

**Thermodynamische und kinetische Parameter von
Zweielektronentransfers und ihre Strukturabhängigkeit –
elektrochemische Reduktion von
Imidazolium-Dithiocarboxylaten und
Ruthenium-Arenkomplexen**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2000

vorgelegt von
Stefan Dümmling

Tag der mündlichen Prüfung:

19. 12. 2000

Dekan:

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. B. Speiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. N. Kuhn

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen März 1995 und November 2000 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B. Speiser angefertigt.

Mein Dank geht an Prof. Dr. Bernd Speiser für die Themenstellung und die engagierte Betreuung dieser Arbeit sowie an die Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe Speiser für das angenehme Arbeitsklima.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

B. Speiser und S. Dümmling, „Zweielektronentransfer-Redoxsysteme, Teil 1. Cyclovoltammetrische Charakterisierung von Zweielektronentransfers an organischen und metallorganischen Molekülen“, in: J. Russow, G. Sandstede und R. Staab (Hrsg.), „Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese“, GDCH-Monographien, Bd. 14, 1999, S. 33 – 39

S. Dümmling, B. Speiser, N. Kuhn und G. Weyers, „Two-Electron-Transfer Redox Systems. Part 3. Electrochemical Reduction of *N,N'*-Dialkyl-4,5-dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylates to 1,1-Dithiolate Dianions in THF. Steric Modulation of Potential Ordering by Substituents“, *Acta Chem. Scand.* **53** (1999), 876 – 886

Inhaltsverzeichnis

(Hinweis: die Strukturen der Verbindungen **1a–c** und **2a–d** zeigt [Abbildung 2, S. 6.](#))

Abkürzungen und Symbole	iii
1 Einleitung	1
1.1 Ein- und Zweielektronentransfers	1
1.2 Zweielektronentransfers	1
1.3 Strukturelle Änderungen bei Elektronentransfers	2
1.4 Normale und invertierte Potentiale	4
1.5 Einfluß des Solvens	4
1.6 Auswahl geeigneter Modellverbindungen	5
2 Aufgabenstellung	9
3 Resultate und Diskussion	11
3.1 Elektroanalytik in wenig polaren organischen Lösungsmitteln	11
3.1.1 Cyclovoltammetrie – eine unproblematische Routinemethode?	11
3.1.2 Experimentelle Probleme der Cyclovoltammetrie	12
3.1.3 Supertrockene Lösungsmittel	13
3.1.4 Die verschiedenen Stromanteile eines Cyclovoltammogramms	14
3.1.5 Das Problem des iR -drop in der Cyclovoltammetrie	14
3.1.6 Einfluß des kapazitiven Stroms auf die Cyclovoltammetrie	19
3.1.7 Chronocoulometrie: Prinzip und Anwendung	23
3.1.8 Experimentelle Probleme der Chronocoulometrie	27
3.2 Simulationsrechnungen mit dem Programm DIGISIM	32
3.2.1 Einführung	32
3.2.2 Wahl des Reaktionsmechanismus	32
3.2.3 Effiziente Methoden zur Optimierung der Simulationsparameter	33
3.3 Reduktion der Dithiocarboxylate in THF	35
3.3.1 Cyclovoltammetrie von 1a–c in THF	35
3.3.2 Chronocoulometrie von 1a–c in THF	42
3.3.3 Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von 1a–c in THF	44
3.3.4 Thermodynamik der Reduktion von 1a–c in THF	47
3.3.5 Kinetik der Reduktion von 1a–c in THF	51
3.4 Reduktion der Rutheniumkomplexe in PC und CH ₂ Cl ₂	57
3.4.1 Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von 2a in PC	57

3.4.2	Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von 2a in PC	61
3.4.3	Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von 2b–d in PC	65
3.4.4	Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von 2b–d in PC	74
3.4.5	Simulationsrechnungen zu Peakstromverhältnissen größer als 1.0	76
3.4.6	Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von 2a in CH ₂ Cl ₂	79
3.4.7	Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von 2b–d in CH ₂ Cl ₂	83
3.4.8	Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von 2b–d in CH ₂ Cl ₂	91
3.4.9	Thermodynamik der Reduktion von 2a–d in PC und CH ₂ Cl ₂	92
3.4.10	Kinetik der Reduktion von 2a–d in PC und CH ₂ Cl ₂	99
4	Zusammenfassung	105
5	Experimenteller Teil	107
5.1	Geräte und Messverfahren	107
5.1.1	Routinemethoden	107
5.1.2	Elektroanalytik	107
5.2	Lösungsmittel und Leitsalz für die Elektrochemie	109
5.2.1	Leitsalz, Allgemeines	109
5.2.2	Acetonitril	109
5.2.3	Dichlormethan	109
5.2.4	Propylencarbonat	110
5.2.5	Tetrahydrofuran	110
5.3	Synthesen	110
5.3.1	Allgemeines	110
5.3.2	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Dodekahydrotriphenylen	111
5.3.3	Triphenylen	111
5.3.4	1,4-Dihydrotriphenylen	112
5.3.5	Di- μ -chloro-bis[chloro(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)]	114
5.3.6	Bis(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (2a)	115
Literatur		117
Anhang: Tabellen		121
A1	Experimente mit 1a–c in THF	121
A2	Experimente mit 2a–d in PC	125
A3	Experimente mit 2a–d in CH ₂ Cl ₂	134
A4	Experimente mit Ferrocen in THF	140
A5	Simulationsrechnungen zum Peakstromverhältnis	143

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen und Akronyme

Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
COT	Cyclooctatetraen
DCB	1,2-Dichlorbenzol
E	Einelektronentransfer
EC	Einelektronentransfer mit chemischer Folgereaktion
ECE	Folge von erstem Elektronentransfer, chemischer Reaktion und zweitem Elektronentransfer
E(C)E	Zweielektronentransfer mit chemischer Folgereaktion nach dem ersten Elektronentransfer
E(C)E _{Disp}	Zweielektronentransfer mit chemischer Folgereaktion nach dem ersten Elektronentransfer, mit Disproportionierung
E(C)E _{Komp}	Zweielektronentransfer mit chemischer Folgereaktion nach dem zweiten Elektronentransfer, mit Komproportionierung
EE	Zweielektronentransfer
EEC	Zweielektronentransfer mit chemischer Folgereaktion nach dem zweiten Elektronentransfer
EE _{Disp}	Zweielektronentransfer mit Disproportionierung
EE _{Disp} C	Zweielektronentransfer mit Disproportionierung und Folgereaktion
EE _{Komp}	Zweielektronentransfer mit Komproportionierung
ET	Elektronentransfer
Et	Ethyl
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i>
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferroceniumion
GC	Glaskohlenstoff
HMB	Hexamethylbenzol
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MS	Massenspektrometrie
Me	Methyl

Abkürzungen und Akronyme

NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
PC	Propylencarbonat
S_N1	monomolekulare nucleophile Substitution
S_N2	bimolekulare nucleophile Substitution
THF	Tetrahydrofuran

Lateinische Symbole

A	elektroaktive Fläche einer Elektrode
c	Anfangskonzentration einer Spezies
C_{dl}	Doppelschichtkapazität
D	Diffusionskoeffizient
D_{diss}	Dissoziationsenergie einer Bindung
D_{exp}	experimenteller Diffusionskoeffizient
D_{sim}	Diffusionskoeffizient aus Simulationsrechnung
e	Elektron (in Text, z. B. „18e-System“)
e^-	Elektron (in Redoxgleichungen)
e_0	Elementarladung
E	Potential
E^0	Formalpotential eines Elektronentransfers
E^0_1, E^0_2	Formalpotential des ersten/zweiten Elektronentransfers bei Zweielektronentransfers
E_a	Anfangspotential der Cyclovoltammetrie oder Chronocoulometrie
E_e	Endpotential der Chronocoulometrie
E_{eff}	effektives Potential
E_λ	Umschaltpotential der Cyclovoltammetrie
E_p	Peakpotential (Cyclovoltammetrie)
$\bar{E}^{I/II}$	gemittelte Potentiale der Peaks I und II eines Cyclovoltammogramms
$(\bar{E}^{I/II})_{mittel}$	Mittelwert einer Reihe von $\bar{E}^{I/II}$ -Werten
ΔE^0	Differenz der Formalpotentiale eines Zweielektronentransfers
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz im Cyclovoltammogramm
F	FARADAY-Konstante

Lateinische Symbole

G_{rel}^0	relative Freie Enthalpie
ΔG^\ddagger	Aktivierungsenergie (eines Elektronentransfers)
$\Delta G_{\text{is}}^\ddagger$	<i>inner-sphere</i> -Anteil der Aktivierungsenergie eines Elektronentransfers = innere Reorganisationsenergie
$\Delta G_{\text{os}}^\ddagger$	<i>outer-sphere</i> -Anteil der Aktivierungsenergie eines Elektronentransfers = äußere Reorganisationsenergie
ΔG^0	Freie Reaktionsenthalpie (z. B. eines Elektronentransfers)
i_{ads}	Strom, der bei der Umsetzung an der Elektrode adsorbierter
i_{b}	Grundstrom, Hintergrundstrom
i_{c}	kapazitiver Strom
i_{diff}	diffusionskontrollierter Strom
i_{f}	FARADAYSCHER Strom
i_{λ}	Strom am Umschaltpunkt der Cyclovoltammetrie
i_{p}	Peakstrom im Cyclovoltammogramm
$i_{\text{p}}^{\text{II}}/i_{\text{p}}^{\text{I}}$	Peakstromverhältnis nach NICHOLSON
k	Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion
K	Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion
k_{Disp}	Geschwindigkeitskonstante einer Disproportionierung
K_{Disp}	Gleichgewichtskonstante einer Disproportionierung
k_{Komp}	Geschwindigkeitskonstante einer Komproportionierung
K_{Komp}	Gleichgewichtskonstante einer Komproportionierung
k_{s}	Standardgeschwindigkeitskonstante eines heterogenen Elektronentransfers, oft auch kurz als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet
$k_{\text{s1}}, k_{\text{s2}}$	Geschwindigkeitskonstante des ersten/zweiten Elektronentransfers
M	molare Masse
n	a) bei einer elektrochemischen Reaktion umgesetzte Elektronenzahl b) Brechungsindex
N_{A}	AVOGADRO-Konstante
Q	elektrische Ladung
Q_{ads}	Beitrag des Stroms, der bei der elektrochemischen Umsetzung adsorbierter Teilchen fließt, zur Gesamtladung der Chronocoulometrie
Q_{c}	Beitrag des kapazitiven Stroms zur Gesamtladung der Chronocoulometrie

Lateinische Symbole

Q_{diff}	Beitrag eines diffusionskontrollierten FARADAYSCHEN Stroms zur Gesamtladung der Chronocoulometrie
Q_f	beim <i>forward step</i> der Chronocoulometrie umgesetzte Ladung
Q_r	beim <i>reverse step</i> der Chronocoulometrie umgesetzte Ladung
$Q(\tau)$	Ladung am Endpunkt des <i>forward step</i> der Chronocoulometrie
$Q(2\tau)$	Ladung am Endpunkt des <i>reverse step</i> der Chronocoulometrie
r	Radius (eines Moleküls)
r_c	Abstand des Reaktanten zu seiner Bildladung in der Elektrode beim heterogenen Elektronentransfer
R	a) Ohmscher Widerstand b) Gaskonstante
$R_s C_{dl}$	Zeitkonstante (bei Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie)
R_s	Widerstand eines Solvens
t	Zeit
v	Vorschubgeschwindigkeit der Cyclovoltammetrie
T	absolute Temperatur
Z	Stoßzahl

Griechische Symbole

α	Transferkoeffizient eines Elektronentransfers
α_1, α_2	Transferkoeffizient des ersten/zweiten Elektronentransfers
γ	PEKAR-Faktor
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ϵ_{op}	optische relative Dielektrizitätskonstante (eines Lösungsmittels)
ϵ_s	statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
η^x	Haptizität (Zahl der bei einer metallorganischen Bindung an das Metall gebundenen C-Atome, z.B. η^6)
θ	Zeitvariable beim <i>reverse step</i> der Chronocoulometrie
λ	Reorganisationsenergie (MARCUS-Theorie)
$\lambda_{\text{is}}, \lambda_{\text{os}}$	innere/äußere Reorganisationsenergie (MARCUS-Theorie)
τ	Pulsweite des Chronocoulometrieexperiments
ω_r	Arbeitsterm (MARCUS-Theorie)

1 Einleitung

1.1 Ein- und Zweielektronentransfers

Elektronentransfers können thermisch (durch chemische Reaktion), photochemisch oder elektrochemisch induziert werden^[1]. Von Bedeutung sind Elektronentransfers nicht nur für die Darstellung von stabilen Verbindungen und von reaktiven Zwischenstufen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, sondern auch für biologische Prozesse (z.B. Photosynthese)^[2]. Einelektronentransfers wurden unter anderem im Zusammenhang mit Substitutionen (S_N1 oder S_N2) diskutiert^{[3][4]}.

Mittlerweile existiert eine Fülle von Literatur zu Einelektronentransfers. Viele dieser experimentellen und theoretischen Arbeiten beschäftigen sich mit verschiedenen Aspekten der MARCUS-Theorie^{[5][6][7][8][9][10][11]}, welche die Kinetik des einzelnen Elektronentransfers detailliert beschreibt. Obwohl das Verständnis des Elektronentransfers (ET) vor allem in den letzten zwei Jahrzehnten bedeutende Fortschritte gemacht hat und die ursprüngliche MARCUS-Theorie weiterentwickelt und verfeinert wurde, werden doch noch einige entscheidende Faktoren – etwa der Einfluß des Lösungsmittels auf die Aktivierungsenergie (und damit die Geschwindigkeit) des ETs kontrovers diskutiert^{[12][13]}.

Wesentlich weniger Arbeiten beschäftigen sich mit Redoxsystemen, bei denen zwei oder mehr Elektronen übertragen werden. Die folgenden Ausführungen beschränken sich der Einfachheit halber auf die Behandlung von Zweielektronensystemen, können sinngemäß jedoch auch auf Redoxreaktionen mit drei oder mehr ETs übertragen werden.

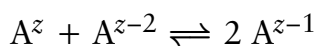
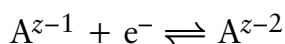
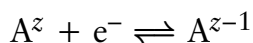
1.2 Zweielektronentransfers

Üblicherweise werden Zweielektronentransfers als Folge von zwei diskreten Einelektronentransfers beschrieben. „Echte“ Zweielektronentransfers, also Übertragungen von zwei Elektronen in *einem* Elementarschritt, sind wegen der dafür benötigten hohen Aktivierungsenergie äußerst unwahrscheinlich^[14]. Allerdings wird die Allgemeingültigkeit dieser Ansicht von manchen Autoren in Frage gestellt^{[15][16][17][18][19]}. Dennoch wird im folgenden am üblichen Modell festgehalten.

Auch mit der einfachen Formulierung als zweistufiger Redoxprozess erweist sich der Zweielektronentransfer bei näherer Betrachtung als durchaus komplexes System, das in einer ganzen Reihe von Varianten auftreten kann. Da in dieser Arbeit nur Reduktionen bei negativen Potentialen behandelt werden, beschränkt sich die folgende Darstellung auf Reduktionen; die geschilderten Zusammenhänge gelten jedoch ebenso für Oxidationen.

Die wichtigsten für Zweielektronentransfers bestimmenden Faktoren sind:

- strukturelle Änderungen des Moleküls, die entweder konzertiert mit einem ET ablaufen (mit einem gemeinsamen Übergangszustand) oder eine eigene Elementarreaktion darstellen. In der gängigen Schreibweise für elektrochemische Reaktionsmechanismen wird der Elektronentransfer mit „E“, die strukturelle Änderung des Moleküls (ebenso wie andere chemische Reaktionen) mit „C“ abgekürzt, so daß man nach Mechanismen wie EE, ECE, EEC klassifizieren kann.
- das Auftreten einer Komproportionierung (homogene, das heißt in der Lösung ablaufende Redoxreaktion, im Gegensatz zu den beiden heterogenen ETs an der Elektrodenoberfläche). Grundsätzlich muß die Komproportionierung als Begleiter eines Zweielektronentransfers berücksichtigt werden^{[14][20]}. Eine Zweielektronenreduktion $A^z + 2e^- \rightleftharpoons A^{z-2}$ ($z =$ ganze Zahl) besteht damit aus den Elementarreaktionen



1.3 Strukturelle Änderungen bei Elektronentransfers

Prinzipiell ist jeder ET mit einer Änderung der Molekülstruktur verbunden. Dieser Tatsache trägt die MARCUS-Theorie dadurch Rechnung, daß sie die für den ET benötigte Aktivierungsenergie aus zwei Anteilen zusammensetzt, deren erster die Veränderungen der Lösungsumgebung des Reaktanden beim ET beschreibt („outer sphere“-Anteil = äußere Reorganisationsenergie), während der zweite die Veränderungen der Molekülgeometrie erfaßt („inner sphere“-Anteil = innere Reorganisationsenergie). In vielen Fällen sind die mit dem ET verbundenen Strukturänderungen klein (zum Beispiel: geringfügige Änderungen von Bindungslängen) und die Aktivierungsenergie wird hauptsächlich vom Lösungsmittelanteil bestimmt. Solche Elektronentransfers sind in der Regel schnell, das heißt sie haben große Geschwindigkeitskonstanten (k_s -Werte); die Oxidation von Metallocenen wie Ferrocen etwa fällt in diese Kategorie.

