Osmium(VI) vor. Da das Osmium(VIII)-tetroxid aus Kostengründen nicht in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird, muss es von einem Co-Oxidationsmittel (z. B.  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) wieder zu Osmium(VIII) oxidiert werden. Das  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ist in der organischen Phase unlöslich. Folglich muss eine zweiphasige Reaktionsmischung verwendet werden, die zusätzlich zur organischen Phase, in der die Oxidation des Olefins erfolgt, noch eine wässrige Phase enthält. Die Oxidation des Osmium(VI) zu Osmium(VIII) durch das  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  erfolgt an der Phasengrenzfläche zwischen organischer und wässriger oder in der wässrigen Phase [15].



Das reduzierte Co-Oxidationsmittel ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) wird elektrochemisch an der Anode reaktiviert. An der Kathode findet die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und Hydroxylionen statt. Um eine Reduktion des Co-Oxidationsmittels an der Kathode zu verhindern, sind Anoden- und Kathodenraum durch eine Nafion<sup>®</sup> 324 Membran voneinander getrennt [15].



Auf diese Weise werden nur geringe Mengen an Osmium(VIII)-tetroxid und Co-Oxidationsmittel benötigt und als Gesamtreaktion ergibt sich:

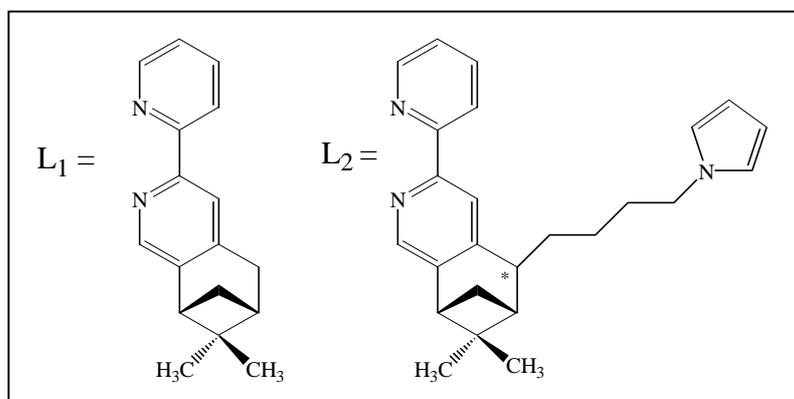


Bei dieser Art von asymmetrischer elektrochemischer Synthese werden optische Reinheiten von über 90% *op* [14,15] erzielt.

---

<sup>3</sup> Die Sharpless-Epoxidierung ist eine meist stereoselektiv ablaufende Epoxidierung bzw.

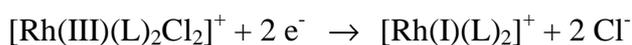
Ein weiteres Beispiel derartiger Reaktionen ist die enantioselektive Reduktion von Ketonen in Gegenwart der chiralen Rhodiumkomplexe  $[\text{Rh(III)(L}_1)_2\text{Cl}_2]^+$  und  $[\text{Rh(III)(L}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  an Graphitelektroden [16,90]. Die beiden Komplexe unterscheiden sich in ihren chiralen Liganden  $L_1$  und  $L_2$ , die in **Abbildung 2.2** dargestellt sind.



**Abbildung 2.2:** Chirale Liganden ( $L_1$  und  $L_2$ ) der Rhodiumkomplexe  $[\text{Rh(III)(L}_1)_2\text{Cl}_2]^+$  und  $[\text{Rh(III)(L}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ .

Bei der Verwendung des Komplexes  $[\text{Rh(III)(L}_1)_2\text{Cl}_2]^+$  erfolgt die Reduktion der Ketone im Rahmen einer homogenen Hydrierung. Der Ligand ( $L_2$ ) weist im Gegensatz zum Liganden ( $L_1$ ) einen Substituenten mit einem Pyrrolring auf. Durch Elektropolymerisation dieses Pyrrolderivates wird der Komplex  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  auf einer Graphitelektrode fixiert. An dieser Graphitelektrode<sup>4</sup> werden die Ketone im Rahmen einer heterogenen Katalyse reduziert [16,90].

Im ersten Schritt der Reduktion werden die beiden Rhodium(III)komplexe  $[\text{Rh(III)(L)}_2\text{Cl}_2]^+$  elektrochemisch an Graphit zu Rhodium(I)komplexen  $[\text{Rh(I)(L)}_2]^+$  reduziert. Es wird vermutet, dass ein aus den Rhodium(I)komplexen und Wasser gebildeter Rhodium(III)hydridkomplex  $[\text{Rh(III)(L)}_2(\text{H})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  bei der Reduktion der Ketone eine Schlüsselrolle spielt [16]:

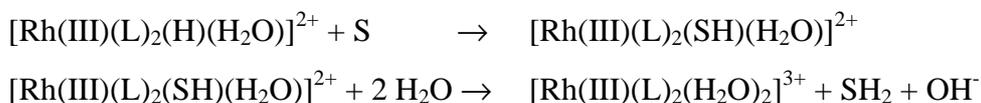



---

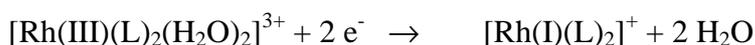
Hydroxylierung von Alkenolen mit Hydroperoxiden [89]. Als Reagenz mit der größten asymmetrischen Induktion hat sich eine Mischung aus Titanatetra(isopropanolat)/Weinsäureester/Hydroperoxid erwiesen.

<sup>4</sup> Bei dieser Graphitelektrode handelt es sich um eine chiral modifizierte Elektrodenoberfläche. Folglich sollten die Ergebnisse in Abschnitt 2.1.4.5 aufgeführt werden. Um den direkten Vergleich zwischen der homogenen Katalyse in Gegenwart des Komplexes  $[\text{Rh(III)(L}_1)_2\text{Cl}_2]^+$  und der heterogenen Katalyse in Gegenwart des Komplexes  $[\text{Rh(III)(L}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  zu ermöglichen, ist es jedoch sinnvoller, diese Ergebnisse bereits in diesem Abschnitt darzustellen.

Durch die Rhodium(I)hydridkomplexe werden die Ketone (S = Substrat) in Gegenwart von Wasser reduziert. In Abwesenheit der Rhodiumkomplexe erfolgt an Graphit keine Reduktion der Ketone [16].



Die Rhodium(III)komplexe werden anschließend elektrochemisch wieder zu Rhodium(I)komplexen reduziert.



Bei der homogenen Reduktion von Acetophenon in Gegenwart des Komplexes  $[\text{Rh(III)(L)}_1)_2\text{Cl}_2]^+$  werden Enantiomerenüberschüsse bis zu 15% *ee* erzielt. Die heterogene Reduktion von Acetophenon an den mit dem Komplex  $[\text{Rh(III)(L)}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  modifizierten Graphitelektroden liefert Enantiomerenüberschüsse bis zu 20% *ee* [90]. Die höhere Enantioselektivität in Gegenwart des polymerisierten Komplexes  $[\text{Rh(III)(L)}_2)_2\text{Cl}_2]^+$  wird der Anwesenheit des Alkylpyrrolrestes im Liganden  $\text{L}_2$ , zugeschrieben. Es wird vermutet, dass die größere chirale Induktion auf der Veränderung der sterischen Umgebung des katalytischen Zentrums im polymerisierten Komplex oder möglicherweise auf einer höheren Konzentration des Katalysators in der Polymermatrix beruht.

### 2.1.4.3 Chirale Induktion in Gegenwart chiraler Substanzen

Die Reduktionen von Acetophenon [17,18], 2- und 4-Acetylpyridin [19,20] oder von Cumarinderivaten [91] in Gegenwart verschiedener Alkaloide an Quecksilber sind Beispiele für eine chirale Induktion in Gegenwart chiraler Substanzen. Diese asymmetrischen Reduktionen sind bereits vielfach in der Elektrochemie untersucht worden [92-95]. Die Reduktion von Acetophenon in Gegenwart verschiedener Alkaloide führte zu optischen Reinheiten bis zu 21% *op* [17]. Bei der Reduktion von 4-Methylcumarin wurden optische Reinheiten bis zu 17% *op* [91] und bei der Reduktion von 2- bzw. 4-Acetylpyridin [19] sogar optische Reinheiten bis zu 48% *op* erzielt.

Auch die elektrochemische Oxidation eines Racemates von Cyclohex-2-en-1-ol an Graphitelektroden in Gegenwart von (-)-Sparteïn [21] ist ein Beispiel einer chiralen

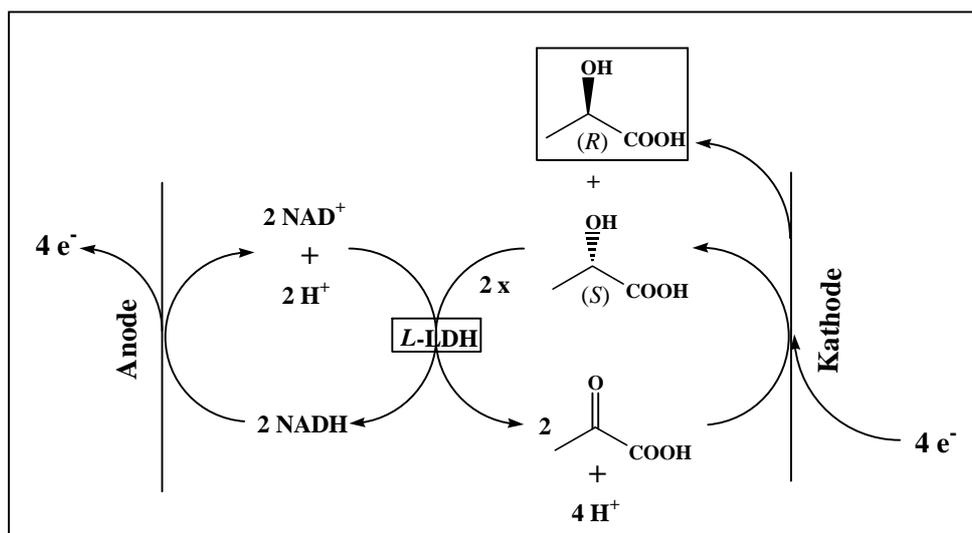
Induktion in Gegenwart chiraler Substanzen. Bei dieser Oxidation wurde fast ausschließlich das (*S*)-Enantiomer des Alkohols oxidiert. Der (*R*)-Alkohol blieb in einem Enantiomerenüberschuss von 99,8% *ee* zurück. Weitere Beispiele sind elektrochemische Oxidationen racemischer sekundärer Alkohole in Gegenwart optisch aktiver Radikale. Bei der Oxidation von racemischen 1-Phenylethan-1-ol in Gegenwart des optisch aktiven (6*S*,7*R*,10*R*)-4-Acetylamino-2,2,7-trimethyl-10-isopropyl-1-azaspiro [5,5]undecan-*N*-oxyl-Radikals wurden Enantiomerenüberschüsse von 70% *ee* erzielt [96]. Die Oxidation von racemischen 1-(4-Chlorphenyl)-ethanol in Gegenwart eines chiralen *N*-Oxyl-Radikals ergab einen Enantiomerenüberschuss von 75% *ee* [97].

### 2.1.4.4 Chirale Induktion durch Enzyme (elektro-enzymatische Synthese)

Enzyme haben als Biokatalysatoren ein großes Potential zur Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen. Ein großer Nachteil der Enzyme liegt allerdings darin, dass sie häufig Co-Faktoren zur Reaktivierung benötigen. Oftmals ist die Enzymreaktion durch die Notwendigkeit der Regenerierung des Co-Faktors oder die Reaktivierung des Enzyms limitiert. Für präparative Anwendungen müssen effektive und einfache Möglichkeiten zur kontinuierlichen Aufbereitung des aktiven Co-Faktors verfügbar sein. Die Elektrochemie bietet eine einfache Möglichkeit zur Lösung des Problems. Hier werden zur Regenerierung des Co-Faktors Elektronen verwendet [22]. Auf diese Weise können enzymatische Oxidationen oder Reduktionen durchgeführt werden. **Abbildung 2.3** zeigt schematisch die elektrochemische Überführung von (*S*)- in (*R*)-Milchsäure mit dem System *L*<sup>5</sup>-Lactat-Dehydrogenase/Nicotinamid-adenin-dinucleotid (*L*-LDH/NAD<sup>+</sup>) [23] als Beispiel für eine elektroenzymatische Oxidation.

---

<sup>5</sup> Die absolute Konfiguration eines Moleküls wird durch die *R,S*-Nomenklatur nach der Cahn-Ingold-Prelog-Regel beschrieben. Die *D,L*-Nomenklatur nach Fischer gibt dagegen die relative Konfiguration in Bezug auf Glycerinaldehyd an. Sie ist historisch bedingt und wird für bestimmte Verbindungsklassen wie z. B. Aminosäuren noch häufig verwendet. Von den zwanzig in der Natur verbreitetsten *L*-Aminosäuren sind mit Ausnahme von Cystein alle (*S*)-konfiguriert.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der elektroenzymatischen Überführung von (*S*)-Milchsäure in (*R*)-Milchsäure.

Bei dieser Reaktion wird Brenztraubensäure kathodisch zu racemischer Milchsäure reduziert. Anschließend wird das (*S*)-Enantiomer der Milchsäure durch das Enzym *L*-LDH spezifisch wieder zu Brenztraubensäure oxidiert. Die Reaktivierung des reduzierten Enzyms erfolgt durch Oxidation über den Co-Faktor  $\text{NAD}^+$ , der zu  $\text{NADH}$  reduziert wird. Der inaktive Co-Faktor  $\text{NADH}$  wird elektrochemisch an der Anode wieder zu aktiven  $\text{NAD}^+$  oxidiert. Die (*R*)-Milchsäure wird nicht von dem Enzym *L*-LDH umgesetzt. Biade *et al.* erreichten mit dieser Reaktion eine 97%ige Umwandlung von (*S*)-Milchsäure in (*R*)-Milchsäure [23]. In einer ähnlichen Reaktion erzielten Abo *et al.* bei der elektroenzymatischen Desoxygenierung racemischer Sulfoxide mit dem System Methylviologen/DMSO-Reduktase eine Anreicherung der nicht umgesetzten (*R*)-Sulfoxide mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 99% *ee* [24]. Ein weiteres Beispiel einer elektroenzymatischen Reaktion ist die Reduktion des Imins der Brenztraubensäure mit *D*<sup>6</sup>-Aminosäure-Oxidase/1-Aminopropyl-1'-methyl-4,4'-dipyridiniumiod zu *D*-Alanin mit einem Enantiomerenüberschuss von über 99% *ee* [25].

### 2.1.4.5 Chirale Induktion durch chiral modifizierte Elektrodenoberflächen

Chiral modifizierte Elektrodenoberflächen weisen eine große Stabilität unter verschiedenen Reaktionsbedingungen auf [98]. An ihnen können sowohl anodische als

<sup>6</sup> Zur *D/L*-Nomenklatur siehe Fußnote 5 auf der vorherigen Seite.

auch kathodische Reaktionen durchgeführt werden. Die chirale Modifizierung einer Elektrodenoberfläche kann auf unterschiedliche Arten erfolgen:

- Adsorption chiraler Auxiliare
- Kovalente Bindung chiraler Auxiliare
- Polymerisation chiraler Monomere auf der Elektrode zu leitfähigen Polymeren

Nonaka *et al.* adsorbierten Poly-Aminosäuren an verschiedenen Elektrodenoberflächen [27-29]. Erste Untersuchungen erfolgten an Graphitelektroden unter Verwendung von Poly-(*S*)-Valin als chirales Auxiliar [27]. Die Aminosäure wurde polymerisiert und mittels Dip-Coating<sup>7</sup> auf die Elektrodenoberfläche aufgebracht. An diesen Elektroden wurden bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (verschiedene pH-Werte, galvanostatische und potentiostatische Reduktion) die Olefine 4-Methylcumarin und Methyl-Maleinsäure zu 3,4-Dihydro-4-methylcumarin und Methyl-Bernsteinsäure mit optischen Reinheiten bis zu 25% *op* reduziert.

Bei weiteren Untersuchungen behandelten Nonaka *et al.* Platin- und Graphitelektrodenoberflächen auf verschiedene Weisen vor und modifizierten diese mittels Dip-Coating mit Poly-Aminosäuren [28,29]. Dabei wurden drei verschiedene Typen von Elektroden generiert. Bei Elektroden vom Typ A handelte es sich um Platinelektroden, die ohne Vorbehandlung direkt mittels Dip-Coating mit Poly-Aminosäuren überzogen wurden. Die Synthese von Elektroden des Typs B erfolgte durch anodische Beschichtung der Platin- und Graphitelektrodenoberflächen mit einem Polypyrrolfilm. Auf diesem Polypyrrolfilm wurden die Poly-Aminosäuren mittels Dip-Coating adsorbiert. Bei der Methode C entstand auf den Elektroden ebenfalls ein doppelter Überzug mit Polypyrrol und Poly-Aminosäuren. Allerdings wurden die Monomere des Pyrrols vor ihrer anodischen Polymerisation durch Reaktion mit den Oberflächenoxiden kovalent an die Oberfläche der Elektrode gebunden. Bei dem Einsatz dieser Elektroden (Typ A, B und C) zur asymmetrischen Oxidation unsymmetrischer Sulfide zu chiralen Sulfoxiden erzielten Nonaka *et al.* die größten Enantiomerenüberschüsse (bis zu 93% *ee*) an Elektroden vom Typ C [29].

---

<sup>7</sup> Bei diesem Verfahren wurden die Elektroden für 15 Minuten in eine Lösung des Polymers (z. B. in Trifluoressigsäure) getaucht. Anschließend werden die Elektroden fünf Minuten bei Atmosphärendruck und dann 30 Minuten bei reduziertem Druck getrocknet [27].

Miller *et al.* modifizierten Elektrodenoberflächen durch kovalente Bindung chiraler Auxiliare [30]. Sie erhitzten Graphitelektroden in Gegenwart von Luftsauerstoff. Die dabei gebildeten Carboxylgruppen wurden in Säurechloride überführt, die mit dem Aminosäurederivat (*S*)-(-)-Phenylalaninmethylester zu Amiden reagierten. Bei der potentiostatisch durchgeführten Reduktion von 4-Acetylpyridin an diesen Elektrodenoberflächen zeigte sich keine Stereoselektivität. Dagegen führte die Reduktion von Phenylglyoxylsäureethylester zu Mandelsäureethylester in einer optischen Reinheit von 9,7% *op*. Neben Reduktionen wurden von Miller *et al.* an diesen Elektroden auch Oxidationen von Sulfiden zu optisch aktiven Sulfoxiden mit einem Enantiomerenüberschuss von 2,5% *ee* durchgeführt [31].

Horner *et al.* modifizierten Kohlelektroden durch die kovalente Bindung verschiedener Aminosäurederivate [32]. An diesen Elektroden wurde potentiostatisch und galvanostatisch die Reduktion von Acetophenon, 4-Acetylpyridin und Phenylglyoxylsäureethylester durchgeführt. Es konnte jedoch keine optische Induktion beobachtet werden. Dagegen erhielten Fujihira *et al.* bei der Reduktionen prochiraler Ketone an mit Weinsäure modifizierten Nickelelektroden optische Reinheiten bis zu 6% *op* [33].

Die Modifizierung kann auch durch Polymerisation chiraler Monomere an der Elektrodenoberfläche zu leitfähigen Polymeren<sup>8</sup> erfolgen. Die Synthese und die Untersuchung modifizierter Elektrodenoberflächen auf Basis leitfähiger Polymere, die aus chiralen Monomeren generiert werden, wird in verschiedenen Literaturstellen beschrieben [16,26,34-39,99-107]. Die elektrochemische Charakterisierung des chiralen Erkennungsvermögens dieser modifizierten Elektrodenoberflächen in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte wird in Abschnitt 2.2.2.3 ausführlich behandelt [26,39,99-101].

Über die Polymerisation chiraler Monomere auf einer Elektrode zu leitfähigen Polymeren und deren Einsatz in der asymmetrischen Synthese sind seit 1997 eine Vielzahl von Publikationen erschienen [16,26,35,36,38,39]. In diesem Zusammenhang wird von Berthelot *et al.* über die Elektropolymerisation verschiedener *N*-(9-Fluoroenyl-methoxycarbonyl)aminosäuren auf Platin berichtet [26]. Nach der Polymerisation wurden die Aminosäuren der Polymere mit racemischen Aminen in

---

<sup>8</sup> Für den Einsatz in der enantioselektiven Synthese ist die Leitfähigkeit der Polymere keine notwendige Voraussetzung.

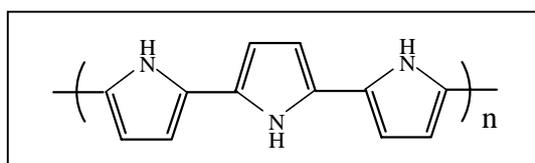
Acetonitril und in Wasser chemisch reduziert. Über den Drehwert der Aminlösung wurde das optische Induktionsvermögen der Polymere ermittelt. Bei den Reduktionen in Acetonitril erfolgte keine optische Induktion. Dagegen ergaben die Reduktionen in Wasser optische Induktionen bis zu 15% *op* [26]. Pellon *et al.* erzielten bei der Hydrierung eines prochiralen Alkens an Elektrodenoberflächen, die durch Polymerisation eines chiralen Thiophenderivates modifiziert wurden, nur sehr geringe *ee*-Werte [34]. Im Gegensatz dazu führte die Verwendung von Elektrodenoberflächen, die mit einem Co-Polymer aus Thiophen und dem chiralen Thiophenderivat modifiziert wurden, bei der Hydrierung des Alkens zu Enantiomerenüberschüssen von 57% *ee* [34].

Im Arbeitskreis "Angewandte Physikalische Chemie" der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg erfolgt die Modifizierung von Elektrodenoberflächen auf Basis chiraler Pyrrolderivate. In den folgenden Abschnitten wird daher zunächst die Polymerisation und das elektrochemische Verhalten von Pyrrol und seinen Derivaten behandelt. Anschließend wird in Abschnitt 2.2.3 über frühere Arbeiten [35-39,107] zum Einsatz derart modifizierter Elektrodenoberflächen in der asymmetrischen Synthese aus dem Arbeitskreis "Angewandte Physikalische Chemie" berichtet.

## 2.2 Modifizierung von Elektrodenoberflächen auf Basis chiraler Pyrrolderivate

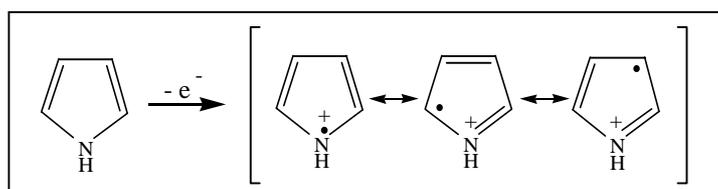
### 2.2.1 Polymerisation von Pyrrol und seinen Derivaten

Polypyrrol entsteht durch die Oxidation von Pyrrol. Die Oxidation kann chemisch durch geeignete Lewis-Säuren, wie z. B. FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub> oder TiCl<sub>4</sub> oder auch elektrochemisch erfolgen [108-110]. Der Vorteil der elektrochemischen Polymerisation liegt darin, dass der Polymerfilm an der Elektrode unmittelbar im leitfähigen Zustand entsteht. Weiterhin weisen die elektrochemisch generierten Polymerfilme in der Regel bessere mechanische Qualitäten auf [111,112]. **Abbildung 2.4** zeigt die Struktur des Polypyrrols.



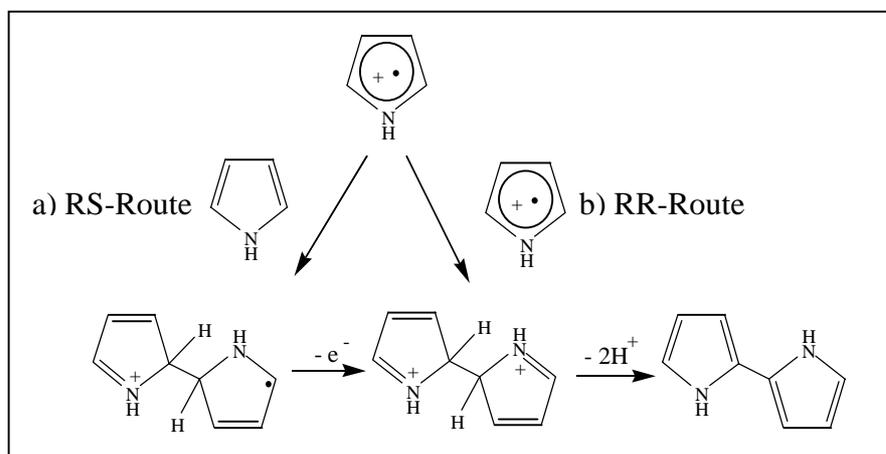
**Abbildung 2.4:** Struktur des Polypyrrols.

Die **elektrochemische Polymerisation** von Pyrrol kann galvanostatisch, potentiostatisch oder potentiodynamisch erfolgen. Die galvanostatische Polymerisation erfolgt bei konstanter Stromdichte und die potentiostatische Polymerisation bei konstantem Potential. Dagegen wird bei einer potentiodynamischen Polymerisation ein Potentialbereich mit einer konstanten Potentialanstiegsgeschwindigkeit wiederholt zyklisch durchlaufen. Der erste Schritt der elektrochemischen Polymerisation ist in allen Fällen die Oxidation des Monomers, die ein mesomeriestabilisiertes Radikalkation liefert (**Abbildung 2.5**) [113-115].



**Abbildung 2.5:** Mesomere Grenzstrukturen des oxidierten Pyrrolnukleus [113].

Der weitere **Mechanismus der Polymerisation** ist noch nicht vollständig geklärt. Es wird jedoch von einem Radikalkettenmechanismus ausgegangen [114]. **Abbildung 2.6** zeigt schematisch zwei Möglichkeiten für den weiteren Verlauf der Polymerisation von Pyrrol [112].



**Abbildung 2.6:** Polymerisationsmechanismus von Pyrrol [112].

Das Radikalkation kann mit einem neutralen Monomer kuppeln (Radikal-Substrat Assoziation, RS-Route, Möglichkeit a) und unter Abgabe eines Elektrons zu einem Dikation reagieren. Das Dikation bildet unter Protonenabgabe ein neutrales Dimer. Das Radikalkation kann allerdings auch mit einem weiteren Radikalkation direkt zu einem Dikation reagieren (Radikal-Radikal Assoziation, RR-Route, Möglichkeit b), welches

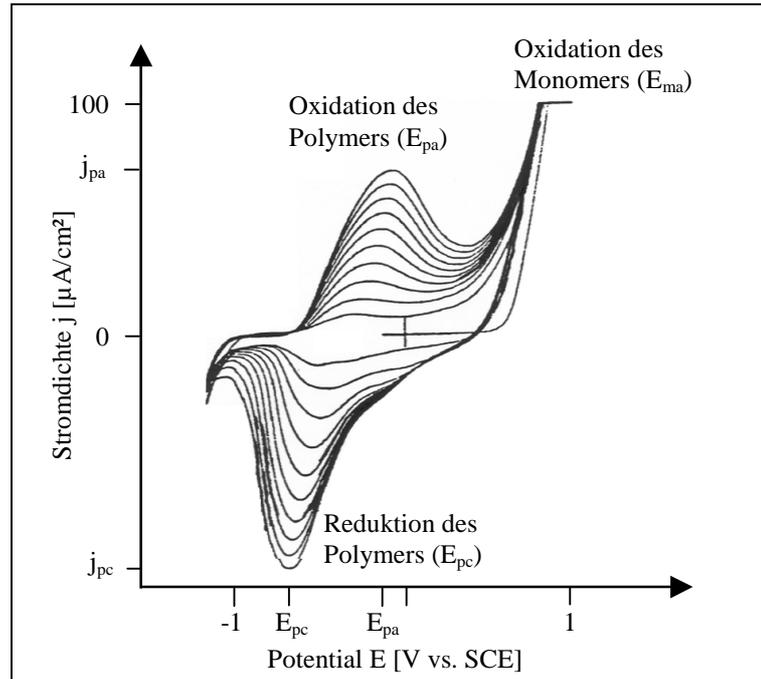
wiederum unter Protonenabgabe ein Dimer bildet. Das Dimer ist, vermutlich wegen der größeren Stabilität des entsprechenden Radikals, leichter zu oxidieren als das Monomer [112,115]. Es wird unter den gegebenen Bedingungen sofort oxidiert und kuppelt erneut mit einem neutralen (RS-Route) oder einem radikalischen Monomer (RR-Route).

Die Kupplung zweier Radikalkationen (RR-Route) scheint aufgrund der gegenseitigen Coulombabstoßung der kleinen Kationen zunächst wenig wahrscheinlich. Allerdings wird bei zykovoltametrischen Untersuchungen kein Polymerwachstum beobachtet, wenn nicht gleichzeitig die Oxidation des Monomers erfolgt. Dies Verhalten spricht für die RR-Route [116]. Bei einer RS-Kupplung wäre die Oxidation des Monomers nur für die Initiierung der Polymerisation notwendig. Das Polymerwachstum würde dann ohne weitere Oxidation der Monomere über die Kupplung von Dimer- oder Oligomer-radikalkationen, die bereits bei einem weniger positivierten Potential gebildet werden, mit neutralen Monomeren erfolgen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Weiterhin kann auch aufgrund der Einflüsse anderer Faktoren von einer RR-Kupplung ausgegangen werden. Zur Diskussion dieser Einflüsse sei auf die Literatur verwiesen [38,111-114,116,117].

Die potentiodynamische Polymerisation bietet den Vorteil, dass neben der Oxidation des Monomers auch das Auf- und Entladeverhalten<sup>9</sup> des abgeschiedenen Polymers direkt verfolgt werden kann. Im oxidierten, geladenen Zustand ist Polypyrrol leitfähig, im reduzierten, entladenen Zustand dagegen isolierend. **Abbildung 2.7** zeigt den typischen Verlauf einer potentiodynamischen Elektropolymerisation von Pyrrol aus dem Elektrolytsystem Wasser/Kaliumpolyvinylsulfat an Platin [118].

---

<sup>9</sup> Die Aufladung entspricht der Oxidation des Polymers und die Entladung der Reduktion. Das Auf- und Entladeverhalten des Polymers wird auch als Redoxverhalten bezeichnet. Das Redoxverhalten von Polypyrrol und seinen Derivaten wird in Abschnitt 2.2.2.2 ausführlich behandelt.



**Abbildung 2.7:** Potentiodynamische Polymerisation von Pyrrol; Erläuterungen im Text.

Wie in Abb. 2.7 zu sehen erfolgt im ersten Zyklus bei entsprechendem Potential ( $E_{ma}$ ) die anodische Oxidation<sup>10</sup> des Monomers. Aufgrund der besseren Ladungsverteilung im Polymer sind die Polymerradikalkationen stabiler als die Monomerradikalkationen, so dass das Polymer leichter oxidiert wird als das Monomer. Die Oxidation und die Reduktion des Polymers werden bei der potentiodynamischen Polymerisation als Peaks sichtbar. Die Potentiale der Peakmaxima werden als Oxidations- ( $E_{pa}$ ) und Reduktionspotential ( $E_{pc}$ ) des Polymers mit den entsprechenden Oxidations- ( $j_{pa}$ ) und Reduktionspeakstromdichten ( $j_{pc}$ ) bezeichnet. Die Zunahme des für die Oxidation des Polymers benötigten Stroms in jedem Zyklus zeigt die Vergrößerung der Anzahl redoxaktiver Zentren an und ist damit ein direktes Maß der bis dahin gebildeten Schichtdicke des Polymers.

Das Ausmaß und die Qualität der Elektropolymerisation hängen nicht nur von der Reaktivität der Ausgangsverbindung ab. Sie werden in erheblichem Umfang auch von einstellbaren Systemparametern wie z. B. dem zur Oxidation des Monomers eingestellten Elektrodenpotential bestimmt [111,114,119,120]. So steigt wegen der zunehmenden Reaktivität der entstehenden Radikalkationen die Polymerisations-

<sup>10</sup> Die Oxidation entspricht der Anodenreaktion einer Elektrolyse. In diesem Zusammenhang werden positivere Elektrodenpotentiale als anodisch und negativere Potentiale als kathodisch bezeichnet.

geschwindigkeit mit positiverem Elektrodenpotential [111,121]. Auch das Elektrolytssystem nimmt über seine Nukleophilie einen Einfluss auf die Ausbeute an abgeschiedenem Polypyrrol. Polare Medien begünstigen ein schnelles Polymerwachstum [111,112,114]. Andererseits konkurrieren polare Lösungsmittel als nukleophile Reaktionspartner für das Radikalkation mit der Polymerisationsreaktion.

Bei der Polymerisation von Pyrrol in wässrigen Lösungen zeigt der pH-Wert einen großen Einfluss. Basische pH-Werte verhindern aufgrund der starken Nukleophilie der Hydroxylionen eine Filmbildung [122-124]. Das geeignetste Lösungsmittel für die Polymerisation von Pyrrol ist Acetonitril. Allerdings wurde beobachtet, dass sich ein geringer Prozentsatz an Wasser in den Polymerisationslösungen positiv auf die Polymerisation auswirkt. Das Wasser bindet die im Verlauf der Polymerisation entstehenden Protonen. Die Protonen katalysieren die chemische Polymerisation von Pyrrol, die mit der elektrochemischen Polymerisation konkurriert und zu teilweise gesättigten, nicht leitfähigen Oligomeren führt [123]. Die Anwesenheit von Wasser unterdrückt daher die chemische Polymerisation. Außerdem begünstigt die Polarität des Wassers den radikalischen Polymerisationsablauf [111,112].