Ist ein ET jedoch mit einer erheblichen Strukturänderung verbunden, so nimmt der „inner sphere“-Anteil der Aktivierungsenergie größere Werte an; dementsprechend kleiner sind die Geschwindigkeitskonstanten derartiger Elektronentransfers. Gut untersuchte Beispiele für Zweielektronentransfers, bei denen einer der ETs mit einer größeren Änderung der Molekülgeometrie verknüpft ist, sind die Reduktion von COT^{[21][22]} und von $(HMB)_2Ru^{2+}$ ^{[23][24]} (HMB = Hexamethylbenzol). Das COT-Molekül wechselt beim ersten ET von der Wannenförmigkeit in die planare Form des

COT^{•-}, die dann im zweiten Reduktionsschritt zum planaren aromatischen Dianion mit einem 10 π -Elektronensystem reduziert wird. Beim (HMB)₂Ru²⁺ ist dagegen der *zweite* ET mit dem Wechsel eines der HMB-Ringe von der planaren η^6 -Konformation des Radikalkations zur gewinkelten η^4 -Konformation^[25] des Neutralelektrons verbunden (Abbildung 1; die fluktuierende Struktur des Neutralelektrons wird in [26] beschrieben). Vergleichbare Iridium- und Rhodiumkomplexe zeigen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten^[27]; bei der zweifachen Reduktion dieser Komplexe geht der *zweite* Reduktionsschritt mit dem Haptizitätswechsel eines aromatischen Liganden ($\eta^6 \rightarrow \eta^4$) einher. Allerdings stützte sich dieses Modell zunächst nur auf die Ergebnisse elektroanalytischer Experimente, vor allem auf die Beobachtung eines *langsameren* zweiten ET. Bowyer und Geiger diskutieren diesen Punkt kritisch in [27] und weisen darauf hin, daß bei der Interpretation von Daten für heterogene ETs große Vorsicht geboten ist, da in solchen Fällen der Doppelschichteffekt und die Art des Elektrodenmaterials die Meßergebnisse stark beeinflussen können. Im Fall des [(C₆Me₆)RhCp*]²⁺ konnte dann direkt (durch NMR-Experimente)^[28] nachgewiesen werden, daß der $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel mit dem *zweiten* ET verknüpft ist. Andere Arbeiten bestätigen diese Befunde (siehe [29] und die Referenzen dort), so daß der für (HMB)₂Ru²⁺ skizzierte Mechanismus für Arenkomplexe von Rh, Ru und andere Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe typisch zu sein scheint. Auch die vorliegende Arbeit stützt sich auf diese Annahme.

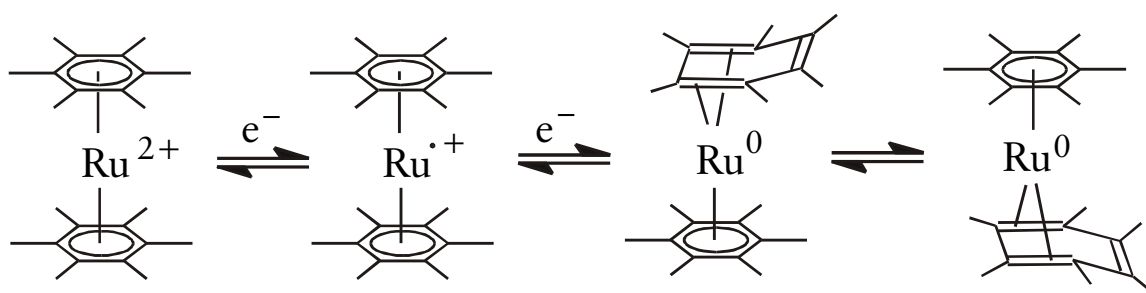


Abbildung 1 Strukturänderung bei der Reduktion von Bis(hexamethylbenzol)ruthenium²⁺ (in Anlehnung an eine Abbildung aus [23])

Die Triebkraft einer solch erheblichen Änderung der Molekülstruktur ist das Erreichen eines thermodynamisch stabilen Zustandes. Im Fall der Ruthenium-Arenkomplexe etwa kann sich das im ersten Reduktionsschritt entstandene 19e-System des Rutheniums durch den Haptizitätswechsel bei der zweiten Reduktion in einen Neutralkomplex mit energetisch bevorzugter 18-Elektronenkonfiguration umwandeln, während ein Neutralelektron mit zwei planaren Arenliganden ein ungünstiges 20e-System darstellen würde.

Allgemein gilt, daß sich eine strukturelle Änderung des Moleküls nicht nur kinetisch auswirkt (Verlangsamung der Geschwindigkeitskonstante des ET), sondern ebenso thermodynamisch durch Erniedrigung des Formalpotentials des betreffenden ETs, welches nach der Formel $\Delta G^0 = -nFE^0$ der Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers entspricht.

1.4 Normale und invertierte Potentiale

In der Regel ist wegen der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung die für das Hinzufügen eines zweiten Elektrons zu einem Molekül benötigte Energie größer als die Energie, die für das Hinzufügen des ersten Elektrons aufgebracht werden muß. Die Differenz der Formalpotentiale der beiden ETs, $\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0$, sollte nach rein elektrostatischen Abschätzungen im Vakuum einen Wert von etwa 5 V besitzen^[30]. In aprotischen Lösungsmitteln sinkt ΔE^0 aufgrund von Solvatationseffekten auf einige zehntel Volt, oft werden Werte von 0.4 – 0.5 V gefunden^[30]. Wenn nun der zweite Elektronentransfer zu einem thermodynamisch begünstigten Produkt führt und daher E_2^0 kleiner ausfällt als bei einem (hypothetischen) ET ohne diese Strukturänderung, so sinkt ΔE^0 auf Werte deutlich unter 0.4 V ab („Kompression der Potentiale“) oder wird sogar negativ („invertierte Potentiale“)^[31].

Eine Potentialinversion wirkt sich entscheidend auf die Komproportionierung aus, deren Gleichgewichtskonstante von ΔE^0 abhängt. In einem Zweielektronenredoxsystem $A^{z/z-1/z-2}$ ist

$$K_{\text{Komp}} = [c(A^{z-1})]^2 \times [c(A^z) \times c(A^{z-2})]^{-1} = \exp [\Delta E^0 \times (F/RT)] \quad (1)$$

Bei normaler Potentialfolge ist K_{Komp} größer 1 und die mittlere Oxidationsstufe A^{z-1} ist thermodynamisch stabil im Verhältnis zu A^z und A^{z-2} . Liegen invertierte Potentiale vor ($\Delta E^0 < 0$), so wird K_{Komp} kleiner 1, das Gleichgewicht ist auf der Seite der Disproportionierung und die mittlere Oxidationsstufe ist thermodynamisch instabil im Verhältnis zu A^z und A^{z-2} .

1.5 Einfluß des Solvens

Entscheidenden Einfluß auf die Lage der beiden Formalpotentiale übt auch das Solvens aus: in Lösungsmitteln niedriger Polarität sind Ionen weniger stabilisiert als in hochpolaren Lösungsmitteln. Da eine Änderung der Polarität durch Wechsel des Lösungsmittels die verschiedenen Spezies $A^{z/z-1/z-2}$ unterschiedlich stark betrifft, nimmt ΔE^0 in einem solchen Fall zu. Verschiedene Beispiele aus der Literatur für dieses schon länger bekannte, jedoch noch kaum systematisch untersuchte Phänomen werden in Kapitel 3 angeführt.

In geeigneten Fällen kann man daher durch Wechsel des Lösungsmittels – klassisches Beispiel sind CH_3CN und CH_2Cl_2 – ΔE^0 stark vergrößern und so von invertierten zu komprimierten Potentialen gelangen. Diese Manipulation der Thermodynamik dürfte auch von präparativer Bedeutung sein, indem durch das Erzwingen eines positiveren ΔE^0 die mittlere Oxidationsstufe eine Zweielektronenredoxreaktion stabilisiert wird. Durch präparative Elektrolyse bei einem Potential zwischen E_1^0 und E_2^0 oder geeignete chemische Reduktionsmittel könnte dann die Spezies A^{z-1} eines Systems $A^{z/z-1/z-2}$ gezielt dargestellt werden.

1.6 Auswahl geeigneter Modellverbindungen

Um die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und thermodynamischen/kinetischen Charakteristika von Zweielektronentransfers systematisch zu untersuchen, benötigt man Moleküle, bei denen sich das elektrochemische Verhalten durch Variation von Substituenten gezielt ändern läßt.

Als für diesen Zweck geeignet wurden die in [Abbildung 2, S. 6](#) gezeigten N,N' -dialkylsubstituierten 4,5-Dimethylimidazolium-2-dithiocarboxylate **1** und die Rutheniumkomplexe **2** ausgewählt. Da bei den Rutheniumkomplexen **2** nur die Kationen interessieren, werden die Anionen (in allen Fällen BF_4^-) in den Formeln der besseren Übersichtlichkeit wegen hier und im folgenden weggelassen. Die Abkürzungen 2^{2+} , $2^{•+}$ und 2^0 stehen für Monokation, Dikation und Neutralkomplex, mit „**2**“ ist dagegen die Verbindung $[2^{2+}][\text{BF}_4^-]_2$ gemeint.

Der Triphenylenkomplex **2a** wurde vom Autor in seiner Diplomarbeit dargestellt und ohne Simulationsrechnungen elektrochemisch untersucht. Während damals aufgrund experimenteller Probleme im wesentlichen nur qualitative Aussagen getroffen werden konnten, wird in der vorliegenden Arbeit eine wesentlich detailliertere Analyse des komplexen Reduktionsmechanismus von **2a** vorgestellt.

Die in [Abbildung 2](#) formulierte Struktur von $2a^{2+}$ konnte durch NMR-Spektroskopie belegt werden, entsprechende Daten für die Neutralform stehen noch aus. Es kann jedoch als höchst wahrscheinlich gelten, daß die Reduktion $2a^{2+/+/0}$ zu dem in [Abbildung 3](#) formulierten η^6, η^4 - $2a^0$ -Komplex führt. Dafür sprechen nicht nur die weiter oben zitierten Arbeiten, wonach Ruthenium-Arenkomplexe generell zu η^6, η^4 -Neutralkomplexen reduziert werden, sondern auch die NMR-Daten verschiedener von Boekelheide et al. untersuchter ein- und zweikerniger Ruthenium-Arenkomplexe^[32] wie etwa des in [Abbildung 4, S. 7](#) gezeigten Phenanthrenkomplexes.

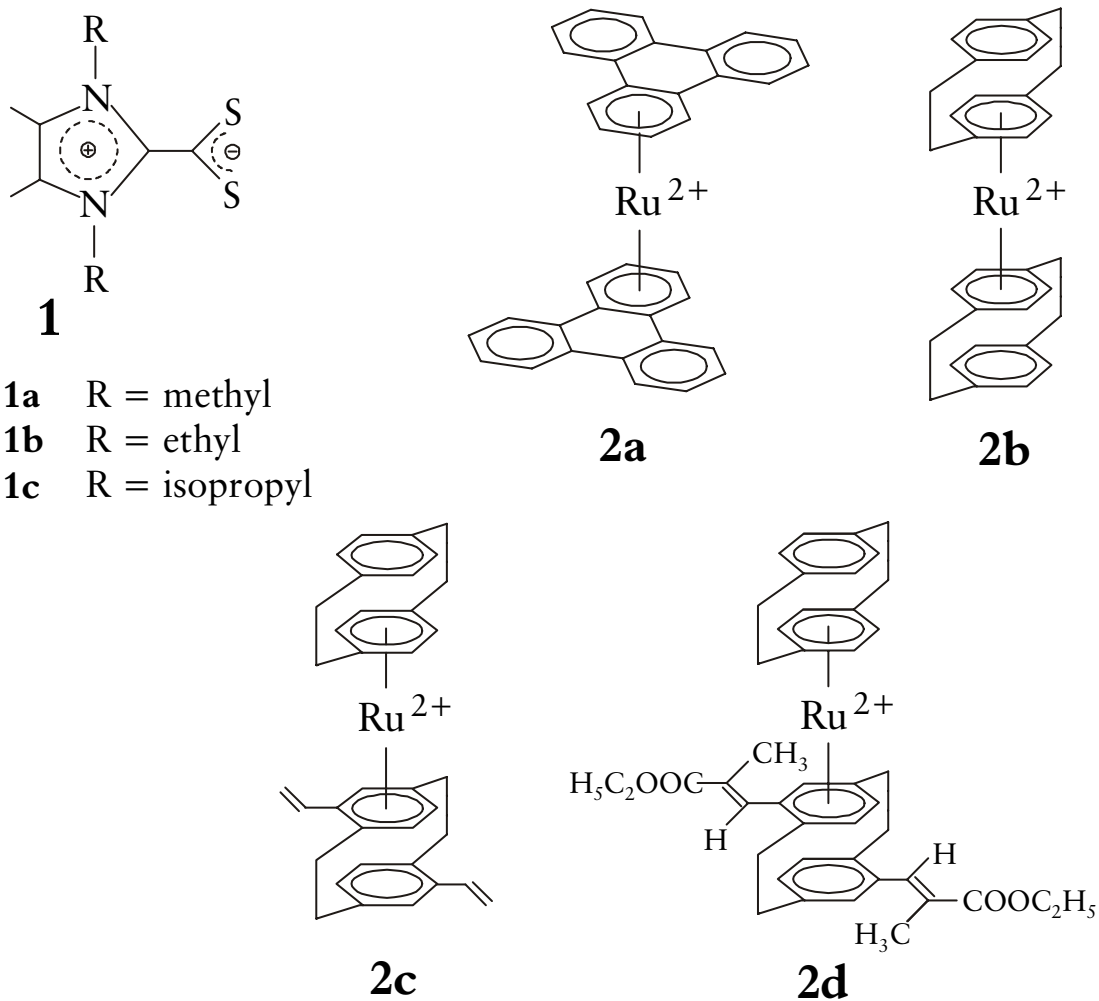


Abbildung 2 Strukturen der Imidazoldithiocarboxylate **1** und der Rutheniumkomplexe **2** (nur Kationen abgebildet)

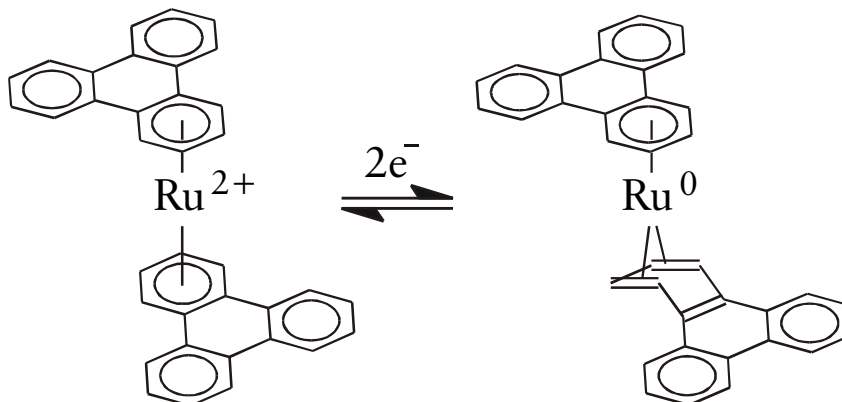


Abbildung 3 Strukturänderung bei der Reduktion von $2a^{2+}$ zu $2a^0$ (Hypothese)

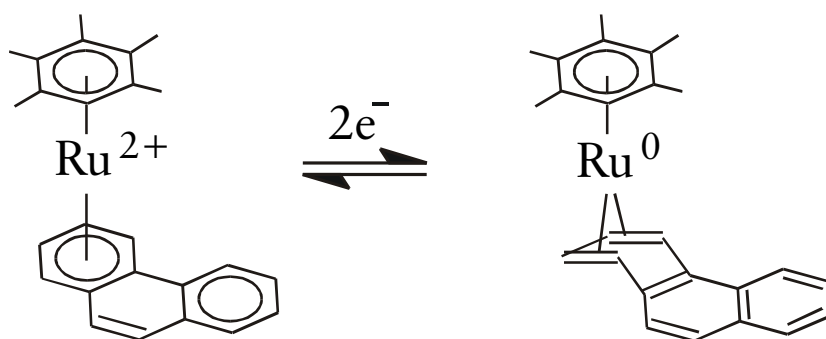


Abbildung 4 Strukturänderung bei der Reduktion von $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Phenanthren})]^{2+}$, nach einer Abbildung in [32]

Boekelheide und Mitarbeiter untersuchten auch verschiedene Hexamethylbenzol-Ruthenium-Cyclophan Komplexe [23][33][34][35][36] und fanden, daß deren Redoxverhalten die Eigenschaften der $[2_n]$ Cyclophanliganden widerspiegelt: erschwert eine starre Cyclophanstruktur die für den $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel nötige Deformation, so wechselt das *Aren* in die gewinkelte η^4 -Konformation. In Komplexen mit flexiblen Cyclophanliganden oder mit solchen, die schon eine Boot-Konformation besitzen (Abbildung 5), findet der Haptizitätswechsel dagegen immer am *Cyclophan* statt [35]. Da die $[2_2]$ -para-Cyclophanliganden von **2b** bis **2d** zum Typ der flexiblen Cyclophane gehören, dürften sie ebenfalls nach dem in Abbildung 1 gezeigten Schema reduziert werden.