Bei der elektrochemischen Polymerisation von Pyrrol wird pro Mol reagierendes Monomer ein stöchiometrischer Ladungsumsatz von 2,07 bis 2,7 Faraday beobachtet. Für die Polymerisation werden davon lediglich 2 Faraday/mol, d. h. 2 Elektronen pro Molekül verbraucht. Die restliche Ladung dient zur partiellen reversiblen Oxidation (Dotierung) des Polymerfilms [111-114]. Durch Dotieren können Polymere mit konjugierten Doppelbindungen elektrisch leitend werden [125,126]. Dotieren bedeutet im klassischen Sinne den gezielten Einbau von Fremdatomen bei Halbleitern zur Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit. Im Fall der leitfähigen Polymere versteht man unter Dotieren die Behandlung des Polymers mit einem geeigneten Oxidations- oder Reduktionsmittel. Als Dotierungsreagenzien kann man entweder chemische Elektronendonatoren oder -akzeptoren einsetzen oder eine Elektrode passenden Potentials verwenden.

Bei der Oxidation des Polymers wandern zum Ladungsausgleich die Anionen des Leitelektrolyten in das Polymer ein und bei der Reduktion wieder aus dem Polymer aus [127,128] (**Prinzip der Elektroneutralität**). Allerdings können bei der Reduktion auch

Kationen des Leitelektrolyten in das Polymer einwandern [129-131]. Die Mikrostruktur, Morphologie und die Porosität der Polymere werden somit durch die Größe, Geometrie und Ladung der Anionen und Kationen des Leitsalzes geprägt [117,132-136]. Dieses Aufprägen einer Struktur wird auch als memory effect bezeichnet [136].

Neben dem Elektrolytsystem und dem Oxidationspotential bestimmt auch die Struktur der Monomere durch sterische und elektronische Effekte von Substituenten am Pyrrolring das Ausmaß und die Qualität der Polymerisation. Da die Verknüpfung der Monomere über die 2- und die 5-Position des Pyrrolnukleus verläuft, kann eine Derivatisierung nur am Stickstoff oder in 3-Position des Pyrrolnukleus erfolgen [112-114,137]. Die präparativ einfachste Möglichkeit ist eine Derivatisierung des Pyrrolnukleus am Stickstoff. Allerdings zeigen derartige Pyrrolderivate im Vergleich zu unsubstituiertem Pyrrol ein schlechteres Filmbildungsverhalten und eine geringere Leitfähigkeit [138,139]. Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss eines in 3-Position befindlichen Substituenten untersucht werden. Folglich wird im weiteren Verlauf dieses Abschnittes der Schwerpunkt auf den Einfluss der Substituenten in dieser Position gelegt. Durch eine Derivatisierung des Pyrrolnukleus in 3-Position wird eine nicht gewünschte Verknüpfung der Monomere über die 3-Position, die bei der Polymerisation von Pyrrol zu einem gewissen Anteil auftreten kann, verhindert [140].

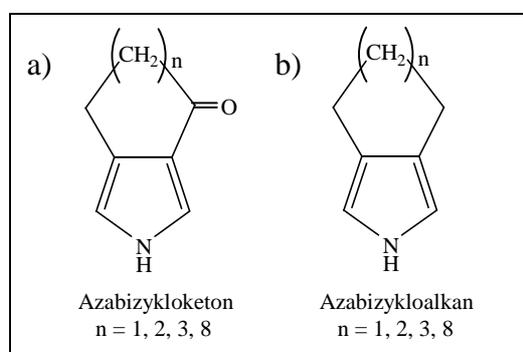
Auch bei substituierten Pyrrolmonomeren ist der erste Schritt der Polymerisation die Oxidation des Pyrrolnukleus zu einem mesomeriestabilisierten Radikalkation (Abb. 2.5). Substituenten am Pyrrolnukleus beeinflussen über ihre elektronischen Effekte die Stabilität des Radikalkations. Ein positiver induktiver Effekt der Substituenten verringert die positive Ladungsdichte, die bei der Oxidation im Pyrrolnukleus entsteht. Die Stabilität des Radikalkations wird vergrößert. Dadurch wird das Oxidationspotential des Monomers in kathodische Richtung verschoben. Eine sehr starke Vergrößerung der Stabilität führt dazu, dass die Radikalkationen nicht an der Elektrodenoberfläche polymerisieren, sondern in die Lösung diffundieren und dort lösliche Produkte bilden.

Dagegen bewirken elektronenziehende Effekte der Substituenten eine Vergrößerung der positiven Ladungsdichte im Pyrrolnukleus. Dies führt zu einer Destabilisierung des Radikalkations und damit zu einer Erhöhung der Reaktivität. Das Oxidationspotential wird in anodische Richtung verschoben. Ist die Reaktivität der Radikalkationen zu groß,

kann es sein, dass sie - anstatt zu polymerisieren - direkt an der Elektrode mit dem Solvens oder den Anionen des Leitelektrolyten reagieren. Es kommt zu einer verstärkten Bildung löslicher Produkte oder zur Formation von Polymeren schlechterer Qualität gemessen an ihrer Leitfähigkeit und Stabilität [113,141].

Ribo *et al.* [142] untersuchten die Einflüsse verschiedener Substituenten in 3-Position des Pyrrolnukleus auf das elektrochemische Polymerisationsverhalten. In der Tat bewirken Substituenten mit positivem induktivem Effekt, wie z. B. 3,4-Diethylpyrrol, eine Verschiebung des Oxidationspotentials des Monomers in kathodische Richtung. Dagegen verschieben eine Keto-, eine Ester- oder eine Carboxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Pyrrolnukleus aufgrund ihrer elektronenziehenden Effekte die Oxidationspotentiale der Monomere in anodische Richtung. Die Polymerisation der Monomere mit den stark elektronenziehenden Substituenten führte unter den gewählten Bedingungen zu nicht leitfähigen Filmen [142].

Auch der Vergleich der Polymerisation von Azabizykloketonen (**Abbildung 2.8 a**) und Azabizykloalkanen (**Abbildung 2.8 b**) zeigt den Einfluss einer elektronenziehenden Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Pyrrolnukleus auf das Polymerisationsverhalten.



**Abbildung 2.8:** Azabizykloketone und Azabizykloalkane.

Das Oxidationspotential der Azabizykloketone ist im Vergleich zu dem Oxidationspotential der Azabizykloalkane und zu dem des Pyrrols in anodische Richtung verschoben. Dabei zeigt die Veränderung der Ringgröße des Monomers kaum einen Einfluss auf das Oxidationspotential [143]. Alle in Abb. 2.8 dargestellten Pyrrollderivate ( $n = 1,2,3,8$ ) lassen sich elektrochemisch polymerisieren. Allerdings entstehen nur bei der Polymerisation der Azabizykloalkane leitfähige Polymerfilme mit akzeptablen elektrischen Eigenschaften [143].

Bei weiteren Untersuchungen wurde die 3-Position des Pyrrolnukleus mit Halogenatomen substituiert [140]. Alle untersuchten Halogenpyrrole lassen sich in Acetonitril zu leitfähigen Polymeren polymerisieren. Das Oxidationspotential dieser Pyrrolderivate ist aufgrund der elektronenziehenden Substituenten im Vergleich zu Pyrrol in den anodischen Bereich verschoben. Je elektronegativer das Halogenatom ist, desto stärker ist die Verschiebung ausgeprägt. Geordnet nach steigendem Oxidationspotential ergibt sich für die untersuchten Pyrrolderivate folgende Reihe: Pyrrol < 3-Brompyrrol = 3,4-Diiodpyrrol < 3,4-Dibrompyrrol < 3,4-Dichlorpyrrol [140].

Neben induktiven Effekten können bei Pyrrolderivaten auch sterische Effekte einen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten haben. Sterisch anspruchsvolle Substituenten führen zu einer Verzerrung der planaren Struktur des entstehenden Polypyrrols. Die Vermeidung sterischer Hinderungen bei der Polymerisation gelingt über die Einführung einer Alkylkette, einen sogenannten Spacer, zwischen dem Pyrrolnukleus und dem Substituenten [39,100,144].

## 2.2.2 Elektrochemisches Verhalten

### 2.2.2.1 Leitfähigkeit

Polypyrrol ist ein intrinsisch<sup>11</sup> leitfähiges Polymer. Für die Entdeckung und die Entwicklung derartiger Polymere wurden Heeger, Mac Diarmid und Shirakawa im Oktober 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet [145-148]. Die Vereinigung der Verarbeitungstechnik der Kunststoffe mit der Physik von Metallen und Halbleitern macht leitfähige Polymere für viele technische Anwendungen interessant. Großtechnisch werden sie bereits für die Beschichtung von fotografischen Filmen zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen [126,149] oder zur Herstellung antistatischer Folien und Materialien zur elektromagnetischen Abschirmung eingesetzt [149-151]. Aufgrund ihrer elektrochromen<sup>12</sup> Eigenschaften eignen sie sich für einen Einsatz im Bereich der "smart windows" [151-153]. Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung

---

<sup>11</sup> Intrinsisch leitfähige Polymere besitzen im Gegensatz zu anderen leitfähigen Polymeren, die erst durch den Zusatz von Füllstoffen wie z. B. Ruß oder Metallphasen leitfähig werden, eine eigene Leitfähigkeit (selbstleitend).

<sup>12</sup> Die reversible Änderung der optischen Eigenschaften eines Materials in Abhängigkeit von einem angelegten externen Potential wird als Elektrochromie bezeichnet.

als organische Leuchtdioden [148,154-160] und der Gebrauch in Flach- oder flexiblen Bildschirmen [126,155]. Ein ebenfalls aktuelles Einsatzgebiet ist ihre Verwendung in Lithiumbatterien [117,129,151,161-165]. Wegen ihrer elektrischen und ionischen Leitfähigkeit bieten sich diese Polymere zukünftig auch als Trägermaterialien für Katalysatoren in Gasdiffusionselektroden (z. B. in Brennstoffzellen) an [166-169].

Gemeinsames Charakteristikum der intrinsisch leitfähigen Polymere ist ein ausgedehntes System konjugierter Doppelbindungen. Dieses Doppelbindungssystem sollte aufgrund der leichten Beweglichkeit der Elektronen durch Bindungsdelokalisierung einen Ladungstransport entlang der Polymerkette ermöglichen. Die Polymere wären dann auch im Grundzustand leitfähig. In derartigen eindimensionalen Leitern kommt es jedoch immer wieder zur Bindungsllokalisierung in Einzel- und Doppelbindungen, wodurch das Polymer im Grundzustand isolierende Eigenschaften erhält. Nach dem klassischen Bändermodell entspricht dies einer Aufspaltung in ein vollbesetztes Valenzband und ein unbesetztes Leitungsband [170]. Bei der Dotierung der leitfähigen Polymere entstehen in der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband neue elektronische Zustände. Verantwortlich dafür sind die beim Dotieren auf den Polymerketten entstehenden Ladungen, die durch  $\pi$ -Konjugation über einen größeren Abschnitt der Kohlenstoffkette delokalisiert sind [170]. Die Leitfähigkeit steigt mit der Konjugationslänge und dem Dotierungsgrad [171].

Im oxidierten, leitfähigen Zustand enthalten elektrochemisch generierte Polypyrrolfilme bezogen auf ihr Gewicht 10-35% Anionen des Leitelektrolyten (Prinzip der Elektroneutralität). Daher hat auch das zur Polymerisation verwendete Leitsalzanion Einfluss auf die Leitfähigkeit [114,172]. Polypyrrolfilme, die in Gegenwart von Perfluoriden oder Perchloraten generiert werden, erreichen Leitfähigkeiten bis zu  $200 \text{ S cm}^{-1}$ . Dagegen weisen die Filme, die in Gegenwart von Sulfonat- oder Carboxylatanionen generiert werden, nur Leitfähigkeiten von  $0,01\text{-}10 \text{ S cm}^{-1}$  auf [114].

Auch die Struktur der zur Polymerisation verwendeten Monomere beeinflusst die Leitfähigkeit der resultierenden Polymere stark. Substituierte Polypyrrole weisen im Vergleich zum Polypyrrol eine schlechtere Leitfähigkeit auf. Aufgrund der sterischen Einflüsse der Substituenten stellt sich bei substituierten Polypyrrolderivaten nur schwer die planare Konformation des Polypyrrols ein und der Abstand zwischen den

Polymerketten vergrößert sich. Daher führt die Einführung von Seitenketten zu einer Verringerung der Leitfähigkeit [142,173]. Die Leitfähigkeit der Polypyrrolderivate nimmt mit zunehmender Größe der Substituenten ab [113]. Dabei zeigen die am Stickstoffatom des Pyrrolnukleus substituierten Polypyrrole eine geringere Leitfähigkeit als die in 3-Position substituierten Derivate [144,151,174].

Neben den sterischen Effekten zeigen auch elektronische Effekte einen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Durch Substituenten mit starken elektronenziehenden Effekten entsteht in der Polymerkette eine positive Ladungsdichte. Diese positive Ladungsdichte wirkt als Barriere für die bei der Dotierung des Polymers entstehenden positiven Ladungsträger und behindert damit den Ladungstransport innerhalb des Polymers, so dass die Leitfähigkeit des Polymers sinkt [140].

Der Ladungstransport in den Polymeren ist eine Überlagerung verschiedener lokaler Transportvorgänge und verläuft nicht nur eindimensional innerhalb der Ketten, sondern auch zwischen den Ketten durch Tunnel- und Hüpf-Transportmechanismen, ("tunneling" und "hopping") [170,171]. Diese Komplexität macht es schwierig, die Leitfähigkeit der Polymere mit einfachen Modellen wie dem Bändermodell vollständig zu beschreiben. Zur stringenten Erklärung des Ladungstransportes wurden daher weitergehende Konzepte entwickelt, z. B. das Soliton-Konzept<sup>13</sup> oder das Polaronen-Bipolaronen-Modell. Zur Erläuterung der Konzepte und Modelle sei auf die Literatur verwiesen [148,170,171,175-186].

Das in dieser Arbeit verwendete Polypyrrolderivat soll zur Reduktion prochiraler Ketone bei Potentialen um -2,2 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> eingesetzt werden. Da das Polymer in diesem Potentialbereich nicht leitfähig ist, spielt die Leitfähigkeit für den Einsatz in der enantioselektiven Synthese keine Rolle.

---

<sup>13</sup> Im neutralen Zustand ist ein Soliton ein freies ungeladenes Radikal. Das Solitonenkonzept ist auf Polyacetylen beschränkt [170,175].

### 2.2.2.2 Redoxkinetik

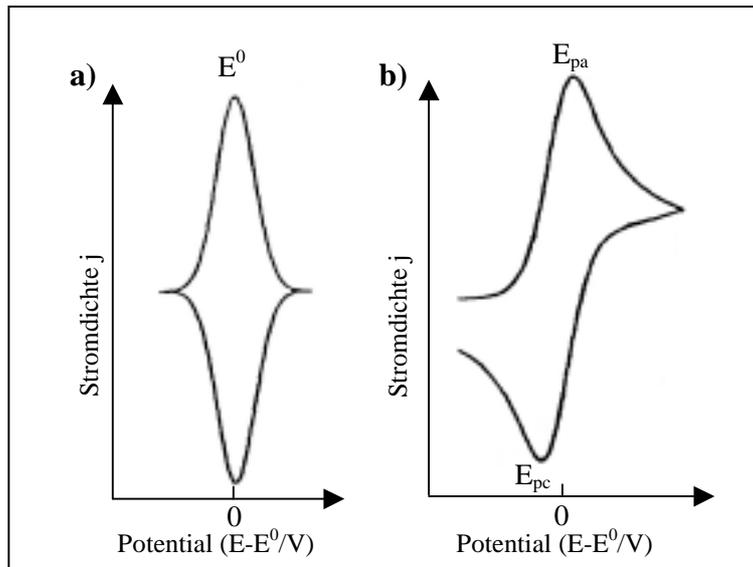
Neben ihrer elektrischen weisen leitfähige Polymere eine ionische Leitfähigkeit auf [130,138,187,188]. Bei der elektrochemischen Dotierung kann das auf der Elektrodenoberfläche abgeschiedene Polypyrrol durch Anlegen eines passend positivierten Potentials reversibel vom reduzierten, isolierenden in den oxidierten, leitfähigen Zustand überführt werden. Während der Oxidation wandern Anionen aus der Elektrolytlösung in das Polymer hinein [130,135,136,138,189,190] und während der Reduktion wieder hinaus. Dies wird als Redoxkinetik oder Redoxverhalten bezeichnet.

Das Redoxverhalten des Polymers wird auch von den Kationen des Leitelektrolyten geprägt [191]. Werden bei der Polymerisation sterisch anspruchsvolle Anionen wie Dodecylsulfat als Leitelektrolyt verwendet oder z. B. Sulfatanionen über eine Alkylkette kovalent am Polymergrundkörper verankert, so können diese bei der Reduktion des Polymers schlecht oder gar nicht aus dem Polymer wandern [192]. Der Ladungsausgleich erfolgt in diesem Fall durch das Einlagern der Kationen [117,130,131,154,189-195]. Einen solchen Vorgang bezeichnen Shimidzu *et al.* als pseudo-kathodische Dotierung [118].

Für die Charakterisierung der Redoxkinetik von leitfähigen Polymeren hat die Zyklovoltametrie eine breite Anwendung gefunden [196,197]. Bei einem sich zeitlich ändernden Potential werden die Stromdichten in Abhängigkeit vom Potential aufgezeichnet. Aus den Stromdichten ergibt sich die vom Polymer aufgenommene Ladung<sup>14</sup>. Das Oxidations- und das Reduktionspotential des Polymers sind direkt bestimmbar [125,198]. Sofern bei einem redoxaktiven Films die Redoxzentren nicht miteinander wechselwirken, sollten der Oxidations- und Reduktionspeak beim gleichen Potential, dem Redoxpotential, liegen und eine symmetrische, spiegelbildliche Form aufweisen (**Abbildung 2.9 a**) [112]. Charakteristisch für diesen Fall ist ebenfalls die Tatsache, dass die Stromdichte  $j$  direkt proportional zur Potentialanstiegsgeschwindigkeit  $v$  ist [112,198]. Ein derartiges Verhalten gilt allerdings zunächst nur für monomolekulare Schichten.

---

<sup>14</sup> Die Stromdichte setzt sich aus einem faradayschen und einem (kleineren) kapazitiven Anteil zusammen, die jedoch nicht getrennt bestimmt werden können. Daher wird die Stromdichte in der Literatur mit der für die Oxidation des Polymers benötigten Ladung gleichgesetzt [199].



**Abbildung 2.9:** Theoretische Zyklovoltammogramme a) reversible Redoxreaktion, keine Wechselwirkung zwischen den redoxaktiven Zentren [112]; b) reversible diffusionskontrollierte Redoxreaktion [196,198];  $E^0$ : Redoxpotential;  $E_{pa}$ : Oxidationspotential;  $E_{pc}$ : Reduktionspotential.

Bei Polymerfilmen mit Schichtdicken im  $\mu\text{m}$ -Bereich, die üblicherweise bei der Elektropolymerisation entstehen, hängt der Ladungstransport sowohl von Elektronenaustauschreaktionen zwischen benachbarten oxidierten und reduzierten Zentren als auch von der Wanderung der Ionen im Polymer ab. Dieses Phänomen kann adäquat durch die Diffusionsgesetze beschrieben werden. Das bedeutet einen Wechsel vom spiegelbildlichen symmetrischen Zyklovoltammogramm zum klassischen asymmetrischen Voltammogramm (**Abbildung 2.9 b**). In diesem Fall ist die Peakstromdichte proportional zur Wurzel der Potentialanstiegsgeschwindigkeit und das Redoxverhalten ist transportkontrolliert [112,196,198,200]. Erfolgt jedoch in einem Film die Ionenwanderung schneller als der Elektronendurchtritt, so steigt die Peakstromdichte beim Laden oder Entladen des Films linear mit der Potentialanstiegsgeschwindigkeit. Das Redoxverhalten ist in diesem Fall oberflächenkontrolliert.

Welcher Fall vorliegt, geht aus der logarithmischen Auftragung der Peakstromdichte gegen die Potentialanstiegsgeschwindigkeit hervor. Die resultierende Gerade weist bei einem oberflächenkontrollierten Verhalten eine Steigung von 1 und bei einem transportkontrollierten Verhalten eine Steigung von  $\frac{1}{2}$  auf [118,189]. Bei kleinen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten ergibt sich vielfach eine Steigung von 1, die mit steigender Potentialanstiegsgeschwindigkeit abnimmt. Dabei wird der zunehmende Anteil der Ionenwanderung am Ladungstransport durch die Abnahme der Steigung ausgedrückt.

Auch die Dicke der Polymerfilme beeinflusst die Redoxkinetik [118,201,202]. Je dicker das Polymer ist, umso langsamer erfolgt die Wanderung der Ionen durch das Polymer [132]. Im zyklischen Voltammogramm zeigen sich in diesem Fall breite und unsymmetrische Peaks und es lässt sich bereits bei kleineren Potentialanstiegsgeschwindigkeiten ein Wechsel von oberflächen- zu transportkontrolliertem Redoxverhalten beobachten [118,190]. Im Extremfall erfolgt keine Ionenwanderung in das Polymer, so dass das Polymer keine Redoxaktivität zeigt [132].

Weiterhin bestimmt die Lipophilie des Elektrolytsystems und des Polymers das Redoxverhalten [135,191,201]. Lipophile Ionen wandern eher in ein lipophiles Polymer und hydrophile Ionen eher in ein hydrophiles Polymer ein. Polypyrrol zeigt in Wasser im Vergleich zu Acetonitril eine größere Redoxaktivität. Dies ist auf die gute Solvation des Polypyrrols durch das Wasser zurückzuführen. Die Mobilität der Ionen im Polymer wird erhöht [130,203]. Die Redoxaktivität von Polypyrrol nimmt mit zunehmender Lipophilie des Elektrolytsystems ab. Der hydrophile Charakter des Polypyrrols kann jedoch durch Derivatisierung z. B. über die Einführung linearer Alkylsubstituenten mit unterschiedlicher Kettenlänge verringert werden [144,204].

Bei substituierten Polypyrrolderivaten wird aufgrund des sterischen Einflusses der Substituenten die Oxidation des Polymers erschwert. Das Oxidationspotential wird in anodische Richtung verschoben. Je größer die Substituenten, desto weniger zeigt das Polymer ein reversibles Lade- und Entladeverhalten [205]. Wegen der langsameren Ionenwanderung im Polymer verschieben sich die Oxidations- und Reduktionspeaks und die Potentialdifferenz zwischen beiden Peaks nimmt zu. Jedoch können Substituenten mit polaren funktionellen Gruppen wie z. B. Ester-, Ether- oder Carbonylgruppen in Abhängigkeit vom Solvens auch eine größere Mobilität der Ionen im Polymer ermöglichen und damit die Potentialdifferenzen zwischen Oxidations- und Reduktionspeak verringern [39,204,206].

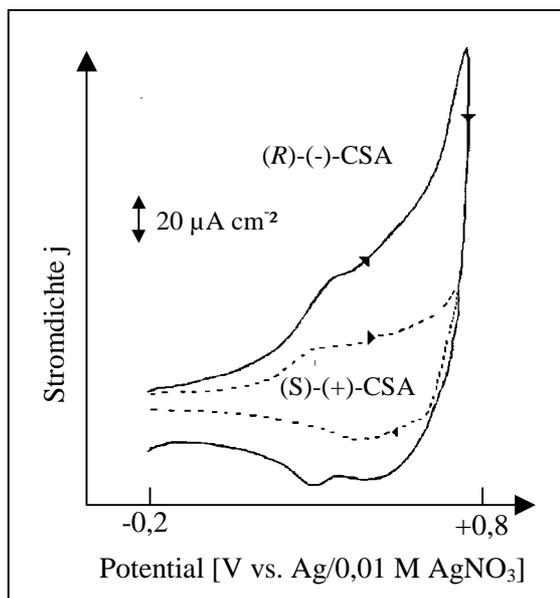
Wie schon bei der Oxidation des Monomers zeigen auch bei der Oxidation des Polymers die induktiven Effekte der Substituenten einen Einfluss. Durch elektronenziehende Substituenten entsteht in der Polymerkette eine positive Ladungsdichte [140,142,143]. Die Oxidation des Polymers wird erschwert, was zu einer Verschiebung des Oxidationspotentials des Polymers in anodische Richtung führt.

Neben den sterischen und induktiven Effekten der Substituenten kann auch das Elektrolytssystem über seine Nukleophilie einen Einfluss auf den Lade- und Entladevorgang des Polymers nehmen. Im oxidierten Zustand bietet das Polymer eine Angriffsfläche für Nukleophile. Je positiver das Umkehrpotential ist, desto positiver ist das Polymer geladen. Folglich werden verstärkt Angriffe durch Nukleophile stattfinden, so dass Nebenreaktionen im Polymer ablaufen. Bei Erreichen des sogenannten "Überoxidationspotentials" wird die leitfähige Struktur des Polymers irreversibel zerstört. Das Polymer erhält isolierende Eigenschaften. Der Mechanismus der Überoxidation ist noch nicht vollständig geklärt. Stärkere Nukleophile greifen das aufgeladene Polymer bereits bei einem weniger positiven Potential an als schwache Nukleophile [127,207-209]. Auch der im Elektrolytssystem gelöste Sauerstoff scheint bei der Überoxidation eine wichtige Rolle zu spielen. Polypyrrol lässt sich abhängig vom Lösungsmittel z. B. nur unter Sauerstoffausschluss mehrere hundert bis tausend Male ohne wesentliche Abnahme der Stromdichte auf- und wieder entladen [210].

### 2.2.2.3 "Recognition effect"

Bei der Modifizierung von Elektrodenoberflächen mit chiralen Derivaten leitfähiger Polymere sollte im Idealfall sowohl im oxidierten, leitfähigen als auch im reduzierten, isolierenden Zustand ein chirales Erkennungsvermögen zu beobachten sein. Die Überprüfung des chiralen Erkennungsvermögens im oxidierten Zustand kann durch die Aufnahme zyklischer Voltamogramme in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte erfolgen. Häufig werden für diese Untersuchungen die beiden Enantiomere der Camphersulfonsäure ((*S*)-(+)-CSA und (*R*)-(-)-CSA) als Leitsalze ausgewählt. Bei einem chiralen Erkennungsvermögen sollten für die chiral modifizierten Elektrodenoberflächen in Gegenwart der beiden Enantiomere unterschiedliche Stromdichten registriert werden [26,38,39,99-101]. Ein solches Verhalten wird in der Literatur auch als "recognition effect" bezeichnet. Die Erklärung liegt im Redoxverhalten der leitfähigen Polymere. Bei der Oxidation chiral modifizierter leitfähiger Polymere in Gegenwart eines chiralen Leitsalzes wandern chirale Anionen in das Polymer ein. Es bilden sich diastereomere Salze, die sowohl in kinetischer als auch in thermodynamischer Hinsicht differieren [100]. Dies spiegelt sich makroskopisch in unterschiedlichen Stromdichten wider. **Abbildung 2.10** zeigt den "recognition effect" am Beispiel eines in 3-Position chiral substituiertes Polypyrrolderivates in Acetonitril

in Gegenwart von (*R*)-(-)- und (*S*)-(+)-CSA (0,1 M) bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s [107].



**Abbildung 2.10:** “Recognition effect“ eines chiral substituierten Polypyrrolderivates in Acetonitril in Gegenwart von (*R*)-(-)- und (*S*)-(+)-Camphersulfonsäure; Erläuterungen im Text [107].

Untersuchungen von Pleus *et al.* (Abb. 2.10) [107] ergaben für die verwendeten chiralen Polypyrrolderivate in Gegenwart von (*R*)-CSA höhere Stromdichten. Neben der Untersuchung des “recognition effect“ wurde auch die Polymerisation der Monomere in Gegenwart der Enantiomere der CSA überprüft. Die chiralen Pyrrolderivate ließen sich problemlos in Gegenwart von (*S*)-CSA polymerisieren. In Gegenwart von (*R*)-CSA wurden die Monomere zwar oxidiert, es erfolgte jedoch keine Polymerisation [38,39,107]. Zwischen dem chiralen Radikalkation und den beiden Enantiomeren des Camphersulfonat-Anions werden diastereomere Verbindungen gebildet. Vermutlich ist die diastereomere Verbindung zwischen dem Radikalkation und dem Anion der (*R*)-CSA so stark, dass keine Radikalkupplung und somit auch keine Polymerisation erfolgt [38,39].

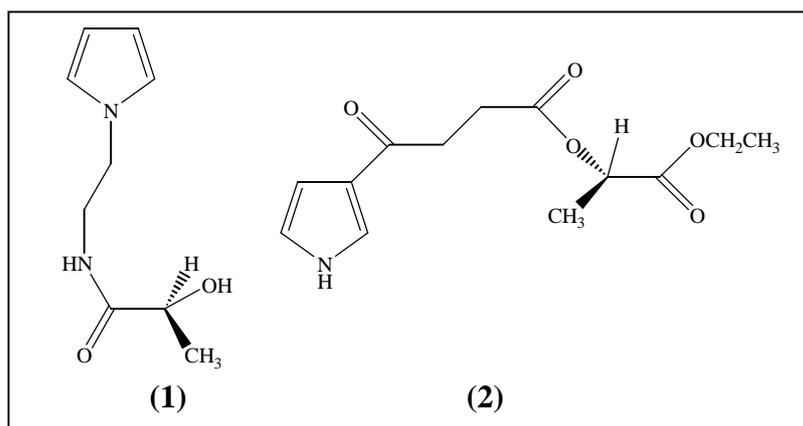
Bei der Überprüfung des “recognition effect“ für ein anderes chirales Polypyrrolderivat durch Moutet *et al.* [99] zeigten sich ebenfalls in Gegenwart von (*R*)-CSA höhere Stromdichten. Allerdings gelang im Gegensatz zu den Untersuchungen von Pleus *et al.* [38,39,107] die Polymerisation nur in Gegenwart von (*R*)- und nicht in Gegenwart von (*S*)-CSA. Moutet *et al.* machen starke selektive Wechselwirkungen zwischen dem

chiralen Monomer und den Enantiomeren des Leitsalzes für den “recognition effect“ und die nicht erfolgende Polymerisation in Gegenwart von (*S*)-CSA verantwortlich [99].

Das differierende elektrochemische Verhalten sowie die unterschiedliche Polymerisationsneigung in Gegenwart der Enantiomere der CSA zeigen, dass die modifizierten Elektrodenoberflächen im oxidierten, leitfähigen Zustand ein chirales Erkennungsvermögen besitzen. Allerdings liefert der “recognition effect“ noch keine Aussage über das chirale Induktionsvermögen in der asymmetrischen Synthese. Über die elektrochemische Charakterisierung und den Einsatz modifizierter Elektrodenoberflächen auf Basis chiraler Pyrrolderivate in der asymmetrischen Synthese wird im folgenden Abschnitt berichtet.

### 2.2.3 Bisherige Arbeiten zu enantioselektiven Reaktionen an modifizierten Elektrodenoberflächen auf Basis chiraler Pyrrolderivate

In der Arbeitsgruppe *Angewandte Physikalische Chemie* der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg werden unter der Leitung von Prof. Dr. C.H. Hamann seit 1995 Elektrodenoberflächen durch elektrochemische Polymerisation der in **Abbildung 2.11** dargestellten chiralen Pyrrolderivate (1) und (2) modifiziert.



**Abbildung 2.11:** (*S*)-(-)-2-Hydroxy-*N*-(2-pyrrol-1-yl-ethyl)-propionamid (1); (*S*)-(-)- 4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylester (2) [107].

Die Monomere werden an Platinblechen und an Platin/Rhodium-Netzen aus Acetonitril in Gegenwart verschiedener Leitelektrolyte polymerisiert und elektrochemisch charakterisiert [35-39,107]. **Tabelle 2.1** zeigt die zykelvoltametrischen Daten der

beiden Pyrrolderivate (1) und (2) und der generierten Polymere in Acetonitril in Gegenwart verschiedener Leitelektrolyte. Zum Vergleich sind einige Daten für Pyrrol in der Tabelle aufgeführt [39,137,211].

**Tabelle 2.1:** *Oxidationspotentiale der Pyrrolderivate (1) und (2), des Pyrrols und der entsprechenden Polymere in Acetonitril; Bezugssystem Ag/0,01 M AgNO<sub>3</sub>, Potentialanstiegsgeschwindigkeit 10 mV/s.*

Elektrolyt	(1) [39]		(2) [39]		Pyrrol [39,137,211]	
	E <sub>ma</sub> <sup>a</sup> [mV]	E <sub>pa</sub> <sup>b</sup> [mV]	E <sub>ma</sub> [mV]	E <sub>pa</sub> [mV]	E <sub>ma</sub> [mV]	E <sub>pa</sub> [mV]
LiClO <sub>4</sub>	1180	200	1090	540	930	-380
Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	1270	210	1090	520	- <sup>c</sup>	-360
Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	1250	150	1090	530	-	-370
Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	1130	250	1160	550	-	-430
Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	1190	100	1140	590	930	-370

<sup>a</sup> Oxidationspotential des Monomers.