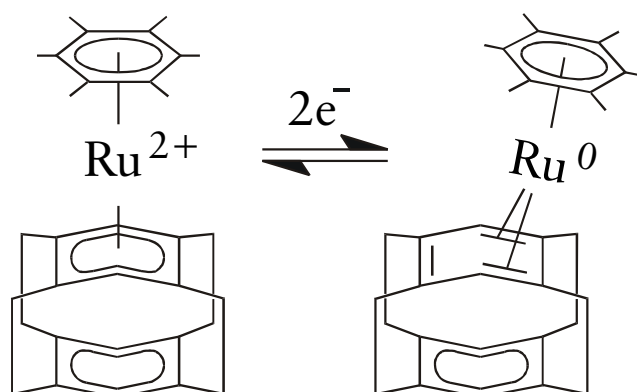


Abbildung 5 Haptizitätswechsel am *Cyclophanliganden* bei Reduktion eines Cyclophan-Aren-Rutheniumkomplexes, nach einer Abbildung in [35]

Trotz der Fülle an elektrochemischen- und NMR-Daten aus den oben zitierten Arbeiten von Boekelheide und Mitarbeitern sowie einer neueren Arbeit von Satou et al. [37] wurde bislang noch keine detaillierte mechanistische Studie zur Reduktion von Cyclophan-Rutheniumkomplexen publiziert. Mit den hier vorgelegten elektroanalytischen Untersuchungen der Komplexe **2b–d** wird diese Lücke geschlossen.

2 Aufgabenstellung

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit sind die Zusammenhänge zwischen Molekülstrukturen und Formalpotentialen sowie Geschwindigkeitskonstanten bei Zweielektronentransfers. Diese Zusammenhänge sollten durch elektroanalytische Untersuchungen der Zweielektronentransfers geeigneter Modellverbindungen erforscht werden.

Für die Experimente wurde je eine Serie von organischen und metallorganischen Verbindungen (*N,N'*-dialkylsubstituierte Imidazolium-dithiocarboxylate, **1a–c** und Bisarenkomplexe des Rutheniums mit Triphenylen und verschiedenen Cyclophanen als Liganden, **2a–d**) ausgewählt, die alle zweifach reduzierbar sind. [Abbildung 2, S. 6](#) zeigt die Strukturen von **1a–c** und **2a–d**.

Nach dem derzeitigen Wissensstand tritt eine Potentialinversion bei Zweielektronentransfers *nur dann* auf, wenn der zweite Elektronentransfer von einer *wesentlichen* Änderung der Molekülgeometrie begleitet wird. Von den ausgewählten Verbindungen war entweder schon aus früheren Untersuchungen bekannt, daß sie zweifach reduzierbar sind und dabei deutliche Strukturänderungen erfahren, oder es konnte zumindest plausibel vermutet werden.

Durch Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometriexperimente sowie numerische Simulationen sollten die Mechanismen der zweifachen elektrochemischen Reduktion von **1a–c** und **2a–d** im Detail aufgeklärt sowie die thermodynamischen und kinetischen Reaktionsparameter (Formalpotentiale und Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen und homogenen Elektronentransfers) bestimmt werden. Insbesondere sollte durch die Experimente herausgefunden werden, inwieweit sich durch Variation von Substituenten und Lösungsmittel eine Potentialinversion erzwingen läßt.

3 Resultate und Diskussion

3.1 Elektroanalytik in wenig polaren organischen Lösungsmitteln

3.1.1 Cyclovoltammetrie – eine unproblematische Routinemethode?

Zweifellos ist die Cyclovoltammetrie schon seit längerem als eine Standardmethode der chemischen Analytik etabliert und die Zahl der Publikationen, die experimentelle Cyclovoltammetriedaten enthalten, ist kaum noch zu überschauen. Dies könnte zu dem Schluß verleiten, daß es sich hierbei um eine unproblematische und leicht anzuwendende experimentelle Technik handelt.

Tatsächlich jedoch stellt die Elektroanalytik sehr hohe Anforderungen an die Qualität der verwendeten Lösungsmittel, Leitsalze und Substrate. Speziell bei Messungen in wenig polaren Lösungsmitteln wie THF treten experimentelle Probleme auf, die bei Untersuchungen in Wasser oder in polaren Lösungsmitteln allenfalls eine geringe Rolle spielen. Wenn dann noch die Cyclovoltammetrie nicht nur als Meßmethode eingesetzt wird, mit der man das Redoxverhalten der zu untersuchenden Verbindung *qualitativ* charakterisiert, sondern wenn umfangreiche Reihen von Cyclovoltammogrammen zur Gewinnung *quantitativer* Ergebnisse aufgenommen und simuliert werden sollen, so kann von „Routinemessungen“ keine Rede mehr sein.

Soll die Cyclovoltammetrie in Verbindung mit Simulationsrechnungen thermodynamische und kinetische Informationen liefern, so ist es wünschenswert, in einem großen Potential- und Zeitfenster zu arbeiten, um möglichst alle relevanten thermodynamischen und kinetischen Parameter des untersuchten Redoxsystems experimentell zu erfassen. Außerdem sind die durch „Fitting“ der experimentellen Kurven mit Simulationsrechnungen gewonnenen Werte umso verlässlicher, je größer der Potential- und Konzentrationsbereich ist, der mit Experiment und Simulation erfasst wird.

Andererseits ist nur die Simulation solcher Meßkurven sinnvoll, die von guter Qualität sind, das heißt frei von Artefakten wie etwa Verzerrung durch unkompenzierten Lösungsmittelwiderstand. Diese Feststellung mag trivial erscheinen, in der Praxis ist es aber nicht immer offensichtlich, ob etwa ein bestimmtes Charakteristikum einer Meßkurve eine „reale“ Ursache hat (zum Beispiel Quasireversibilität) oder ob ein systematischer Meßfehler vorliegt. Besonders bei elektroanalytischen Untersuchungen in hochohmigen organischen Lösungsmitteln ist es wichtig, die Grenzen der Leistungsfähigkeit der eingesetzten experimentellen Anordnung genau zu kennen, um nicht zu Fehlinterpretationen verleitet zu werden.

3.1.2 Experimentelle Probleme der Cyclovoltammetrie

Die wichtigsten Probleme, die bei Cyclovoltammetriemessungen im allgemeinen und in wenig polaren aprotischen Lösungsmitteln im besonderen auftreten (können), sind:

- Verzerrung der Cyclovoltammogramme durch mangelhafte iR -Kompensation
- Probleme bei der Aufnahme und Subtraktion der Grundströme
- ungenügende Reinheit, vor allem zu hoher Restwassergehalt des Lösungsmittels
- unerwünschte Adsorption des Substrats an der Oberfläche der Arbeitselektrode
- Konvektion des Lösungsmittels bei langen Meßzeiten
- ungenügende Reinheit des Leitsalzes
- ungenügende Reinheit des Substrats

Die ersten drei Punkte dieser Liste werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert, die letzten beiden Punkte bedürfen keiner besonderen Erörterung.

Unerwünschte **Adsorption** des Substrats an der Arbeitselektrode^[38] kann in manchen Fällen durch Wechsel des Elektrodenmaterials vermieden werden. So zeigten etwa Cyclovoltammogramme von **1c** in THF und von **2a** in Propylencarbonat mit einer Pt-Elektrode Adsorptionspeaks, die beim Wechsel zur Glaskohleelektrode (GC-Elektrode) verschwanden. Dieser Elektrodentyp wurde daraufhin für alle Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrieexperimente eingesetzt.

Konvektion des Lösungsmittels begrenzt den experimentell zugänglichen Bereich der Vorschubgeschwindigkeit. Überschreitet das Cyclovoltammetrieexperiment eine bestimmte Zeitdauer, so wird die Diffusion der Substratmoleküle zur Arbeitselektrode durch Konvektion gestört und man erhält verzerrte, oft schlecht reproduzierbare Cyclovoltammogramme^[39]. Die Neigung des Lösungsmittels zur Konvektion steigt mit abnehmender Viskosität. [Abbildung 6](#) zeigt das Auftreten von Konvektion bei Experimenten mit Ferrocen in THF. In diesem Lösungsmittel ebenso wie in CH_2Cl_2 trat Konvektion unterhalb von $\nu = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ deutlich in Erscheinung, in dem höher viskosen PC traten Störungen meist erst unterhalb von $\nu = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$ auf. Durch einen Wechsel zu Elektroden mit deutlich größerer Oberfläche kann der Einfluß der Konvektion zurückgedrängt werden. Derartige GC-Elektroden waren jedoch nicht kommerziell erhältlich.

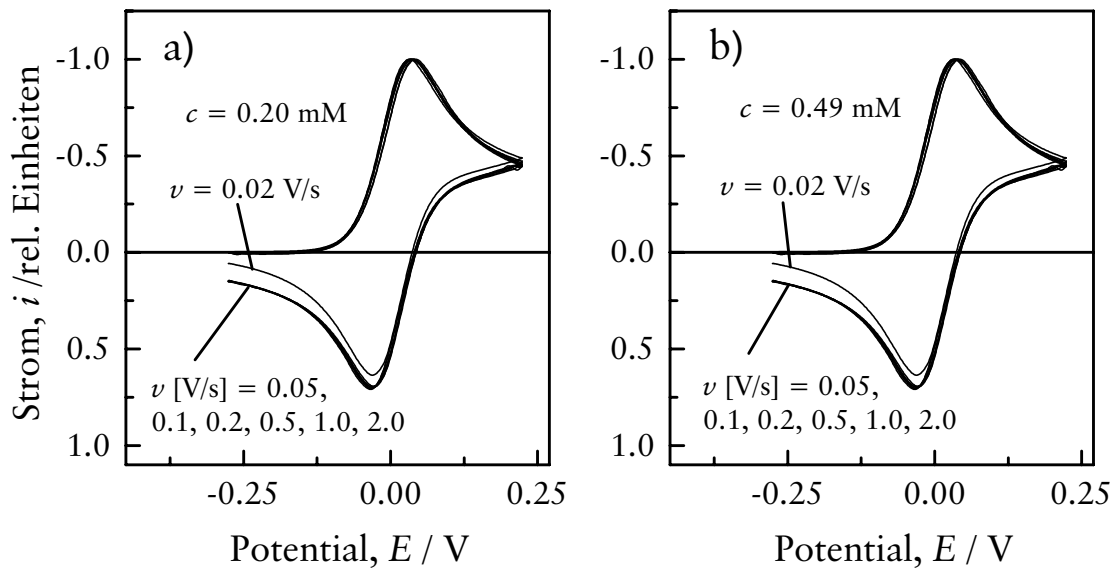


Abbildung 6 Cyclovoltammetrie von Ferrocen in THF, auf $i_p^1 = 1$ normierte Kurven. Bei $v = 0.02$ V/s Störung durch Konvektion

3.1.3 Supertrockene Lösungsmittel

Bei Cyclovoltammetriemessungen eingesetzte Lösungsmittel müssen wegen der hier üblichen niedrigen Substratkonzentrationen (häufig im Bereich von 10^{-4} M bis 10^{-3} M) möglichst vollständig von störenden elektroaktiven Verunreinigungen befreit werden. Bei aprotischen Lösungsmitteln besteht das Hauptproblem in der Entfernung von Wasser. Einerseits kann Wasser auch noch in Spuren die oft empfindlichen Produkte einer elektrochemischen Reaktion zerstören, andererseits verkleinert das im Lösungsmittel nach konventionellen Trocknungsmethoden noch vorhandenen Wasser den der Messung zugänglichen Potentialbereich^[14].

Durch Entfernung dieser Wasserspuren mit speziellen Techniken erhält man „supertrockene“ Lösungsmittel mit oft deutlich vergrößertem Potentialfenster. Als effizientes Trocknungsmittel für diesen Zweck hat sich aktiviertes Aluminiumoxid bewährt, welches im einfachsten Fall direkt in die Meßzelle gegeben wird^[14]. Um eine Störung der Messung durch in der Lösung befindliches Aluminiumoxid zu vermeiden, wurden Meßzellen entwickelt, bei denen der Trocknungsprozeß von der cyclovoltammetrischen Messung apparativ getrennt wird^{[41][42]}. Dabei wird das Lösungsmittel durch Umkondensieren von einem Vorratsgefäß in ein Gefäß mit Aluminiumoxid und von dort aus durch erneutes Umkondensieren in den Meßraum transferiert. Der Aufbau einer solchen Zelle ist schematisch in^[14] beschrieben.

Die Erfahrungen des Autors mit einer nach^[42] konstruierten Meßzelle waren jedoch unbefriedigend. Zum einen ist die Prozedur des wiederholten Umkondensie-

rens in einer geschlossenen Apparatur sehr umständlich und zeitraubend, zum anderen gelang es wegen der Vielzahl der Teflonhähne und Glasschliffe dieser Zelle kaum, das für den Betrieb erforderliche Vakuum zu erreichen.

Es zeigte sich jedoch, daß zumindest für die hier eingesetzten Lösungsmittel THF und CH_2Cl_2 durch Anwendung konventioneller, erheblich einfacherer Schlenktechniken genauso gute Resultate erhalten wurden wie mit der aufwendigen Prozedur des Umkondensierens. Entscheidend ist dabei lediglich, daß das eingesetzte Lösungsmittel gut vorgetrocknet wird und das Aluminiumoxid mindestens vier Stunden bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Vakuum von mindestens 2×10^{-3} mbar erhitzt wird. Mit so hergestelltem supertrockenem THF war ein Potentialbereich bis -2.9 V zugänglich, während nur mit Natrium / Benzophenon getrocknetes THF lediglich Messungen bis -2.0 V erlaubte.

3.1.4 Die verschiedenen Stromanteile eines Cyclovoltammogramms

Der im Cyclovoltammetrieexperiment gemessene Strom setzt sich additiv aus dem Grundstrom und dem FARADAYSCHEN Strom zusammen:

- der eigentlich interessierende FARADAYSCHEN Strom i_f wird durch die elektrochemische Reaktion der Substratmoleküle an der Elektrode erzeugt
- der Grundstrom i_b (Index „b“ für „background“, von engl. „background current“) ist derjenige Stromanteil, der auf die Elektrolytlösung zurückgeht. Der Grundstrom setzt sich im wesentlichen zusammen aus einem dominierenden kapazitiven Anteil i_c und einem kleineren FARADAYSCHEN Anteil, der durch Verunreinigungen des Lösungsmittels und des Leitsalzes (z.B. Wasserspuren) verursacht wird. Im folgenden wird vereinfachend der Grundstrom mit dem kapazitiven Strom gleichgesetzt ($i_b \approx i_c$).

3.1.5 Das Problem des iR -drop in der Cyclovoltammetrie

Mit dem Begriff „ iR -drop“ (auch: „ohmic drop“)^{[43][44]} wird der Effekt bezeichnet, daß das vorgegebene Potential E im Cyclovoltammetrieexperiment durch einen OHMSCHEN Spannungsabfall $i_f R_s$ verfälscht wird. Dabei ist R_s der Widerstand der Lösung. Statt des Nennpotentials E muß man mit einem effektiven Potential E_{eff} rechnen:

$$E_{\text{eff}}(t) = E(t) - i_f R_s \quad (2)$$

Im Cyclovoltammogramm macht sich der „ iR -drop“ negativ bemerkbar durch eine Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz ΔE_p , durch eine Verbreiterung der Peaks und eine Verringerung des Peakstroms. Diese Verzerrung der experimentellen Kurven kann drastisch ausfallen, wie die Cyclovoltammogramme von Ferrocen in THF (Abbildung 7) zeigen.

Aus Gleichung (2) geht hervor, daß dieser Effekt umso größer ist, je größer der Widerstand der Lösung und je größer der FARADAYSCHEN Strom ist. Letzterer wiederum steigt mit zunehmender Konzentration des Substrats an. **Abbildung 7** demonstriert, daß der iR -drop bei Verdoppelung der Substratkonzentration deutlich zunimmt, während die iR -kompensierten Kurven keinen signifikanten Einfluß der Konzentration zeigen.

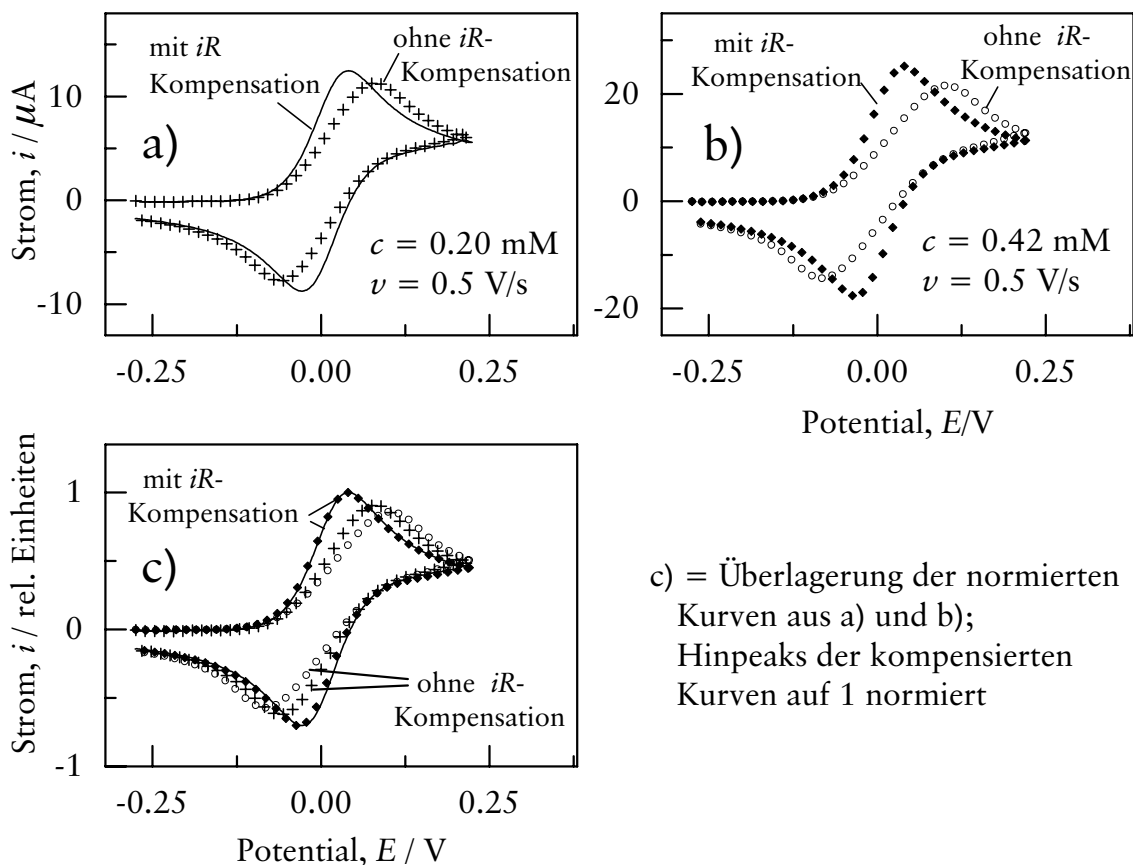


Abbildung 7 Einfluß des iR -drop auf Cyclovoltammogramme von Ferrocen in THF

Die wichtigsten Methoden, den iR -drop zu verkleinern oder zu eliminieren, sind:

- Verringerung von R_s durch Erhöhung der Leitsalzkonzentration
- elektronische Kompensation

Von beiden Methoden wurde in dieser Arbeit Gebrauch gemacht:

Messungen in dem wegen seines hohen Widerstandes besonders problematischen THF wurden mit einer Leitsalzkonzentration von 0.2 M, das heißt mit einer annähernd gesättigten Lösung durchgeführt.

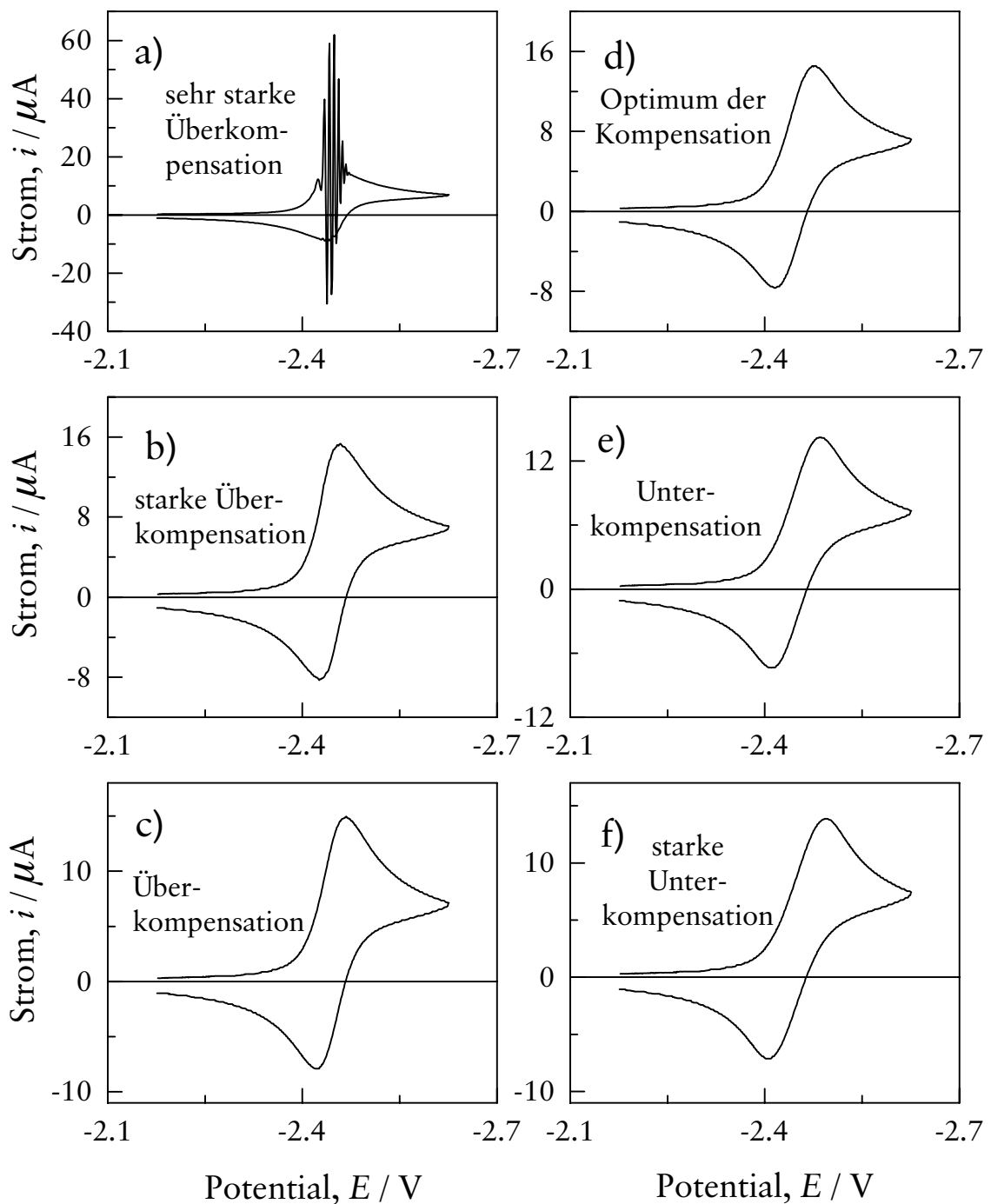


Abbildung 8 Variation der iR -Kompensation bei der Cyclovoltammetrie von **1c** in THF bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit
a) bis f) $c = 0.46 \text{ mM}$, $v = 0.05 \text{ V/s}$, alle Kurven ohne Grundstromkorrektur;
zu kompensierende Widerstände R/Ω : a) 3250, b) 2750, c) 2250, d) 1750,
e) 1250, f) 750

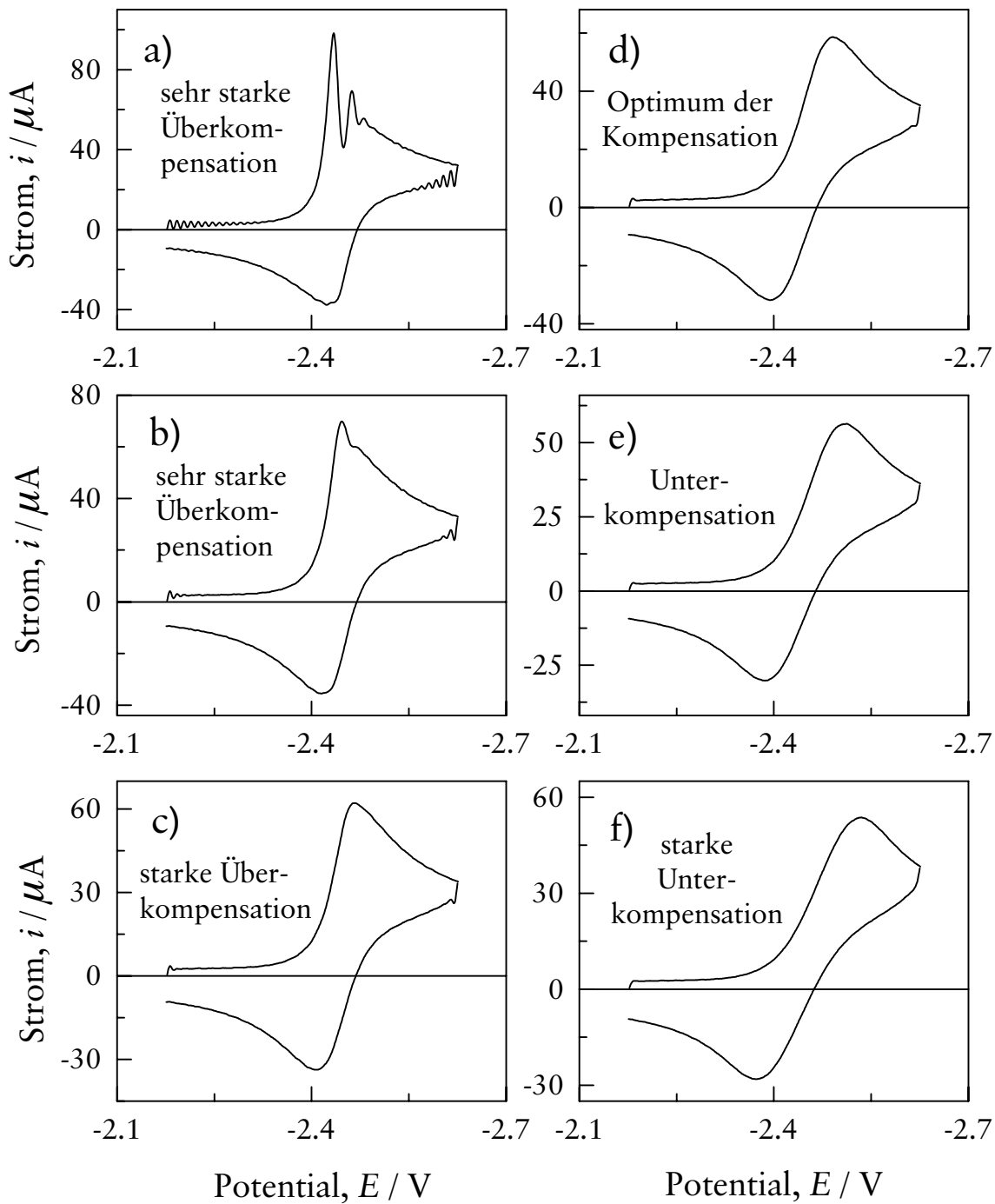


Abbildung 9 Variation der iR -Kompensation bei der Cyclovoltammetrie von **1c** in THF bei höherer Vorschubgeschwindigkeit
 a) bis f) $c = 0.46 \text{ mM}$, $v = 0.5 \text{ V/s}$, alle Kurven ohne Grundstromkorrektur;
 zu kompensierende Widerstände R/Ω : a) 3250, b) 2750, c) 2250, d) 1750,
 e) 1250, f) 750

Bei der Methode der elektronischen Kompensation („positive feedback“- Methode) wird mit einer Korrekturspannung gearbeitet^{[45][46]}. Die optimale Höhe dieser Spannung kann entweder manuell oder vom Gerät selbst ermittelt werden. Die automatische *iR*-Kompensation des eingesetzten Meßgerätes der Firma BAS lieferte jedoch oft überkompensierte Cyclovoltammogramme, wobei das Ausmaß der Überkompensation je nach eingestellter Vorschubgeschwindigkeit v unterschiedlich groß war. Überkompensierte Cyclovoltammogramme zeichnen sich aus durch eine spitze Peakform, zu hohe Peakströme und oft auch durch das Auftreten von Oszillationen, die der Meßkurve aufmoduliert sind (siehe [Abbildung 8](#)). Während diese Fehler bei den Messungen in PC nicht allzu groß ausfielen, wurden bei Experimenten mit CH_2Cl_2 und THF selbst mit kleinen v nur unbrauchbare Messkurven erhalten. Daher wurde auf die aufwendigere, aber zuverlässigere Methode der manuellen Kompensation ausgewichen. Dabei wurden Reihen von Cyclovoltammogrammen und entsprechenden Grundströmen aufgenommen, bei denen der Grad der Kompensation vom Bereich der Unterkompensation bis zur beginnenden Oszillation variiert wurde (siehe [Abbildung 8](#) und [Abbildung 9](#)). Aus diesen Serien wurden diejenigen Kurven ausgewählt, die eine maximale Kompensation ohne Oszillationen oder andere Störungen aufwiesen. Diese Auswahl erfordert eine gewisse Erfahrung vom Experimentator, da der Unterschied zwischen einer optimal kompensierten Kurve und einer leicht über- oder unterkompensierten Kurve nicht immer offensichtlich ist. Solche Fehler in der Auswahl der Meßkurven „offenbaren“ sich jedoch in allen Fällen bei dem vergeblichen Versuch, diese Kurven rechnerisch mit einem plausiblen Mechanismus und ebensolchen Parametern zu simulieren.

Als zusätzliches wichtiges Auswahlkriterium diente die – als Regelfall angenommene – Unabhängigkeit der Peakpotentialdifferenz ΔE_p von der Konzentration. Dieses Kriterium ist nicht unproblematisch, da ΔE_p in bestimmten Fällen doch von c abhängt, etwa wenn eine chemische Reaktion zweiter oder höherer Ordnung im Reaktionsmechanismus auftritt^[47]. Da jedoch in allen hier untersuchten Systemen – mit der einzigen Ausnahme von **2a** in PC – weder Cyclovoltammetrie noch Chronocoulometrie Hinweise auf eine chemische Reaktion höherer Ordnung oder andere konzentrationsabhängige Effekte zeigten, konnte von einer Konzentrationsunabhängigkeit der Größe ΔE_p ausgegangen und die Meßkurven optimaler *iR*-Kompensation nach diesem Kriterium ausgewählt werden.