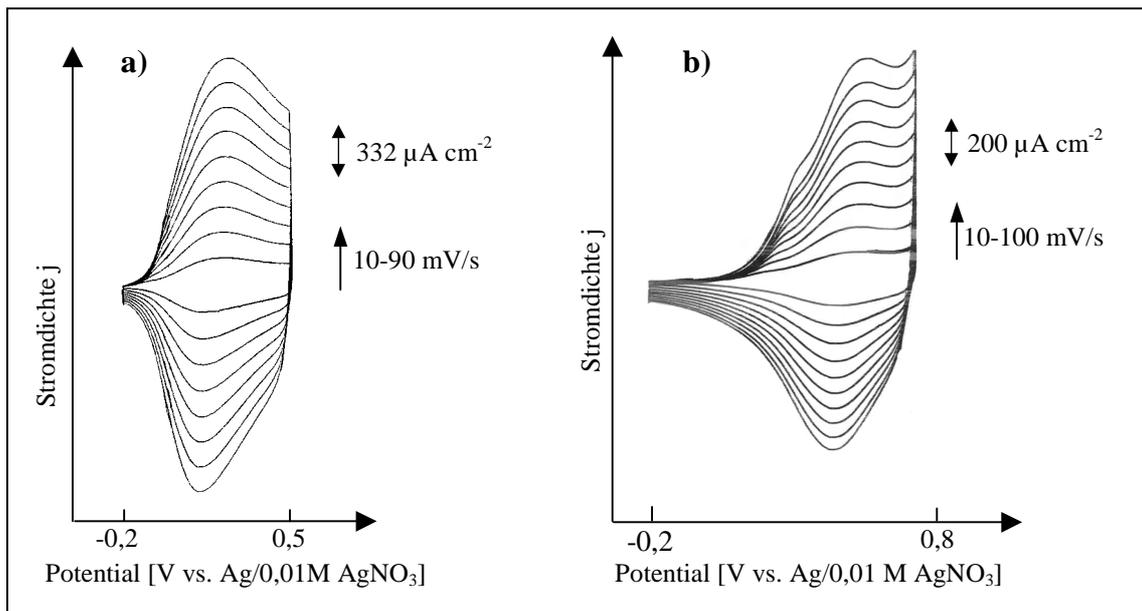
<sup>b</sup> Oxidationspotential des Polymers.

<sup>c</sup> Nicht für alle verwendeten Leitelektrolyte sind entsprechende Daten für die Oxidation von Pyrrol in der Literatur vorhanden.

Die Pyrrolmonomere (1) und (2) weisen im Vergleich zu Pyrrol ein höheres Oxidationspotential auf. Die Verschiebung des Oxidationspotentials erfolgt im Fall von Monomer (1) aufgrund der sterischen Einflüsse des Substituenten am Stickstoff (Abschnitt 2.2.1). Dagegen ist die Verschiebung bei Monomer (2) auf den elektronenziehenden Effekte der in 3-Position in  $\alpha$ -Stellung zum Pyrrolnukleus befindlichen Carbonylgruppe zurückzuführen [142,143]. Auch das Oxidationspotential der generierten Polymere ist im Vergleich zu Polypyrrol in den anodischen Bereich verschoben. Die sterischen Einflüsse der Substituenten führen zu einer Verschiebung des Oxidationspotentials des Polymers in anodische Richtung (Abschnitt 2.2.2.2) [39,142]. Des Weiteren bewirkt im Fall des Polymers (2) die elektronenziehende Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Pyrrolnukleus eine zusätzliche Verschiebung des Oxidationspotentials in anodische Richtung (Abschnitt 2.2.2.2). Dagegen zeigt dass zur Polymerisation verwendete Leitsalz nur einen geringfügigen Einfluss auf das Oxidationspotential der Monomere und Polymere. Dennoch prägt es die Struktur der Polymere (Abschnitt 2.2.1). Bei der potentiodynamischen Polymerisation in Gegenwart verschiedener Leitelektrolyte ist bei einer identischen Peakstromdichte nicht notwendigerweise die Dicke der Polymerfilme identisch. Rasterelektronenmikrosko-

pische Aufnahmen der in Gegenwart verschiedener Leitsalze generierten Polymere zeigen einen deutlichen Einfluss der Elektrolyte auf die Dicke der Filme [36,37].

Die Charakterisierung der Redoxkinetik von Polymer-(1) und Polymer-(2) erfolgt mittels zyklischer Voltametrie. Beispielhaft sind die Zyklovoltamogramme der in Gegenwart von  $\text{LiClO}_4$  generierten Polypyrrole (1) und (2) in Acetonitril/0,1 M  $\text{LiClO}_4$  bei verschiedenen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten (10 bis 90 bzw. 10 bis 100 mV/s) in **Abbildung 2.12 a** (1) und **b** (2) dargestellt.



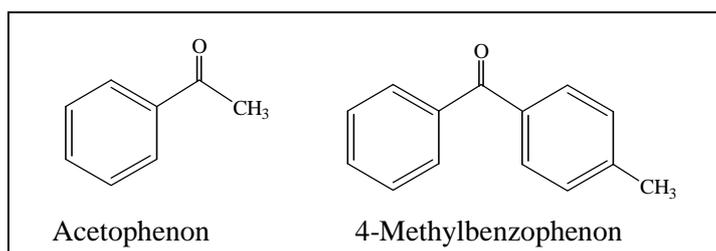
**Abbildung 2.12:** Zyklovoltamogramme der Polypyrrolderivate a) (1) und b) (2) unter Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit; Erläuterung im Text.

Beide Polypyrrolderivate zeigen bei Potentialanstiegsgeschwindigkeiten zwischen 10 und 100 mV/s ein oberflächenkontrolliertes Verhalten (Abschnitt 2.2.2.2). Die Oxidationspeakstromdichte steigt proportional zur Potentialanstiegsgeschwindigkeit [39].

Die Überprüfung des chiralen Induktionsvermögens der modifizierten Elektrodenoberflächen erfolgt über den Einsatz in der asymmetrischen Synthese. Bei der Modifizierung von Elektrodenoberflächen auf Basis chiraler Pyrrolderivate ist sowohl ein Einsatz im leitfähigen, oxidierten als auch ein Einsatz im isolierenden, reduzierten Zustand denkbar. Bei einer reduktiven Umsetzung wird im Vergleich zu einer oxidativen Umsetzung an den polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen ein größeres Induktionsvermögen erwartet, da das Substrat durch das isolierende Polymer diffundieren muss, um an der Elektrode reduziert zu werden. Die räumliche Umgebung,

die durch das chiral substituierte Polymer an der Elektrode realisiert wird, zwingt das prochirale Substrat in eine bestimmte Adsorptionsanordnung, so dass der Elektronentransfer und die anschließende Protonierung ein chirales Produkt liefern sollten. Bei einer Oxidation wäre das Polymer dagegen leitfähig. Die Reaktion könnte direkt an der Polymeroberfläche erfolgen und es wäre eine geringere chirale Induktion zu erwarten [38]. Da aber die verwendeten chiral modifizierten Elektrodenoberflächen im anodischen Bereich nur bis zu einem Potential von +1,1 V vs. Ag/0,01 M AgNO<sub>3</sub> stabil sind, ist eine oxidative Umsetzung nicht zu realisieren. Die Überprüfung des chiralen Erkennungsvermögens im oxidierten, leitfähigen Zustand erfolgt daher durch die zyklometrische Untersuchung des Verhaltens in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte (Abschnitt 2.2.2.3).

Zur Überprüfung des Induktionsvermögens im reduzierten, isolierenden Zustand werden die prochiralen Ketone Acetophenon und 4-Methylbenzophenon (**Abbildung 2.13**) zu 1-Phenylethan-1-ol und Phenyl-4-tolylmethanol an den polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen reduziert.



**Abbildung 2.13:** *Acetophenon und 4-Methylbenzophenon.*

Die Reduktion erfolgt potentiostatisch in *N,N*-Dimethylformamid in Gegenwart von Phenol als Protonendonator. Zyklometrischen Untersuchungen zeigen, dass der erste Schritt der Reduktion die Aktivierung der Carbonylgruppe durch das Phenol ist. Durch diese Aktivierung wird das Reduktionspotential der Ketone in den anodischen Bereich verschoben. In Abwesenheit des Phenols erfolgt keine Reduktion [35-38].

Bei der elektrochemischen Reduktion von Acetophenon an den polymerbeschichteten Platinblechen entstand als Hauptprodukt das Pinakol. Das gewünschte Produkt, der chirale Alkohol, wurde nur in Spuren gebildet. Auch eine Variation des Elektrodenmaterials von Platinblechen zu Platin/Rhodium-Netzen lieferte keine zufriedenstellenden Ausbeuten an Alkohol [37]. Allerdings wurde im Rahmen dieser

Untersuchungen festgestellt, dass die chirale Induktion durch die polymerbeschichteten Platin/Rhodium-Netze mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 55% *ee* wesentlich größer ausfällt als die Induktion durch die polymerbeschichteten Platinbleche (bis zu 6% *ee*) [36]. Rasterelektronenmikroskopische und zykl voltametrische Untersuchungen zeigen, dass die Dichte der redoxaktiven Zentren im Polymer an den Platin/Rhodium-Netzen im Vergleich zu den Platinblechen größer sein muss. Bei gleicher Oxidationspeakstromdichte werden an den Netzen wesentlich dünnere Filme erhalten [36]. Daher lässt sich vermuten, dass bei den polymerbeschichteten Platin/Rhodium-Netzen intensivere Wechselwirkungen zwischen dem chiralen Polymer und dem Substrat auftreten können. Dies spiegelt sich in dem größeren chiralen Induktionsvermögen wider. Insgesamt führte jedoch auch die Variation der Elektrolysebedingungen bei der Reduktion von Acetophenon nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute des gewünschten Alkohols [37]. Dagegen entsteht bei der Elektroreduktion von 4-Methylbenzophenon an den polymerbeschichteten Platinblechen der entsprechende Alkohol als Hauptprodukt. Die optischen Reinheiten fallen mit Werten bis zu 17% *op* im Vergleich zu den bei der Reduktion von Acetophenon erzielten Reinheiten geringer aus. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 2.2** aufgeführt.

**Tabelle 2.2:** *Ergebnisse der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an den polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen.*

Polymer	Leitelektrolyt bei der Polymerisation	Stromausbeute <sup>a</sup>		Optische Reinheit des Alkohols [%]
		Alkohol [%]	Pinakol [%]	
Polymer-(1) [35,38]	LiClO <sub>4</sub>	45	7	13
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	45	7	5
Polymer-(2) [35]	LiClO <sub>4</sub>	80	-	17
	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	66	-	13
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	43	-	8
Platin	-	53	9	-

<sup>a</sup> Die Stromausbeute berechnet sich aus dem Quotienten der gebildeten Produktmenge (in mol) und der in der Elektrolyse insgesamt übertragenen Ladungsmenge (in Faraday) unter Berücksichtigung der Elektrodenreaktionswertigkeit (in diesem Fall ist die Elektrodenreaktionswertigkeit 2).

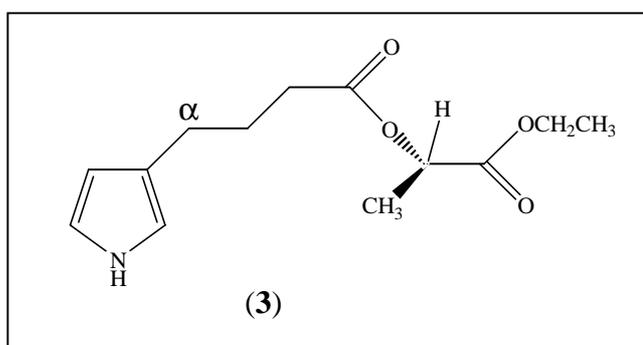
In Tab. 2.2 lässt sich ersehen, dass das zur Polymerisation verwendete Leitsalz kation einen Einfluss auf das chirale Induktionsvermögen hat. Die größten optischen Reinheiten wurden jeweils an den modifizierten Elektrodenoberflächen erreicht, bei

denen Lithiumperchlorat als Leitelektrolyt für die Polymerisation verwendet wurde. Wahrscheinlich beeinflusst die Größe der zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolytanionen und -kationen die Porösität und die Mikrostruktur des entstehenden Polymers. Es wird vermutet, dass die Wechselwirkungen zwischen der chiralen Umgebung in der Polymermatrix und dem prochiralen Keton umso intensiver sind, je kleiner die Poren in der Polymermatrix sind. Mit zunehmender Größe des für die Polymerisation verwendeten Leitsalzkations nimmt die Stereoselektivität der Reduktion von 4-Methylbenzophenon in der Reihenfolge:  $\text{Li}^+ > \text{Et}_4\text{N}^+ > \text{Bu}_4\text{N}^+$  ab [35].

## Kapitel 3

### Eigene Arbeiten

In der vorliegenden Arbeit werden Platinoberflächen durch die potentiodynamische Polymerisation eines chiralen Pyrrolmonomers modifiziert. Ziel der Arbeit ist die Überprüfung des Substituenteneinflusses der in 3-Position des Pyrrolnukleus befindlichen Seitenkette auf die Eigenschaften der modifizierten Elektrodenoberflächen. Ausgehend von dem bereits in der Arbeitsgruppe synthetisierten, in Abb. 2.11 dargestellten, chiralen Pyrrolderivat **(S)-(-)-4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester** [35, 39,107] (**Monomer (2)**) wird die in 3-Position des Pyrrolnukleus befindliche Seitenkette verändert. Statt einer Carbonylgruppe befindet sich in  $\alpha$ -Stellung zum Pyrrolnukleus ein Alkylsubstituent. Das resultierende Pyrrolderivat **(S)-(-)-4-(Pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester** (**Monomer (3)**) ist in **Abbildung 3.1** dargestellt.



**Abbildung 3.1:** *(S)-(-)-4-(Pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester; Monomer (3).*

Monomer (3) ist ein chiral substituiertes Pyrrolderivat. Die Einführung der chiralen Information erfolgt durch die Kupplung des (*S*)-Milchsäureethylesters an den in 3-Position am Pyrrolring befindlichen Carbonsäurerest, der als Spacer zur Vermeidung sterischer Hinderungen bei der Polymerisation dient. Die Synthese dieses neuen Monomers (3) ist in Abschnitt 6.1 beschrieben.

Der Vergleich der Polymerisation, des elektrochemischen Verhaltens und des chiralen Induktionsvermögens von mit Polymer (3) beschichteten Elektrodenoberflächen<sup>1</sup> mit den bereits in der Arbeitsgruppe untersuchten Poly-(2) zeigt den Einfluss der Carbonylgruppe. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wird die Polymerisation und die elektrochemische Charakterisierung von Monomer (3) in Gegenwart der gleichen Leitelektrolyte wie die Polymerisation und die Charakterisierung von Monomer (2) durchgeführt. Die elektrochemische Charakterisierung von Poly-(3) erfolgt wie die Charakterisierung von Poly-(2) über die Untersuchung des Redoxverhaltens.

Die Überprüfung des chiralen Erkennungsvermögens von Poly-(3) im oxidierten, geladenen Zustand erfolgt über die Untersuchung des Verhaltens von Poly-(3) in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte ("recognition effect"). Zur Charakterisierung des chiralen Induktionsvermögens im reduzierten, ungeladenen Zustand wird an Poly-(3) zum Vergleich mit den an Poly-(2) erzielten Ergebnissen zunächst das prochirale Keton 4-Methylbenzophenon reduziert. Zusätzlich soll die Eignung weiterer prochiraler Ketone für die Elektroreduktion an Poly-(3) überprüft und der Einfluss dieser Substrate auf das chirale Induktionsvermögen im reduzierten Zustand untersucht werden.

Im folgenden Abschnitt 3.1 werden zunächst die Untersuchungen zur Polymerisation von Monomer (3) und zum elektrochemischen Verhalten von Poly-(3) behandelt. Anschließend wird über das enantioselektive Erkennungsvermögen im oxidierten Zustand des Polymerfilms ("recognition effect") und über die Polymerisation in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte berichtet. In den Abschnitten 3.2 und 3.3 wird der Einsatz von Poly-(3) bei der enantioselektiven Reduktion verschiedener prochiraler Ketone beschrieben. Zum Abschluss des Kapitels werden in Abschnitt 3.4 die Charakterisierung der Redoxstabilität und die Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie sowie die Untersuchungen zur Leitfähigkeit von Poly-(3) behandelt.

---

<sup>1</sup> Im weiteren Verlauf der Arbeit wird anstelle des korrekten Ausdrucks „mit Polymer (3) oder mit Polymer (2) beschichtete Elektrodenoberfläche“ die Abkürzung Poly-(3) oder Poly-(2) verwendet.

## 3.1 Herstellung und elektrochemisches Verhalten von Poly-(S)-(-)-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxy-carbonylethylester

### 3.1.1 Polymerisation

Die Polymerisation von Monomer (3) erfolgt in Gegenwart folgender Leitelektrolyte:

- unterschiedliche Anionen bei gleichem Kation:
  - Tetraethylammoniumperchlorat ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )
  - Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ )
  - Tetramethylammoniumhexafluorophosphat<sup>2</sup> ( $\text{Me}_4\text{NPF}_6$ )
- unterschiedliche Kationen bei gleichem Anion:
  - Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ )
  - Tetraethylammoniumperchlorat ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ )
  - Tetrabutylammoniumperchlorat ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ )
- chirale Leitsalze<sup>3</sup>:
  - (S)-(+)-Camphersulfonsäure ((S)-(+)-CSA)
  - (R)-(-)-Camphersulfonsäure ((R)-(-)-CSA)
  - (1S,2R)-(+)-Ephedrin-Hydrochlorid
  - (1R,2S)-(-)-Ephedrin-Hydrochlorid

Die in Gegenwart der verschiedenen Leitelektrolyte generierten Poly-(3) werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit:

#### Poly-(3)/Leitsalz

abgekürzt.

<sup>2</sup> Da das entsprechende Ethylsalz nicht erhältlich war, wurde das Methylsalz eingesetzt. Beide Kationen unterscheiden sich nicht wesentlich in ihrer Größe und Polarität, so dass ein Vergleich der Anionen zulässig ist.

<sup>3</sup> Die Polymerisation und die elektrochemische Charakterisierung in Gegenwart der chiralen Leitelektrolyte wird in Abschnitt 3.1.2.2 behandelt.

### 3.1.1.1 Experimentelles

Für die Polymerisation werden 0,1 M Lösungen der Leitelektrolyte in Acetonitril hergestellt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Ephedrin-Hydrochlorid in Acetonitril wird bei dem Einsatz dieses Leitelektrolyten ein Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Methanol (Volumenverhältnis 2:1) verwendet. Die Lösungsmittel, Acetonitril und Methanol, und die Leitelektrolyte werden direkt eingesetzt<sup>4</sup>.

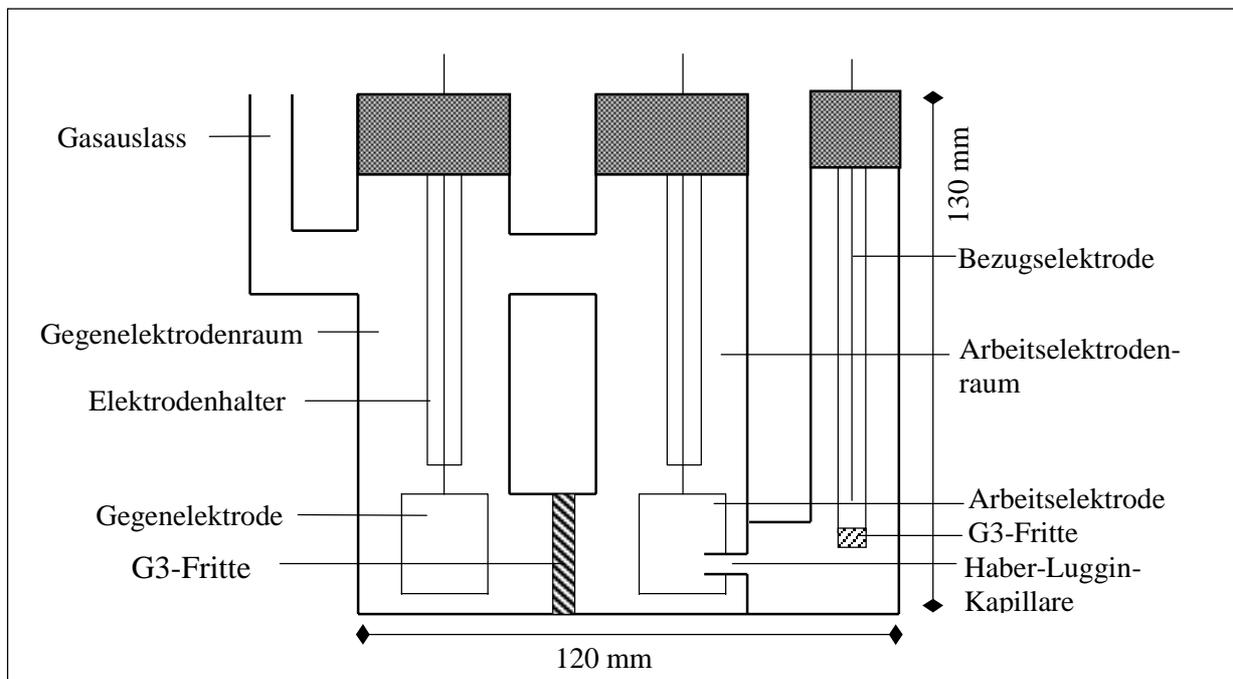
Vor der Polymerisation werden die Leitfähigkeiten der verschiedenen Elektrolytsysteme ermittelt. Das Elektrolytsystem Ephedrin-Hydrochlorid/Acetonitril/Methanol wurde bei der Charakterisierung von Monomer (2) und Poly-(2) nicht verwendet. Für die Charakterisierung von Monomer (3) und Poly-(3) wird es zusätzlich zur Camphersulfonsäure als chirales Leitsalz eingesetzt. Die Leitfähigkeit dieses Systems wird mit einer handelsüblichen Leitfähigkeitsmesszelle (Metrohm) gemessen. Die Leitfähigkeiten der anderen verwendeten Elektrolytsysteme sind bereits in früheren Arbeiten bestimmt worden [38].

Vor der Polymerisation werden Grunddiagramme<sup>5</sup> der Elektrolytsysteme aufgenommen. Die Lösungen werden vor Aufnahme der Grunddiagramme ca. 15 Minuten mit Argon entgast. Die Aufnahme der Grunddiagramme und die Durchführung der Polymerisation erfolgt mit einer zu diesem Zweck üblichen Messanordnung. Diese besteht aus einer Messzelle, einem X,Y-Schreiber (PM8132; Phillips), einem Potentiostaten und einem Funktionsgenerator mit dem das gewünschte Potentialprogramm gesteuert wird (in dieser Arbeit sind Potentiostat und Funktionsgenerator in einem Potentiostan *Wenking* POS 73 der Firma Bank integriert). Als Messzelle wird die in **Abbildung 3.2** dargestellte elektrochemische H-Zelle mit der klassischen Dreielektrodenanordnung verwendet. Das Volumen der Zelle beträgt ca. 30 mL. Zur Gewährleistung einer störungsfreien Aufnahme der Strom-Spannungskurven ist die H-Zelle in einem Faraday Käfig platziert.

---

<sup>4</sup> Qualitäts- und Herstellerangaben der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien finden sich im Anhang (Abschnitt 6.5) dieser Arbeit.

<sup>5</sup> Als Grunddiagramme werden Zyklovoltamogramme bezeichnet, die in einer Elektrolytlösung ohne elektrochemisch aktive Stoffe aufgenommen werden.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der verwendeten H-Zelle.

Arbeits- und Gegenelektrodenraum der H-Zelle sind durch eine Glasfritte (G3) voneinander getrennt. Zur Potentialkontrolle sind Arbeits- und Bezugs-elektrode über eine Haber-Luggin-Kapillare verbunden. Die Haber-Luggin-Kapillare endet unmittelbar vor der Oberfläche der Arbeitselektrode und vermindert so den ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten [196]. Zusätzlich ist am Arbeitselektrodenraum eine Vorrichtung zum Spülen der Lösung mit Inertgas (in der Zeichnung nicht eingetragen) vorhanden; der Gasauslass befindet sich im Gegenelektrodenraum. Als Arbeits- und als Gegenelektrode werden Platinbleche ( $1 \text{ cm}^2$ ) verwendet. Als Bezugs-elektrode dient das System  $\text{Ag}/0,01 \text{ M AgNO}_3$  (ein Silberdraht taucht in eine  $0,01 \text{ M AgNO}_3/0,5 \text{ M LiClO}_4/\text{Acetonitril}$ -Lösung). Das Potential der Bezugs-elektrode wird zu Beginn der Untersuchungen bestimmt. Die Messung des Potentials wird in regelmäßigen Abständen wiederholt. Die verwendete Bezugs-elektrode weist ein Potential von  $493 \text{ mV NHE}$  auf<sup>6</sup>.

Die Polymerisation von Monomer (3) erfolgt potentiodynamisch. Vor der Polymerisation wird der Elektrolytlösung  $0,05 \text{ M}$  Monomer (3) zugesetzt und die Lösung ca. 15 Minuten mit Argon entgast. Es werden zwei unterschiedliche Typen (Typ A und B) von Polymeren generiert. Für die Synthese eines Polymers vom Typ A wird die Polymerisation abgebrochen, wenn die Oxidationspeakstromdichte des Polymers ( $j_{\text{pa}}$ ) einen Wert von ca.  $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  erreicht hat. Um ein dickeres Polymer vom Typ B zu erhalten, wird die Polymerisation bei

<sup>6</sup> Im weiteren Verlauf dieser Arbeit beziehen sich alle Potentiale auf dieses System sofern nicht ausdrücklich ein anderes genannt wird.

einer Oxidationspeakstromdichte von ca.  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  abgebrochen. Nach der Polymerisation werden die Polymere vollständig entladen, mit Acetonitril gespült und bis zu ihrem Einsatz darin aufbewahrt. Diese Vorgehensweise entspricht der Vorgehensweise bei den bisherigen Untersuchungen in der Arbeitsgruppe und stellt so die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicher.

### 3.1.1.2 Ergebnisse

Um zu überprüfen, ob bei der Verwendung des Leitsalzes Ephedrin-Hydrochlorid die Zugabe eines Co-Leitsalzes zur Erhöhung der Leitfähigkeit notwendig ist, wird die Leitfähigkeit des Elektrolytsystems Ephedrin-Hydrochlorid/Acetonitril/Methanol ermittelt. Die gemessene und die daraus berechnete spezifische Leitfähigkeit ist in **Tabelle 3.1** aufgeführt. Zum Vergleich sind die bereits in früheren Arbeiten bestimmten Leitfähigkeiten der anderen Elektrolytsysteme im oberen Teil der Tabelle aufgelistet [38].

**Tabelle 3.1:** *Leitfähigkeit des Elektrolytsystems Ephedrin-Hydrochlorid/Acetonitril/Methanol; im oberen Teil der Tabelle sind die Leitfähigkeiten der anderen Leitelektrolyte in Acetonitril [38] aufgeführt.*

Leitelektrolyt	L [mS] <sup>a</sup>	$\kappa$ [mS/cm] <sup>b</sup>
LiClO <sub>4</sub>	10,5	8,3
Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	11,9	9,4
Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	10	7,9
Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	12	9,5
Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	11,6	9,2
(S)-(+)-CSA	0,027	0,02
(R)-(+)-CSA	0,035	0,03
(S)-(+)-CSA/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	7,2	5,7
(1S,2R)-(+)-Ephedrin-Hydrochlorid	5,7	4,4
(1R,2S)-(-)-Ephedrin-Hydrochlorid	5,65	4,3

<sup>a</sup> gemessene Leitfähigkeit.

<sup>b</sup> spezifische Leitfähigkeit; berechnet mit der Zellkonstante  $C = 0,79 \text{ cm}^{-1}$  [38]; im Fall von Ephedrinhydrochlorid mit der Zellkonstante  $C = 0,765 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Leitfähigkeit der Camphersulfonsäure ist zu gering, so dass bei der Verwendung von Camphersulfonsäure ein Co-Leitsalz (Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) zugesetzt wurde. Im Vergleich zu den Leitfähigkeiten der anderen Elektrolytsysteme fällt die Leitfähigkeit des Elektrolytsystems Ephedrin-Hydrochlorid/Acetonitril/Methanol etwas geringer aus. Der Unterschied ist

allerdings nicht so gravierend wie bei der Camphersulfonsäure, so dass bei der Verwendung von Ephedrin-Hydrochlorid kein Co-Leitsalz zugesetzt werden muss.

Die Grunddiagramme der nicht chiralen Leitsalze weisen im Potentialbereich von -800 bis +1100 mV keine elektrochemische Aktivität auf. Bei der Verwendung der Camphersulfonsäure als Leitelektrolyt lässt sich in dem Potentialbereich von -250 bis +800 mV keine elektrochemische Aktivität beobachten. Für das Elektrolytssystem Ephedrin-Hydrochlorid/Acetonitril/Methanol wird in dem Potentialfenster von -300 bis +600 mV kein elektrochemischer Umsatz registriert. Die Messungen erfolgen nur in den Potentialbereichen, in denen im Grunddiagramm keine elektrochemische Aktivität zu beobachten ist. Auf eine bildliche Darstellung der erhaltenen Grunddiagramme wird daher verzichtet.

In diesem Abschnitt wird die Polymerisation in Gegenwart der nicht chiralen Leitelektrolyte beschrieben. Zur Ermittlung des für die Polymerisation geeigneten Potentialbereiches werden vor der Durchführung der Polymerisation mittels Zyklovoltametrie die Oxidationspotentiale von Monomer (3) in den verschiedenen Elektrolytssystemen bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s ermittelt. Das Oxidationspotential entspricht dabei dem Maximum im Zyklovoltamogramm. **Tabelle 3.2** zeigt die Oxidationspotentiale ( $E_{ma}$ ) von Monomer (3) in Abhängigkeit von den verwendeten Leitelektrolyten in Acetonitril. Die Messungen wurden mehrfach wiederholt. In der Tabelle ist jeweils der Mittelwert angegeben. Die Werte der einzelnen Messungen schwanken bis zu  $\pm 30$  mV.

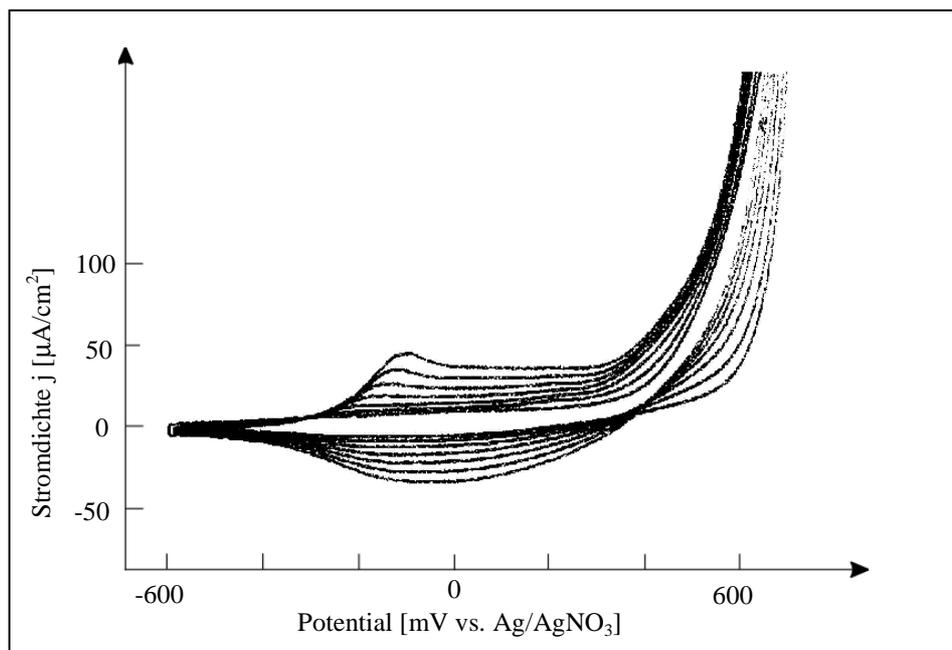
**Tabelle 3.2:** *Oxidationspotentiale von Monomer (3) ( $E_{ma}$ ) in Acetonitril in Abhängigkeit vom verwendeten Leitelektrolyten.*

Elektrolyt	$E_{ma}$ [mV]
LiClO <sub>4</sub>	820
Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	890
Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	840
Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	880
Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	900

Es lässt sich erkennen, dass der Leitelektrolyt nur einen geringen Einfluss auf die Oxidationspotentiale des Monomers ausübt. Eine Bestimmung des Oxidationspotentials von Monomer (3) in Wasser ist nicht möglich, da das Monomer nicht in Wasser löslich ist.

Bei einer potentiodynamischen Polymerisation hat das anodische Umkehrpotential Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Wie schon bei der Polymerisation von Monomer (1) und Monomer (2) wird das Umkehrpotential für alle Elektrolytlösungen so gewählt, dass bei der Oxidation des Monomers eine Stromdichte von ca.  $1 \text{ mA/cm}^2$  registriert wird [38]. Bei der potentiodynamischen Polymerisation von Monomer (3) ist dies in allen zur Polymerisation verwendeten Elektrolytsystemen bei einem anodischen Umkehrpotential von  $+700 \text{ mV}$  der Fall. Daher wird zur Polymerisation von Monomer (3) der Potentialbereich von  $-600^7$  bis  $+700 \text{ mV}$  mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV/s}$  bei Raumtemperatur zyklisch durchlaufen.

**Abbildung 3.3** zeigt beispielhaft das zyklische Voltamogramm einer potentiodynamischen Polymerisation von Monomer (3) in Acetonitril unter Verwendung von  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Leitelektrolyt.



**Abbildung 3.3:** *Potentiodynamische Polymerisation von Monomer (3) in Acetonitril in Gegenwart von  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  als Leitelektrolyt.*

Ein Vergleich mit Abb. 2.7 zeigt, dass das Monomer (3) ein für ein Pyrrolderivat typisches Polymerisationsverhalten aufweist. Im ersten Potentialdurchlauf erfolgt die Aufladung der Doppelschicht, die Adsorption und schließlich die Oxidation des Monomers. In den folgenden Zyklen ist jeweils im Hinlauf die Oxidation (Aufladung) und im Rücklauf die Reduktion (Entladung) des Polymerfilms zu sehen.

<sup>7</sup> Zur Abgrenzung des Potentialbereichs in kathodische Richtung wird ein Wert festgelegt, an dem die

Der prinzipielle Verlauf der potentiodynamischen Polymerisation von Monomer (3) ist vom Leitelektrolyten unabhängig. Das Leitsalz zeigt lediglich einen geringen Einfluss auf die Zunahme der Oxidationspeakstromdichte mit der Anzahl der Zyklen. So konnte beobachtet werden, dass bei der Synthese von Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> oder Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> die Zunahme der Oxidationspeakstromdichte mit jedem Redoxzyklus im Vergleich zu den anderen Leitelektrolyten geringer ausfällt. Um z. B. ein Polymer mit einer Oxidationspeakstromdichte von 25 μA/cm<sup>2</sup> (Typ A) zu generieren, müssen in Gegenwart dieser beiden Leitsalze mehr Zyklen durchlaufen werden als in Gegenwart der anderen Leitsalze.