Das verwendete Zelldesign mit einer Doppelreferenzelektrode nach Garreau et.al.^[48] war schon von früheren Mitarbeitern des Arbeitskreises Speiser optimiert worden. Hier konnte im Hinblick auf die *iR*-Kompensation keine Verbesserung erreicht werden.

3.1.6 Einfluß des kapazitiven Stroms auf die Cyclovoltammetrie

Der kapazitive Strom i_c resultiert aus der Umladung der elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Arbeitselektrode und Meßlösung bei einer Änderung des Potentials E . Dabei wird die elektrische Doppelschicht vereinfacht als Kondensator mit der Kapazität C_{dl} betrachtet (der Index „dl“ steht für „double layer“). Zur Berechnung des Stroms i_c arbeitet man mit einem Ersatzschaltbild, wobei die Meßzelle als Kombination aus einem Widerstand R_s und einer dazu in Reihe geschalteten Kapazität C_{dl} angesehen wird. Für die Cyclovoltammetrie gilt damit^[49]

$$i_c = \left\{ (E_a/R_s - \nu C_{dl}) \times \exp[-t/(R_s C_{dl})] \right\} + \nu C_{dl} \quad (3)$$

Dabei beschreibt der erste Term den Stromanstieg am Beginn der Grundstromkurve (E_a = Startpotential), der zweite Term den linearen Anstieg des Grundstroms mit ν . Der erste Term fällt exponentiell mit der Zeit ab, und zwar umso langsamer, je größer die für das System charakteristische Zeitkonstante $R_s C_{dl}$ ist. Nach einer Zeit $t = 5 R_s C_{dl}$ ist dieser „Anfangsstrom“ auf einen vernachlässigbaren Wert kleiner 1 % seines Startwertes $i_c(t = 0)$ gefallen ($e^{-5} = 0.007$). Wenn die Zeitdauer des Cyclovoltammetrieexperiments groß ist im Vergleich zu $5 R_s C_{dl}$, so kann man den „Anfangsstrom“ vernachlässigen und es gilt vereinfacht

$$i_c = \nu C_{dl} \quad [49] \quad (4)$$

Der FARADAYSCHES Strom i_f steigt dagegen nur mit $\nu^{1/2}$ an, wie aus der RANDLES-SEVCIK-Gleichung (5)^[50] abzulesen ist, die den Peakstrom i_p eines elektrochemisch reversiblen Systems beschreibt:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} c \nu^{1/2} \quad (5)$$

Aus Gleichung (4) und Gleichung (5) geht hervor, daß der Anteil des kapazitiven Stromes am experimentell gemessenen Strom $i = i_f + i_c$ mit zunehmendem ν immer größer wird. Anders formuliert: das Verhältnis von Signal (i_f) zu Störung (i_c) wird mit zunehmendem ν immer schlechter. Man kann das Verhältnis i_f/i_c zwar durch Erhöhung der Substratkonzentration verbessern, damit vergrößert man jedoch wiederum den iR -drop. Tatsächlich erwies es sich als notwendig, bei allen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen die jeweils eingesetzten Konzentrationen auf ein günstiges Verhältnis i_f/i_c hin zu optimieren.

Nun kann zwar mit Hilfe der digitalen Meßtechnik der kapazitive Strom durch einfache Subtraktion eliminiert werden („Grundstromkorrektur“). Der kapazitive Stromanteil einer Meßkurve ist in der Praxis jedoch niemals völlig identisch mit der zuvor separat gemessenen Grundstromkurve. Als Ursachen für Abweichungen kommen zum Beispiel verschiedene Verstärkereinstellungen des Gerätes bei beiden Aufnahmen in Frage, Veränderung der Doppelschichtkapazität durch Substratzugabe,

Veränderungen der Elektrodenoberfläche im Verlauf der Meßserien (für ein Beispiel siehe [Abbildung 10](#)) und statistische Schwankungen. Dementsprechend sinkt die Qualität der grundstromkorrigierten Cyclovoltammogramme mit steigendem ν .

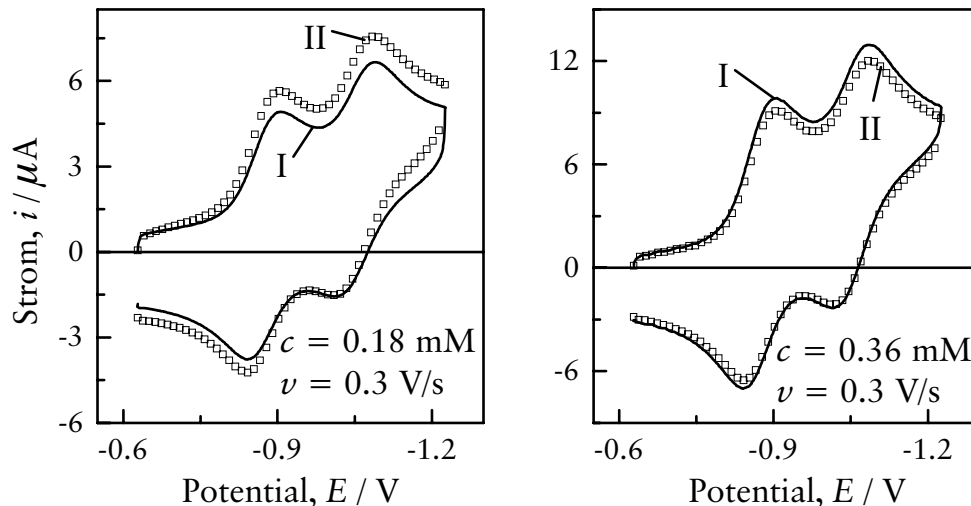


Abbildung 10 Reproduzierbarkeit der Cyclovoltammogramme von **2b** in CH_2Cl_2 innerhalb einer Meßreihe.

Alle Kurven wurden mit identischen Geräteeinstellungen aufgenommen; zwischen der ersten (I) und der zweiten Messung (II) wurden etliche Messungen mit anderen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt und die Elektrode je einmal poliert.

In den Lösungsmitteln THF und CH_2Cl_2 kann zudem der oben beschriebene kapazitive Anfangsstrom bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten nicht vernachlässigt werden, da die experimentell gemessenen Zeitkonstanten $R_s C_{dl}$ mit Durchschnittswerten von ca. (4 ± 2) ms (THF) und (2 ± 1) ms (CH_2Cl_2) sehr hoch sind. Der Anfangsstrom ist dann nach 5×4 ms = 20 ms (THF) auf einen Wert nahe Null abgefallen, bei CH_2Cl_2 entsprechend nach 10 ms. Wenn zum Beispiel bei einem Cyclovoltammetrieexperiment mit Ferrocen (siehe weiter unten) ein Potentialbereich von 0.55 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit $\nu = 10 \text{ V s}^{-1}$ durchfahren wird, so dauert dieses Experiment 55 ms (hier sei nur der „forward scan“ berücksichtigt). Der lineare Bereich der Grundstromkurve beginnt im Lösungsmittel THF in diesem Cyclovoltammogramm also erst nach einem Drittel der Gesamtdauer des Experiments!

Problematisch ist dies vor allem dadurch, daß bei der iR -Kompensation mit der „positiv-feedback“-Methode nicht nur die Peaks des Cyclovoltammogramms entzerrt werden, sondern auch der Kurvenbereich des Ladestroms verändert wird. Um diesen Artefakt auszugleichen, mussten – wie bereits oben erwähnt – auch bei den Grundstromkurven die Geräteeinstellungen zur iR -Kompensation variiert werden.

In der Praxis waren Messungen in THF nur bei Vorschubgeschwindigkeiten bis $v = 2 \text{ Vs}^{-1}$ möglich. Bei größeren v wurden Grundströme erhalten, die zum einen im linearen Kurventeil deutlich zu groß oder zu klein waren und die zum anderen im Bereich des Umschaltpotentials, vor allem im ersten Kurvenabschnitt des „reverse scan“ (= Bereich des kapazitiven Stroms) deutlich von den Meßkurven abwichen. Die Subtraktion dieser Grundströme ergab Cyclovoltammogramme mit von Null deutlich verschiedenen Grundlinien, zu kleinen oder zu großen Peakströmen und Kurvenüberschneidungen im Bereich des Umschaltpotentials. Solche Artefakte können (und sollten) natürlich nicht durch Simulationsrechnungen reproduziert werden. Im Falle des Dichlormethans endete der praktisch zugängliche Meßbereich bei $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$, in Propylencarbonat konnten meist noch bei $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$ hinreichend gute Messungen erhalten werden. Dies entspricht qualitativ den Unterschieden in den gemessenen Werten der Zeitkonstanten:

- THF: $R_s = (2.2 \pm 0.2) \text{ k}\Omega$ und $R_s C_{dl} = (4 \pm 2) \text{ ms}$
- CH_2Cl_2 : $R_s = (0.9 \pm 0.1) \text{ k}\Omega$ und $R_s C_{dl} = (2 \pm 1) \text{ ms}$
- PC: $R_s = (1.2 \pm 0.3) \text{ k}\Omega$ und $R_s C_{dl} = (1.1 \pm 0.5) \text{ ms}$

Große Zeitkonstanten sind also entscheidende Problemfaktoren bei Cyclovoltammetrieexperimenten in THF, CH_2Cl_2 und PC. Daneben spielen vermutlich noch andere Einflüsse eine Rolle, etwa der im Vergleich zu Pt-Elektroden hohe Innenwiderstand der GC-Elektrode, der eventuell die Messung von Lösungswiderstand und Zeitkonstante in Richtung zu großer Werte verfälscht. Dies wäre eine plausible Erklärung für die mangelhafte Funktion der automatischen iR -Kompensation.

Auch die Größe der Oberfläche der Draht-Gegenelektrode scheint einen Einfluß auf die Messungen auszuüben: durch Ersetzen des geraden Pt-Drahts durch einen spiralförmig gebogenen mit etwa 15 mal so großer Oberfläche konnten Grundströme erhalten werden, die bei Subtraktion von den Meßkurven deutlich bessere Ergebnisse lieferten. Der Anstoß zu dieser Änderung des experimentellen Aufbaus war die Beobachtung, daß bei CV-Experimenten in einer Elektrolysezelle mit einer großflächigen Pt-Netzelektrode als Gegenelektrode bessere Grundströme erhalten wurden. Diese Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß die Fläche der Gegenelektrode, der im allgemeinen keine große Beachtung geschenkt wird, unter Umständen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das CV-Experiment ausübt. Dieses Phänomen wurde allerdings nicht näher untersucht.

Abbildung 11, S. 23 zeigt experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von Ferrocen in THF. Diese Meßserie demonstriert, daß mit der oben beschriebenen Meßtechnik auch in einem problematischen Lösungsmittel wie THF Cyclovoltammogramme von sehr guter Qualität erhalten werden können, wenn auch in einem kleineren Zeitfenster als bei Lösungsmitteln mit niedrigem Widerstand und entsprechend kleinerer Zellkonstante.

Sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Kurven wurde erreicht durch Rechnungen mit einem E-Mechanismus ($\text{Fc} \rightleftharpoons \text{Fc}^+ + e^-$) und folgenden Parametern: $k_s = 0.074 \text{ cm s}^{-1}$, $E^0 = 0.180 \text{ V}$ und $D(\text{Fc}) = 26.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die experimentellen Zahlenwerte für ΔE_p , $\bar{E}^{I/II}$, $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ und i_p^{II}/i_p^I und finden sich in [Tabelle 1, S. 22](#). Abgesehen von den durch Konvektion gestörten Experimenten mit $\nu = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ (siehe [Abbildung 6, S. 13](#)) entsprechen alle Werte den Erwartungen für ein quasireversibles Einelektronenredoxsystem und bedürfen keiner Erläuterung.

Tabelle 1 Cyclovoltammetrie von Ferrocen in THF ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{I/II}/\text{V}$ ^{b)}	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.20	0.02	0.063	0.178	0.96	92
0.20	0.05	0.062	0.181	1.00	91
0.20	0.1	0.067	0.182	1.00	89
0.20	0.2	0.067	0.183	1.00	88
0.20	0.5	0.070	0.182	1.00	88
0.20	1	0.075	0.183	1.01	85
0.20	2	0.080	0.182	1.00	86
0.42	0.02	0.064	0.177	0.96	87
0.42	0.05	0.062	0.178	1.01	88
0.42	0.1	0.066	0.180	1.01	84
0.42	0.2	0.066	0.179	1.01	84
0.42	0.5	0.073	0.180	1.01	85
0.42	1	0.069	0.179	1.01	82
0.42	2	0.077	0.181	1.01	82

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A32](#) und [Tabelle A33](#); ^{b)} vs. Ag/Ag^+ ; ^{c)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$

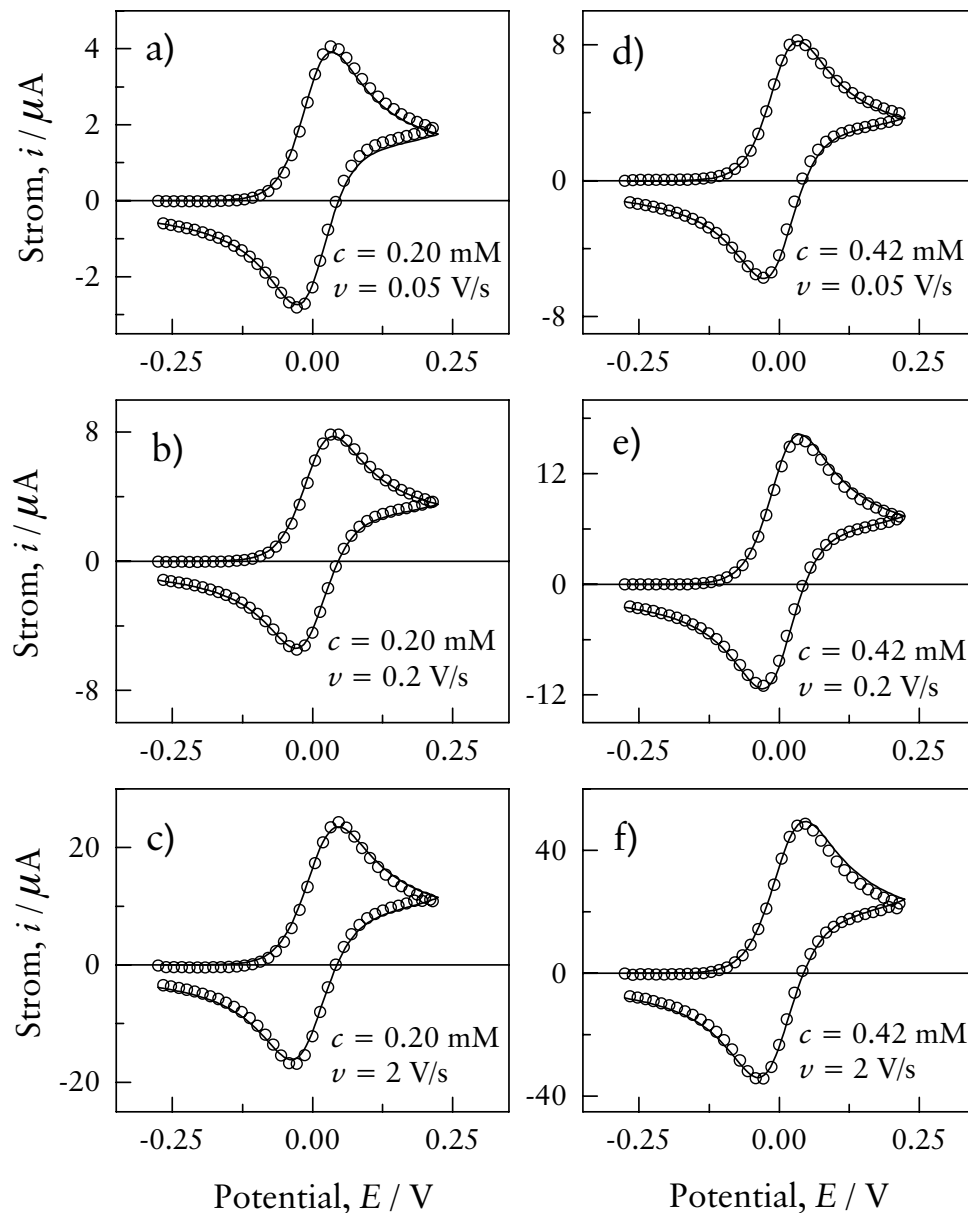


Abbildung 11 Cyclovoltammetrie von Ferrocen in THF
Linie: Simulation; Kreise: Experiment,

3.1.7 Chronocoulometrie: Prinzip und Anwendung

Prinzip der Chronocoulometrie [51][52]. Die Chronocoulometrie ist ein Kurzzeit-Elektrolyseexperiment in ruhender Lösung: zu Beginn des Versuchs springt das Potential vom Anfangswert E_a auf einen Endwert E_e und wird dann für eine bestimmte Zeitspanne, die sogenannte Pulsweite τ , konstant gehalten. Während dieses ersten Teils des Experiments (engl. „forward step“) wird der durch Reaktion der

Substratmoleküle an der Arbeitselektrode fließende Strom gemessen und in integrierter Form als Ladungs-Zeitkurve registriert. Beim folgenden „reverse step“ wird das Potential wieder auf den Startwert E_a zurückgesetzt und die Ladungs-Zeitkurve der Rückreaktion aufgezeichnet. Üblicherweise wird die Chronocoulometrie eingesetzt, um den Diffusionskoeffizient der untersuchten Substanz zu bestimmen. Außerdem kann die Chronocoulometrie Informationen über das Adsorptionsverhalten des Substrats und über das Auftreten von chemischen Folgereaktionen liefern. Diese drei Punkte werden im folgenden erörtert.

Der im Chronocoulometriexperiment gemessene Strom setzt sich aus zwei (oder, wenn Adsorption auftritt: drei) Anteilen zusammen: springt zu Beginn des Experiments das Potential von E_a auf E_e , so fließt zunächst kurzzeitig ein kapazitiver Strom i_c (Aufladung der elektrischen Doppelschicht). Falls an der Arbeitselektrode Substratmoleküle (oder andere elektroaktive Teilchen) adsorbiert sind, werden diese sofort elektrochemisch umgesetzt und es resultiert ein Strom i_{ads} . Im weiteren Verlauf des Experiments fließt dann ausschließlich ein diffusionskontrollierter Strom i_{diff} , der durch die COTTRELL-Gleichung (6)^[53] beschrieben wird (welche ihrerseits aus dem zweiten FICKSchen Diffusionsgesetz abgeleitet werden kann):

$$i_{diff} t^{1/2} = n F A c D^{1/2} \pi^{-1/2} \quad (6)$$

Die vom Meßgerät registrierte Gesamtladung beim „forward step“ ist dann

$$Q_f = Q_{c,f} + Q_{ads,f} + Q_{diff,f} \quad (7)$$

Wenn das Aufladen der elektrischen Doppelschicht und die elektrochemische Umsetzung adsorbierter Teilchen im Vergleich zur Pulsweite τ sehr rasch ablaufen, so kann man Q_c und Q_{ads} als zeitunabhängige Konstanten ansehen und es gilt

$$Q_f = Q_{c,f} + Q_{ads,f} + Q_{diff,f} = Q_{c,f} + Q_{ads,f} + 2 n F A c D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{1/2}, \quad (8)$$

wobei

$$Q_{diff,f} = 2 n F A c D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{1/2} \quad (9)$$

die integrierte COTTRELL-Gleichung ist. Für den „reverse step“ des Experiments gilt die zu Gleichung (8) analoge Beziehung

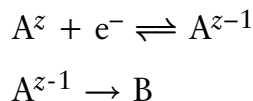
$$Q_r = Q_{c,r} + Q_{ads,r} + Q_{diff,r} = Q_{c,r} + Q_{ads,r} + 2 n F A c D^{1/2} \pi^{-1/2} \theta \quad (10)$$

$$\text{mit } \theta = \tau^{1/2} + (t - \tau)^{1/2} - t^{1/2} \quad (11)$$

(Für eine ausführliche Behandlung dieser Grundlagen siehe [54], woraus auch Gleichung (7) bis Gleichung (11) – mit angepaßter Schreibweise – entnommen wurden).

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten; Adsorption. Durch Subtraktion der „Grundstromkurve“ (korrekter: Grundladungskurve oder Hintergrundkurve) kann man den kapazitiven Ladungsanteil eliminieren (siehe unten). Trägt man in einem Diagramm die korrigierten Größen $Q_{f,corr}$ gegen $t^{1/2}$ und $Q_{r,corr}$ gegen θ auf, so erhält man einen „ANSON-Plot“^[55] (für ein Beispiel siehe [Abbildung 13, S. 29](#)). Im einfachsten Fall besteht dieser ANSON-Plot aus zwei Geraden, aus deren Steigungen sich der (mittlere) Diffusionskoeffizient D berechnen läßt. Die Achsenabschnitte des ANSON-Plots ($Q_{ads,f}$ und $Q_{ads,r}$) geben Auskunft über das Auftreten von Adsorption: ist zum Beispiel der Achsenabschnitt des „forward step“ größer Null und der des „reverse step“ gleich Null, so adsorbiert das Edukt der elektrochemischen Reaktion, das Produkt dagegen nicht.

Chemische Folgereaktionen. Die Chronocoulometrie dient als Indikator für chemische Folgereaktionen (beispielweise Zerfall des Produkts), die sich an einen elektrochemischen Reaktionsschritt anschließen können. Im folgenden werden nur solche chemische Folgereaktionen behandelt, die irreversibel zu elektrochemisch inaktiven Produkten führen. Der einfachste Fall eines solchen Systems ist der EC-Mechanismus, also die Abfolge von *Einelektronentransfer* und chemischer Folgereaktion. Bei einer Reduktion läßt sich dieser Mechanismus formulieren als



Während der „forward step“ (Reduktion von A^z) durch die chemische Folgereaktion nicht beeinflusst werden kann, stehen beim „reverse step“ die Reoxidation von A^{z-1} und die chemische Folgereaktion in Konkurrenz zueinander. Da A^{z-1} -Moleküle, die zu B reagieren, nicht mehr für die elektrochemische Rückreaktion zur Verfügung stehen, fällt der Ladungsumsatz im Vergleich zum System ohne Folgereaktion kleiner aus. Im ANSON-Plot erhält man dann für den „reverse step“ keine Gerade, sondern eine je nach Geschwindigkeit der Folgereaktion und Dauer des Experiments mehr oder weniger stark gekrümmte Kurve.

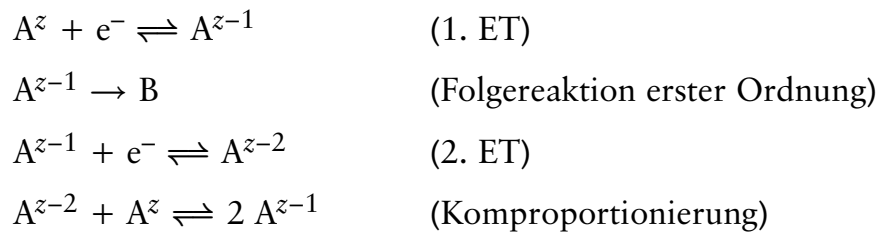
Neben dem ANSON-Plot ist auch die graphische Darstellung von Chronocoulogrammen in der Form Q gegen τ üblich (für ein Beispiel siehe [Abbildung 12, S. 28](#)). Hier bewirkt die Folgereaktion C des EC-Mechanismus einen im Vergleich zum E-Mechanismus langsameren Abfall der Teilkurve nach dem Umschaltzeitpunkt $t = \tau$ ^[52]. Insbesondere die beiden Endpunkte der Kurven von „forward“- und „reverse step“, $Q(\tau)$ und $Q(2\tau)$ sind aufschlußreich: bei Abwesenheit einer Folgereaktion sollte der Quotient $Q(2\tau)/Q(\tau)$ unabhängig von τ den Wert 0.414 besitzen^[56], bei einem EC-Mechanismus jedoch größere Werte annehmen, die zudem mit τ ansteigen.

Zur Chronocoulometrie der hier hauptsächlich interessierenden *Zweielektronentransfers* mit chemischen Folgereaktionen fanden sich in der Literatur keine Angaben.

Die folgenden Überlegungen zu diesem Thema sind qualitativer Natur und beschränken sich der Übersichtlichkeit halber auf die beiden einfachsten Fälle.

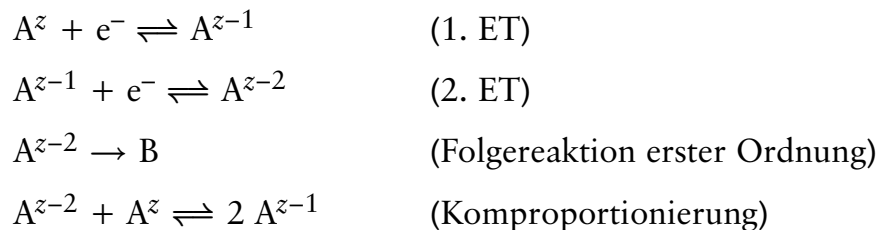
Bei einem Zweielektronentransfer mit *einer* Nebenreaktion sind zwei Varianten möglich, die hier als zweifache Reduktion mit Komproportionierung formuliert werden:

E(C)E_{Komp}-Mechanismus mit Folgereaktion nach dem ersten ET:



Beim E(C)E_{Komp}-Mechanismus steht die chemische Folgereaktion während des „forward step“ in Konkurrenz zur zweiten Reduktion, beim „reverse step“ dagegen in Konkurrenz zum zweiten Reoxidationsschritt. In beiden Fällen entzieht die Folgereaktion dem System Ladungsträger der mittleren Oxidationsstufe und senkt dadurch den Ladungsumsatz. Man sollte daher für die Q - τ -Darstellung einen im Vergleich zum EE_{Komp}-System langsameren Anstieg der Kurve des „forward step“ und ebenso ein langsames Abfallen der Kurve des „reverse step“ erwarten. Der ANSON-Plot sollte statt zweier Geraden zwei gekrümmte Kurven zeigen.

EEC_{Komp}-Mechanismus mit Folgereaktion nach dem zweiten ET:



Beim EEC_{Komp}-Mechanismus bleibt der „forward step“ unbeeinflusst von der Folgereaktion, da diese erst *nach* den beiden ETs abläuft und somit die gemessene Ladung nicht verändern kann. Der Ladungsumsatz des „reverse step“ fällt dagegen geringer aus als bei einem reinen EE_{Komp}-Mechanismus: die Folgereaktion konkurriert mit dem ersten Reoxidationsschritt und entzieht dem System A^{z-2} -Moleküle. In der Q - τ -Darstellung sollte man daher beim „forward step“ keinen Unterschied zum System ohne Folgereaktion feststellen, die Kurve des „reverse step“ sollte dagegen langsamer abfallen. Für den ANSON-Plot erwartet man eine Gerade („forward step“) und eine gekrümmte Kurve („reverse step“).

Da die Komproportionierung nicht die Gesamtzahl, sondern nur die Anteile der drei Spezies A^z , A^{z-1} , A^{z-2} ändert, hat sie (die Komproportionierung) weder beim E(C)E- noch beim EEC-Mechanismus Einfluß auf den gemessenen Ladungsumsatz.

Ob – und, wenn ja, inwieweit – die Komproportionierung die oben genannten Auswirkungen der chemischen Folgereaktion auf die Chronocoulometriemessung zu verstärken oder abzuschwächen vermag, dürfte nur mit Hilfe von Simulationsrechnungen zu klären sein. Dies hätte jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten.

Falls statt einer Folgereaktion erster Ordnung eine Folgereaktion zweiter oder höherer Ordnung auftritt, so sollte man einen Konzentrationseffekt beobachten, das heißt die im ANSON-Plot zu findenden Abweichungen von der Linearität sollten mit steigender Konzentration zunehmen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Chronocoulometrie bei Zweielektronentransfers nicht nur Hinweise darauf liefern kann, *ob* eine chemische Folgereaktion vorliegt, sondern auch Rückschlüsse auf die *Art* des betreffenden Mechanismus zulässt. Zeigt der ANSON-Plot zwei Geraden, so liegt keine (oder nur eine sehr langsame, den Ladungsumsatz der elektrochemischen Reaktionen im untersuchten Zeitfenster nicht beeinflussende) Folgereaktion vor (EE_{Komp}- oder EE-Mechanismus). Findet man im ANSON-Plot eine Gerade („forward step“) und eine gekrümmte Kurve („reverse step“), so ist dies als Hinweis auf einen EEC_{Komp}- oder EEC-Mechanismus zu lesen. Ein ANSON-Plot mit zwei gekrümmten Kurven deutet schließlich auf einen E(C)E_{Komp}- oder E(C)E-Mechanismus hin.

3.1.8 Experimentelle Probleme der Chronocoulometrie

Einfluß des kapazitiven Stromes auf die Chronocoulometrie. Ebenso wie bei der Cyclovoltammetrie treten auch bei der Chronocoulometrie in hochohmigen organischen Lösungsmitteln experimentelle Probleme auf, deren wichtigstes der Einfluß des kapazitiven Grundstromes auf die Messungen ist.

Dieser Grundstrom errechnet sich aus [Gleichung \(3\)](#) durch Weglassen aller Ausdrücke, die die Variable ν enthalten und durch Ersetzen von E_a durch $(E_e - E_a)$ zu

$$i_c = [(E_e - E_a)/R_s] \times \exp[-t/(R_s C_{dl})] \quad [49] \quad (12)$$

Die Erläuterungen des vorigen Abschnitts zum Einfluß des kapazitiven Anfangsstroms auf das Cyclovoltammetrieexperiment gelten genauso für die Chronocoulometrie. [Abbildung 12, S. 28](#) demonstriert den Einfluß des kapazitiven Anfangsstroms auf die Chronocoulometrie am Beispiel von Ferrocenexperimenten in THF und PC. Alle Kurven der Messungen in PC fallen nach Erreichen des Umschaltpunktes bei $\tau = 1$ ab und liegen annähernd übereinander (mit leichten Abweichungen bei den beiden kürzesten Pulsweiten $\tau = 0.1$ s und $\tau = 0.2$ s, [Abbildung 12 a](#)). Bei THF zeigen die beiden Meßkurven mit $\tau = 0.1$ s und $\tau = 0.2$ s jedoch ein anomales Verhalten: diese beiden Kurven laufen über den Umschaltpunkt hinaus ein Stück weiter, bevor sie zu niedrigeren Q -Werten abfallen ([Abbildung 12 b](#)). Die Ursache für dieses auch bei anderen Substanzen in THF und CH₂Cl₂, nicht jedoch in PC auftretende

Phänomen dürfte in der großen Zeitkonstante und der damit verbundenen langsamen Potentialänderung nach Erreichen des Umschaltpunktes liegen.