### **3.1.2. Elektrochemische Charakterisierung von Poly-[(S)-(-)-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycar-bonylester]**

#### **3.1.2.1 Redoxkinetik**

Die elektrochemische Charakterisierung der Redoxkinetik von Poly-(3) erfolgt mittels zyklischer Voltametrie. Über die Korrelation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit mit der Peakstromdichte kann das Redoxverhalten des Polymers untersucht werden. Bei einer logarithmischen Auftragung wird der Anteil der Ionenwanderung am Ladungstransport bei der Lade- bzw. der Entladereaktion des Polymers durch die Steigung der Geraden ausgedrückt (Abschnitt 2.2.2.2).

##### **3.1.2.1.1 Experimentelles**

In Gegenwart der Leitelektrolyte Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub> und Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> werden in Acetonitril zwei verschiedene Typen von Poly-(3) (Typ A und Typ B, vgl. Abschnitt 3.1.1.1) hergestellt. Die Untersuchung der Redox-eigenschaften erfolgt direkt im Anschluss an die Polymerisation. Die Charakterisierung der Redoxkinetik von Poly-(3) wird unabhängig von dem zur Herstellung verwendeten Leitelektrolyten im monomerfreien Elektrolytensystem Acetonitril/LiClO<sub>4</sub> (0,1 M) durchgeführt. Zur Untersuchung des Lade- und Entladevorgangs werden im Potentialbereich von -500 bis +800 mV Dreieckspannungsdiagramme mit Potentialanstiegsgeschwindigkeiten von 10 bis 100 mV/s aufgenommen. In diesem Potentialbereich wird die Oxidation und die Reduktion des Polymers beobachtet.

---

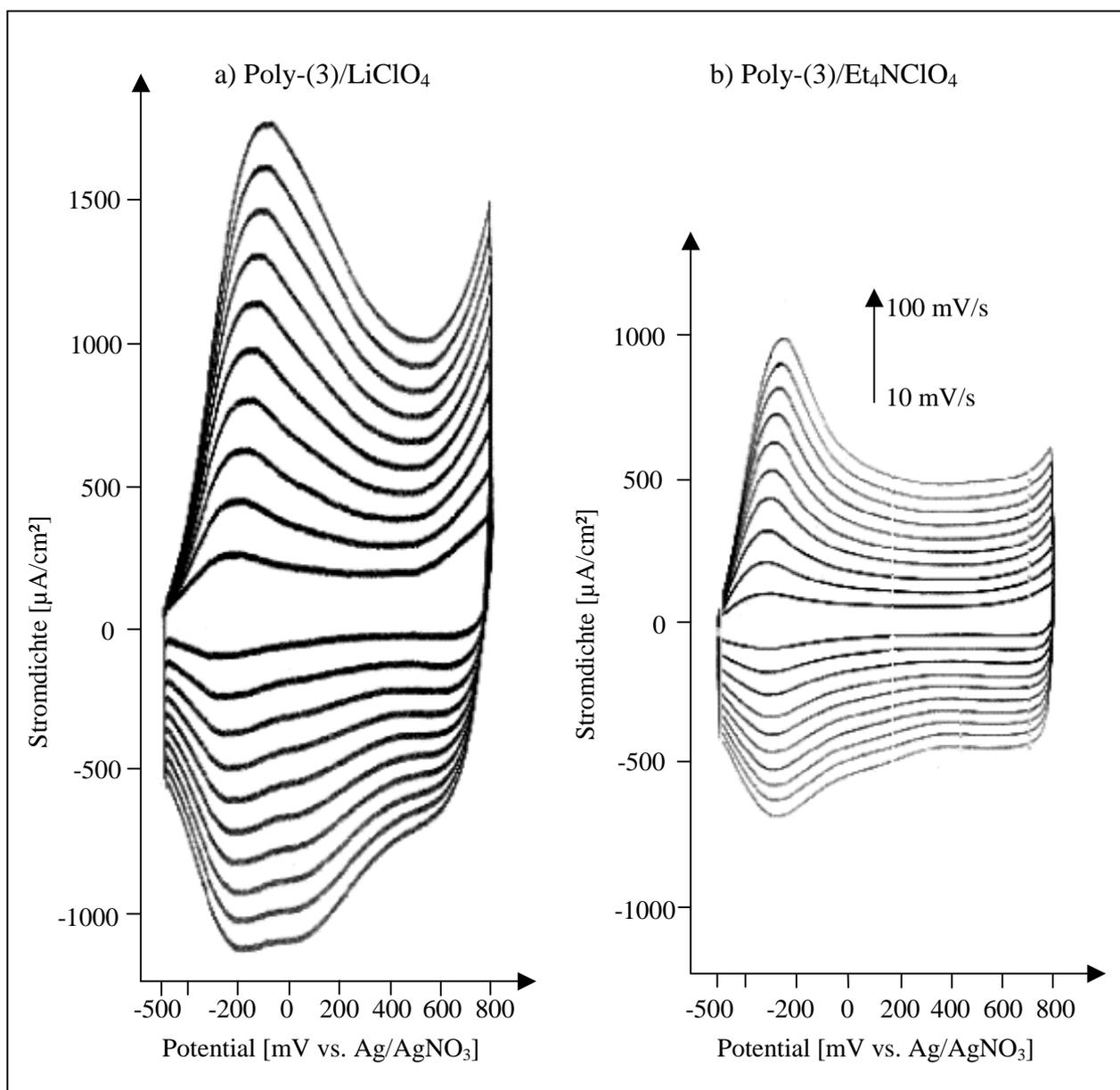
Entladung des Polymerfilms beobachtet werden kann. Dies ist bei einem Potential von -600mV der Fall.

### 3.1.2.1.2 Ergebnisse

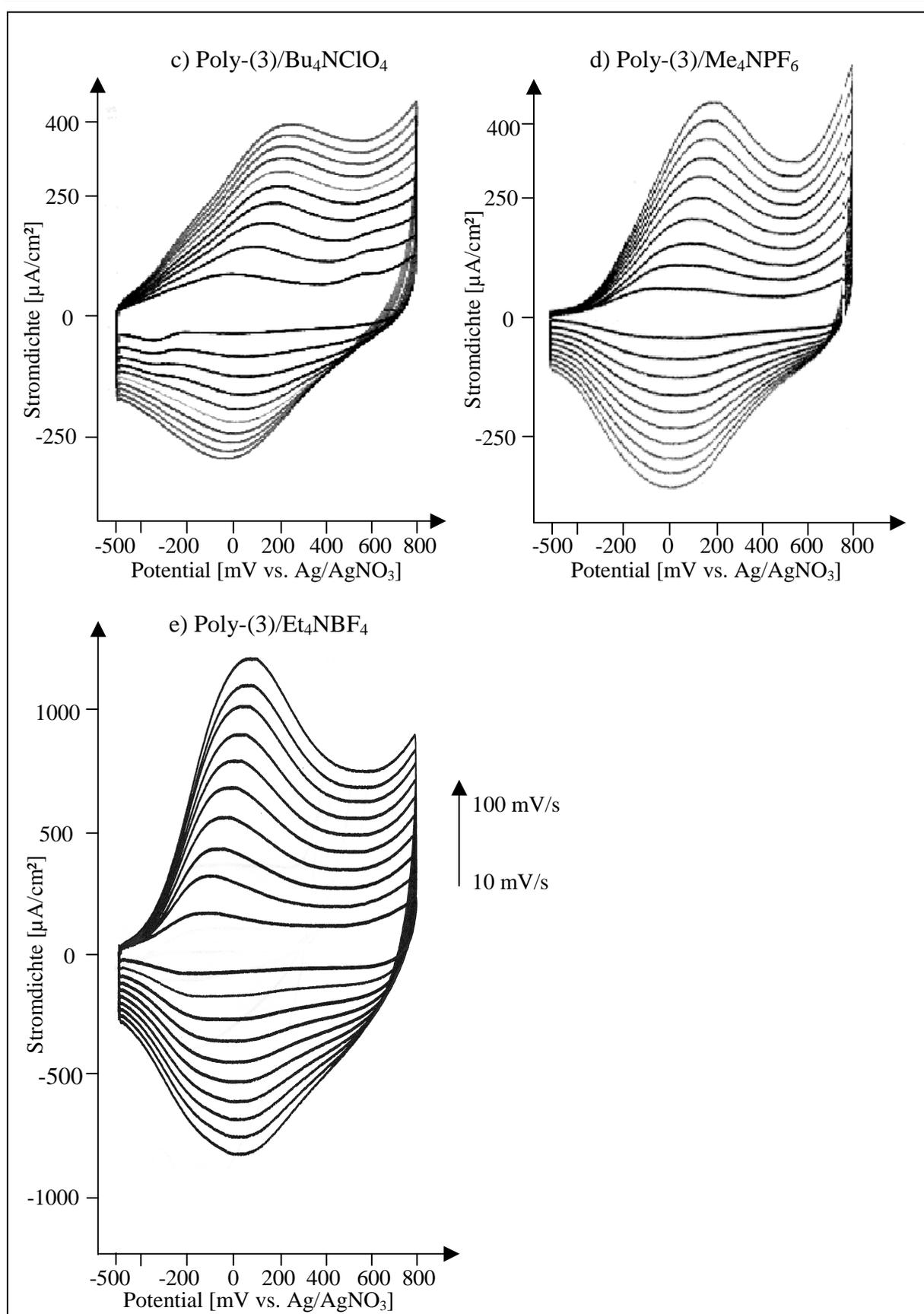
Poly-(3) weist bei der Auf- und Entladung elektrochrome Eigenschaften auf. Im reduzierten Zustand ist Poly-(3) goldglänzend und je nach Leitelektrolyt, der zur Polymerisation verwendet wurde, in unterschiedlichem Maße grünlich schimmernd. Im oxidierten Zustand ist Poly-(3) schwarz.

Der erste Spannungsdurchlauf, der nach der Polymerisation aufgenommen wird, unterscheidet sich in allen Fällen von den folgenden, einen stationären Verlauf zeigenden Durchläufen. Die stationären Scans zeigen gegenüber dem ersten eine Verschiebung der Oxidationspeaks zu negativeren Werten. Dies kann mit der Einwanderung der Ionen erklärt werden. Nach der Polymerisation werden die Polymere vollständig entladen (Abschnitt 3.1.1.1). Durch das Entladen wandern die Ionen des Leitelektrolyten, die bei der Polymerisation in das Polymer einwandern (Abschnitt 2.2.1), fast vollständig wieder aus dem Polymer aus. Bei der erneuten Aufladung des Polymers bewirkt die Diffusion der Ionen in die Polymermatrix eine Verschiebung der Oxidationspotentiale. Bei einem ständigen Auf- und Entladen des Polymers bleibt dagegen immer ein Teil der Ionen im Polymer [212]. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen Polymeren, die in der Arbeitsgruppe generiert wurden, beobachtet [38].

Die stationären zyklischen Voltamogramme von Poly-(3) (Typ A) sind in **Abbildung 3.4 a bis e** (folgende Seiten) dargestellt. Bei der Charakterisierung von Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> und Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Abb. 3.4 c und d) fallen die registrierten Stromdichten im Vergleich zu den anderen Poly-(3) kleiner aus. Zur besseren Darstellung wurde daher in diesen Fällen eine andere Skalierung für die Y-Achse gewählt (Faktor 2 im Vergleich zu den anderen Poly-(3)).



**Abbildung 3.4 a, b:** Dreieckspannungsdiagramme von Poly-(3) (Typ A), generiert in Acetonitril in Gegenwart verschiedener Leitsalze, aufgenommen in Acetonitril/LiClO<sub>4</sub> (0,1 mol/L) unter Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit ( $d\phi/dt = 10\text{-}100\text{ mV/s}$ ); a) Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub>, b) Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.



**Abbildung 3.4 c-e:** Dreieckspannungsdiagramme von Poly-(3) (Typ A), generiert in Acetonitril in Gegenwart verschiedener Leitsalze, aufgenommen in Acetonitril/LiClO<sub>4</sub> (0,1 mol/L) unter Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit ( $d\phi/dt = 10\text{-}100\text{ mV/s}$ ); c) Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, d) Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, e) Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>.

Alle Dreieckspannungsdiagramme unterscheiden sich in der Ausprägung und der Form ihrer Peaks. Es fällt auf, dass nur die Dreieckspannungsdiagramme von Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> und Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 a und b) relativ scharfe Oxidationspeaks aufweisen. Die zyklischen Voltamogramme der anderen Poly-(3) zeigen demgegenüber zum Teil deutlich breitere Oxidations- und Reduktionspeaks. Besonders in den zyklischen Voltamogrammen von Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> und Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Abb. 3.4 c und d) fallen die Redoxpeaks sehr breit aus. In allen Fällen sind die Reduktionspeaks breiter als die Oxidationspeaks. Ein breiterer Reduktionspeak deutet darauf hin, dass die Wanderung der Anionen aus dem Polymer langsamer erfolgt als die Einwanderung [213].

Neben den Unterschieden zeigen die in Abb. 3.4 dargestellten Diagramme auch Gemeinsamkeiten auf. In keinem der Dreieckspannungsdiagramme lässt sich im kathodischen Rücklauf eine vollständige Entladung des Polymers beobachten. Bei einer vollständigen Entladung des Polymers würde die Stromdichte nach einem Potentialdurchlauf auf Null zurückgehen. Eine weiteres gemeinsames Merkmal ist, dass bei allen Poly-(3) mit steigender Potentialanstiegsgeschwindigkeit eine Verschiebung des Oxidationspeaks in Richtung des Potentialanstiegs beobachtet werden kann. Diese Verschiebung fällt bei Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> und bei Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 a und b) im Vergleich zu den anderen Poly-(3) geringer aus. Dagegen ist die Verschiebung bei Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 c) und Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Abb. 3.4 d) am stärksten ausgeprägt. Bei diesen beiden Polymeren lässt sich zusätzlich beobachten, dass die in den zyklischen Voltamogrammen registrierten Stromdichten im Vergleich mit den für die anderen Poly-(3) aufgezeichneten Stromdichten nur etwa halb so groß ausfallen.

**Tabelle 3.3** (folgende Seite) die Oxidations- ( $E_{pa}$ ) und Reduktionspotentiale ( $E_{pc}$ ), die Potentialdifferenzen ( $\Delta E$ ) und die Redoxpotentiale ( $E^0$ ) von Poly-(3) für die Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s zusammen. Da die in Abb. 3.4 dargestellten Diagramme nur Verkleinerungen sind, wurden die Daten für die Redoxpotentiale den Originaldiagrammen entnommen. Allerdings sind bei der Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s auch in den Originaldiagrammen vor allen Dingen die Reduktionspeaks von Poly-(3) zum Teil sehr breit, so dass sich Reduktionspotentiale und damit auch die Redoxpotentiale von Poly-(3) nicht immer exakt festlegen lassen. Bei Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 a), Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 b) und Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (Abb. 3.4 e) beträgt die Schwankungsbreite der Potentiale in den Originaldiagrammen bis zu  $\pm 30$  mV. Im Fall von

Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 c) kann das Reduktionspotential und folglich auch die Potentialdifferenz und das Redoxpotential aufgrund des extrem breiten Reduktionspeaks für die Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s nicht bestimmt werden. Auch in dem Zyklovoltamogramm von Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Abb. 3.4 d) fällt der Reduktionspeak für die Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s so breit aus, dass sich hier das Reduktionspotential mit einem Wert von 70 mV nur abschätzen lässt.

**Tabelle 3.3:** Redoxpotentiale der in Gegenwart verschiedener Leitelektrolyte hergestellten Poly-(3)(Typ A) in Acetonitril/0,1 M LiClO<sub>4</sub> bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s.

Elektrode	E <sub>pa</sub> <sup>a</sup> [mV]	E <sub>pc</sub> <sup>b</sup> [mV]	ΔE <sup>c</sup> [mV]	E <sup>0</sup> <sup>d</sup> [mV]
Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub>	-230	-300	70	-265
Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-300	-360	60	-330
Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-10	n. b. <sup>e</sup>	n. b.	n. b.
Poly-(3)/Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	0	~ -70 <sup>f</sup>	~70	~-35
Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	-120	-190	70	-155

<sup>a</sup> Oxidationspotential des Polymers.

<sup>b</sup> Reduktionspotential des Polymers.

<sup>c</sup> Potentialdifferenz: |E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>|.

<sup>d</sup> Redoxpotential: (E<sub>pa</sub>+E<sub>pc</sub>)/2.

<sup>e</sup> n. b.: aufgrund des breiten Reduktionspeaks nicht bestimmbar.

<sup>f</sup> abgeschätzter Wert aufgrund des breiten Reduktionspeaks.

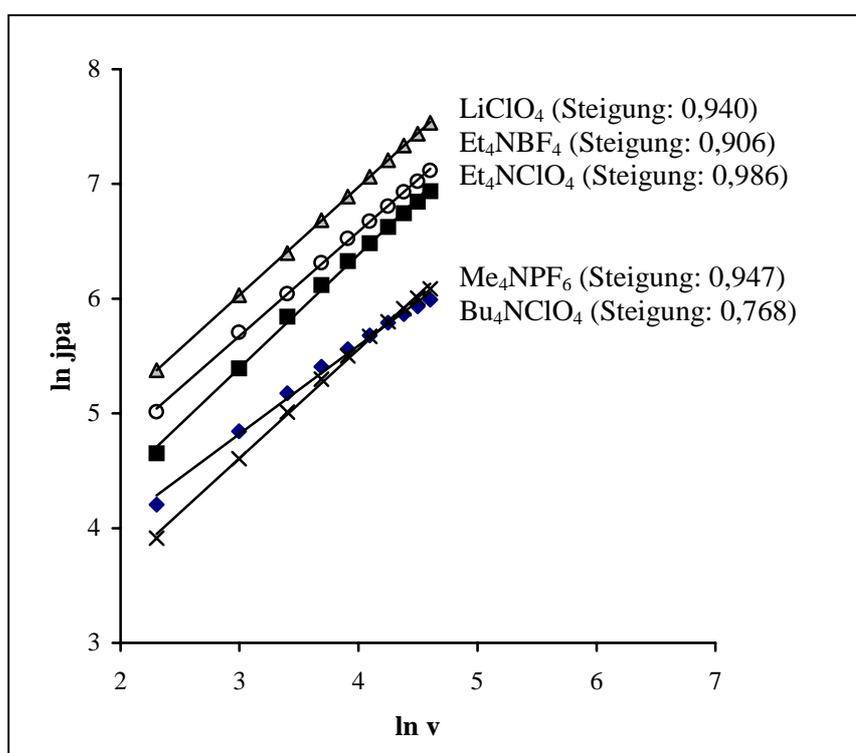
Im Zyklovoltamogramm von Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 c) sind für die Potentialanstiegsgeschwindigkeiten von 10 bis 30 mV/s bei Potentialen von etwa -350 und +500 mV zusätzlich zu dem Oxidations- und dem Reduktionspeak zwei weitere Stromwellen zu erkennen. Diese Wellen verschwinden bei größeren Potentialanstiegsgeschwindigkeiten und könnten auf Strukturveränderungen im Polymer zurückzuführen sein [200,214].

Bei der Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von Poly-(3) wird weiter beobachtet, dass sich auch bei gleichen Herstellungsbedingungen (gleicher Potentialbereich, gleiches Lösungsmittel und Leitsalz bei der Polymerisation) die Redoxpotentiale von Poly-(3) geringfügig unterscheiden können. Die Herstellung identischer Polymere gelingt mit einer geringen Fehlertoleranz von 10 bis 30 mV.

Auffallend in Tab. 3.3 ist der große Potentialbereich, über den die Redoxpotentiale von Poly-(3) vom Typ A beim Wechsel des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten variieren. Am stärksten ragen die Werte von Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (Abb. 3.4 c) und Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (Abb. 3.4 d) heraus. Bei diesen Polymeren sind die Redoxpotentiale (im Fall von Poly-

(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> können nur die Oxidationspeaks betrachtet werden) im Vergleich zu anderen Poly-(3) weniger weit in den kathodischen Bereich verschoben.

Aus den Originaldiagrammen der in Abb. 3.4 dargestellten Zyklovoltamogramme wurden die Oxidations- und die Reduktionspeakstromdichten in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit abgelesen. **Abbildung 3.5** stellt die logarithmische Auftragung der Oxidationspeakstromdichten in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit sowie die daraus ermittelten Steigungen für den Ladevorgang der verschiedenen Poly-(3) vom Typ A dar.



**Abbildung 3.5:** Logarithmische Auftragung der Oxidationspeakstromdichte von Poly-(3) (Typ A), das in Gegenwart der verschiedenen Leitelektrolyte generiert wurde, in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit.

Die in Abb. 3.5 aufgeführten Steigungen weisen mit Ausnahme von Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> für den Ladevorgang von Poly-(3) vom Typ A ähnliche Werte nahe an 1 auf. Damit ergibt sich für fast alle Poly-(3) ein oberflächenkontrolliertes Redoxverhalten für den Ladevorgang, d. h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ladungstransportes ist der Elektronendurchtritt (Abschnitt 2.2.2.2). Einzig bei Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> zeigt sich ein Einfluss der Ionenwanderung. Betrachtet man die logarithmische Auftragung für Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> genauer, ist eine Abhängigkeit der Steigung von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit zu erkennen. Für den Bereich von 10 bis 30 mV/s ergibt sich eine Steigung von 0,888. Bis zu

dieser Potentialanstiegsgeschwindigkeit weist Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> folglich wie die anderen Poly-(3) ein überwiegend oberflächenkontrolliertes Verhalten auf. Mit steigender Potentialanstiegsgeschwindigkeit lässt sich beim Ladevorgang eine Zunahme des Einflusses der Ionenwanderung beobachten. Bei der Betrachtung der entsprechenden Werte für die Potentialanstiegsgeschwindigkeiten von 40 bis 100 mV/s ergibt sich eine Steigung von 0,640. Für diese Potentialanstiegsgeschwindigkeiten zeigt Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> ein eher transportkontrolliertes Verhalten. Die Ionenwanderung erfolgt langsamer als der Elektronendurchtritt.

Zur Untersuchung des Entladevorgangs wird die Reduktionspeakstromdichte in Abhängigkeit von der Potentialanstiegsgeschwindigkeit betrachtet. Bei der logarithmischen Auftragung dieser Parameter für die in Abb. 3.4 dargestellten Dreieckspannungsdiagramme ergeben sich folgende Steigungen in abnehmender Reihenfolge: 0,902 für Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 0,866 für Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, 0,861 für Poly-(3)/Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 0,852 für Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> und 0,720 für Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>. Die Steigungen fallen für den Entladevorgang für alle Poly-(3) etwas geringer aus als für den Ladevorgang. Der Anteil der Ionenwanderung am Ladungstransport nimmt beim Entladevorgang im Vergleich zum Ladevorgang bei allen Poly-(3) zu. Insgesamt ist der Anteil der Ionenwanderung allerdings auch bei der Entladung des Polymerfilms gering und das Redoxverhalten ist auch bei der Reduktion oberflächenkontrolliert. Bei Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> zeigt sich wie schon bei der Untersuchung des Ladevorgangs mit steigender Potentialanstiegsgeschwindigkeit ein zunehmender Einfluss der Ionenwanderung am Ladungstransport. Bei den Potentialanstiegsgeschwindigkeiten bis 30 mV/s ergibt die logarithmische Auftragung eine Steigung von 0,871. Somit zeigt Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> auch bei der Entladung bei diesen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten ein überwiegend oberflächenkontrolliertes Redoxverhalten. Für die Potentialanstiegsgeschwindigkeiten von 40 bis 100 mV/s ergibt sich dagegen eine Steigung von 0,560. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ladungstransportes bei der Entladung von Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> ist bei diesen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten die Ionenwanderung.

Zusammenfassend lässt sich aus den Abbildungen 3.4 und 3.5 und Tab. 3.3 ersehen, dass der zur Polymerisation von Monomer (3) verwendete Leitelektrolyt das Redoxverhalten des resultierenden Polymers beeinflusst. Alle Dreieckspannungsdiagramme unterscheiden sich in Form, Potentiallage und Ausprägung ihrer Peaks sowie in den in Tab. 3.3 aufgeführten Redoxpotentialen. Die bei der logarithmischen Auftragung von Peakstromdichte gegen die Potentialanstiegsgeschwindigkeit ermittelten Steigungen von Poly-(3), d. h. der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ladungstransportes bei der Oxidation und bei der Reduktion des Polymers, differieren ebenfalls.

Auch die Redoxkinetik von Poly-(3) des Typs B wurde charakterisiert. Alle Zyklovoltamogramme für den Typ B weisen breite Redoxpeaks und bei steigenden Potentialanstiegsgeschwindigkeiten eine starke Verschiebung der Oxidationspeaks in Richtung des Potentialanstiegs auf. Ebenso lässt sich ein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten auf die Redoxkinetik beobachten. Bei der logarithmischen Auftragung der Peakstromdichten zeigt sich, dass der Einfluss der Ionenwanderung für den Typ B im Vergleich zum Typ A sowohl für das Lade- als auch für das Entladeverhalten stärker ausgeprägt ist. Die erhaltenen Daten spiegeln wider, dass in einem dickeren Polymerfilm die Wanderung der Ionen in und aus dem Polymer langsamer erfolgt (Abschnitt 2.2.2.2).

### 3.1.2.2 “Recognition effect“ und Polymerisation in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte

Zur Überprüfung des chiralen Erkennungsvermögens im geladenen, oxidierten Zustand wird das elektrochemische Verhalten von Poly-(3) in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte untersucht (“recognition effect“, Abschnitt 2.2.2.3). Als chirale Leitelektrolyte werden (*R*)-(-) und (*S*)-(+)-Camphersulfonsäure und (1*R*,2*S*)-(-)- und (1*S*,2*R*)-(+)-Ephedrin-Hydrochlorid<sup>8</sup> ausgewählt. Im Fall einer Enantiomerenerkennung sollten unterschiedliche Stromdichten in Gegenwart der beiden Enantiomere registriert werden (Abb. 2.10). Neben dem “recognition effect“ wird ebenfalls die Polymerisation von Monomer (3) in Gegenwart der chiralen Leitelektrolyte überprüft. Bei einem chiralen Erkennungsvermögen sollte das chirale Monomer-(3) nur in Gegenwart des einen Enantiomers eines chiralen Leitelektrolyten polymerisieren. In Gegenwart des anderen Enantiomers sollte keine Polymerisation erfolgen (Abschnitt 2.2.2.3).

---

<sup>8</sup> Das chirale Leitsalz (1*S*,2*R*)-(+)- und (1*R*,2*S*)-(-)-Ephedrinhydrochlorid wurde bei der Überprüfung des chiralen Erkennungsvermögens von Poly-(2) nicht verwendet. Für die Untersuchung des “recognition effect“ von Poly-(3) wird es zusätzlich zu (*R*)-(-)- und (*S*)-(+)-Camphersulfonsäure eingesetzt.

### 3.1.2.2.1 Experimentelles

In der in Abschnitt 3.1.2.1.1 beschriebenen Verfahrensweise werden in den Elektrolytssystemen Acetonitril/Camphersulfonsäure (0,1 M) bzw. Acetonitril/Methanol/Ephedrin-Hydrochlorid (0,1 M) bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s Dreieckspannungsdiagramme aufgenommen. Bei der Verwendung der Camphersulfonsäure wird der Potentialbereich von -250 bis +800 mV vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> durchlaufen und bei der Verwendung von Ephedrin-Hydrochlorid der Potentialbereich von -300 bis +600 mV<sup>9</sup>. Nach Aufnahme eines Dreieckspannungsdiagramms in der Elektrolytlösung des einen Enantiomers wird die polymerbeschichtete Elektrode mit Acetonitril gespült. Zur Regeneration wird ein Potentialdurchlauf in dem für die Polymerherstellung verwendeten monomerfreien Elektrolytssystem aufgezeichnet. Anschließend wird die Elektrode in die Elektrolytlösung mit dem anderen Enantiomer des chiralen Leitelektrolyten umgesetzt und ein Durchlauf in Gegenwart dieses Enantiomers aufgenommen.

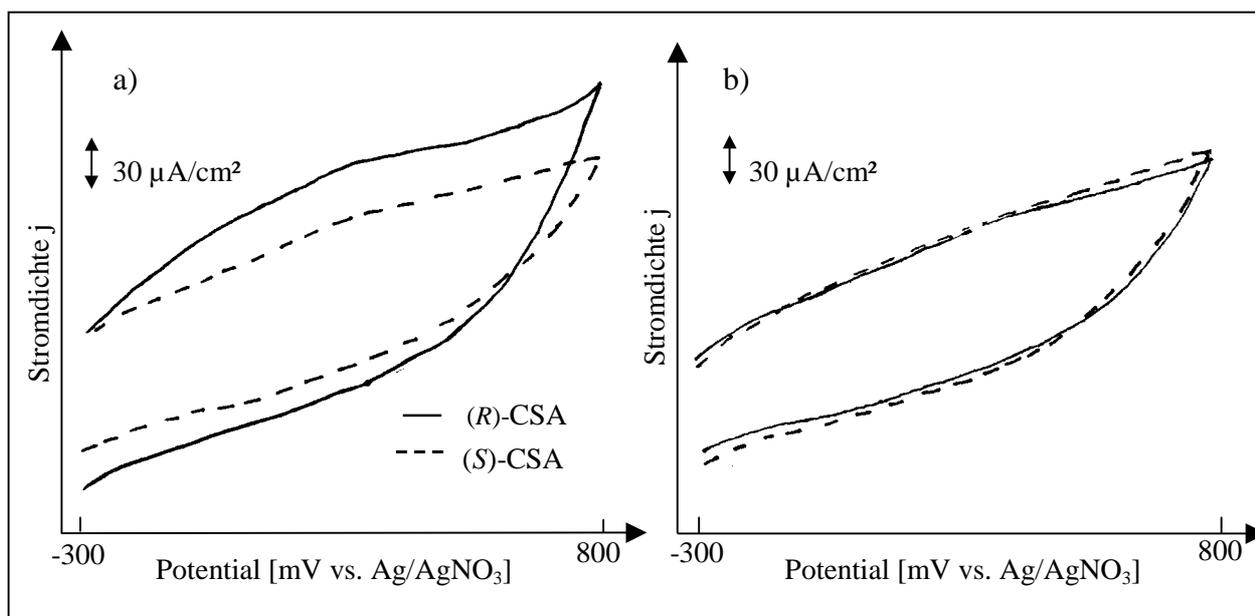
Die Polymerisation unter Verwendung chiraler Leitelektrolyte erfolgt analog zu der in 3.1.1.1 beschriebenen Vorgehensweise. Dazu werden 0,1 M Lösungen der Enantiomere der Camphersulfonsäure in Acetonitril bzw. der Enantiomere des Ephedrin-Hydrochlorids in Acetonitril/Methanol hergestellt. Bei der Verwendung von Camphersulfonsäure wird aufgrund der geringen Leitfähigkeit 0,05 M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> als Co-Leitsalz zugesetzt. Die Lösungen enthalten jeweils 0,05 M Monomer (3). Im Gegensatz zu der in Abb. 3.3 dargestellten Polymerisation von Monomer (3) wird bei der Verwendung von Camphersulfonsäure als Potentialfenster für die Polymerisation der Bereich von -250 bis +700 mV vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> gewählt und bei der Verwendung des Ephedrin-Hydrochlorids der Bereich von -300 bis +600 mV. Wenn eine Polymerisation erfolgt, wird diese abgebrochen sobald die Oxidationspeakstromdichte des Polymerfilms einen Wert von 100 μA/cm<sup>2</sup> erreicht hat.

### 3.1.2.2.2 Ergebnisse

**Abbildung 3.6** zeigt die Zyklovoltamogramme von Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> in Acetonitril/0,1 M Camphersulfonsäure, die zur Überprüfung des "recognition effect" aufgezeichnet wurden.

---

<sup>9</sup> Im Grunddiagramm der chiralen Leitelektrolyte zeigt sich in diesen Potentialbereichen keine elektrochemische Aktivität.



**Abbildung 3.6:** Zyklische Voltammogramme von Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> in Acetonitril/0,1 M Camphersulfonsäure ((R)-(-) und (S)-(+)-CSA) zur Überprüfung des “recognition effect“; Erläuterungen im Text.

Zunächst zeigen sich in Abb. 3.6 a für Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> im ersten Durchlauf in Gegenwart der (R)-(-)-Camphersulfonsäure größere Stromdichten. Wird jedoch für den ersten Durchlauf das (S)-Enantiomer verwendet, lassen sich für Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> in Gegenwart dieses Enantiomers größere Stromdichten beobachten. Wie aus Abb. 3.6 b zu ersehen ist, zeigen sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen in Gegenwart der beiden Enantiomere der Camphersulfonsäure keine unterschiedlichen Stromdichten mehr. Es lässt sich lediglich mit zunehmender Zyklenzahl eine Abnahme der Stromdichte feststellen. Die Abnahme ist jedoch immer gleich stark, unabhängig davon, ob zur Überprüfung des “recognition effect“ zuerst die Elektrolytlösung mit dem (R)- oder diejenige mit dem (S)-Enantiomer dieses Leitsalzes verwendet wurde. Das oben beschriebene Verhalten - größere Stromdichten im ersten Potentialdurchlauf, gleiche Stromdichten im weiteren Verlauf der Charakterisierung und die Abnahme der Stromdichte mit zunehmender Zyklenzahl - lässt sich ebenfalls bei Poly-(3), das in Gegenwart der anderen Leitelektrolyte generiert wird, beobachten. Für Poly-(3) kann also unabhängig von dem zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyt in Gegenwart der beiden Enantiomere der Camphersulfonsäure kein “recognition effect“ beobachtet werden.