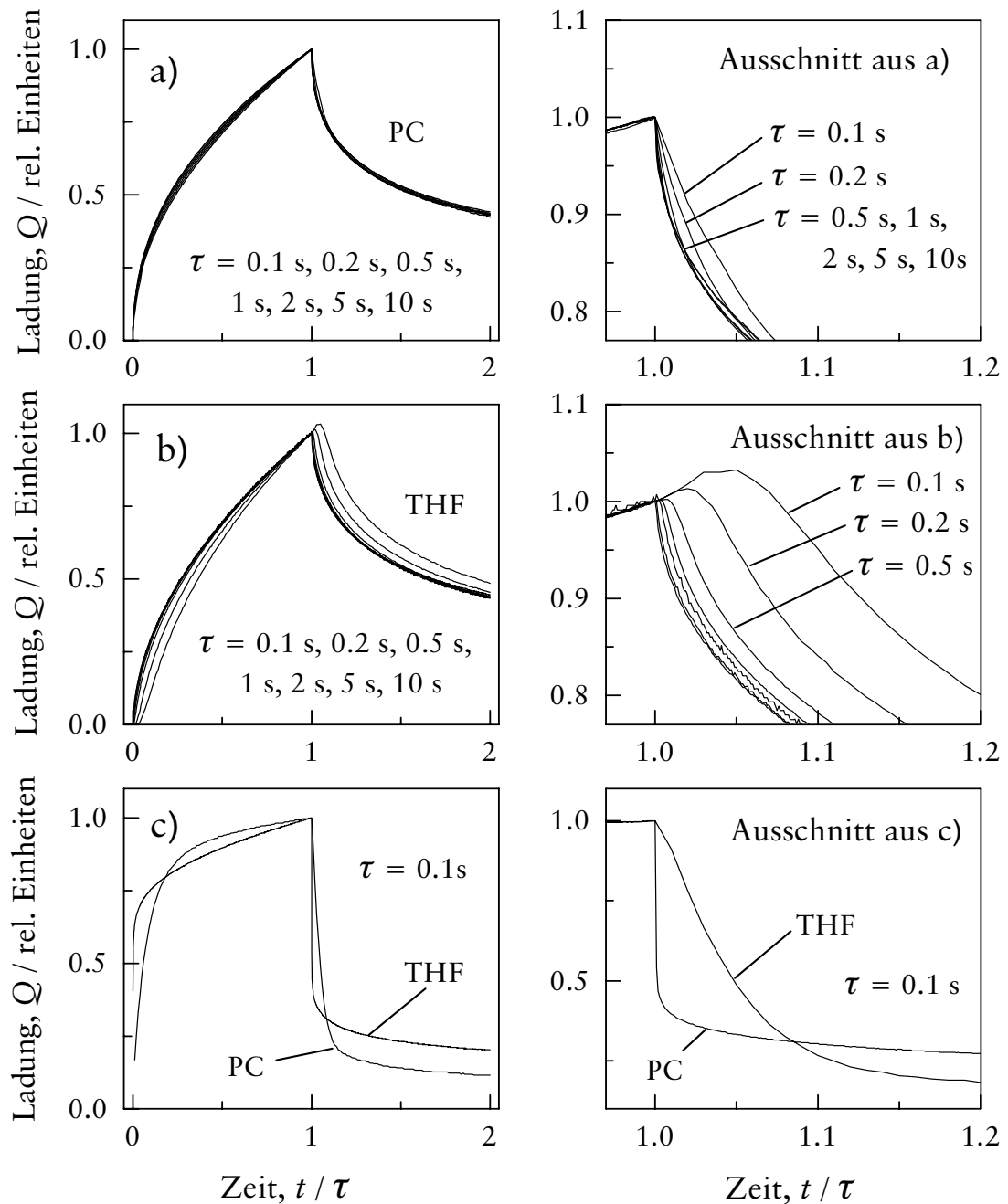


Abbildung 12 Chronocoulometrie von Ferrocen in THF und PC, Einfluß des kapazitiven Stroms

a) grundstromkorrigierte Chronocoulogramme in PC, $c = 0.32 \text{ mM}$, normiert auf $Q(\tau) = 1$; b) grundstromkorrigierte Chronocoulogramme in THF, $c = 0.20 \text{ mM}$, normiert auf $Q(\tau) = 1$; c) Grundstromkurven in PC und THF

Abbildung 12 c zeigt die Grundstromkurven für $\tau = 0.1$ s. Man erkennt deutlich, daß die THF-Kurve wesentlich langsamer abfällt als die PC-Kurve. Der Bereich des kapazitiven Anfangsstroms endet bei THF ungefähr bei $\tau = 1.2$, das heißt nach 20 ms (vom Umschaltzeitpunkt an gerechnet). Dies entspricht dem im vorigen Abschnitt berechneten Wert von $5 R_s C_{dl} = 5 \times 4$ ms. Der langen Zeitdauer der Umladung der Doppelschicht entspricht eine verzögerte Potentialänderung an der Arbeitselektrode: das Potential an der Oberfläche der Arbeitselektrode folgt dem Sprung des Nennpotentials von E_e zu E_a mit einer durch die große Zeitkonstante $R_s C_{dl}$ hervorgerufenen Verzögerung. Für das Beispiel des Ferrocens bedeutet das: solange das Potential an der Arbeitselektrode noch positiver ist als das Formalpotential der Oxidation $\text{Fc} \rightleftharpoons \text{Fc}^+ + e^-$, solange läuft diese Oxidation ab und das Meßgerät registriert einen Strom.

Wie Abbildung 12 b zu entnehmen ist, läuft die Hinreaktion bei dem Experiment mit $\tau = 0.1$ noch bis circa 0.05τ nach dem Umschaltzeitpunkt, also 5 ms lang, was 5 % der Pulsweite entspricht. Bei einer Pulsweite von $\tau = 0.5$ s entspricht die Zeitspanne von 5 ms nur noch 1% der Zeitdauer des „reverse step“ und beeinflusst daher das Experiment nicht mehr signifikant.

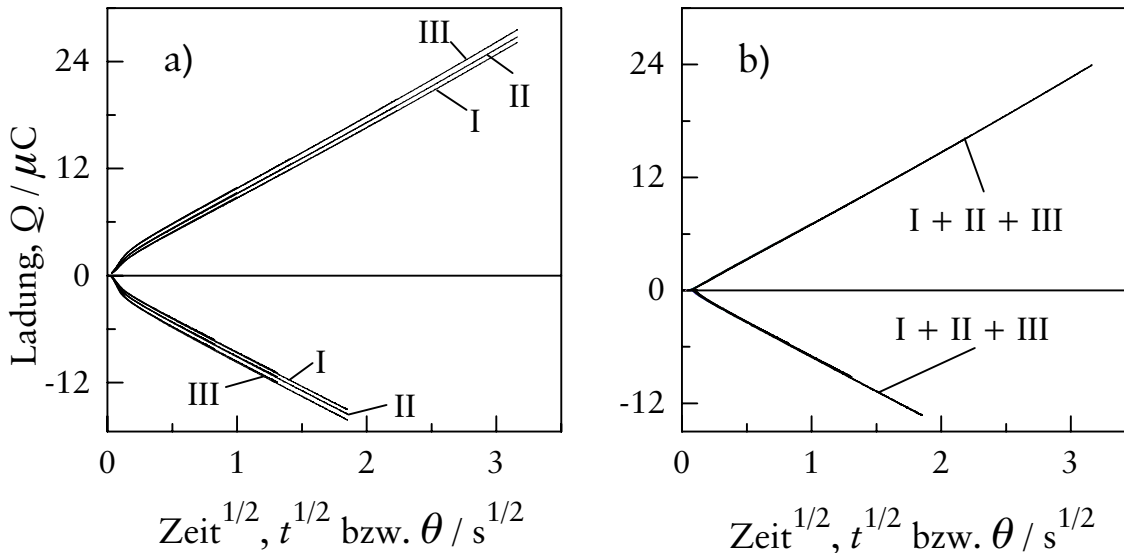


Abbildung 13 Ansonplots der Chronocoulometrie von Ferrocen in THF

a) ohne Grundstromkorrektur, b) nach Grundstromkorrektur

a) und b) $c = 0.20$ mM, $\tau/s = 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10$ (Kurven liegen übereinander); alle mit Startpotential -0.1 V; Endpotentiale: Reihe I: 0.450 V, Reihe II: 0.550 V, Reihe III: 0.650 V; alle Potentiale vs. Ag/Ag^+

Aus Gleichung (12) geht hervor, daß der Grundstrom im Chronocoulogramm mit E_e ansteigen sollte. Abbildung 13a demonstriert diesen Sachverhalt, Abbildung 13b beweist, daß die Unterschiede zwischen den Reihen I, II und III – die bei verschiedenen Endpotentialen aufgenommen wurden – tatsächlich nur auf die potentialabhängigen kapazitiven Ströme zurückgehen, da nach Subtraktion dieser Grundströme alle Kurven perfekt übereinanderliegen. Die der Abbildung 13b entsprechenden Meßwerte (Tabelle 2) bestätigen, daß die Höhe des gewählten Endpotentials keinen Einfluß auf das Experiment hat. Dies bedeutet: für die Chronocoulometrie ist selbst in dem schlecht leitenden THF der iR -drop bedeutungslos. Zwar wird auch im Chronocoulometriexperiment nach $E_{\text{eff}}(t) = E(t) - i_f R_s$ [Gleichung (2)] statt des Nennpotentials ein effektives Potential wirksam. In der Regel wählt man jedoch für das Endpotential E_e einen Wert, der so stark negativ (Reduktion) oder positiv (Oxidation) ist, daß die Reaktion mit maximaler Geschwindigkeit, also rein diffusionskontrolliert (im „Grenzstrombereich“) abläuft. Die Verfälschung des Nennpotentials durch die Größe $i_f R_s$ bleibt dann so lange bedeutungslos, wie $E_{e,\text{eff}}$ noch im Grenzstrombereich liegt. Dieser Bedingung kann in der Praxis häufig durch Wahl eines stark negativen/stark positiven Potentials genügt werden.

Aus Abbildung 13b geht auch hervor, daß weder Ferrocen noch Ferrocenium an der GC-Elektrode adsorbiert werden, da in diesem Fall deutlich von Null verschiedene Achsenabschnitte auftreten müssten.

Die Chronocoulometrie als Indikator für chemische Folgereaktionen.

Wie im letzten Abschnitt erläutert wurde, manifestiert sich das Auftreten von chemischen Folgereaktionen unter anderem in der Größe des Quotienten $Q(2\tau)/Q(\tau)$. Bei Abwesenheit einer Folgereaktion sollte $Q(2\tau)/Q(\tau)$ unabhängig von τ den Wert 0.414 besitzen^[56], bei einem EC- oder EEC-Mechanismus jedoch größere Werte annehmen, die zudem mit τ ansteigen.

In der Praxis erwies sich jedoch die Größe des Quotienten $Q(2\tau)/Q(\tau)$ als ein zur verlässlichen Indikation von Folgereaktionen unbrauchbares Kriterium. Die meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Chronocoulometriexperimente lieferten $Q(2\tau)/Q(\tau)$ -Werte, die deutlich von 0.414 abwichen, ohne daß in den entsprechenden Cyclovoltammogrammen Anzeichen für eine Folgereaktion zu beobachten waren. Auch in den Ferrocen-Experimenten in THF (Tabelle 2) lagen die $Q(2\tau)/Q(\tau)$ -Werte für $\tau = 0.5$ s bis $\tau = 10$ s mit einem Mittelwert von 0.44 ± 0.01 über 0.414. Bei Experimenten mit **1** und **2** in THF und CH_2Cl_2 traten Werte im Bereich von 0.4 bis 0.7 auf, die zudem stark streuten. Solche Werte wurden auch von anderen Experimentatoren der Arbeitsgruppe Speiser erhalten (etwa bei Untersuchungen an B_nCl_n -Clustern in CH_2Cl_2 ^[57]), so daß ein ursächlicher Zusammenhang mit der chemischen Natur der Substrate auszuschließen ist. Da in CH_2Cl_2 und THF auch die Grundstromkurven der Chronocoulometrie oft schlecht reproduzierbar waren, dürften die anomalen $Q(2\tau)/Q(\tau)$ -Werte im wesentlichen auf die mit großen kapazitiven Anteilen

am Meßstrom verbundenen Probleme zurückzuführen sein. Ein starker Anstieg der $Q(2\tau)/Q(\tau)$ -Werte mit τ kann jedoch als deutlicher Hinweis auf eine chemische Folge-reaktion interpretiert werden. Dem entspricht eine mit τ zunehmende Abweichung von der Linearität im Ansonplot.

Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch Chronocoulometrie. Die generell zu beobachtenden deutlichen Streuungen in den experimentellen Werten der Chronocoulometrieexperimente verursachten recht große Standardabweichungen in den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D . Da D proportional zum Quadrat der Steigung S des Ansonplots ist, pflanzt sich jeder Meßfehler in S ebenfalls quadratisch im Fehler von D fort. Vor diesem Hintergrund sollten Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Diffusionskoeffizienten oder zwischen den Diffusionskoeffizienten von Substraten mit ähnlichen Molmassen nicht zu kritisch bewertet werden.

Tabelle 2 Chronocoulometrie von Ferrocen in THF ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$			$D(\text{Fc})/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
		I ^{b)}	II ^{b)}	III ^{b)}	I ^{b)}	II ^{b)}	III ^{b)}
0.20	0.1	0.49	0.51	0.53	33	31	29
0.20	0.2	0.46	0.47	0.48	31	30	31
0.20	0.5	0.44	0.45	0.45	29	29	29
0.20	1	0.43	0.44	0.44	29	29	29
0.20	2	0.44	0.44	0.44	29	29	29
0.20	5	0.44	0.44	0.44	30	31	31
0.20	10	0.45	0.44	0.45	32	32	32
0.42	0.1	0.48	0.50	0.51	33	31	30
0.42	0.2	0.45	0.46	0.47	29	29	29
0.42	0.5	0.44	0.44	0.44	26	26	26
0.42	1	0.43	0.43	0.44	26	26	26
0.42	2	0.43	0.43	0.43	26	26	26
0.42	5	0.44	0.44	0.44	27	27	27
0.42	10	0.44	0.44	0.45	29	29	29

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A34](#), [Tabelle A35](#), [Tabelle A36](#); ^{b)} I: $E_e = 0.450 \text{ V}$, II: $E_e = 0.550 \text{ V}$, III: $E_e = 0.650 \text{ V}$, alle vs. Ag/Ag^+

3.2 Simulationsrechnungen mit dem Programm DIGISIM

3.2.1 Einführung

Die digitale Simulation von Cyclovoltammogrammen^[58] erlaubt die Überprüfung von experimentell gewonnenen Daten und macht die Werte von Parametern wie etwa den Geschwindigkeitskonstanten von Elektronentransfers zugänglich, die allein aus experimentellen Daten nicht oder nur mit großem Aufwand bestimmt werden können. Dazu wird ein Satz von experimentellen Kurven durch einen entsprechenden Satz von simulierten Kurven dargestellt. Durch Variation des mechanistischen Modells und der entsprechenden Parameterwerte können dann die simulierten an die experimentellen Kurven angepasst werden („Fitting“).

Nun sagt eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Cyclovoltammogrammen alleine noch nicht allzuviel aus, da es ohne weiteres möglich ist, mit unsinnigen oder überflüssigen Reaktionsschritten und -parametern ein gutes Fitting zu erreichen. Andererseits wird man auch bei optimaler Wahl des Reaktionsmechanismus keine gute Anpassung erreichen, wenn man beim Fitting planlos Parameter variiert oder – wie beim Programm DIGISIM möglich – die Optimierung aller Parameter alleine der Software überlässt. Es ist daher erforderlich, beim Fitting von experimentellen Cyclovoltammogrammen methodisch nach bestimmten Prinzipien vorzugehen, die im folgenden erörtert werden.

3.2.2 Wahl des Reaktionsmechanismus

Reaktionsmechanismen können mit DIGISIM nach dem Prinzip eines Baukastens aus einzelnen Reaktionsschritten zusammengestellt werden. Die wichtigsten der bei einem Zweielektronentransfer in Frage kommenden Reaktionen und ihre unabhängigen Parameter sind:

- *heterogene Elektronentransfers*: $A^z + e^- \rightleftharpoons A^{z-1}$ und $A^{z-1} + e^- \rightleftharpoons A^{z-2}$;
Formalpotentiale E_1^0, E_2^0 , Standardgeschwindigkeitskonstanten k_{s1}, k_{s2} ,
Transferkoeffizienten α_1, α_2
- *Komproportionierung* (homogene ETs): $A^{z-2} + A^z \rightleftharpoons 2 A^{z-1}$;
Geschwindigkeitskonstante k_{Komp} (die Gleichgewichtskonstante K_{Komp} ist durch E_1^0 und E_2^0 determiniert, siehe [Gleichung \(1\), Seite 4](#))
- *chemische Reaktion erster Ordnung*, z. B.: $A^{z-1} \rightarrow B$,
Gleichgewichtskonstante K_1 und Geschwindigkeitskonstante k_1
- *chemische Reaktion zweiter Ordnung*, z. B. Dimerisierung: $A^{z-1} + A^{z-1} \rightleftharpoons B$;
 K_2 (Gleichgewichtskonstante) und k_2 (Geschwindigkeitskonstante)

Außer den genannten Größen können noch die Diffusionskoeffizienten $D(A^z)$, $D(A^{z-1})$, $D(A^{z-2})$ und $D(B)$ als unabhängige Parameter betrachtet und beim Fitting der experimentellen Cyclovoltammogramme optimiert werden.