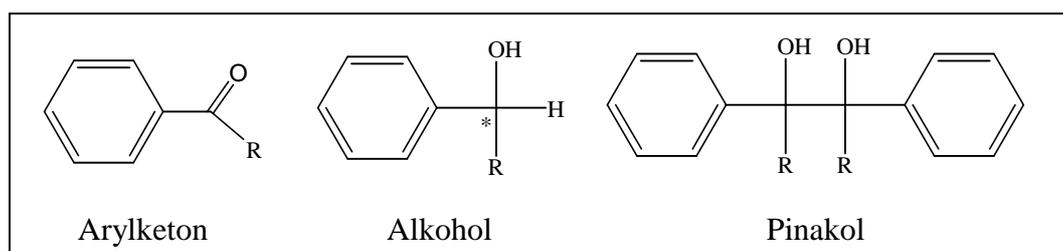
Ebenso werden in Gegenwart der beiden Enantiomere des Ephedrin-Hydrochlorids für Poly-(3) keine unterschiedlichen Stromdichten registriert. Wie schon bei der Überprüfung des “recognition effect“ in Gegenwart der Enantiomere der Camphersulfonsäure lässt sich nur eine Abnahme der Stromdichte im Verlauf der Untersuchungen beobachten. Auch bei der

Verwendung der Enantiomere des Ephedrin-Hydrochlorids als Leitelektrolyt zeigt Poly-(3) somit keinen "recognition effect".

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche von Monomer (3) in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte zeigen, dass Monomer (3) sowohl in Gegenwart von (*R*)-(-)- als auch in Gegenwart von (*S*)-(+)-Camphersulfonsäure polymerisiert. Bei der Verwendung der Enantiomere des Ephedrin-Hydrochlorids als Leitelektrolyt erfolgt aufgrund des niedrigen anodischen Umkehrpotentials keine Oxidation des Monomers und folglich auch keine Polymerisation.

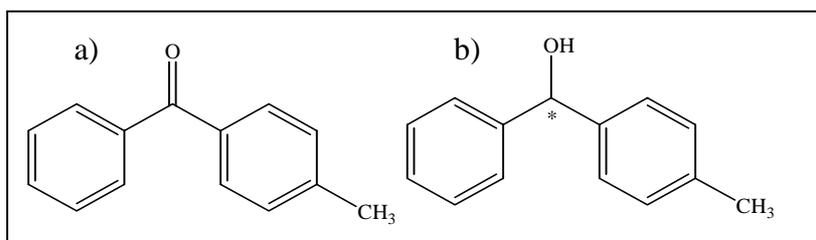
## 3.2 Enantioselektive Elektroreduktion von 4-Methylbenzophenon

Im oxidierten, geladenen Zustand zeigt sich weder bei Monomer (3) noch bei Poly-(3) ein chirales Erkennungsvermögen. Diese Ergebnisse lassen jedoch noch keine Aussage über das chirale Induktionsvermögen der chiral modifizierten Elektrodenoberflächen im ungeladenen Zustand des Polymerfilms zu. Zur Untersuchung des chiralen Induktionsvermögens im reduzierten Zustand werden daher an Poly-(3) Reduktionen prochiraler Arylketone durchgeführt. Bei diesen Reduktionen entstehen neben den gewünschten chiralen Alkoholen als Nebenprodukte auch die entsprechenden Pinakole (**Abbildung 3.7**)



**Abbildung 3.7:** Arylketon und die Produkte der Reduktion von Arylketonen.

Zum Vergleich mit den in Abschnitt 2.3 beschriebenen an Poly-(2) bereits durchgeführten Untersuchungen wird an Poly-(3) zunächst das in **Abbildung 3.8 a** dargestellte prochirale Arylketon 4-Methylbenzophenon reduziert. Der bei der Reduktion entstehende Alkohol Phenyl-4-tolylmethanol (**Abbildung 3.8 b**) wird anhand von Literaturdaten (Schmelzpunkt; NMR-Daten) identifiziert.



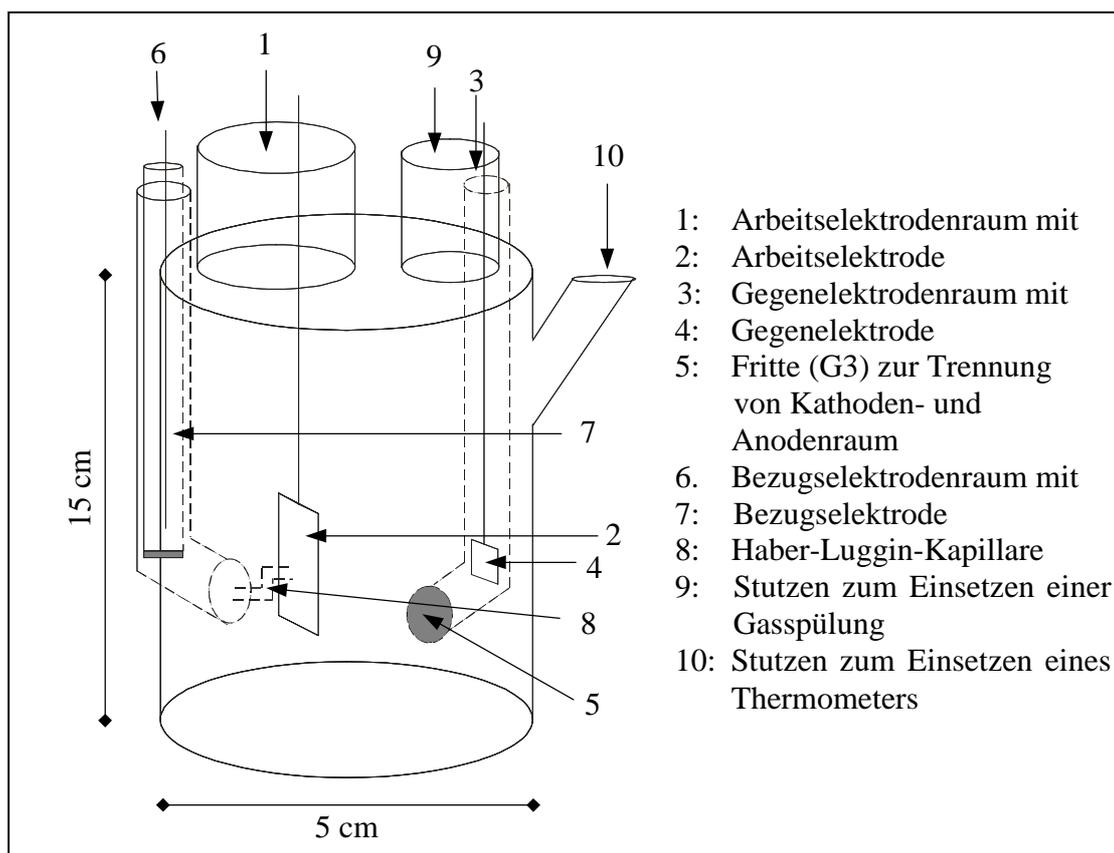
**Abbildung 3.8:** a) 4-Methylbenzophenon, b) Phenyl-4-tolylmethanol.

Für die Reduktion von 4-Methylbenzophenon werden die in Gegenwart der verschiedenen Leitelektrolytkationen ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) generierten Poly-(3) eingesetzt. Als Elektrolytssystem wird *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid eingesetzt, dem Phenol als Protonendonator zugesetzt wird. Es soll der bei Poly-(2) festgestellte Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitsalzkatons auf das chirale Erkennungsvermögen für Poly-(3) überprüft werden.

### 3.2.1 Experimentelles

Vor der Reduktion von 4-Methylbenzophenon werden bei Raumtemperatur die Reduktionspotentiale des Ketons in dem System *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid an blankem Platin und an Poly-(3) mittels zyklischer Voltametrie bestimmt. Die Aufnahme der Dreieckspannungsdiagramme erfolgt mit der in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Messanordnung. Als Messzelle wird die in Abb. 3.2 dargestellte H-Zelle verwendet. Die Gegenelektrode ist ein blankes Platinblech (geometrische Fläche  $1 \text{ cm}^2$ ). Als Arbeitselektroden wird ein blankes Platinblech oder Poly-(3) vom Typ A der Fläche  $1 \text{ cm}^2$  verwendet.

Die Messanordnung, die für die eigentliche Elektrolyse verwendet wurde, entspricht ebenfalls der in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen. Anstelle der H-Zelle wird die in **Abbildung 3.9** (folgende Seite) dargestellte Zelle verwendet.



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der verwendeten Elektrolysezelle.

Der Vorteil dieser Elektrolysezelle ist der verhältnismäßig große Arbeitselektrodenraum (1) mit einem Volumen von ca. 160 mL. Dieser ermöglicht ein Arbeiten in großer Verdünnung, wodurch die reduktive Dimerisierung des Ketons zum korrespondierenden Pinakol vermindert und somit die Ausbeute des gewünschten Alkohols erhöht werden kann.

Die Arbeitselektrode (2) ist ein blankes Platinblech der geometrischen Oberfläche von  $6 \text{ cm}^2$  oder eine polymerbeschichtete Platinelektrode vom Typ A der gleichen Größe. Die verschiedenen Poly-(3) werden wie in Abschnitt 3.1.1.1 beschrieben potentiodynamisch generiert und bis zu ihrem Einsatz in Acetonitril aufbewahrt. Als Katholyt wird das System *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid (0,5 M) verwendet. Der Katholyt enthält neben dem Leitelektrolyten zusätzlich noch das Keton (30 mmol) und das Phenol (60 mmol) als Protonendonator (vgl. Abschnitt 2.3). Da für die Reduktion eines Ketons zum Alkohol zwei Protonen benötigt werden, beträgt das Molverhältnis von Phenol zu Keton 2:1. Die Katholytlösung bestehend aus Lösungsmittel, Leitelektrolyt und Protonendonator wird am Tag

vor der Elektrolyse angesetzt und über Nacht über Molsieb (4Å) getrocknet. Nur das Keton wird erst unmittelbar vor der Elektrolyse zum Katholyten<sup>10</sup> gegeben.

Der Gegenelektrodenraum (3) weist ein Fassungsvermögen von ca. 15 mL auf. Die Gegenelektrode (4) ist ein Platinblech der geometrischen Größe von 1 cm<sup>2</sup>. Als Anolyt wird ebenfalls das System *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid (0,5 M) verwendet. Die Anolytlösung wird am Tag vor der Elektrolyse angesetzt und über Nacht über Molsieb (4Å) getrocknet. Arbeits- und Gegenelektrodenraum sind durch eine G3-Fritte (5) voneinander getrennt.

Die in Abb. 3.9 dargestellte Elektrolysezelle weist außerdem noch einen Bezugselektrodenraum (6) mit Bezugselektrode (7), eine Haber-Luggin-Kapillare (8) (vgl. Abschnitt 3.1.1.1), und zwei Stützen (9 und 10), die eine Gasspülung und eine Temperaturmessung während der Elektrolyse ermöglichen, auf. Die Elektrolytlösung wird vor Beginn und während der Elektrolyse gerührt und mit Argon gespült.

Die Reduktion erfolgt potentiostatisch bei Raumtemperatur und wird nach einem Umsatz von 20 mmol Elektronen abgebrochen. Nach der Elektrolyse wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Zur Entfernung des überschüssigen Phenols und des Leitsalzes wird der Rückstand mit Wasser, 5%iger Natronlauge und anschließend nochmals mit Wasser gewaschen. Die Trennung der Edukte und Produkte zur Bestimmung der Stromausbeute<sup>11</sup> erfolgt über Säulenchromatographie (Kieselgel F<sub>60</sub>/Ethylacetat/*n*-Hexan = 1:5). Anschließend werden die Produkte mittels Schmelzpunktbestimmung und NMR-Spektroskopie identifiziert (Abschnitt 6.2). Zur Bestimmung der optischen Reinheit wird der Alkohol zum entsprechenden Phthalsäureester derivatisiert und der Drehwert des Derivates mit dem Polarimeter gemessen [215]. Über den Vergleich des Drehwertes mit dem literaturbekannten Drehwert des enantiomerenreinen Derivates wird das chirale Induktionsvermögen von Poly-(3) bestimmt [216]. Diese Vorgehensweise entspricht der Aufarbeitung der Elektrolyselösungen bei den Reduktionen an Poly-(2) und sichert so die Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

---

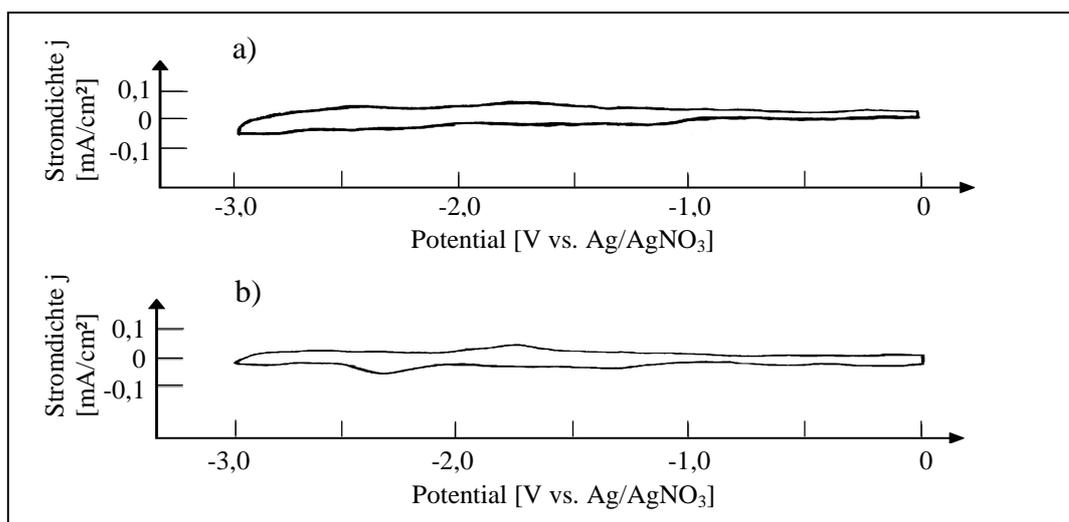
<sup>10</sup> Das verwendete *N,N*-Dimethylformamid wird durch achtstündiges Kochen über Calciumhydrid gereinigt, unter reduziertem Druck destilliert und bis zum Einsatz über Molsieb (4Å) aufbewahrt. Das Leitsalz und der Protonendonator werden ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Das 4-Methylbenzophenon wird selbst hergestellt [38].

<sup>11</sup> Die Stromausbeute berechnet sich aus der übertragenen Ladungsmenge (vgl. Tab. 2.2).

Da die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler HPLC ein eleganteres und schnelleres Verfahren darstellt, wurde versucht, eine geeignete HPLC-Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des gebildeten Phenyl-4-tolylmethanols zu finden. Mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten chiralen HPLC-Säulen (Chirobiotic V<sup>TM</sup> (ICT) und Whelk-O 1 (*R,R*) (Merck)) und Laufmittelgemischen gelang die Trennung des Enantiomerengemisches von Phenyl-4-tolylmethanol jedoch nicht.

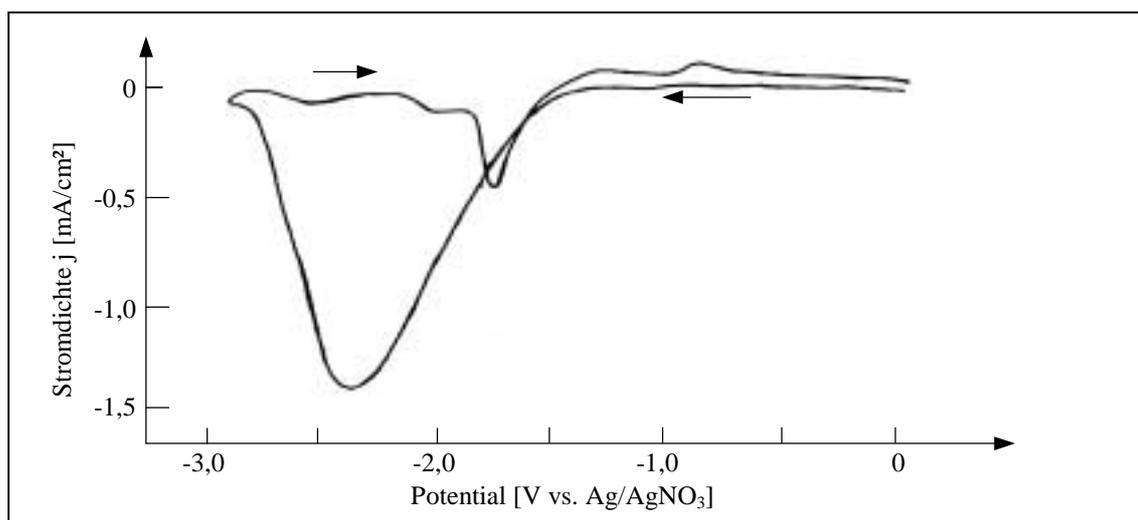
### 3.2.2 Ergebnisse

In den Zyklovoltamogrammen des Elektrolytsystems *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid zeigt sich im Potentialbereich von 0 bis -3 V vs. Ag/0,01 M AgNO<sub>3</sub> sowohl an blankem Platin als auch an Poly-(3) keine elektrochemische Aktivität. **Abbildung 3.10** zeigt dazu die Grunddiagramme des Elektrolytsystems an blankem Platin (**a**) und an Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (**b**).



**Abbildung 3.10:** Grunddiagramme des Elektrolytsystems *N,N*-Dimethylformamid/LiBr; Potentialanstiegsgeschwindigkeit: 10 mV/s; a) blankes Platin, b) Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.

Auch bei der Zugabe von 1 mmol 4-Methylbenzophenon zu dem Elektrolytsystem zeigt sich weder an blankem Platin noch an Poly-(3) im Dreieckspannungsdiagramm eine elektrochemische Aktivität. Die Zyklovoltamogramme sind mit den in Abb. 3.10 dargestellten Grunddiagrammen identisch. Erst nach der Zugabe von Phenol zu der Elektrolytlösung mit dem 4-Methylbenzophenon lässt sich sowohl an blankem Platin als auch an Poly-(3) eine Umsetzung in Form einer kathodischen Stromwelle beobachten. **Abbildung 3.11** zeigt ein Zyklovoltamogramm des Ketons (1 mmol) in Gegenwart von Phenol (2 mmol) an Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.



**Abbildung 3.11:** Dreiecksspannungsdiagramm von 1 mmol 4-Methylbenzophenon in Gegenwart von 2 mmol Phenol an Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in dem Elektrolytsystem N,N-Dimethylformamid/LiBr; Potentialanstiegsgeschwindigkeit: 10 mV/s.

Das Peakmaximum der Stromwelle liegt im gleichen Potentialbereich, in dem auch in Abwesenheit des Ketons bei der Reduktion des Phenols eine Stromwelle zu beobachten ist. Dieses Verhalten wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht [35-38]. Daher ist es naheliegend, dass bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) der in diesen Arbeiten diskutierte Mechanismus ebenfalls zugrunde liegt. Die ermittelten Peakpotentiale sind in **Tabelle 3.4** aufgeführt. Sie wurden bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon als Elektrolysepotentiale verwendet. Es zeigt sich kein merklicher Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten auf die Peakpotentiale.

**Tabelle 3.4:** Peakpotentiale der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin in N,N-Dimethylformamid/LiBr in Gegenwart von Phenol.

Elektrode	Peakpotential [V vs. Ag/AgNO <sub>3</sub> ]
Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub>	-2,5
Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,4
Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,4
Pt	-2,2

Die elektrochemische Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin wurde nach dem Umsatz einer Ladungsmenge von etwa 1930 As (entspricht 20 mmol Elektronen) abgebrochen. In **Tabelle 3.5** sind die verwendeten Elektrolysepotentiale, die Beträge der mittleren Stromdichte, die Werte für die Stromausbeute und die optische Reinheit aufgeführt. Die in den Zeilen mit der Nr. 1 und der Nr. 4 (Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> und Poly-

(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) aufgeführten Daten stellen die Mittelwerte aus sechs Elektroreduktionen mit jeweils neu hergestellten Arbeitselektroden dar. Die Zeile Nr. 3 (Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) zeigt die Mittelwerte aus sieben Elektroreduktionen ebenfalls mit jeweils neu hergestellten Arbeitselektroden. Da Poly-(3) häufig nach der Elektroreduktion von der Elektrode abblättert, war nur in vier Fällen ein zweiter Einsatz der polymerbeschichteten Elektroden möglich. In Tab. 3.5. kennzeichnet ein Stern (\*) den zweiten Einsatz der polymerbeschichteten Elektroden (lfd. Nr. 2 und Nr. 5). In diesen Zeilen sind die Mittelwerte aus jeweils zwei Elektroreduktionen aufgeführt. Beim zweiten Einsatz der polymerbeschichteten Elektroden ist im Vergleich zum ersten Einsatz keine Abnahme des chiralen Induktionsvermögens festzustellen. Für Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> war aufgrund der Instabilität der Polymerbeschichtung kein zweiter Einsatz möglich. Zum Vergleich sind in Zeile Nr. 6 die Ergebnisse der Elektroreduktion an blankem Platin aufgeführt.

**Tabelle 3.5:** Ergebnisse der Elektrolysen von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin.

Lfd. Nr.	Elektrode	Elektrolysepotential [V vs. Ag/AgNO <sub>3</sub> ]	Stromdichte <sup>a</sup> [mA/cm <sup>2</sup> ]	Stromausbeute [%]		Optische Reinheit <sup>b</sup> [%]
				Alkohol	Pinakol	
1	Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub>	-2,5	16,2	55	-	5
2	*Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	-2,5	15,9	61	-	5
3	Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,4	16,1	52	-	4
4	Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,4	17,2	66	-	6
5	*Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,4	17,0	63	-	6
6	Pt	-2,2	18,1	53	9	-

<sup>a</sup> Betrag der mittleren Stromdichte über den Verlauf der Elektrolyse.

<sup>b</sup> bezogen auf den Drehwert des reinen Phthalsäureesters des Alkohols  $[a]_{20}^D = +6,35$  (c = 1; Ethanol) [216].

<sup>c</sup> \* bedeutet 2. Einsatz der Polymerelektrode.

Bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) wird in allen Fällen bevorzugt das (+)-Enantiomer des Alkohols gebildet. Die dabei erzielten optischen Reinheiten liegen zwischen 4 und 6% *op*. Im Unterschied zu den Reduktionen von 4-Methylbenzophenon an Poly-(2) zeigt das zur Polymerisation verwendete Leitsalz bei den Reduktionen an Poly-(3) keinen Einfluss auf das Ausmaß des chiralen Induktionsvermögens.

Der Betrag der mittleren Stromdichte und die Stromausbeute des Alkohols variieren bei der Elektroreduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin nur

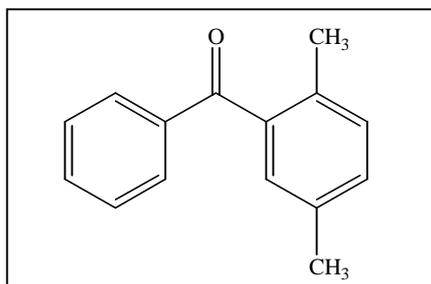
geringfügig. Im Gegensatz zu der Reduktion an blankem Platin entsteht bei der Reduktion an Poly-(3) kein Pinakol. Insgesamt werden bei der Elektroreduktion des 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) Stromausbeuten bis zu 66% erzielt. Die restliche übertragenen Ladungsmenge geht über den Umsatz des Phenols verloren, da bei dem gewählten Elektrolysepotential neben der Reduktion des Ketons auch die Reduktion des Phenols abläuft.

### 3.3 Überprüfung der Elektroreduktion weiterer Ketone

Das bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon entstehende Phenyl-4-tolylmethanol (Abb. 3.8 b) weist am chiralen Zentrum zwei sehr ähnliche Reste auf. Dieses sollte z. B. nach dem Drei-Punkt-Modell (Abb. 2.1) die chirale Erkennung zwischen Auxiliar und den beiden sich bildenden Enantiomeren erschweren, so dass nur ein geringes Ausmaß für die chirale Erkennung zu erwarten war. Um den Einfluss der Substratstruktur auf das chirale Induktionsvermögen weiter zu untersuchen, werden Arylketone mit sterisch unterschiedlichen Resten zur Reduktion an Poly-(3) eingesetzt<sup>12</sup>. Zur Vermeidung der Pinakolbildung werden Arylketone mit sterisch anspruchsvollen Resten ausgewählt. Dazu gehören 2,5-Dimethylbenzophenon, *t*-Butylphenylketon, Cyclohexylphenylketon und  $\alpha$ -Tetralon.

#### 3.3.1 2,5-Dimethylbenzophenon

Zunächst wird die Reduktion des in **Abbildung 3.12** dargestellten prochiralen Arylketons 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin untersucht.



**Abbildung 3.12:** Prochirales Arylketon 2,5-Dimethylbenzophenon

2,5-Dimethylbenzophenon weist im Unterschied zum 4-Methylbenzophenon an einem der beiden Phenylreste eine Methylgruppe in der Nähe des prochiralen Zentrums auf. Der bei der

<sup>12</sup> Auf die Reduktion des bereits in der Arbeitsgruppe eingesetzten prochiralen Ketons Acetophenon an Poly-(3) wird aufgrund der zu erwartenden sehr geringen Stromausbeuten bezüglich des Alkohols verzichtet.

Reduktion entstehende Alkohol ist literaturbekannt und kann anhand seines Schmelzpunktes identifiziert werden [217].

### 3.3.1.1 Experimentelles

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben werden auch für 2,5-Dimethylbenzophenon zunächst an Platin und an Poly-(3) die Peakpotentiale in dem Elektrolytsystem *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid in Gegenwart von Phenol zykvoltametrisch ermittelt. Die Elektroreduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon erfolgt wie die Reduktion von 4-Methylbenzophenon bei Raumtemperatur in der in Abb. 3.9 dargestellten Elektrolysezelle.

Nach Abbruch der Elektrolyse wird der Katholyt in zwei gleich große Volumina aufgeteilt. Die eine Hälfte der Elektrolytlösung wird wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben auf nasschemische Weise aufgearbeitet. Die Trennung der Edukte und Produkte und die Bestimmung der Stromausbeute erfolgt mittels Säulenchromatographie. Die Identifizierung der Produkte geschieht mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmung und der NMR-Spektroskopie (Abschnitt 6.2).

Die zweite Hälfte der Elektrolytlösung wird ohne nasschemische Schritte mittels HPLC aufgearbeitet. Zunächst wird die Stromausbeute direkt aus der Katholytlösung über die HPLC bestimmt. Die Konzentrationsbestimmung des Alkohols erfolgt dabei über eine analytische Stahlsäule, die mit Octadecyl-(C18)-Reversed Phase (Nucleosid RP-18; Fa. Machery & Nagel, Düren) gefüllt ist. Als mobile Phase wird ein Gemisch aus Methanol und entionisiertem Wasser (85:15) verwendet. Die Bestimmung der Konzentration des Alkohols erfolgt anhand von Eichgeraden. Für die HPLC-Messungen werden die Proben für die Eichgeraden und die Proben der Elektrolytlösung um den Faktor 10 mit der mobilen Phase verdünnt.

Für eine präparative Trennung der Produkte und Edukte mittels HPLC wird zunächst vor dem Aufbringen der Proben auf die Säule das Lösungsmittel ebenfalls im Vakuum abdestilliert. Um ein Aufbringen von Schwebstoffen auf die Säule zu verhindern, wird der verbleibende Rest filtriert und anschließend direkt injiziert. Zur Trennung der Proben wird eine präparative Stahlsäule mit dem Füllmaterial Octadecyl-(C18)-Reversed Phase (Nucleosid RP-18; Fa. Machery & Nagel, Düren) verwendet. Als mobile Phase wird auch für die präparative Trennung ein Gemisch aus Methanol entionisiertem Wasser (85:15) verwendet. Zur

Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wird die HPLC-Eluatfraktion, die den Alkohol enthält, ausgeschleust und die mobile Phase im Vakuum abdestilliert. Die Produkte und Edukte werden mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmung und der NMR-Spektroskopie identifiziert (Abschnitt 6.2).

Da die präparative Trennung der Produkte und Edukte mit der HPLC im Vergleich zur nasschemischen Aufarbeitung kostenintensiver ist, wird eine Aufarbeitung mittels HPLC zunächst nur beispielhaft für einige Proben durchgeführt. Durch den Vergleich der Ergebnisse der nasschemischen und säulenchromatographischen Aufarbeitung mit der Aufarbeitung über die HPLC wird überprüft, inwieweit die nasschemische und säulenchromatographische Aufarbeitung eine hinreichende Reinheit der Produkte gewährleistet.

Die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse für 2,5-Dimethylphenylphenylmethanol erfolgt für die beiden unterschiedlich aufgearbeiteten Hälften der Elektrolytlösung über eine analytische chirale HPLC-Säule (Whelk-O 1 (*R,R*)-Säule (Merck)). Die Stahlsäule enthält als Füllmaterial Silicagel (Partikelgröße 5/12  $\mu\text{m}$ ) und den chiralen Selektor (3*R*,4*R*)-4-(3,5-dinitrobenzamido)-1,2,3,4-tetrahydro-phenantren ((*R,R*)-Whelk-O 1). Als mobile Phase wird das System *n*-Hexan/2-Propanol (99,7/0,3) verwendet. Zur Eichung der Säule wird das Racemat des Alkohols injiziert. Die Peakflächen im Chromatogramm ergeben für das Racemat einen Enantiomerenüberschuss von 0%. Die genauen Parameter der verschiedenen HPLC-Methoden sind in Abschnitt 6.3 aufgeführt.

### 3.3.1.2 Ergebnisse

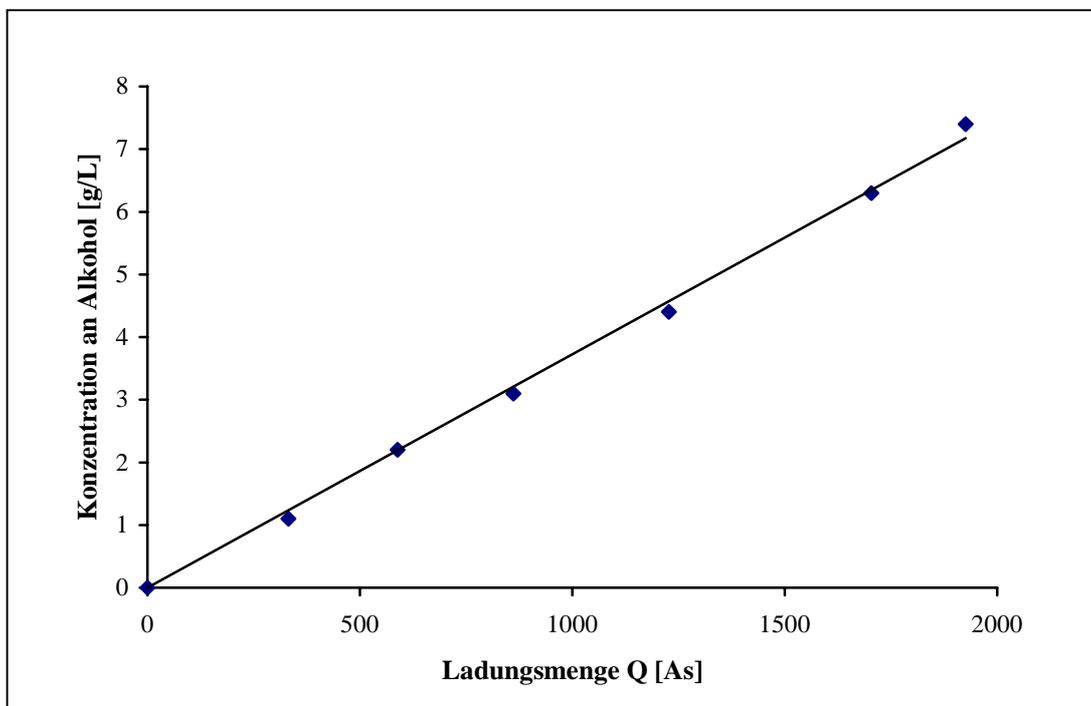
Die Grunddiagramme sind identisch mit den in Abschnitt 3.2.2 dargestellten Grunddiagrammen (Abb. 3.10). Auch für 2,5-Dimethylbenzophenon zeigt sich im Dreieckspannungsdiagramm nur in Gegenwart von Phenol eine Umsetzung in Form eines kathodischen Peaks (vgl. Abb. 3.11). Die aus den Zyklovoltamogrammen ermittelten Peakpotentiale an den verschiedenen Poly-(3) und an blankem Platin sind in **Tabelle 3.6** zusammengefasst. Sie werden bei der Reduktion als Elektrolysepotentiale verwendet.

**Tabelle 3.6:** Peakpotentiale für die Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin in *N,N*-Dimethylformamid/LiBr in Gegenwart von Phenol.

Elektrode	Peakpotential [V]
Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub>	-2,3
Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,2
Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,3
Pt	-2,2

Im Vergleich mit den in Tab. 3.4 aufgeführten Daten für 4-Methylbenzophenon sind die Peakpotentiale für 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3) weniger in den kathodischen Bereich verschoben. Das zur Polymerisation verwendete Leitsalz zeigt wie bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon keinen nennenswerten Einfluss auf die Peakpotentiale.

Da bei der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon auch die Stromausbeute des Alkohols chromatographisch bestimmt wird, bietet es sich an, die Alkoholbildung bereits während der Elektroreduktion chromatographisch zu verfolgen. **Abbildung 3.13** zeigt die Auftragung der Konzentration an Alkohol in der Katholytlösung in Abhängigkeit von der übertragenen Ladungsmenge am Beispiel einer Elektroreduktion an Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.

**Abbildung 3.13:** Konzentration an Alkohol in der Katholytlösung in Abhängigkeit von der übertragenen Ladungsmenge (Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>).

Die Reduktion wurde nach dem Umsatz einer Ladungsmenge von etwa 1930 As (entspricht 20 mmol Elektronen) abgebrochen. Wie in der Abbildung zu sehen steigt bei der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> die Konzentration an Alkohol in der Katholytlösung linear mit der übertragenen Ladungsmenge. Dies gilt auch für die Elektroreduktionen an Poly-(3), welches in Gegenwart der anderen Leitelektrolyte generiert wurde, und für die Reduktion an blankem Platin. Weder an Poly-(3) noch an blankem Platin entstand bei der Elektroreduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon das entsprechende Pinakol.

**Tabelle 3.7** fasst die Ergebnisse der Reduktionen an blankem Platin und an Poly-(3) für die nasschemische (A) und die HPLC-Aufarbeitung (B) der Katholytlösung zusammen. Neben den verwendeten Elektrolysepotentialen sind die Beträge der mittleren Stromdichte, die Werte für die Stromausbeute des Alkohols sowie seine Enantiomerenüberschüsse aufgelistet. Die in der Zeile mit der Nr. 7 aufgeführten Daten (Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub>) sind Mittelwerte aus sechs Elektrolysen mit jeweils neu hergestellten Arbeitselektroden. Die Daten in den Zeilen Nr. 9 und Nr. 11 (Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> und Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) sind Mittelwerte aus fünf Elektroreduktionen ebenfalls mit jeweils neu hergestellten Arbeitselektroden. Nach der Elektroreduktion blätterte Poly-(3) häufig von der Elektrode ab. Daher war ein zweiter Einsatz der polymerbeschichteten Elektroden nur in drei Fällen möglich. Mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Poly-(3) stehen jeweils für einen zweiten Einsatz von Poly-(3) (lfd. Nr. 8, 10 und 12). Wiederum ist bei einem zweiten Einsatz der polymerbeschichteten Elektroden keine Abnahme des chiralen Induktionsvermögens zu beobachten. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an blankem Platin in Zeile Nr. 13 mit aufgeführt.

**Tabelle 3.7:** Ergebnisse der Elektrolysen von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3) und an blankem Platin.

Lfd. Nr.	Elektrode	Potential [V]	Stromdichte <sup>a</sup> [mA/cm <sup>2</sup> ]	Stromausbeute Alkohol [%]		Enantiomerenüberschuss [%]	
				A <sup>b</sup>	B <sup>c</sup>	A	B
7	Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub>	-2,3	16,6	56	58	2	2
8	*Poly-(3)/LiClO <sub>4</sub> <sup>d</sup>	-2,3	15,6	73	70	2	2
9	Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,2	14,8	50	49	2	n. b. <sup>e</sup>
10	*Poly-(3)/Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,2	16,6	47	45	3	n. b.
11	Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,3	18,8	53	50	2	n. b.
12	*Poly-(3)/Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-2,3	18,7	66	68	4	n. b.
13	Pt	-2,2	17,8	75,4	n. b.	-	-

<sup>a</sup> Betrag der mittleren Stromdichte.

<sup>b</sup> Nasschemische Aufarbeitung.

<sup>c</sup> Chromatographische Aufarbeitung.

<sup>d</sup> \* bedeutet 2. Einsatz der Polymerelektrode.

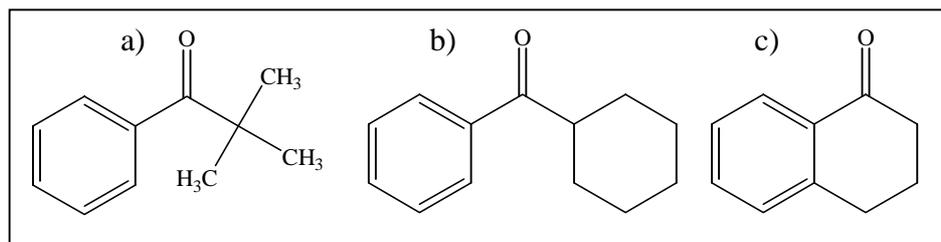
<sup>e</sup> n. b.: nicht bestimmt.

Die Werte für die nasschemische Bestimmung der Stromausbeute und für die Bestimmung der Stromausbeute über die analytische HPLC stimmen in Tab. 3.7 überein. Auch die Enantiomerenüberschüsse zeigen bei den Elektrolysen an Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> (lfd. Nr. 7 und 8) für die nasschemische Aufarbeitung (A) und für die Aufarbeitung über die präparative HPLC (B) eine gute Übereinstimmung. Da die nasschemische und säulenchromatographische Aufarbeitung der Elektrolytlösung im Vergleich zur Aufarbeitung über die HPLC eine hinreichende Reinheit der Produkte gewährleistet, wurde bei den weiteren Elektrolysen auf die kostenintensivere präparative Trennung der Elektrolyseprodukte über die HPLC verzichtet.

Wie bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon lässt sich auch bei der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon kein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitsalzes auf das asymmetrische Induktionsvermögen von Poly-(3) feststellen. Die bei der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(3) erzielten Enantiomerenüberschüsse fallen geringer aus als die optischen Reinheiten, die bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon (Abschnitt 3.2.2, Tab. 3.5) erzielt wurden. In allen Fällen weist der erste Peak im Chromatogramm eine kleinere Fläche auf als der zweite.

### 3.3.2 *t*-Butylphenylketon, Cyclohexylphenylketon und $\alpha$ -Tetralon

Als nächstes wurde die Elektrodreduktion der in **Abbildung 3.14** dargestellten prochiralen Arylketone *t*-Butylphenylketon, Cyclohexylphenylketon und  $\alpha$ -Tetralon an den polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen und an blankem Platin untersucht.



**Abbildung 3.14:** prochirale Arylketone: a) *t*-Butylphenylketon, b) Cyclohexylphenylketon, c)  $\alpha$ -Tetralon.

Obwohl sich auch jetzt in den zyklischen Voltamogrammen zur Festlegung der Elektrolysepotentiale kathodische Wellen zeigten (vgl. Abb. 3.11), gelang in dem Elektrolytssystem *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid in Gegenwart von Phenol bei einem Elektrolysepotential von 2,4 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> keine Reduktion der Ketone. Weder bei der nasschemischen noch bei der chromatographischen Aufarbeitung konnte der Alkohol oder das Pinakol nachgewiesen werden. Die Ketone wurden bei der Aufarbeitung fast vollständig zurückgewonnen. Offenbar erfolgte bei der Festlegung des Elektrolysepotentials nur die Reduktion des Phenols, nicht aber die der anderen Edukte. Daher kann für diese Substrate das chirale Erkennungsvermögen von Poly-(3) im reduzierten, ungeladenen Zustand nicht untersucht werden.

## 3.4 Redoxstabilität des Polymers, spektroskopische Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz und Untersuchungen zur Leitfähigkeit

### 3.4.1 Redoxstabilität

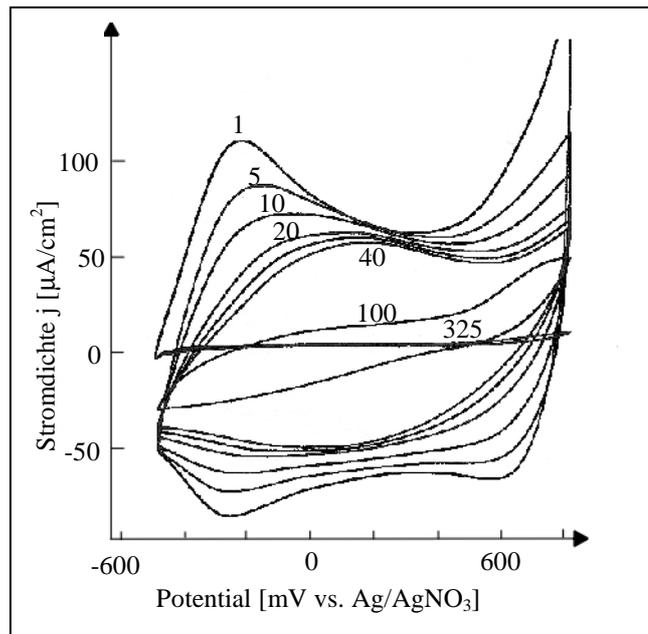
Poly-(3) wird zur Überprüfung der Redoxstabilität solange mittels zyklischer Voltametrie auf- und wieder entladen bis keine Redoxaktivität mehr feststellbar ist.

#### 3.4.1.1 Experimentelles

Zunächst wird ein Polymer vom Typ A wie in Abschnitt 3.1.1.1 beschrieben frisch polymerisiert, entladen und mit Acetonitril gespült. Anschließend wird im monomerfreien Elektrolytssystem Acetonitril/0,1 M LiClO<sub>4</sub> der Potentialbereich von -500 bis +800 mV mit einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s zyklisch durchlaufen. Die Aufnahme der Dreieckspannungsdiagramme erfolgt in der in Abschnitt 3.1.1.1 (Abb. 3.2) beschriebenen H-Zelle. Zu verschiedenen Zeitpunkten wird ein Potentialdurchlauf aufgezeichnet. Über die zeitliche Abnahme der Oxidations- und Reduktionspeakstromdichte wird die Redoxstabilität des Polymers ermittelt.

#### 3.4.1.2 Ergebnisse

Poly-(3) weist bei seiner wiederholten Auf- und Entladung nur eine geringe Stabilität auf. **Abbildung 3.15** zeigt hierzu das Dreieckspannungsdiagramm von Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> vom Typ A. In der Abbildung sind in Reihenfolge der abnehmenden Oxidations- bzw. Reduktionspeakstromdichte der 1., 5., 10., 20., 30., 40., 100. und der 325. Scan dargestellt.



**Abbildung 3.15:** Dreiecksspannungsdiagramm von Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> (Typ A) in Acetonitril/0,1 M LiClO<sub>4</sub>; Erläuterungen im Text.

Aus Abb. 3.15 lässt sich ersehen, dass die Redoxaktivität von Poly-(3)/LiClO<sub>4</sub> bereits beim fünften Zyklus merklich abgenommen hat. Dieser Trend setzt sich mit zunehmender Zyklenzahl fort, bis die Oxidationspeakstromdichte von Poly-(3) nach 40 Zyklen nur noch die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes erreicht. Nach 100 Zyklen ist nur noch eine sehr geringe Redoxaktivität vorhanden. Nachdem das Polymer über Nacht weiter auf- und wieder entladen wurde, ließ sich am nächsten Morgen nach 325 Zyklen keine elektrochemische Aktivität mehr beobachten. Der 325. Zyklus gleicht einem Grunddiagramm. Die starke Abnahme der Elektroaktivität mit fortschreitender Zyklenzahl kann bei allen Poly-(3) unabhängig von dem zur Polymerisation verwendeten Leitsalz beobachtet werden. Für Laborversuche ist die Stabilität der Redoxaktivität von Poly-(3) jedoch ausreichend, wie die in den Abschnitten 3.1.2, 3.2 und 3.3 beschriebenen Untersuchungen zeigen.

### 3.4.2 Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie und Untersuchungen zur Leitfähigkeit

Nach dem Polaronen-Bipolaronen-Modell (Abschnitt 2.2.2.1) entstehen bei der Oxidation von Polypyrrol zunächst Polaronen. Diese Radikalkationen tragen freie Elektronen und weisen einen Spin auf, der ein magnetisches Moment besitzt. Polaronen lassen sich folglich mit der Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) nachweisen. Diese Messmethode wurde 1945 von Zavoisky zur Charakterisierung von paramagnetischen

Substanzen entwickelt. Mittels simultaner elektrochemischer ESR-Spektroskopie (SEESR-Spektroskopie) kann die Spindichte<sup>13</sup> in Abhängigkeit vom Potential bestimmt werden [196,218-221]. Auf diese Weise kann direkt die potentialabhängige Bildung der Polaronen und bei einer Schwächung oder Abwesenheit eines ESR-Signals mit steigendem Potential indirekt die Entstehung der Bipolaronen beobachtet werden [178-184]. SEESR-Untersuchungen von Poly-(3), das in Gegenwart der verschiedenen Leitelektrolyte ( $\text{Me}_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  und  $\text{LiClO}_4$ ) generiert wird, sollen zeigen, ob die Verwendung der verschiedenen Elektrolyte zu Unterschieden in der Bildung und der Konzentration der Radikalkationen in Poly-(3) führt.

Die ESR-Experimente werden mit einem ESR-Spektrometer der Firma Bruker ER 200 D durchgeführt. Die Aufnahme der Zyklovoltamogramme und das Anlegen einer Spannung erfolgt über einen Potentiostan Wenking POS 73, der über einen Computer (Pentium II, 400 MHz) gesteuert wird. Für die Datenspeicherung und -bearbeitung wird ebenfalls ein Computer mit verschiedenen Programmen<sup>14</sup> verwendet. Für die SEESR-Untersuchungen wird eine Zelle, die erstmals von Allendoerfer *et al.* [222] entwickelt und von Hamann *et al.* [223,224] für diese Zwecke verbessert wurde, verwendet.

Monomer (3) wird in Gegenwart der verschiedenen Leitelektrolyte in Acetonitril in der SEESR-Zelle potentiodynamisch in der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Weise polymerisiert. Nach der Polymerisation wird das Polymer entladen und die Zelle mehrfach mit monomerfreier Lösung gespült. Nach dem Spülen wird die Zelle mit dem monomerfreien Elektrolytssystem Acetonitril/0,1 M  $\text{LiClO}_4$ , das vorher ca. 15 Minuten mit Argon entgast wird, gefüllt. Zunächst wird ein Zyklovoltammogramm aufgenommen, das zur Untersuchung der elektrochemischen Aktivität des Polymers dient. Anschließend wird geprüft, ob das vollständig entladene Polymer ohne Anlegen eines Potentials ein ESR-Signal zeigt. Danach wird ein Potential von -500 mV an das Polymer angelegt und wiederum untersucht, ob sich ein ESR-Signal beobachten lässt. Das Potential wird in 50 mV Schritten in anodische Richtung bis +800 mV geändert. Bei jedem angelegten Potential wird geprüft, ob sich ein ESR-Signal ermitteln lässt. Nach Abschluss der ESR-Untersuchungen wird nochmals ein

---

<sup>13</sup> Zur Bestimmung der Spindichte wird ein Potentialbereich mit einer bestimmten Potentialanstiegsgeschwindigkeit zyklisch durchlaufen und das erhaltene Absorptionssignal in regelmäßigen Zeitabständen integriert.

<sup>14</sup> Richard Kaupass sei an dieser Stelle für die Entwicklung von Programmen zur Datenerfassung und -bearbeitung gedankt.

Zyklovoltamogramm zur erneuten Überprüfung der elektrochemischen Aktivität aufgezeichnet.

Im Gegensatz zu den an Poly-(1) und Poly-(2) durchgeführten Untersuchungen [38,225] lässt sich für Poly-(3) kein ESR-Signal ermitteln. Eine Vergrößerung des Potentialbereiches auf -1000 mV bis +1000 mV ergibt ebenfalls bei keinem Potential ein ESR-Signal. Die Zyklovoltamogramme, die am Ende der ESR-Experimente aufgezeichnet werden, zeigen im Gegensatz zu denen, die vor den Messungen aufgenommen werden, keine Redoxaktivität für Poly-(3) mehr.

Da sich aufgrund der ESR-Untersuchungen keine Aussage zur Leitfähigkeit von Poly-(3) machen lässt, sollten an Poly-(3) Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Diese Messungen beruhen auf der Widerstandsmessung eines Polymerfilms, der bei seiner Polymerisation zwei Elektroden miteinander verbindet [175,226]. Bei der Polymerisation von Monomer (3) kann jedoch kein ausreichend dicker Polymerfilm zur Verbindung der Elektroden erzeugt werden, so dass auf diese Weise die Leitfähigkeit von Poly-(3) nicht bestimmt werden kann.

# Kapitel 4

## Diskussion

### 4.1 Elektrochemisches Verhalten

Zur Untersuchung des Substituenteneinflusses der Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Pyrrolnukleus auf das elektrochemische Verhalten werden die elektrochemischen Daten für Poly-(3) anhand eines Vergleiches mit den Daten von Poly-(2) und Polypyrrol diskutiert. **Tabelle 4.1** fasst die entsprechenden Daten in Acetonitril zusammen.

**Tabelle 4.1:** *Elektrochemische Daten der Monomere (2) und (3), des Pyrrols und der entsprechenden Polymere in Acetonitril; Bezugssystem Ag/AgNO<sub>3</sub>, Potentialanstiegsgeschwindigkeit 10 mV/s.*

Derivat	Elektrolyt	$E_{ma}^a$ [mV]	$E_{pa}^b$ [mV]	$E_{pc}^c$ [mV]	$\Delta E^d$ [mV]
Pyrrol [39,137,211]	LiClO <sub>4</sub>	930	-380	-710	330
	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	- <sup>e</sup>	-360	-560	230
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-	-370	-595	225
	Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	-	-430	-560	130
	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	930	-370	-570	200
(2) [39]	LiClO <sub>4</sub>	1090	540	470	70
	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	1090	520	470	50
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	1090	530	470	60
	Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	1160	550	480	70
	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	1140	590	500	90
(3)	LiClO <sub>4</sub>	820	-230	-300	70
	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	890	-300	-360	60
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	840	-10	n. b. <sup>f</sup>	n. b.
	Me <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	880	0	~-70 <sup>g</sup>	~70
	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	900	-120	-190	70

<sup>a</sup> Oxidationspotential des Monomers.

<sup>b</sup> Oxidationspotential des Polymers.

<sup>c</sup> Reduktionspotential des Polymers.

<sup>d</sup> Potentialdifferenz:  $|E_{pa} - E_{pc}|$ .

<sup>e</sup> in der Literatur sind nicht für alle verwendeten Elektrolyte die entsprechenden Daten vorhanden.

<sup>f</sup> n. b. nicht bestimmbar aufgrund des breiten Reduktionspeaks (vgl. Abschnitt 3.1.2).

<sup>g</sup> abgeschätzter Wert aufgrund des breiten Reduktionspeaks (vgl. Abschnitt 3.1.2).

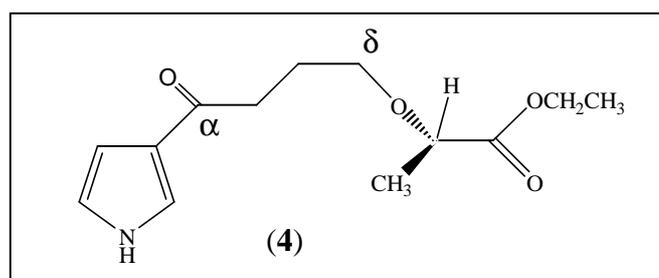
Für die Oxidation der Monomere ergibt sich geordnet nach steigendem Oxidationspotential ( $E_{ma}$ ) folgende Reihe: Monomer (3) < Pyrrol < Monomer (2). Diese Reihenfolge lässt sich durch die induktiven Effekte der Substituenten in der Seitenkette erklären. Im Fall von Monomer (3) wird durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppe die Stabilität des im ersten Schritt der Polymerisation gebildeten Radikalkations (Abb. 2.5) erhöht. Die Erhöhung der Stabilität bewirkt wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben im Vergleich zum unsubstituierten Pyrrol eine Verschiebung des Oxidationspotentials in den kathodischen Bereich [113,142]. Im Fall von Monomer (2) destabilisiert dagegen der von der Carbonylgruppe ausgehende negative induktive Effekt das gebildete Radikalkation und führt so im Vergleich zum Pyrrol zu einer Verschiebung des Oxidationspotentials in anodische Richtung [140,143].

Es ist literaturbekannt, dass bei einer Substitution des Pyrrolnukleus aufgrund der sterischen Ansprüche der Substituenten die Oxidation der resultierenden Polymere erschwert wird. Dies führt zu einer Verschiebung der Oxidationspotentiale in anodische Richtung [142]. Der Vergleich der aufgelisteten Daten für die Oxidation der Polymere ( $E_{pa}$ ) zeigt diese Verschiebung sowohl für Poly-(2) als auch für Poly-(3). Weiterhin entsteht durch elektronenziehende Substituenten in der Polymerkette eine positive Ladungsdichte. Die Oxidation des Polymers wird zusätzlich erschwert, was ebenfalls zu einer Verschiebung der Oxidationspotentiale in anodische Richtung führt [140,142, 143]. Daher ist das Oxidationspotential von Poly-(2) aufgrund der Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung im Vergleich zu dem Oxidationspotential von Poly-(3) stärker in anodische Richtung verschoben.

Wie der Vergleich zeigt steht Poly-(3) in seinem elektrochemischen Verhalten zwischen Poly-(2) und Polypyrrol. Es ist bekannt, dass Polypyrrol aufgrund seines geringen Oxidationspotentials extrem empfindlich gegenüber Luftsauerstoff ist und dass im reduzierten Zustand relativ schnell Autoxidation erfolgt [125,210]. Dies scheint auch für Poly-(3) zu gelten. Bei der Überprüfung der Redoxstabilität (Abschnitt 3.4.1, Abb. 3.15) wurde bereits nach wenigen Zyklen eine deutliche Abnahme der Stromdichte registriert. Sämtliche elektrochemischen Experimente (Polymerisation und elektrochemische Charakterisierung) erfolgten unter Inertgas. Nach der Polymerisation wurde der Polymerfilm entladen (bis kein Strom mehr registriert wurde). Anschließend wurde das Polymer mit Acetonitril gewaschen und bis zum Einsatz darin aufbewahrt.

Weder das Acetonitril, das zum Waschen verwendet wurde, noch das Acetonitril für die Aufbewahrung wurde vor dem Einsatz vom Luftsauerstoff befreit. Es ist daher zu vermuten, dass nach der Polymerherstellung durch den gelösten Sauerstoff eine langsame oxidative Zerstörung oder Veränderung der Polymerstruktur erfolgte. In einem entsprechenden Kontrollexperiment, bei dem sämtliche Lösungen entgast wurden, zeigte Poly-(3) eine deutlich verbesserte Redoxstabilität [227].

Im Gegensatz zu Poly-(3) weist Poly-(2) auch ohne Entgasen sämtlicher Lösungen eine hohe Redoxstabilität auf. Inzwischen wurden die Experimente auf das in **Abbildung 4.1** dargestellte Pyrrolderivat (*S*)-(-)-2-[4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-butoxy]-propionsäureethylester (Monomer (4)), das sich von Monomer (3) nur durch die Position der Carbonylgruppe unterscheidet ( $\delta$  oder  $\alpha$ -ständig zum Pyrrolnukleus), ausgedehnt [228].



**Abbildung 4.1:** (*S*)-(-)-2-[4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-butoxy]-propionsäureethylester, Monomer (4) [228].

Poly-(4) weist wie Poly-(2) aufgrund der Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Position des Pyrrolnukleus ein höheres Oxidationspotential auf als Poly-(3). Aufgrund des höheren Oxidationspotentials scheinen Poly-(2) und Poly-(4) unempfindlicher gegen Angriffe durch Luftsauerstoff zu sein, so dass bis zu 100 Redoxzyklen ohne Abnahme der Redoxaktivität durchlaufen werden können [107,228].

Neben der Verschiebung der Oxidationspotentiale der Monomere und der Polymere bewirkt die Substitution des Pyrrolnukleus sowohl für Poly-(2) als auch für Poly-(3) eine Verbesserung der Redoxreversibilität. Im Gegensatz zu Polypyrrol mit einer Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak von  $\Delta E = 330$  mV ( $\text{LiClO}_4$ ) ergeben sich für Poly-(2) und Poly-(3) bei der Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 10 mV/s Werte von 60 bis 70 mV. Durch die Substitution erhalten sowohl Monomer (2) und (3) als auch Poly-(2) und Poly-(3) einen lipophileren

Charakter [144,204], der sich bereits in der Löslichkeit der Monomere zeigt. Monomer (2) und (3) sind im Gegensatz zu Pyrrol in Wasser unlöslich. Für die Polymere Poly-(2) und Poly-(3) bewirkt der lipophilere Charakter im Vergleich zum hydrophileren Polypyrrol eine bessere Solvatation durch organische Lösungsmittel [39]. Eine bessere Solvatation durch das Lösungsmittel führt zu einer größeren Mobilität der Leitsalzionen im Polymer<sup>1</sup> und damit zu einer Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit. Dies spiegelt sich in einer verbesserten Redoxreversibilität wider. Weiterhin ist bekannt, dass funktionelle Gruppen, wie z. B. Ester- oder Ethergruppen, die in der Seitenkette bei Poly-(2) und auch bei Poly-(3) vorhanden sind, eine bessere Solvatation der Kationen im Polymer und damit ebenfalls eine Verbesserung der Redoxreversibilität bewirken [39,204,206].

Mit steigender Potentialanstiegsgeschwindigkeit lässt sich bei allen Poly-(3) eine Verbreiterung und eine Verschiebung der Peaks in Richtung des Potentialanstiegs beobachten. Dadurch vergrößern sich die Potentialdifferenzen bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von 100 mV/s auf Werte von 100 (Poly-(3)/Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) bis 250 mV (Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>). Die logarithmische Auftragung der Peakstromdichten gegen die Potentialanstiegsgeschwindigkeit (Abb. 3.5) zeigt allerdings, dass der Ladungstransport kaum von der Ionenwanderung bestimmt wird und dass das Redoxverhalten für Poly-(3) vom Typ A bei Potentialanstiegsgeschwindigkeiten bis 100 mV/s überwiegend oberflächenkontrolliert ist. Die einzige Ausnahme bildet Poly-(3)/Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, bei dem sowohl für den Lade- als auch für den Entladevorgang das Redoxverhalten bereits bei Potentialanstiegsgeschwindigkeiten von 40 bis 100 mV/s eher transportkontrolliert ist (Abschnitt 3.1.2.1.2). Vermutlich ist auch die Verbreiterung und die Verschiebung der Peaks bei allen Poly-(3) auf die oxidative Zerstörung des Polymerfilms mit zunehmender Zyklenzahl zurückzuführen.

### Leitsalzeinfluss

Das Redoxverhalten und die Elektroaktivität des Polymers wird von der Lipophilie des Elektrolytsystems und des Polymers bestimmt [135,191,201]. Der lipophile Charakter der zu Polymerisation verwendeten Leitsalzkationen nimmt in der Reihe  $\text{Li}^+ < \text{Et}_4\text{N}^+ < \text{Bu}_4\text{N}^+$  zu. Poly-(3), das in Gegenwart des lipophilen Kations  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  generiert wird, zeigt im Vergleich mit Poly-(3)/ $\text{Li}^+$  und Poly-(3)/ $\text{Et}_4\text{N}^+$  die geringste

<sup>1</sup> Bei der Auf- und Entladung der Polymere wandern die Ionen des Leitelektrolyten in das Polymer ein

Elektroaktivität und den größten Einfluss der Ionenwanderung auf das Redoxverhalten (Abb. 3.4 und 3.5). Dagegen zeigt Poly-(2), das in Gegenwart des gleichen Kations  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  hergestellt wird, im Vergleich eine größere Elektroaktivität als Poly-(2)/ $\text{Li}^+$  oder Poly-(2)/ $\text{Et}_4\text{N}^+$ . Das Polypyrrolgrundgerüst von Poly-(3) und von Poly-(2) wird durch die Substitution im Vergleich zum Polypyrrol lipophiler wie die verbesserte Redoxreversibilität in Acetonitril zeigt [144,204]. Allerdings ist die Polymermatrix von Poly-(3) nicht so lipophil wie die von Poly-(2), was sich in der geringen Elektroaktivität von Poly-(3)/ $\text{Bu}_4\text{N}^+$  widerspiegelt. Wie schon beim Vergleich der Oxidationspotentiale scheint Poly-(3) auch bei der Betrachtung des lipophilen Charakters zwischen Poly-(2) und Polypyrrol zu stehen.

## 4.2 Enantioselektives Erkennungs- und Induktionsvermögen im oxidierten und im reduzierten Zustand des Polymerfilms

Für die Untersuchung des chiralen Erkennungsvermögens im oxidierten Zustand wurden in Acetonitril in Gegenwart enantiomerenreiner Leitelektrolyte zyklische Voltamogramme aufgenommen ("recognition effect", Abschnitt 2.2.2.3). Außerdem wurde die Polymerisation in Gegenwart enantiomerenreiner Leitsalze verfolgt. Die Überprüfung des chiralen Induktionsvermögens im reduzierten Zustand erfolgt durch den Einsatz in der Elektrolyse bei der Reduktion prochiraler Ketone. Der Einfluss der Carbonylgruppe auf das chirale Erkennungs- und Induktionsvermögen wird über den Vergleich mit den an Poly-(2) erzielten Ergebnissen diskutiert.

### Oxidierter Zustand

Poly-(3) zeigt im oxidierten Zustand in den zyklischen Voltamogrammen weder in Gegenwart der beiden Enantiomere der Camphersulfonsäure (Abb. 3.6) noch in Gegenwart der Enantiomere des Ephedrin-Hydrochlorids ein chirales Erkennungsvermögen. Außerdem lässt sich Monomer (3) problemlos in Gegenwart des (*S*)- und des (*R*)- Enantiomers der Camphersulfonsäure polymerisieren und zeigt demnach ebenfalls kein chirales Erkennungsvermögen. Im Gegensatz dazu zeigen Poly-(2)/Monomer (2) und Poly-(4)/Monomer (4) sowohl in den zyklischen Voltamogrammen als auch bei der bzw. aus dem Polymer hinaus (Prinzip der Elektroneutralität, Abschnitt 2.2.1).

Polymerisation in Gegenwart der Enantiomere der Camphersulfonsäure<sup>2</sup> ein chirales Erkennungsvermögen [39,107,228].

Diese Ergebnisse lassen sich mit der in Abschnitt 2.1.3 erläuterten **“Drei-Punkt-Regel“** (Abb. 2.1) erklären [52]. Die im Fall von Poly-(2) und Monomer (2) vorhandene Carbonylgruppe bietet im Übergangszustand die Möglichkeit zur Ausbildung von  $\pi$ -Donor/Akzeptor-, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und sterischen Wechselwirkungen. Die Abwesenheit dieser funktionellen Gruppe scheint bei Poly-(3) und Monomer (3) dazu zu führen, dass im Übergangszustand nicht genügend selektive intermolekulare Wechselwirkungsmöglichkeiten für die Erkennung durch chirale Leitelektrolyte bestehen. Als Folge davon unterbleibt eine chirale Erkennung im oxidierten Zustand.

#### Reduzierter Zustand: Elektrolyse von 4-Methylbenzophenon

Um Poly-(3) mit Poly-(2) und Poly-(4) hinsichtlich ihres enantioselektiven Induktionsvermögens im reduzierten Zustand vergleichen zu können, wurde als Modellreaktion die Reduktion von 4-Methylbenzophenon ausgewählt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst.

**Tabelle 4.2:** *Ergebnisse der Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3), Poly-(2) und Poly-(4).*

Polymer	Leitelektrolyt bei der Polymerisation	Stromausbeute <sup>a</sup>		Optische Reinheit des Alkohols [%]
		Alkohol [%]	Pinakol [%]	
Poly-(3)	LiClO <sub>4</sub>	55	-	5
	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	52	-	4
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	66	-	6
Poly-(2) [35]	LiClO <sub>4</sub>	80	-	17
	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	66	-	13
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	43	-	8
Poly-(4) [228]	LiClO <sub>4</sub>	75	-	9
	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	70	-	5
	Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	63	-	3

<sup>a</sup> siehe Fußnote Tab. 2.2 (S. 39).

<sup>2</sup> Das chirale Erkennungsvermögen von Poly-(2) und Poly-(4) im oxidierten Zustand ist nicht in Gegenwart der Enantiomere des Ephedrin-Hydrochlorids untersucht worden.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Reduktionen von 4-Methylbenzophenon fallen zwei wesentliche Punkte auf:

1. Die bei den Reduktionen an Poly-(3) erzielten optischen Reinheiten liegen mit Werten von bis zu 6% *op* deutlich niedriger als die an Poly-(2) erzielten Reinheiten mit Werten bis zu 17% *op*. Auch im reduzierten Zustand bietet Poly-(3) durch die Abwesenheit der Carbonylgruppe im Übergangszustand anscheinend weniger selektive intermolekulare Wechselwirkungsmöglichkeiten für die chirale Erkennung. Dies führt bei den Reduktionen an Poly-(3) zu einem geringeren optischen Induktionsvermögen. Allerdings ergeben auch die Reduktionen an Poly-(4) mit Werten von 3 bis 9% *op* im Vergleich mit den an Poly-(2) erzielten Ergebnissen ein geringeres chirales Induktionsvermögen. Für die chirale Induktion im reduzierten Zustand scheint daher neben der  $\alpha$ - auch die  $\delta$ -ständige Carbonylgruppe eine Rolle zu spielen.
2. Bei den Reduktionen an Poly-(3) wird im Gegensatz zu denen an Poly-(2) und Poly-(4) kein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten auf das chirale Induktionsvermögen festgestellt. Es ist zu vermuten, dass sich die Polymerstruktur von Poly-(3) aufgrund der Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff im reduzierten Zustand (vgl. Abschnitt 4.1) während der reduktiven Umsetzung des prochiralen Ketons verändert hat. Zukünftige Untersuchungen an Poly-(3), bei denen sämtliche Lösungen entgast sind und bei denen die Reduktionen unter absolutem Luftsauerstoffausschluss erfolgen, sollten zeigen, ob in diesem Fall ein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten beobachtet werden kann.

Hinsichtlich der Ergebnisse sollte überprüft werden, ob das Einbringen weiterer Carbonylgruppen oder anderer funktioneller Gruppen in die Seitenkette des Pyrrolnukleus von Monomer (2) und Poly-(2) eine zusätzliche Verbesserung der chiralen Induktion bewirkt. Des Weiteren sollte die Einführung einer zweiten Seitenkette in 4-Position des Pyrrolnukleus untersucht werden. Zusätzliche zur Koordination befähigte Gruppen in dieser Seitenkette, z. B. eine Carbonylgruppe in  $\alpha$ - und  $\delta$ -Position zum Pyrrolnukleus, sollten die chirale Erkennung des resultierenden Polymers weiter verbessern.

### **Elektrolyse von 2,5-Dimethylbenzophenon**

Aufgrund der unterschiedlicheren Substituenten am prochiralen Zentrum wurde für die Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon im Vergleich zu der Reduktion von 4-Methylbenzophenon ein größeres chirales Induktionsvermögen erwartet. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse fallen jedoch mit Werten von bis zu 4% *ee* (Tab. 3.7) geringer aus. Wie schon bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon diskutiert scheint Poly-(3) auch bei der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon nicht ausreichend selektive Wechselwirkungsmöglichkeiten zu bieten. Entsprechende Elektrolysen an Poly-(2) sollten zeigen, ob dies auf die fehlende Carbonylgruppe zurückzuführen ist.

Außerdem lässt sich auch bei der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon kein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten feststellen. Dies könnte wie bereits bei der Reduktion von 4-Methylbenzophenon diskutiert auf der Veränderung der Polymerstruktur während der reduktiven Umsetzung des Ketons beruhen. Entsprechende Untersuchungen, bei denen sämtliche Lösungen entgast sind und die unter absolutem Sauerstoffausschluss erfolgen, sollten zeigen, ob in diesem Fall für Poly-(3) ein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten deutlich wird. Des Weiteren sollte überprüft werden, ob bei der Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon an Poly-(2) ein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten zu beobachten ist.

### **Elektrolyse von *t*-Butylphenylketon, Cyclohexylphenylketon und $\alpha$ -Tetralon**

Die Ketone *t*-Butylphenylketon, Cyclohexylphenylketon und  $\alpha$ -Tetralon wurden bei einem Elektrolysepotential von 2,4 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> in dem Elektrolytsystem *N,N*-Dimethylformamid/Lithiumbromid mit Phenol als Protonendonator weder an Poly-(3) noch an blankem Platin reduziert. Dagegen wurden bei Untersuchungen von Horner *et al.* [10] und Moutet *et al.* [16] *t*-Butylphenylketon und  $\alpha$ -Tetralon in wässrigem Medium zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. In protischen Lösungsmitteln ist das Reduktionspotential der Ketone aufgrund der Protonierung der Carbonylgruppe durch das Lösungsmittel in anodische Richtung verschoben. Da die Carbonylgruppe der Ketone in dem aprotischen Lösungsmittel *N,N*-Dimethylformamid nicht durch das Lösungsmittel aktiviert wird und anscheinend auch keine ausreichende Aktivierung

durch den Protonendonator erfolgt, ist das Reduktionspotential der Ketone in *N,N*-Dimethylformamid vermutlich weit in den kathodischen Bereich verschoben. Weiterhin könnte Adsorptionshemmung dieser Ketone ein Grund dafür sein, dass sie nicht reduziert werden. Um zu überprüfen, ob die mangelnde Aktivierung der Carbonylgruppe der Ketone durch aprotische Lösungsmittel der Grund für die nicht erfolgte Reduktion dieser Ketone ist, sollten Elektrolysen in protischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Zu diesem Zweck muss jedoch zunächst ein Elektrodenmaterial gefunden werden, das sich nicht bei der Polymerisation der Monomere anodisch auflöst und in protischen Lösungsmitteln eine hinreichend große Wasserstoffüberspannung aufweist [37].

### **4.3 Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie und Untersuchungen zur Leitfähigkeit**

Bei den Untersuchungen von Poly-(3) mittels SEESR-Spektroskopie konnte bei keinem der angelegten Potentiale ein ESR-Signal gemessen werden. Möglicherweise sind die bei der Oxidation von Poly-(3) gebildeten Polaronen zu instabil, so dass die Radikalkonzentration bei der Oxidation von Poly-(3) zu gering ist, um sie mittels ESR-Spektroskopie nachzuweisen. Vermutlich ist die Abwesenheit eines ESR-Signals jedoch auf die bereits in den vorhergehenden Abschnitten diskutierte oxidative Zerstörung der Polymerstruktur durch Sauerstoff zurückzuführen. Die Dreieckspannungsdiagramme, die im Anschluss an die ESR-Untersuchungen aufgezeichnet wurden, deuten auf eine Veränderung der Struktur des Polymers hin. Es konnte keine elektrochemische Aktivität und somit keine elektrochemische Oxidation des Polymerfilms beobachtet werden.

Wie in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, kann die Polymerisation von Monomeren mit starken elektronenziehenden Substituenten zu nichtleitfähigen Filmen führen, da durch derartige Substituenten in der Polymerkette eine positive Ladungsdichte entsteht [142,143]. Diese wirkt bei der Dotierung des Polymers als Barriere und führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit des Polymers [140]. Für Poly-(2) lässt sich ESR-spektroskopisch die Bildung von Polaronen verfolgen [38,225]. Poly-(3) sollte aufgrund der Abwesenheit der elektronenziehenden Carbonylgruppe eine größere Leitfähigkeit besitzen als Poly-

(2). Folglich sollte auch für Poly-(3) die Bildung von Polaronen ESR-spektroskopisch zu beobachten sein. ESR-Untersuchungen an Poly-(3), die unter Ausschluss von Luftsauerstoff erfolgen, sollten zeigen, ob die Abwesenheit eines ESR-Signals auf die Zerstörung der leitfähigen Struktur des Polymerfilms durch Luftoxidation zurückzuführen ist.

Für Polypyrrol lässt sich die Leitfähigkeit über das Zusammenwachsen eines Polymerfilms bestimmen [175,226]. Es ist literaturbekannt, dass substituierte Polypyrrolderivate eine geringere Leitfähigkeit aufweisen als Polypyrrol. Dabei zeigen die in 3-Position substituierten Derivate wie Poly-(3) und Poly-(2) eine größere Leitfähigkeit als die am Stickstoff substituierten Derivate wie Poly-(1) (Abb. 1.1) [138,139,144,151,174]. Für Poly-(1) konnte bei den Untersuchungen zur Leitfähigkeit des Polymers aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Polymerfilme ein Zusammenwachsen des Polymerfilms nicht realisiert werden<sup>3</sup> [38]. Poly-(3) sollte aufgrund der Substitution in 3-Position eine höhere Leitfähigkeit aufweisen als Poly-(1). Die Tatsache, dass auch für Poly-(3) kein Zusammenwachsen des Polymerfilms beobachtet werden kann, zeigt jedoch, dass selbst die vermutlich höhere Leitfähigkeit von Poly-(3) nicht ausreichend hoch für diese Art von Leitfähigkeitsmessungen ist. Aufgrund der Untersuchungen kann daher nur festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit von Poly-(3) gering ist. Für die Verwendung als chirales Auxiliar bei der reduktiven enantioselektiven Synthese ist die Leitfähigkeit der Polypyrrolderivate jedoch nicht von Bedeutung, da die chiral modifizierten Elektrodenoberflächen ohnehin im reduzierten nicht leitfähigen Zustand eingesetzt werden.

---

<sup>3</sup> An Poly-(2) sind entsprechende Untersuchungen nicht durchgeführt worden.

## Kapitel 5

### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese des neuen chiralen Pyrrolderivates **(S)-(-)-4-(Pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester**<sup>1</sup>, welches zur Modifizierung von Platinoberflächen mit einem enantiomerenreinen Polymerfilm verwendet wurde. Die Polymerisation erfolgte potentiodynamisch in Acetonitril in Gegenwart verschiedener Leitelektrolyte (LiClO<sub>4</sub>, Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Me<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, (R)-(-)- und (S)-(+)-Camphersulfonsäure) im Potentialbereich von -600 bis +700 mV vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>. Die Konzentration des Elektrolyten betrug jeweils 0,1 M<sup>2</sup> und die des Monomers 0,05 M.

Die elektrochemische Charakterisierung von Poly-(3) erfolgte mittels zyklischer Voltametrie. Bei Potentialanstiegsgeschwindigkeiten von 10 bis 100 mV/s zeigten die polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen ein überwiegend oberflächenkontrolliertes Redoxverhalten, das von dem für die Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten geprägt ist. Die Redoxstabilität von Poly-(3) erwies sich als gering. Bei Untersuchungen mittels Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie) konnte kein ESR-Signal registriert werden.

Des Weiteren wurde das chirale Erkennungsvermögen im oxidierten Zustand des Polymerfilms überprüft. Dabei zeigte sich bei der Aufnahme von Dreieckspannungsdiagrammen in Gegenwart chiraler Leitelektrolyte kein sogenannter "recognition effect". Ebenso zeigte der Einsatz von enantiomeren Leitelektrolyten keinen Einfluss auf das Polymerisationsverhalten von Monomer (3).

Zur Überprüfung des chiralen Induktionsvermögens im reduzierten Zustand wurde zunächst die Reduktion von 4-Methylbenzophenon an Poly-(3) untersucht. Bei diesen Elektrolysen wurden optische Reinheiten bis zu 6% *op* erzielt. Die Beständigkeit von Poly-(3) erwies sich

---

<sup>1</sup> Dieses Molekül (Abb. 1.2) wird hier und im vorhergehenden Text als Monomer (3) und die polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen als Poly-(3) bezeichnet.

<sup>2</sup> Für die Polymerisation in Gegenwart der Enantiomere der Camphersulfonsäure wurde der Bereich von -250 bis +700 mV vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> zyklisch durchlaufen. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde bei diesen Polymerisationen ein Co-Leitsalz (0,05 Mol/L Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) zugesetzt.

als gering. Ein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten auf das chirale Induktionsvermögen konnte nicht festgestellt werden.

Ein Vergleich von Poly-(3) mit dem bereits in der Arbeitsgruppe synthetisierten **(S)-(-)-4-Oxo-4-(pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester**<sup>3</sup>, welches sich nur durch die  $\alpha$ -ständige Carbonylgruppe in der Seitenkette des Pyrrolringes von Poly-(3) unterscheidet, zeigt den Einfluss dieser Carbonylfunktion auf die elektrochemischen Eigenschaften sowie die Bedeutung für das chirale Erkennungs- und Induktionsvermögen:

- Durch die Abwesenheit der Carbonylgruppe ist das Oxidationspotential von Poly-(3) im Vergleich zu dem von Poly-(2) in den kathodischen Bereich verschoben und es zeigt sich eine deutlich geringere Redoxstabilität.
- Des Weiteren lässt sich für Poly-(3) durch ESR-spektroskopische Untersuchungen im Gegensatz zu den Untersuchungen an Poly-(2) keine intrinsische Leitfähigkeit mehr nachweisen.
- Eine Untersuchung der chiralen Erkennungsvermögen im oxidierten Zustand beider Polymere zeigt, dass sich nur bei Anwesenheit der Carbonylgruppe ein “recognition effect“ beobachten lässt. Auch bei der Polymerisation in Gegenwart enantiomerenreiner Leitelektrolyte lässt sich für nur für Monomer (2) nicht aber für Monomer (3) eine chirale Erkennung beobachten.
- Im reduzierten Zustand des Polymerfilms bewirkt die Abwesenheit der Carbonylgruppe bei der elektrochemischen Reduktion von 4-Methylbenzophenon ein geringeres chirales Induktionsvermögen. Darüber hinaus zeigt Poly-(3) eine geringere Beständigkeit. Bei den Elektrolysen an Poly-(3) kann im Unterschied zu denen an Poly-(2) kein Einfluss des zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten auf das chirale Induktionsvermögen beobachtet werden.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lässt sich zusammenfassend ableiten, dass die  $\alpha$ -ständige Carbonylgruppe in der Seitenkette des Pyrrolnukleus ein wichtiges Strukturelement darstellt, welches sowohl für das chirale Erkennungs- und Induktionsvermögen als auch für die Beständigkeit der polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen erforderlich ist.

---

<sup>3</sup> Dieses Molekül (Abb. 1.1) wird hier und im vorhergehenden Text als Monomer (2) und die polymerbeschichteten Elektrodenoberflächen als Poly-(2) bezeichnet.

Zur Bestimmung der Substratspezifität von Poly-(3) wurde im Rahmen dieser Arbeit neben der Reduktion von 4-Methylbenzophenon auch die Elektroreduktion anderer Ketone untersucht. Während die elektrochemische Reduktion von *t*-Butylphenylketon, Cyclohexylphenylketon und  $\alpha$ -Tetralon unter den vorgegebenen Bedingungen nicht gelang, führte die Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon zu Enantiomerenüberschüssen von bis zu 4% *ee*. Eine Abhängigkeit des chiralen Induktionsvermögens von dem zur Polymerisation verwendeten Leitelektrolyten konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

## Kapitel 6

### Anhang

#### 6.1 Synthesevorschrift: (S)-(-)-4-(Pyrrol-3-yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester

In einer Lösung von 1,4 g (0,005 mol) (S)-4-Oxo-4-(pyrrol-3yl)-buttersäure-1-ethoxycarbonylethylester [107] in 50 mL Dichlorethan werden bei Raumtemperatur 2,4 g (0,0075 mol) Zinkiodid und 2,35 g (0,0375 mol) Natriumcyanoborhydrid suspendiert [229]. Die Reaktionsmischung wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels Dünnschichtchromatographie (*n*-Hexan/Essigsäureethylester 1/1) verfolgt.

Nach dem Abkühlen werden 100 mL gekühlte gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung mit 10 Vol.% 6N HCl vorsichtig zu der Suspension gegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und die Lösung über eine Kieselgelsäule (*n*-Hexan/Diethylether 2/1) getrennt. Es resultiert ein farbloses Öl, das nach kurzer Zeit bräunlich wird.

Ausbeute: 0.25 g (0,001 mol), 20%

$$[\alpha]_D^{21} = -23,44 \text{ (CHCl}_3\text{; c = 1,25)}$$

IR (NaCl):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3408 (NH); 2855, 2938, 2986 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 1738 (C=O)

<sup>1</sup>H-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 8,3 (1H, NH); 6,7 (m, 1H, H<sub>Pyr</sub>); 6,6 (m, 1H, H<sub>Pyr</sub>); 6,1 (m, 1H, H<sub>Pyr</sub>); 5,1 (dd, 1H, CH); 4,2 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2,6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2,5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1,5 (d, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,3 (m, 3H, CH<sub>3</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  [ppm] = 173,20, 170,93 (C=O); 122,87, 117,70, 115,20, 108,40 ( $\text{C}_{\text{Pyr}}$ ); 68,41 (CH); 61,23 ( $\text{CH}_2$ ); 33,41 ( $\text{CH}_2$ ); 26,20 ( $\text{CH}_2$ ); 26,10 ( $\text{CH}_2$ ); 16,87 ( $\text{CH}_3$ ); 14,01 ( $\text{CH}_3$ )

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	berechnet:	C: 61,64; H: 7,56; N: 5,53;
	gefunden:	C: 60,36; H: 7,80; N: 5,37

## 6.2 Spektroskopische Daten

### 4-Methylbenzophenon:

Fp: 59-60°C [217]

$^1\text{H}$ -NMR-Daten: ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7,3-7,8 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{Aro}}$ ); 2,4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  [ppm] = 196,85 (C=O); 143,62, 138,42, 135,345, 132,95, 130,71, 130,33, 129,39, 128,93, 128,62, 128,42 ( $\text{C}_{\text{Aro}}$ ); 22,04 ( $\text{CH}_3$ )

### Phenyl-4-tolyl-methanol:

Fp: 50-54°C [38]

$^1\text{H}$ -NMR-Daten: ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7,1-7,4 (m, 9H,  $\text{H}_{\text{Aro}}$ ); 5,7 (s, 1H, CH); 2,25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  [ppm] = 144,46, 141,46, 137,67, 130,00, 129,62, 129,28, 128,88, 127,88, 127,01, 126,95 ( $\text{C}_{\text{Aro}}$ ); 76,51 (C-OH); 21,55 ( $\text{CH}_3$ )

### 2,5-Dimethylbenzophenon:

Fp: 36°C [217]

$^1\text{H}$ -NMR-Daten: ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  [ppm] = 7,1-7,8 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{Aro}}$ ); 2,3 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2,2 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  [ppm] = 199,34 (C=O); 139,02, 138,22, 135,23, 133,91, 133,53, 131,42, 131,32, 130,54, 129,34, 128,89 ( $\text{C}_{\text{Aro}}$ ); 21,32 ( $\text{CH}_3$ ); 19,95 ( $\text{CH}_3$ )

**2,5-Dimethylphenyl-phenyl-methanol:**

Fp: 88°C [217]

<sup>1</sup>H-NMR-Daten: (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ [ppm] = 6,9-7,4 (m, 8H, H<sub>Aro</sub>); 5,9 (s, 1H, CH); 2,3 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,2 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ [ppm] = 143,44, 141,69, 136,03, 132,62, 130,93, 128,91, 128,63, 127,95, 127,56, 127,36 (C<sub>Aro</sub>); 73,73 (C-OH); 21,67 (CH<sub>3</sub>); 19,41 (CH<sub>3</sub>)

## 6.3 Analytik: HPLC-Methoden für die Reduktion von 2,5-Dimethylbenzophenon

### 6.3.1 Bestimmung der Stromausbeute mittels HPLC

**Trennsäule:** Stahlsäule, Länge: 250 mm; Innendurchmesser: 4 mm;  
Füllmaterial: Octadecyl-(C18)-Reversed Phase  
(Nucleosid RP-18; Fa. Machery & Nagel, Düren)

**Mobile Phase:** Methanol/H<sub>2</sub>O (85/15) (vorgemischt); das entionisierte Wasser wird vor dem Mischen über einen Cellulose Filter filtriert, um zu verhindern, dass Schwebstoffe auf die Säule gelangen.

**Injektion:** 5 µL

**Fluss:** 0,8 mL/min

**Temperatur:** Raumtemperatur

**Detektion:** UV (254 nm)

#### Konzentrationsbestimmung

Mit Hilfe von Standardlösungen verschiedener Konzentrationen werden Eichgeraden für 2,5-Dimethyl-phenyl-methanol über den zu erwartenden Konzentrationsbereich erstellt. Es werden sechs Standardlösungen des Alkohols (0,05, 0,1, 0,5, 1,0, 1,8 und 3,0 g/L) angesetzt. Jede Lösung wird zur Erstellung der Eichgeraden dreimal injiziert. Die Bestimmung der Konzentration des Alkohols erfolgt anhand der ermittelten Eichgerade.

Durch Multiplikation der ermittelten Konzentration in g/mL mit dem am Ende der Elektrolyse bestimmten Volumen der Katholytlösung (ca. 160 mL) wird die Masse des entstandenen Alkohols in g ermittelt. Aus dieser Masse wird die Stromausbeute berechnet.

### 6.3.2 Aufarbeitung der Elektrolytlösung mit der HPLC

**Trennsäule:** Stahlsäule, Länge: 250 mm; Innendurchmesser: 16 mm;

Füllmaterial: Octadecyl-(C18)-Reversed Phase  
(Nucleosid RP-18; Fa. Machery & Nagel, Düren)

**Mobile Phase:** Methanol/H<sub>2</sub>O (85/15) (vorgemischt); das entionisierte Wasser wird vor dem Mischen über einen Cellulose Filter filtriert, um zu verhindern, dass Schwebstoffe auf die Säule gelangen.

**Injektion:** 200 µL

**Fluss:** 5 mL/min

**Temperatur:** Raumtemperatur

**Detektion:** UV (254 nm)

Die HPLC-Eluatfraktion, die den Alkohol enthält, wird ausgeschleust. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Das Enantiomerenverhältnis wird über die chirale HPLC bestimmt.

### 6.3.3 Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mittels chiraler HPLC

Die Proben werden in der mobilen Phase gelöst (1 mg/mL) und direkt injiziert.

**Trennsäule:** Stahlsäule, Länge: 250 mm; Innendurchmesser: 4 mm;

Füllmaterial: Silicagel (Partikelgröße 5/12 µm)

Chiraler Selektor: (*R,R*)-Whelk-O 1:

(3*R*,4*R*)-4-(3,5-Dinitrobenzamido)-1,2,3,4-tetrahydro-phenantren  
(Whelk-O 1 (*R,R*)-Säule (Merck))

**Mobile Phase:** *n*-Hexan/2-Propanol (99,7/0,3)

---

<b>Injektion:</b>	5 $\mu$ L
<b>Fluss:</b>	0,65 mL/min
<b>Temperatur:</b>	Raumtemperatur
<b>Detektion:</b>	UV (254 nm)

Da es die reinen Enantiomere nicht zu kaufen gibt, wird die Methodenentwicklung zur Detektion der Enantiomerenüberschüsse nur mit dem racemischen Alkohol durchgeführt. Bei der Injektion ergibt sich ein *ee*-Wert von 0%.

## 6.4 Verwendete Geräte

- Potentiostat mit eingebautem Funktionsgenerator  
Potentioscan Wenking POS 73 (Bank)  
mit X,Y-Schreiber PM 8043 (Philips)
- Ampere-/Voltmeter  
Multimeter 85 (Fluke)
- Hochleistungsflüssigkeitschromatograph (HPLC)  
LC-4A (Schimadzu)  
mit UV-Detektor SPD-2AS (Schimadzu); später<sup>1</sup> SP-4 (Schimadzu)  
und Integrator (C-R3A Schimadzu)
- Schmelzpunktbestimmungsgerät  
MFB 595 (Gallenkamp)
- Polarimeter  
PE343 (Perkin Elmer)
- <sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-Spektroskopie  
AM 300 (300 MHz)/ARX 500 (125 MHz) (Bruker)
- IR-Spektrophotometer  
PU 9706 (Philips)

- Elementaranalyse:  
C,H,N-Analysator, Modell 1104 (Carlo Erba Stumentalione)

## 6.5 Verwendete Chemikalien<sup>2</sup>

### 6.5.1 Synthesen

Chloroform	
Dichlormethan	
Diethylether	
<i>N,N</i> -Dimethylformamid <sup>3</sup>	Rombrecht
Dioxan	
Essigsäureethylester	
<i>n</i> -Heptan	
<i>n</i> -Hexan	
Tetrahydrofuran	zur Analyse, Merck
Ammoniumchlorid	>98%, Merck
Bernsteinsäureanhydrid	puriss. biochim., Fluka
Kaliumhydroxid	`Baker` Grade, Baker
Kaliumtertiärbutilat	zur Synthese, Merck
Kieselgel F <sub>60</sub> (Korngröße 0,040-0,063 mm)	Merck
Lithiumaluminiumhydrid:	zur Synthese, MERCK-Schuchardt
( <i>S</i> )-(-)-Milchsäureethylester	~99% (GC) Fluka
Natriumcyanoborhydrid	pract., ~95%, Fluka
Natriumhydroxid	purum p.a., Pellets; ≥97,0%, Fluka
Natriumsulfat	wasserfrei, Rombrecht
Pivalinsäurenitril (Trimethylacetonitril)	98%, Aldrich
Pyrrol	≥97% GC, Fluka
Salzsäure, 37%	
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	≥99%, ACROS

<sup>1</sup> Nachdem der Detektor SPD-2AS (Schimadzu) defekt war und eine Reparatur zu zeit- und kostenintensiv war, wurde der Detektor SP-4 (Schimadzu) angeschafft. Zur Konzentrationsbestimmung des Alkohols wurden für beide Detektoren Eichgeraden ermittelt.

<sup>2</sup> Bei fehlenden Herstellerangaben wird kein besonderer Reinheitsgrad vorausgesetzt.

Zinkiodid purum p.a., Fluka

### 6.5.2 Elektrochemische Synthesen

Acetonitril	spectroscopic grade, Scharlau
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Rombrecht
Methanol	96% HPLC-Reagent, Baker
<i>(R)</i> -(-)-Camphersulfonsäure	98%, Aldrich
<i>(S)</i> -(+)-Camphersulfonsäure	99%, Aldrich
Cyclohexylphenylketon	98%, Aldrich
2,5-Dimethylbenzophenon	techn. 95%, Aldrich
<i>(1S,2R)</i> -(+)-Ephedrin-Hydrochlorid	purum $\geq 99\%$ , Fluka
<i>(1R,2S)</i> -(-)-Ephedrin-Hydrochlorid	purum $\geq 99\%$ , Fluka
Lithiumbromid	p.a., Fluka
Lithiumperchlorat	wasserfrei, p.a., Fluka
Phenol	r.g., Scharlau
$\alpha$ -Tetralon	pract., 90-95%, Fluka
Tetrabutylammoniumperchlorat	purris., electrochemical grade, Fluka
Tetraethylammoniumperchlorat	p.a., Fluka
Tetraethylammoniumtetrafluoroborat	$\geq 99\%$ , Johnson Matthey GmbH
Tetramethylammoniumhexafluorophosphat	Aldrich

### 6.5.3 Analytik

<i>n</i> -Hexan	spectroscopic grade, Scharlau
Methanol	96% HPLC-Reagent, Baker
2-Propanol	HPLC grade, Rathburn

---

<sup>3</sup> *N,N*-Dimethylformamid wird durch achtstündiges Kochen über Calciumhydrid und anschließende Destillation gereinigt. Bis zum Einsatz wird es über Molsieb (4 Å) aufbewahrt.

## Kapitel 7

### Literaturverzeichnis

- [1] D. Enders, W. Hoffmann, Asymmetrische Synthese, *Chemie in unserer Zeit*, **1985**, *19*, 177-190.
- [2] R. Hegstrom, D. K. Kondepudi, Händigkeit im Universum, *Spektrum der Wissenschaft*, **1990**, *3*, 56-67.
- [3] K. Roth, S. Hoefl-Schleeh, Pasteur und die Weinsäure, *Chemie in unserer Zeit*, **1995**, *29*, 339-345.
- [4] D. Seebach, H. A. Oei, Zum Mechanismus der elektrochemischen Pinakolisierung. Die erste asymmetrische Elektrosynthese in chiralem Medium, *Angew. Chem.*, **1975**, *87*, 629-630, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1975**, *14*, 634-635.
- [5] D. Seebach, H. A. Oei, H. Daum, Asymmetrische Synthese bei Photo-, Elektro- und Alkalimetall-Pinakolisierungen von Benzaldehyd und Phenonen im chiralen Medium DDB, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 2316-2333.
- [6] L. Horner, D. Degner, Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung 21, asymmetrische Induktion bei der Reduktion von Acetophenon an der Quecksilberkathode mit chiralen Leitsalzen, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 5889-5892.
- [7] L. Horner, Reduktionen organischer Substrate an der Quecksilber-Kathode, *Chemie-Ing.-Techn.*, **1970**, *42*, 189.
- [8] L. Horner, D. Degner, D. Skaletz, Chirale Leitsalze als Hilfsmittel zur Aufklärung der elektrischen Doppelschicht bei elektrochemischen Reduktionen, *Chemie-Ing.-Techn.*, **1972**, *44*, 209-211.
- [9] L. Horner, R. Schneider, Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung 32, über einige Faktoren, welche das Carbinol-Pinakol-Verhältnis und die asymmetrische Induktion bei der elektrochemischen Reduktion von Acetophenon bestimmen, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3133-3136.
- [10] L. Horner, D. Degner, Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung 33, zur Kenntnis des Aufbaus der elektrochemischen Doppelschicht. Die asymmetrische elektrochemische Reduktion einiger Alkyl-Phenyl-Ketone in Gegenwart optisch aktiver Leitsalze, *Electrochim. Acta*, **1974**, *19*, 611-627.

- [11] D. Brown, L. Horner, Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung 41, Elektroreduktion von Acetophenon unter Mitwirkung optisch aktiver Leitsalze, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 77-87.
- [12] L. Horner, D. Skaletz, Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung 44, enantioselektive Elektroreduktion von Schiffbasen mit Hilfe optisch aktiver Leitsalze, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1365-1409.
- [13] L. Horner, W. Brich, Zur Frage der Auslösung einer optischen Induktion durch Anwendung optisch aktiver Ephedrinderivate und optisch aktiver Kronenether als Leitsalze bei der Elektroreduktion von Acetophenon, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 574-578.
- [14] S. Torii, P. Liu, H. Tanaka, Electrochemical Os-catalyzed asymmetric dihydroxylation of olefins with Sharpless' ligands, *Chem. Lett.*, **1995**, 319-320.
- [15] A. R. Amundsen, E. N. Balko, Preparation of chiral diols by the osmium-catalysed, indirect anodic oxidation of olefins, *J. Appl. Electrochem.*, **1992**, *22*, 810-816.
- [16] J.-C. Moutet, C. Duboc-Toia, S. Ménage, S. Tingry, A chiral poly(2,2'-bipyridyl rhodium (III) complex) film electrode for asymmetric induction in electrosynthesis, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 665-667.
- [17] E. Kariv, H. A. Terni, E. Gileadi, The role of quinidine in induction of asymmetric synthesis at mercury cathodes, *Electrochim. Acta*, **1973**, *18*, 433-441.
- [18] E. Kariv, H. A. Terni, E. Gileadi, Asymmetric induction by alkaloids in electrolytic reductions, *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, *120*, 639-641.
- [19] J. Hermolin, J. Kopilov, E. Gileadi, Asymmetric reduction of 2- and 4-acetylpyridine in the presence of strychnine, *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, *71*, 245-248.
- [20] J. Kopilov, E. Kariv, L. L. Miller, Asymmetric cathodic reduction of acetylpyridines, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3450-3454.
- [21] Y. Kashiwagi, Y. Yanagisawa, F. Kurashima, J. Anzai, T. Osa, J. M. Bobbitt, Enantioselective electrocatalytic oxidation of racemic alcohols on a TEMPO-modified graphite felt electrode by use of chiral base, *Chem. Commun.*, **1996**, 2745-2746.
- [22] E. Steckhan, Electroenzymatic synthesis, *Topics in Current Chemistry*, **1990**, *170*, 83-111.
- [23] A.-E. Biade, C. Bourdillon, J.-M. Laval, G. Mairesse, J. Moiroux, Complete conversion of *L*-lactat into *D*-lactat. A generic approach involving enzymatic catalysis, electrochemical oxidation of NADH, and electrochemical reduction of pyruvate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 893-897.

- [24] M. Abo, M. Dejima, F. Asano, A. Okubo, S. Yamazaki, Electrochemical enzymatic deoxygenation of chiral sulfoxides utilizing DMSO reductase, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, *11*, 823-828.
- [25] S. Kawabata, N. Iwata, H. Yoneyama, Asymmetric electrosynthesis of amino acid using an electrode modified with amino acid oxidase and electron mediator, *Chem. Lett.*, **2000**, 110-111.
- [26] J. Rault-Berthelot, E. Raoult, J. Tahri-Hassani, H. Le Deit, J. Simonet, Anodic polymerisation of N-(9-fluorenylmethoxycarbonyl)amino acids towards chiral conducting polymers, *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 3409-3419.
- [27] S. Abe, T. Nonaka, T. Fuchigami, Electroorganic reactions on organic electrodes. 1. Asymmetric reduction of prochiral activated olefins on a poly-L-valine coated graphite, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3630-3632.
- [28] T. Komori, T. Nonaka, Electroorganic reactions on organic electrodes. 3. Electrochemical asymmetric oxidation of phenyl cyclohexyl sulfide on poly(L-valine)-coated platinum electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 5690-5691.
- [29] T. Komori, T. Nonaka, Electroorganic reactions on organic electrodes. 6. Electrochemical asymmetric oxidation of unsymmetric sulfides to the corresponding chiral sulfoxides on poly(amino acid)-coated electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 2656-2659.
- [30] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. Miller, A chiral electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 3549-3550.
- [31] B. E. Firth, L. L. Miller, M. Mitani, T. Rogers, J. Lennox, R. W. Murray, Anodic and cathodic reactions on a chemically modified edge surface of graphite, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 8271-8272.
- [32] L. Horner, W. Brich, Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung 42, Elektroreduktionen von prochiralen Arylketonen an grenz-flächenmodifizierten Kohlelektroden, *Liebigs Ann. Chem.*, **1977**, 1354-1364.
- [33] M. Fujihira, A. Yokozawa, H. Kinoshita, T. Osa, Asymmetric synthesis by modified nickel powder electrodes, *Chem. Lett.*, **1982**, 1089-1092.
- [34] P. Pellon, E. Deltel, J.-F. Pilard, Chiral auxiliaries onto conducting polymers, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 867-869.
- [35] M. Schwientek, S. Pleus, C.H. Hamann, Enantioselective electrodes: stereoselective electroreduction of 4-methylbenzophenone and acetophenone, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *461*, 94-101.
- [36] S. Pleus, M. Schwientek, B. Schulte, J. Stroot, C.H. Hamann, Enantioselective Reaktionen an polymerbeschichteten Elektroden, *Dechema Monographien VCH Verlagsgesellschaft*, **1998**, *14*, 173-180.

- [37] J. Stroot, Enantioselektive elektrochemische Reduktion von Acetophenon an Poly-S-(-)-2-hydroxy-N-(2-pyrrol-1-yl-ethyl)-propionamid, *Diplomarbeit*, **1998**, Oldenburg.
- [38] M. Schwientek, Elektrochemische Reaktionen mit enantioselektiven Teilschritten: Der Einsatz von Poly-S-(-)-2-hydroxy-N-(2-pyrrol-1-yl-ethyl)-propionamid als chirale Elektrodenbeschichtung, *Dissertation*, **1997**, Oldenburg.
- [39] S. Pleus, M. Schwientek, Enantioselective electrodes: synthesis and use of polypyrroles prepared from chiral pyrrole derivatives, *Synth. Met.*, **1998**, 95, 233-238.
- [40] R. Sheldon, Industrial synthesis of optically active compounds, *Chemistry & Industry*, **1990**, 2, 212-219.
- [41] J. Martens, R. Bhushan, Importance of enantiomeric purity and its control by thin-layer chromatography, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **1990**, 8, 259-269.
- [42] R. Crossley, The relevance of chirality to the study of biological activity, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 8155-8178.
- [43] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, Enantiomerenreine Naturstoffe und Pharmaka aus billigen Vorläufern (chiral pool), *Nachr. Chem. Techn.*, 24, 415-418, 1976.
- [44] M. Schulte, J. Kinkel, R. Nicoud, F. Charton, Simulierte Gegenstromchromatographie – eine effiziente Technik zur Herstellung optisch aktiver Verbindungen im industriellen Maßstab, *Chem.-Ing. Techn.*, **1996**, 68, 670-683.
- [45] G. Blaschke, H. P. Kraft, K. Fickentscher, F. Köhler, Chromatographische Racemattrennung von Thalidomid und teratogene Wirkung der Enantiomere, *Arzneim.-Forsch.*, **1979**, 29, 1640-1642.
- [46] U. Kocher-Becker, W. Kocher, H. Ockenfels, Teratogenic activity of a hydrolytic thalidomide metabolite in mice, *Naturwissenschaften*, **1982**, 69, 191-193.
- [47] D. Seebach, Organische Synthese – wohin?, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 1363-1409, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1320-1366.
- [48] A. Kleemann, J. Martens, Optical resolution of racemic S-(carboxymethyl)-cysteine, *Liebigs Ann. Chem.*, **1982**, 1995-1998.
- [49] T. Shiraiwa, H. Tazoh, M. Sunami, Y. Sado, H. Kurokawa, Racemic structure and optical resolution by preferential crystallization of DL-cysteine salts of substituted benzenesulfonic acids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 3985-3990.
- [50] R. Bhushan, S. Joshi, Resolution of enantiomers of amino acids by HPLC, *Biomed. Chromatogr.*, **1993**, 7, 235-250.
- [51] W. H. Pirkle, D. W. House, J. M. Finn, Broad spectrum of optical isomers using chiral high-performance liquid chromatographic bonded phases, *J. Chromatogr.*, **1980**, 192, 143-158.

- [52] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, Considerations of chiral recognition relevant to the liquid chromatographic separation of enantiomers, *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 347-362.
- [53] M. J. Gattuso, B. McCulloch, D. W. House, W. M. Baumann, K. Gottschall, Simulated moving bed technology – the preparation of single enantiomer drugs, *Pharmaceutical Technology Europe*, **1996**, 20-25.
- [54] A. Fischli, Chirale Ökonomie, *Chimica*, **1976**, *30*, 4-9.
- [55] G. Casiraghi, F. Zanardi, Stereoselective approaches to bioactive carbohydrates and alkaloids – with a focus on recent syntheses drawing from the chiral pool, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 1677-1716.
- [56] J. R. Hanson, Diterpenoids, *Nat. Prod. Rep.*, **1991**, *8*, 1-16.
- [57] D. Maas, M. Blagg, D. F. Wiemer, Synthesis and reactions of (-)- and (+)-carenes, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 853-856.
- [58] N. Irako, Y. Hamada, T. Shioiri, A new synthesis of (*S*)-dolaphenine and its heteroaromatic congeners utilizing (+)-2-hydroxy-3-pinanone and (-)-3-hydroxy-2-caranone as chiral auxiliaries, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 12731-12744.
- [59] R. J. Ferrier, P. Prasit, A general route to optically pure prostaglandins from a *D*-glucose-derivative, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 983-985.
- [60] J. Du, F. Qu, D. Lee, M. G. Newton, C. K. Chu, 1,3-Dioxolane C-nucleosides: asymmetric synthesis of four stereoisomers of 2-[2-(hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-5-yl]-1,2-thiazole-4-carboxamide, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 8167-8170.
- [61] C. Alcaraz, M. Bernabe, Asymmetric synthesis of the natural diastereoisomer of *trans*- $\alpha$ -(2-carboxymethylcyclopropyl)glycine isolated from *Blighia unijugata*, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1994**, *5*, 1221-1224.
- [62] H. Takahata, H. Bandoh, T. Momose, A short, practical synthesis of the ant venom alkaloid, three (3*R*,5*S*,8*aS*)-3-Alkyl-5-methylindolizidines, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 11205-11212.
- [63] C. Tamm, Mikroorganismen als organische Chemiker, *Chemie in unserer Zeit*, **1977**, *11*, 75-82.
- [64] D. E. Cane, Enzymic formation of sesquiterpenes, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 1089-1103.
- [65] R. Kluger, Ionic intermediates in enzyme-catalyzed carbon-carbon bond formation: Patterns prototypes, probes, and proposals, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 1151-1169.
- [66] J. M. Schwab, B. S. Henderson, Enzyme catalyzed allylic rearrangements, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 1203-1245.
- [67] G. Zassinovich, G. Mestroni, Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1051-1069.

- [68] H.-U. Blaser, Enantioselective synthesis using chiral heterogeneous catalysts, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1991**, 2, 843-866.
- [69] R. Selke, C. Facklam, H. Foken, D. Heller, Application of the term "relative enantioselectivity" as useful measure for comparison of chiral catalysts, demonstrated on asymmetric hydrogenation of amino acid precursors, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, 4, 369-382.
- [70] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, Herstellung von Hilfsstoffen für die asymmetrische Synthese aus Weinsäure. Addition von Butyllithium an Aldehyde in chiraalem Medium, *Helv. Chim. Acta*, **1977**, 60, 301-325.
- [71] H. C. Brown, P. K. Jadhav, B-Allyldiisocaranylborane: a new, remarkable enantioselective allylborating agent for prochiral aldehydes. Synthesis of homoallylic alcohols approaching 100 % enantiomeric purities, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4089-4091.
- [72] R. Noyori, I. Tomino, Y. Tamimoto, M. Nishizawa, Rational designing of efficient chiral reducing agents. Highly enantioselective reduction of aromatic ketones by binaphthol-modified lithium aluminium hydride reagents, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6709-6716.
- [73] J. A. Gladysz, B. J. Boone, Chirale Erkennung in  $\pi$ -Komplexen von Alkenen, Aldehyden und Ketonen mit Übergangsmetall-Lewis-Säuren, Entwicklung eines allgemeinen Modells für enantiofaciale Komplexierungsselektivität, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 566-602, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 550-583.
- [74] A. G. Ogston, Interpretation of experiments on metabolic processes, using isotopic tracer elements, *Nature*, **1948**, 162, 963.
- [75] C. E. Daghiesh, The optical resolution of aromatic amino-acids on paper chromatograms, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 137, 3940-3942.
- [76] S. Senoh, M. Kotake, N. Nakamura, T. Sakan, Resolution into optical isomers of some amino acids by paper chromatography, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 2973-2974.
- [77] R-I. Stefan, J. F. van Staden, H. Y. Aboul-Enein, Molecular recognition in chiral discrimination, *Crystal Engineering*, **2001**, 4, 113-118.
- [78] B. J. Boone, D. P. Klein, N. Q. Méndez, J. W. Seyler, A. M. Arif, J. A. Gladysz, A crystallographic map of chiral recognition in  $\pi$  complexes of aromatic aldehydes and a chiral transition metal Lewis acid: enantioface binding selectivities in solution correlate to distances between metal and carbon stereocentres in the solid state, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 279-281.

- [79] A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, Starke Einflüsse der elektronischen Struktur auf die Enantioselektivität in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung mit neuen Pyrazolyl-haltigen Ferrocenylliganden, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 996-998, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 931-934.
- [80] S. C. Peacock, L. A. Domeier, F. C. A. Gaeta, R. C. Helgeson, J. M. Timko, D. J. Cram, Host-guest complexation. 13. High chiral recognition of amino esters by dilocular host containing extended steric barriers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 8190-8202.
- [81] S. Chang, R. M. Heid, E. N. Jacobsen, Enantioselective epoxidation of cyclic 1,3-dienes catalyzed by a sterically and electronically optimized (Salen)Mn complex, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 669-672.
- [82] B. J. Boone, D. P. Klein, J. W. Seyler, N. Q. Méndez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, A crystallographic map of chiral recognition in  $\pi$  complexes of aromatic aldehydes and a chiral transition metal Lewis acid: enantioface binding selectivities in solution correlate to distances between metal and carbon stereocentres in the solid state, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 2411-2421.
- [83] V. RajanBabu, A. Casalnuovo, Role of electronic asymmetry in the design of new ligands: The asymmetric hydrocyanation reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6325-6326.
- [84] S. Topiol, A general criterion for molecular recognition: implications for chiral interactions, *Chirality*, **1989**, *1*, 69-79.
- [85] M. H. Hyun, J.-J. Ryoo, W. H. Pirkle, Experimental support differentiating two proposed chiral models for the resolution of *N*-(3,5-Dinitrobenzoyl)- $\alpha$ -arylalkylamines on high-performance liquid chromatography chiral stationary phases, *J. Chromatogr. A*, **2000**, *886*, 47-53.
- [86] M. Yoshida, Y. Hatate, K. Uezu, M. Goto, S. Furusaki, Chiral-recognition polymer prepared by surface molecular imprinting technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2000**, *169*, 259-269.
- [87] H. Brunner, Chiralität und asymmetrische Synthese, *Naturwissenschaftliche Rundschau*, **1979**, *32*, 393-397.
- [88] R. N. Gourley, J. Grimshaw and P. G. Millar, Electrochemical reduction in the presence of tertiary amines: An asymmetric synthesis of 3,4-dihydro-4-methylcoumarin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1967**, 1278-1279.
- [89] *CD Römpf Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, Vers. 2.0, **1999**.
- [90] J.-C. Moutet, L. Y. Cho, C. Duboc-Toia, S. Ménage, E. C. Riesgo, R. P. Thummel, Heterogeneous and homogeneous asymmetric electrocatalytic

- hydrogenation with rhodium(III) complexes containing chiral polypyridyl ligands, *New J. Chem.*, **1999**, 23, 939-944.
- [91] R. N. Gourley, J. Grimshaw, P. G. Millar, Electrochemical reactions. Part VIII. Asymmetric reduction of coumarins modified by the presence of tertiary amines, *J. Chem. Soc. (C)*, **1970**, 2318-2323.
- [92] M. Jubault, Effect of alkaloid concentration in asymmetric electrosynthesis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 953-954.
- [93] H. Wendt, Reaktivität primär erzeugter Radikale und Radikationen, Stofftransport und Elektrosorption – die wesentlichen Faktoren für die Selektivität von elektrochemischen Synthesen organischer Verbindungen, *Angew. Chem.*, **1982**, 94, 275-289, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 256-270.
- [94] K. Köster, H. Wendt, Heterogeneous catalysis and electrosorption phenomena in the cathodic reduction of acetylpyridines. Part I. Cathodic reduction of 2-acetylpyridine, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 138, 209-215.
- [95] K. Köster, H. Wendt, Heterogeneous catalysis and electrosorption phenomena in the cathodic reduction of acetylpyridines. Part III. Preparative investigation of reduction of 2-, 4-, and 3-acetylpyridine, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 157, 113-121.
- [96] Y. Kashiwagi, F. Kurashima, C. Kikuchi, J. Anzai, T. Osa, J. M. Bobbitt, Enantioselective electrocatalytic oxidation of racemic sec-alcohols using a chiral 1-azaspiro[5,5]undecane-*N*-oxyl radical, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 6469-6472.
- [97] H. Tanaka, Y. Kawikami, K. Goto, M. Kuroboshi, An aqueous silica gel disperse electrolysis system. *N*-Oxyl-mediated electrooxidation of alcohols, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 445-448.
- [98] H. Lund, M. M. Baizer, *Organic electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc. New York Basel, **1991**.
- [99] J.-C. Moutet, E. Saint-Aman, F. Tran-Van, P. Angibeaud, J.-P. Utille, Poly(glucose-pyrrole) modified electrodes: a novel chiral electrode for enantioselective recognition, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 511-513.
- [100] M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A. Guy, J. Roncali, Enantioselective chiral poly(thiophenes), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 658-661.
- [101] K. S. Ryder, D. G. Morris, J. M. Cooper, Functionalisation and characterisation of novel conducting polymer interfaces, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1471-1473.
- [102] M. Salmon, G. Bidan, Chiral polypyrroles from optically active pyrrole monomers, *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, 132, 1897-1899.

- [103] D. Kotkar, V. Joshi, P. K. Ghosh, Towards chiral metals. Synthesis of chiral Conducting polymers from optically active thiophene and pyrrole derivatives, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 917-918.
- [104] M. Salmon, M. Saloma, G. Bidan, E. M. Genies, Route to chemically modified chiral electrodes: Synthesis and properties of optically active pyrrole monomers, *Electrochim. Acta*, **1989**, *34*, 117-120.
- [105] D. Delabouglise, F. Garnier, Chiral metals: amino acid-substituted conducting polypyrroles, *Synth. Met.*, **1990**, *39*, 117-120.
- [106] E. Schulz, V. Bethmont, K. Fahmi, F. Fache, M. Lemaire, Synthèse et polymérisation de thiophènes substitués en 3 par des chaînes alkyles chirales, *J. Chim. Phys.*, **1995**, *92*, 783-786.
- [107] S. Pleus, M. Schwientek, Design of chiral poly(pyrroles), *Synth. Commun.*, **1997**, *27*, 2917-2930.
- [108] M. S. A. Abdou, S. Holdcroft, Oxidation of  $\pi$ -conjugated polymers with gold trichloride: enhanced stability of the electronically conducting state and electroless deposition of Au<sup>0</sup>, *Synth. Met.*, **1993**, *60*, 93-96.
- [109] K. Menke, Chemie selbstleitender Kunststoffe, *Elektrisch leitende Kunststoffe*, Ed. H. J. Mair, S. Roth, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2. Aufl., **1989**, 265-296.
- [110] A. Malinauskas, Chemical deposition of conducting polymers, *Polymer*, **2001**, *42*, 3957-3972.
- [111] J. Heinze, K. Hinkelmann, M. Land, Polaritätseffekte und Umgebungseinflüsse bei der Elektropolymerisation von leitfähigen Polymeren, *Dechema Monographien VCH Verlagsgesellschaft*, **1988**, *112*, 75-87.
- [112] J. Heinze, Electronically conducting polymers, *Topics in Current Chemistry*, **1990**, *152*, 1-47.
- [113] R. J. Waltman, J. Bargon, Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on the polymer film properties, and applications towards technology, *Can. J. Chem.*, **1986**, *64*, 76-95.
- [114] A. F. Diaz, J. Bargon, Electrochemical synthesis of conducting polymers, *Handbook of conducting polymers*, Vol. 1 Ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc. New York Basel, **1986**, 81-115.
- [115] G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, M. A. Vorotyntsev, Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 2403-2421.

- [116] J. Heinze, K. Kinkelmann, M. Dietrich, J. Mortensen, Mechanistische Untersuchungen zur Polymerisation von leitenden Polymeren, *Dechema Monographien VCH Verlagsgesellschaft*, **1986**, 102, 209-221.
- [117] T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano, Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO<sub>4</sub>/polypyrrole battery performance, *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 1071-1077.
- [118] T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, K. Honda, Charge controllable polypyrrole/polyelectrolyte composite membranes. Part II. Effect of incorporated anion size on the electrochemical oxidation-reduction process, *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 224, 123-135.
- [119] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, Electrochemical polymerization of pyrrole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 635-636.
- [120] V. Brandl, R. Holze, Influence of the preparation conditions on the properties of electropolymerised polyaniline, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 251-256.
- [121] M. Zhou, J. Heinze, Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 1733-1748.
- [122] Q. Pei, R. Qian, Electrochemical polymerization of pyrrole in aqueous buffer solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 322, 153-166.
- [123] T. F. Otero, J. Rodríguez, Role of protons on the electrochemical polymerization of pyrrole from acetonitril solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 379, 513-516.
- [124] S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher, The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 229-244.
- [125] K. Menke, S. Roth, Metallisch leitfähige Polymere I, *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, 20, 1-10.
- [126] S. Roth, Ladungstrennung in polymeren Halbleitern, *Chemie in unserer Zeit*, **1998**, 32, 221.
- [127] F. Beck, P. Braun, F. Schloten, Anodic release of anions from polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 267, 141-148.
- [128] H. Naarmann, Synthese von elektrisch leitfähigen Polymeren, *Elektrisch leitende Kunststoffe*, Ed. H. J. Mair, S. Roth, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2. Aufl., **1989**, 297-330.
- [129] G. R. Goward, F. Leroux, L. F. Nazar, Poly(pyrrole) and poly(thiophene)/vanadium oxide interleaved nanocomposites: positive electrodes for lithium batteries, *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1307-1313.

- [130] G. L. Duffitt, P. G. Pickup, Enhanced ionic conductivity of polypyrrole due to incorporation of excess electrolyte during potential cycling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 1417-1423.
- [131] J. H. Kaufmann, K. Keiji Kanazawa, G. B. Street, Gravimetric electrochemical voltage spectroscopy: in situ mass measurements during electrochemical doping of the conducting polymer polypyrrole, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 2461-2464.
- [132] H. Shinohara, M. Aizawa, H. Shirakawa, Ion-sieving of electrosynthesized polypyrrole films, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 87-88.
- [133] K. Hyodo, M. Nozaki, High ion selective electrochemical synthesis of polyaniline, *Electrochim. Acta*, **1988**, 33, 165-166.
- [134] A. Kassim, F. J. Davis, G. R. Mitchell, The role of the counter-ion during electropolymerization of polypyrrole-camphor sulfonate films, *Synth. Met.*, **1994**, 62, 41-47.
- [135] W. Zhang, S. Dong, Effects of dopant and solvent on the properties of polypyrrole: investigations with cyclic voltammetry and electrochemically in situ conductivity, *Electrochim. Acta*, **1993**, 38, 441-445.
- [136] E. Beelen, J. Riga, J. J. Verbist, Electrochemical doping of polypyrrole: XPS study, *Synth. Met.*, **1991**, 41-43, 449-454.
- [137] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W.-Y. Lee, Electrochemistry of conducting polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 129, 115-132.
- [138] S. J. Higgins, Conjugated polymers incorporating pendant functional groups – synthesis and characterisation, *Chemical Society Reviews*, **1997**, 26, 247-257.
- [139] H. Mao, P. G. Pickup, Polypyrrole-based anion exchange polymers, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 5604-5610.
- [140] P. Audebert, G. Bidan, Polyhalopyrroles: electrochemical synthesis and some characteristics, *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, 190, 129-139.
- [141] R.-S. Wang, L.-M. Wang, Y.-J. Fu, Z.-M. Su, The influence of different substituent on polymer self-doping conductive property, *Synth. Met.*, **1995**, 69, 713-714.
- [142] R. Casas, A. Dicko, J. M. Ribo, N. Ferrer-Anglada, R. Bonnett, N. Hanly, D. Bloor, Polypyrrole from  $\beta$ -substituted pyrrole monomers, *Synth. Met.*, **1990**, 39, 275-280.
- [143] J. R uhe, C. Kr ohnke, T. A. Ezquerra, F. Kremer, G. Wagner, Conducting polymers from 3,4-disubstituted polypyrroles, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 885-888.

- [144] D. Delabouglise, J. Roncali, M. Lemaire, F. Garnier, Control of the lipophilicity of polypyrrole by 3-alkylsubstitution, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 475-477.
- [145] U. Scherf, A. Maelicke, Signalübertragung und leitende Kunststoffe, *Nachrichten aus der Chemie*, **2000**, *48*, 1333-1335.
- [146] H. Shirakawa, Die Entdeckung der Polyacetylenfilme – der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2642-2648, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2574-2580.
- [147] A. G. MacDiarmid, „Synthetische Metalle“: eine neue Rolle für organische Polymere, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2649-2659, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2581-2590.
- [148] A. Heeger, Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 2660-2682, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2001**, *40*, 2591-2611.
- [149] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 481-494.
- [150] H. J. Mair, S. Roth, *Elektrisch leitende Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, München Wien, 2. Aufl., **1989**.
- [151] L.-X. Wang, X.-G. Li, Y.-L. Yang, Preparation, properties and application of polypyrroles, *Reactive & Functional Polymers*, **2001**, *47*, 125-139.
- [152] R. J. Mortimer, Organic electrochromic materials, *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 2971-2981.
- [153] R. D. Rauh, Electrochromic windows: an overview, *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 3165-3176.
- [154] E. Smela, A microfabricated moveable electrochromic "pixel" based on polypyrrole, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1343-1345.
- [155] M. Deußen, H. Bässler, Organische Leuchtdioden, *Chemie in unserer Zeit*, **1997**, *31*, 76-86.
- [156] H. Sixl, H. Schenk, N. Yu, Flächenleuchtdioden aus Polymeren, *Phys. Bl.*, **1998**, *54*, 225-230.
- [157] A. Köhler, D. A. dos Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.-L. Brédas, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, R. H. Friend, Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors, *Nature*, **1998**, *392*, 903-906.
- [158] P. S. Gregory, Von der Verpackung zu Feldeffekt Transistoren, *Chemie in unserer Zeit*, **1991**, *25*, 14-18.

- [159] S. Goncalves-Conto, M. Carrard, L. Si-Ahmed, L. Zuppiroli, Interface morphology in organic light-emitting diodes, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 112-115.
- [160] T. Granlund, T. Nybeg, L. Stolz Roman, M. Svensson, O. Inganäs, Patterning of polymer light-emitting diodes with soft lithography, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 269-273.
- [161] M. I. Sanchez de Pinto, H. T. Mishima, B. A. López de Mishima, Polymers and copolymers of pyrrole and thiophene as electrodes in lithium cells, *J. Appl. Electrochem.*, **1997**, *27*, 831-838.
- [162] G. B. Appetecchi, B. Scrosati, A lithium ion polymer battery, *Electrochim. Acta*, **1998**, *43*, 1105-1107.
- [163] S. Kuwabata, S. Masui, H. Yoneyama, Charge-discharge properties of composites of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and polypyrrole as positive electrode materials for 4V class of rechargeable Li batteries, *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*, 4593-4600.
- [164] F. Beck, P. Rüetschi, Rechargeable batteries with aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta.*, **2000**, *45*, 2467-2482.
- [165] J.-U. Kim, I.-S. Jeong, S.-I. Moon, H.-B. Gu, Electrochemical characteristics of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-polypyrrole composite cathode for lithium polymer batteries, *J. Power Source*, **2001**, *97/98*, 450-453.
- [166] Z. Qi, M. C. Lefebvre, P. G. Pickup, Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *459*, 9-14.
- [167] M. C. Lefebvre, Z. Qi, P. G. Pickup, Electronically conducting proton exchange polymers as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 2054-2058.
- [168] I. Becerik, S. Süzer, F. Kardigan, Electrooxidation of methanol on doped polypyrrole films in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *502*, 118-125.
- [169] K. Bouzek, K.-M. Mangold, K. Jüttner, Platinum distribution and electrocatalytic properties of modified polypyrrole films, *Electrochim. Acta.*, **2000**, *46*, 661-670
- [170] K. Menke, S. Roth, Metallisch leitfähige Polymere II, *Chemie in unserer Zeit*, **1986**, *20*, 33-41.
- [171] S. Roth, H. Bleier, W. Pukacki, Charge transport in conducting polymers, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1989**, *88*, 223-233.
- [172] P.-C. Wang, A. G. MacDiarmid, Dependency of in situ deposited polypyrrole films on dopant anion and substrate surface, *Synth. Met.*, **2001**, *119*, 367-368.
- [173] G. Appel, R. Mikalo, K. Henkel, A. Oprea, A. Yfantis, I. Paloumpa, D. Schmeißer, Polymeric electrodes, *Solid State Electronics*, **2000**, *44*, 855-861.

- [174]H. K. Youssoufi, M. Hmyene, F. Garnier, D. Delabouglise, Cation recognition properties of polypyrrole 3-substituted by azacrown ethers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1550-1552.
- [175]J. Lippe, Der elektrische Leitungsmechanismus bekannter und neuartiger intrinsisch leitender Polymere unter in situ spektroelektrochemischer Betrachtung, *Dissertation*, **1991**, Oldenburg.
- [176]A. Smie, J. Heinze, Reversible Dimerisierung von Diphenylpolyen-Radikalkationen: eine Alternative zum Bipolaronen-Modell, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 375-379, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 363-367.
- [177]C.H. Hamann, R. Holze, F. Köleli, Zur Elektropolymerisation von Indol und Indolderivaten, *Dechema Mongraphien VCH Verlagsgesellschaft*, **1990**, *121*, 297-309.
- [178]M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J. M. Pernaut, E. Genies, Polarons, bipolarons and charge interactions in polypyrrole: physical and electrochemical approaches, *Synth. Met.*, **1986**, *15*, 59-78.
- [179]F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, B. Villeret, ESR-investigation of polarons and bipolarons in conducting polymers: the case of polypyrrole, *Synth. Met.*, **1987**, *18*, 89-94.
- [180]J. C. Scott, J. L. Bredas, K. Yakushi, P. Pfluger, G. B. Street, The evidence for bipolarones in pyrrole polymers, *Synth. Met.*, **1984**, *9*, 165-172.
- [181]G. Zotti, G. Schiavon, Spin and spinless conductivity in polypyrrole. Evidence for mixed valence conduction, *Chem. Mater.*, **1991**, *3*, 62-65.
- [182]S. Dong, J. Ding, R. Zhan, Electron spin resonance studies of pyrroles in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1989**, *85*, 1599-1605.
- [183]J. L. Bredas, G. B. Street, Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, 309-315.
- [184]M. Reghu, S. V. Subramanyam, The contribution of polarons, bipolarons and intersite tunneling to low temperature conductivity in doped polypyrrole, *Synth. Met.*, **1991**, *41-43*, 455-458.
- [185]P. K. Kahol, N. T. Kemp, A. B. Kaiser, EPR investigations of mesoscopic disorder in Polypyrrole, *Synth. Met.*, **2001**, *119*, 201-202.
- [186]P. Rapta, R. Faber, L. Dunsch, A. Neudeck, O. Nuyken, In situ EPR and UV-vis spectroelectrochemistry of hole-transporting organic substrates, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2000**, *56*, 357-362.
- [187]D. Ofer, R. M. Crooks, M. S. Wrighton, Potential dependence of the conductivity of highly oxidized polythiophenes, polypyrroles and polyaniline: Finite windows of high conductivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7869-7879.

- [188]C. H. McCoy, M. S. Wrighton, Potential-dependent conductivity of conducting polymers yield opportunities for molecule-based devices: a microelectrochemical push-pull amplifier based on two different conducting polymer transistors, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 914-916.
- [189]T. Shimidzu, A. Ohtani, K. Honda, Dual mode behaviour in doping-undoping of polypyrrole with alkanesulfonate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 2885-2890.
- [190]G. L. Duffitt, P. G. Pickup, Permselectivity of polypyrrole in acetonitrile, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 9634-9635.
- [191]J. Tamm, A. Hallik, A. Alumaa, V. Sammelselg, Electrochemical properties of polypyrrole/sulphate films, *Electrochim. Acta*, **1997**, 42, 2929-2934.
- [192]J. R. Reynolds, N. S. Sundaresan, M. Pomerantz, S. Bask, C. K. Baker, Self-doped conducting copolymers: a charge and mass transport study of poly{pyrrole-co[3-pyrrole-1-yl]propanesulfonate}], *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 250, 355-371.
- [193]C. Ehrenbeck, K. Jüttner, Development of an anion/cation permeable free-standing membrane based on electrochemical switching of polypyrrole, *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 511-518.
- [194]B.C. Kim, G.M. Spinks, C.O. Too, G.G. Wallace, Y.H. Bae, N. Ogata, Incorporation of novel polyelectrolyte dopants into conducting polymers, *React. Polym.*, **2000**, 44, 245-258.
- [195]W. Paik, I.-H. Yeo, H. Suh, Y. Kim, E. Son, Ion transport in conducting polymers doped with electroactive anion examined by EQCM, *Electrochim. Acta.*, **2000**, 45, 3833-3840.
- [196]C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 3. Aufl., **1998**.
- [197]M.A. Vorotyntsev, J. Heinze, Charging process in electron conducting polymers: dimerization model, *Electrochim. Acta*, **2001**, 46, 3309-3324.
- [198]J. F. Rusling, S. L. Suib, Charakterizing materials with cyclic voltametry, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 922-930.
- [199]S. W. Feldberg, Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry. Consideration of capacity current in redox switching of conducting polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4671-4674.
- [200]J. Heinze, R. Bilger, K. Meerholz, Electrochemically induced structural changes in conducting polymers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1266-1271.
- [201]Y. Li, On the large overpotential of the first reduction of polypyrrole perchlorate films in organic solutions, *Electrochim. Acta*, **1997**, 42, 203-210.
- [202]A. F. Diaz, J. Castillo, A polymer electrode with variable conductivity: polypyrrole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 397-398.

- [203] H. Mao, P. G. Pickup, Ion transport in a polypyrrole-based ion exchange polymer, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *89*, 6480-6485.
- [204] D. Delabouglise, Control of the interface properties of conducting polypyrrole, *Synth. Met.*, **1992**, *51*, 321-327.
- [205] P. Audebert, P. Aldebert, N. Girault, Soluble and film-forming substituted polypyrroles from pyrrole monomers substituted in the 3- and 4-position by alkyl and ester groups, *Synth. Met.*, **1993**, *53*, 251-262.
- [206] D. Delabouglise, F. Garnier, Functionalized conducting polymers: enhancement of the redox reversibility of polypyrrole by substituting polyether chains at the 3-position, *Adv. Mater.*, **1990**, *2*, 91-94.
- [207] Y. Li, R. Qian, Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions, *Electrochim. Acta.*, **2000**, *45*, 1727-1731.
- [208] A. A. Pud, Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems, *Synth. Met.*, **1994**, *66*, 1-18.
- [209] F. Beck, P. Braun, M. Oberst, Organic electrochemistry in the solid state-overoxidation of polypyrrole, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 967-974.
- [210] W. Wernet, G. Wegner, Electrochemistry of thin polypyrrole films, *Makromol. Chem.*, **1987**, *188*, 1465-1475.
- [211] A. F. Diaz, J. Castillo, K. K. Kanazawa, J. A. Logan, M. Salmon, O. Fajardo, Conducting poly-N-alkylpyrrole polymer films, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, *133*, 233-239.
- [212] J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen, Experimental and theoretical studies on the redox properties of conducting polymers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 960-967.
- [213] Z. Deng, D. C. Stone, M. Thompson, Poly-N-(2-cyanoethyl)pyrrole as a selective film for the thickness-shear-mode acoustic wave sensor, *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 1427-1435.
- [214] M. M. Bouman, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, Chiroptical properties of regioregular chiral polythiophenes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, *256*, 439-448.
- [215] A. G. Davies, J. Kenyon, B. J. Lyons, Alkyl-oxygen fission in carboxylic esters, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3474-3476.
- [216] M. J. Jarrousse, M. T. Regnier, Séparation et activité physiologique des deux isomères optiques du diméthylaminoéthoxy-p-tolylphénylméthane, *Annales Pharm. Franc.*, **1951**, 321-325.
- [217] K. Elbs, Beiträge zur Kenntnis aromatischer Ketone, *J. Prakt. Chem.*, **1887**, *35*, 465-509.

- [218] E. Fluck, V. I. Goldanskii, *Modern physics in chemistry, volume I*, Academic Press, London New York San Francisco, **1976**.
- [219] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, Physikalische Methoden in der Chemie: ESR-Spektroskopie organischer Radikale I, *Chemie in unserer Zeit*, **1975**, 9, 18-24.
- [220] F. Bär, A. Berndt, K. Dimroth, Physikalische Methoden in der Chemie: ESR-Spektroskopie organischer Radikale II, *Chemie in unserer Zeit*, **1975**, 9, 43-49.
- [221] K. Scheffler, H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz (Grundlagen und Anwendungen in der organischen Chemie)*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1970**.
- [222] R. D. Allendoerfer, J. B. Carrol, A coaxial microwave cavity for improved electron paramagnetic resonance sensitivity with lossy solvents, *J. Mag. Res.*, **1980**, 37, 497-508.
- [223] A. Heinzl, R. Holze, C.H. Hamann, J. K. Blum, The electrooxidation of methanol and formaldehyde at a platinum electrode: a SEESR study of radical intermediates I, *Electrochim. Acta*, **1989**, 34, 657-661.
- [224] A. Heinzl, Untersuchungen zur Elektrooxidation niedermolekularer C, H, O-Verbindungen mit Hilfe der simultanen elektrochemischen Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie, *Dissertation*, **1985**, Oldenburg.
- [225] S. Pleus, Universität Oldenburg, *Persönliche Mitteilung*, **2000**.
- [226] R. Holze, J. Lippe, A method for electrochemical in situ conductivity measurements of electrochemically synthesized intrinsically conducting polymers, *Synth. Met.*, **1990**, 38, 99-115.
- [227] S. Pleus, B. Schulte, Poly(pyrroles) containing chiral side chains: effect of substituents on the chiral recognition in the doped as well as in the undoped state of the polymer film, *J. Solid State Electrochem.*, **2001**, 5, 522-530.
- [228] S. Pleus, Universität Oldenburg, *Persönliche Mitteilung*, **2001**.
- [229] C. K. Lau, C. Dufresne, P. C. Bélanger, S. Piétre, J. Scheigetz, Reductive deoxygenation of aryl aldehydes and ketones and benzylic, allylic, and tertiary alcohols by  $ZnI_2$ - $NaCNBH_3$ , *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3018-1043.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Vorname, Name: Birgit Schulte  
Geburtsdatum, -ort: 19. November 1969 in Thuine  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

08/76-07/80 Grundschule Thuine  
08/80-06/89 Franziskusgymnasium Lingen/Laxten

## Hochschulausbildung

10/89-03/90 Chemiestudium an der Georg August Universität Göttingen  
04/90-04/97 Chemiestudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
09/94-08/95 "Visiting graduate student" in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Helmut Wieser an der University of Calgary, Kanada.  
07/96-04/97 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Technische Chemie von Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
05/97-11/01 Promotion in der Arbeitsgruppe "Angewandte Physikalische Chemie" von Herrn Prof. Dr. Carl H. Hamann, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Tag der Disputation: 28.11.2001

## Wissenschaftliche Tätigkeiten

05/97-03/00 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe "Angewandte Physikalische Chemie" von Herrn Prof. Dr. Carl H. Hamann  
seit 05/00 wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe "Elektrochemische Energietechnik" am Institut für Technische Thermodynamik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Stuttgart

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst  
und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, im September 2001