Wichtigstes Prinzip bei allen Simulationsrechnungen war es, nur solche Reaktionsschritte in den Mechanismus einzubauen, die folgende Bedingungen erfüllen:

- sie sind für ein gutes Fitting zwingend erforderlich
- sie sind chemisch plausibel
- sie werden durch experimentelle Befunde gestützt (sofern dies prinzipiell überhaupt möglich ist)

Dies soll am Beispiel der Komproportionierung $A^{z-2} + A^z \rightleftharpoons 2 A^{z-1}$ (die auch in umgekehrter Richtung als Disproportionierung geschrieben werden kann) erläutert werden: so ist nach Heinze „jeder EE-Mechanismus prinzipiell als ein EE_{Disp} -Mechanismus anzusehen“^[14]. Dennoch war es möglich, die experimentellen Cyclovoltammogramme der meisten hier untersuchten Verbindungen mit einfachen EE- oder EEC-Mechanismen zu simulieren. In diesen Fällen konnte das Fitting nicht signifikant durch Einbau einer Komproportionierung in den Reaktionsmechanismus verbessert werden. Wenn der Reaktionsmechanismus dann konsequenterweise ohne Komproportionierung formuliert wird, so bedeutet dies *nicht*, daß keine Komproportionierung abläuft, sondern es bedeutet lediglich, daß sie *keinen Einfluß* auf das Experiment und die Simulationsrechnung ausübt.

Ähnlich verhält es sich mit den Diffusionskoeffizienten, die man bei den Simulationsrechnungen entweder alle gleichsetzen [$D(A^z) = D(A^{z-1}) = D(A^{z-2})$] oder unabhängig voneinander optimieren kann. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Kurven ließ sich mit dem zweiten Verfahren jedoch nur in wenigen Fällen und dann auch nur marginal verbessern, weshalb der einfacheren ersten Variante der Vorzug gegeben wurde.

3.2.3 Effiziente Methoden zur Optimierung der Simulationsparameter

Zwar stellt DIGISIM eine automatische Optimierung der Simulationsparameter zur Verfügung, so daß es im Idealfall genügen sollte, den richtigen Reaktionsmechanismus vorzugeben und die Parameteroptimierung dem Programm zu überlassen. Tatsächlich funktioniert diese Methode jedoch bestenfalls bei sehr einfachen Redoxsystemen. Schon bei einem EE-Mechanismus sind immerhin sechs unabhängige Parameter ($E_1^0, E_2^0, k_{s1}, k_{s2}, \alpha_1$ und α_2) zu optimieren, das heißt es ist das absolute Minimum einer siebendimensionalen Hyperfläche zu finden. Damit ist der entsprechende Algorithmus des Programms jedoch überfordert. Um zu einer effizienten Optimierungsmethode zu gelangen, muß das Problem vereinfacht werden. Dabei ist es hilfreich, den Einfluss eines gegebenen Parameters auf die Simulationsrechnung bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten qualitativ abzuschätzen.

Für den Fall einer Zweielektronenreduktion ($A^z + e^- \rightleftharpoons A^{z-1}$; $A^{z-1} + e^- \rightleftharpoons A^{z-2}$) mit quasireversiblen Elektronentransfers, mit denen es diese Arbeit ausschließlich zu tun hat, gilt:

Formalpotentiale beeinflussen die Lage der Cyclovoltammogramme auf der Potentialachse bei allen Vorschubgeschwindigkeiten. Da sich bei großen ν die Peaks verbreitern, nimmt der Einfluß der Formalpotentiale bei einem Anstieg von ν langsam ab. Formalpotentiale lassen sich also am besten bei kleinen ν optimieren.

Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Elektronentransfers beeinflussen die Höhe und Form der Peaks; ihr Einfluß nimmt mit ν stark zu, sie werden daher am besten bei großen ν optimiert.

Diffusionskoeffizienten: bei kleinen ν ist der Peakstrom praktisch nur von D abhängig, bei großen ν dagegen von D und den k_s -Werten. Diffusionskoeffizienten werden folglich am besten bei kleinen ν optimiert. Unabhängig von ν gilt, daß der Einfluß des Diffusionskoeffizienten $D(A^z)$ wesentlich größer ist als der Einfluß der übrigen Diffusionskoeffizienten.

Irreversible Folgereaktionen verkleinern den Rückpeak des Cyclovoltammogramms. Ihr Einfluß schwindet mit zunehmendem ν rasch, ab einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit treten sie nicht mehr in Erscheinung. Die Geschwindigkeitskonstante einer irreversiblen Folgereaktion kann daher nur bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten optimiert werden.

Komproportionierung: der Einfluß der Komproportionierung hängt in einer sehr komplexen Weise von den Größen k_{s1}/k_{s2} und ΔE^0 ab und kann hier nicht im Detail erörtert werden; die Abhängigkeit von ν variiert je nach Art des Mechanismus und der Größe der übrigen Parameter (siehe [59] für eine ausführliche Diskussion). Generell ist mit einem Einfluß der Komproportionierung zu rechnen, wenn k_{s1}/k_{s2} stark von 1 verschieden ist und/oder wenn eine chemische Folgereaktion auftritt^[14].

Aus diesen Zusammenhängen ließ sich folgendes „Rezept“ zum Fitting einer Serie von Cyclovoltammogrammen bei einem Zweielektronenmechanismus ableiten, das sich bei der Arbeit mit DIGISIM bewährt hat:

Zunächst arbeitet man mit einem EE-Mechanismus oder – falls die experimentellen Befunde klar für eine chemische Folgereaktion sprechen – mit einem EEC-Mechanismus. Dann werden die Simulationsparameter einzeln oder paarweise in der folgenden Reihe zur Optimierung durch das Programm freigegeben: E_1^0 , E_2^0 (bei kleinen ν); D (bei kleinen bis mittleren ν); $k_{\text{Folgereaktion}}$ (bei kleinen ν); k_{s1} , k_{s2} (bei großen ν). Nach Beendigung dieser Reihe fängt man wieder von vorne an; die Prozedur ist so lange zu wiederholen, bis ein Optimum erreicht ist. Ist das Fitting dann noch nicht zufriedenstellend, so erweitert man den Mechanismus schrittweise um eine Disproportionierung (EE_{Disp}) oder andere Reaktionsschritte (zum Beispiel ECE oder ECE_{Disp}) und optimiert die zusätzlichen Parameter.

Beim Fitting einer Serie von Cyclovoltammogrammen zweier verschiedener Konzentrationen tritt das Problem auf, daß die Kurven der höheren Konzentration bei der Optimierung vom Programm stärker gewichtet werden als die der niedrigeren Konzentration. In diesem Fall werden beide Konzentrationsreihen getrennt optimiert und dann die optimierten Parameter gemittelt. Wenn die zweite Konzentration etwa doppelt so groß ist wie die erste, so kann man auch die Meßkurven der kleineren Konzentration doppelt in die Auswahl der zu optimierenden Dateien aufnehmen und so alle ausgewählten Cyclovoltammogramme gemeinsam vom Programm optimieren lassen. Das analoge Problem mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten kann durch Wahl der Einstellung „Normieren der Cyclovoltammogramme auf $v^{1/2}$ “ im Programm vermieden werden.

3.3 Reduktion der Dithiocarboxylate in THF

3.3.1 Cyclovoltammetrie von **1a–c** in THF

Die Cyclovoltammogramme der *N,N'*-Dimethylverbindung **1a** (Abbildung 14, S. 37) zeigen zwei Peakpaare, die bei allen Vorschubgeschwindigkeiten aufgelöst sind. Bei langsamen v sind die Peakpotentialdifferenzen ΔE_p beider Reduktionen gleich groß und liegen mit Werten zwischen 0.062 V und 0.065 V (Tabelle 3) nahe am Limit von 0.058 V für einen reversiblen Einelektronentransfer. Die ΔE_p -Werte sind unabhängig von c , nehmen aber mit v zu. Beim zweiten Peakpaar (II und III, Abbildung 14, S. 37) fällt die Zunahme größer aus als beim ersten (I und IV). Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß **1a** in zwei quasireversiblen Einelektronentransferprozessen reduziert wird, wobei der erste ET schneller ist als der zweite.

Die mittleren Peakpotentiale $\bar{E}^{I/IV}$ und $\bar{E}^{II/III}$ zeigen keine Abhängigkeit von v oder c : $(\bar{E}^{I/IV})_{\text{mittel}} = (-2.308 \pm 0.001)$, $(\bar{E}^{II/III})_{\text{mittel}} = (-2.476 \pm 0.003)$, beide in Volt und gemittelt über alle v und c .

Da die geringe Trennung der beiden Peakpaare ($\Delta \bar{E} = \bar{E}^{I/IV} - \bar{E}^{II/III} = 0.168$ V) eine zuverlässige Bestimmung der Basislinie praktisch unmöglich macht, sind nur die Zahlenwerte des ersten Peakstroms i_p^I analytisch eindeutig zu interpretieren. Dieser erste Peakstrom ist im Rahmen der Meßgenauigkeit proportional zu $v^{1/2}$ und c (Tabelle 3). In Fällen wie diesem, wo wegen Überlagerung zweier Peakpaare eine Interpretation der Peakströme kaum möglich ist, hat sich der graphische Vergleich der auf den ersten kathodischen Peak ($i_p^I = 1$) normierten Cyclovoltammogramme als sehr nützlich erwiesen. Abbildung 15, S. 38 zeigt die experimentellen Kurven der Abbildung 14, S. 37 in normierter Form und demonstriert klar die Abwesenheit von Konzentrationseffekten auf Ströme und Potentiale innerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs von $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ bis $v = 2 \text{ V s}^{-1}$. Folgereaktionen höherer Ordnung spielen also bei der Reduktion von **1a** in THF keine Rolle.

Wie die Cyclovoltammogramme der N,N' -Diethylverbindung **1b** (Abbildung 16, S. 39) zeigen, bewirkt der Austausch beider Methylgruppen in **1a** durch zwei Ethylgruppen eine Verschiebung beider Peakpaare in Richtung negativen Potentials. Die Potentialverschiebung fällt allerdings beim Peakpaar I/IV mit durchschnittlich 0.056 V größer aus als beim Peakpaar II/III mit nur 0.020 V. [Die genannten Potentialdifferenzen erhält man durch Vergleich der Werte $(\bar{E}^{I/IV})_{\text{mittel}}(\mathbf{1b}) = (-2.364 \pm 0.002)$ V und $(\bar{E}^{II/III})_{\text{mittel}}(\mathbf{1b}) = (-2.496 \pm 0.005)$ V mit den entsprechenden Mittelwerten für **1a** (siehe oben)]. Bei Vorschubgeschwindigkeiten über $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ überlagern sich die beiden Peakpaare in den Cyclovoltammogrammen von **1b** und Peak III wird nicht mehr aufgelöst.

Die ΔE_p -Werte des ersten Peakpaares zeigen bei **1b** dieselben Charakteristika wie bei **1a**, sind jedoch circa 0.01 V größer. Beim zweiten Peakpaar konnte ΔE_p nur für die kleinste Vorschubgeschwindigkeit bestimmt werden ($\Delta E_p^{II/III} \approx 0.100$ V). Abbildung 15, S. 38 zeigt die experimentellen Kurven der Abbildung 16 in normierter Form; ein Einfluß der Konzentration ist bei **1b** ebensowenig zu beobachten wie bei **1a**. Eine Übersicht über alle Potential- und Stromwerte der Cyclovoltammetrie von **1b** findet sich im Anhang (Tabelle A4 und Tabelle A5).

Tabelle 3 Cyclovoltammetrie von **1a** in THF a)

c/mM	v/Vs^{-1}	$\Delta E_p^{I/IV}/\text{V}$	$\Delta E_p^{II/III}/\text{V}$	$\bar{E}^{I/IV}/\text{V}$	$\bar{E}^{II/III}/\text{V}$	$i_p^I v^{-1/2} c^{-1}$ b)
0.36	0.02	0.065	0.065	-2.309	-2.473	57
0.36	0.05	0.069	0.075	-2.307	-2.472	59
0.36	0.1	0.072	0.081	-2.307	-2.474	58
0.36	0.2	0.076	0.088	-2.307	-2.476	58
0.36	0.5	0.085	0.108	-2.308	-2.477	57
0.36	1	0.095	0.123	-2.309	-2.479	55
0.36	2	0.101	0.142	-2.309	-2.480	54
0.67	0.02	0.062	0.063	-2.308	-2.472	56
0.67	0.05	0.067	0.074	-2.309	-2.473	55
0.67	0.1	0.074	0.085	-2.308	-2.473	55
0.67	0.2	0.079	0.093	-2.309	-2.474	55
0.67	0.5	0.088	0.109	-2.308	-2.475	55
0.67	1	0.092	0.123	-2.309	-2.478	53
0.67	2	0.101	0.150	-2.311	-2.476	53

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe Tabelle A2 und Tabelle A3; b) in $\text{AV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$

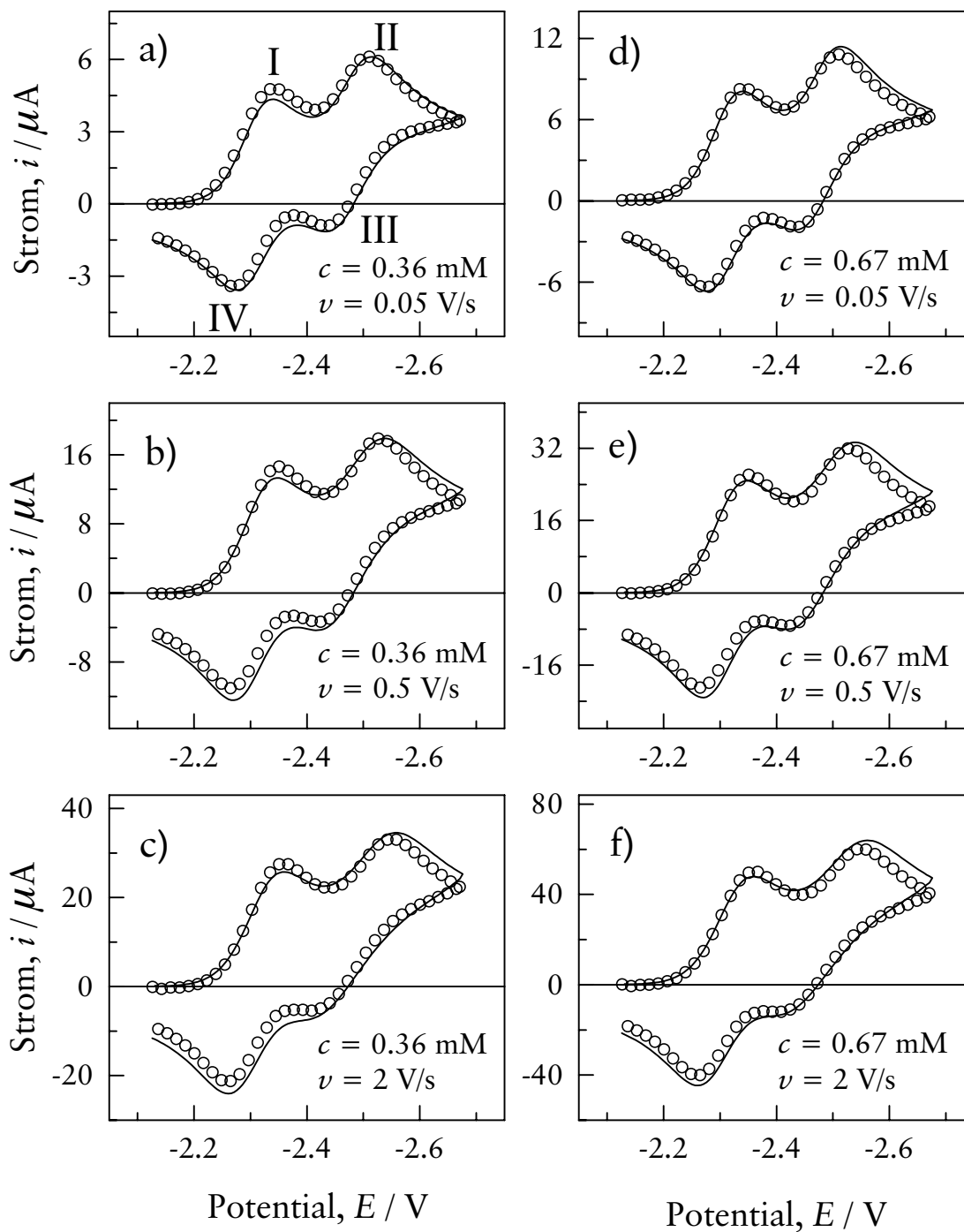


Abbildung 14 Cyclovoltammetrie von **1a** in THF
Linie: Simulation; Kreise: Experiment

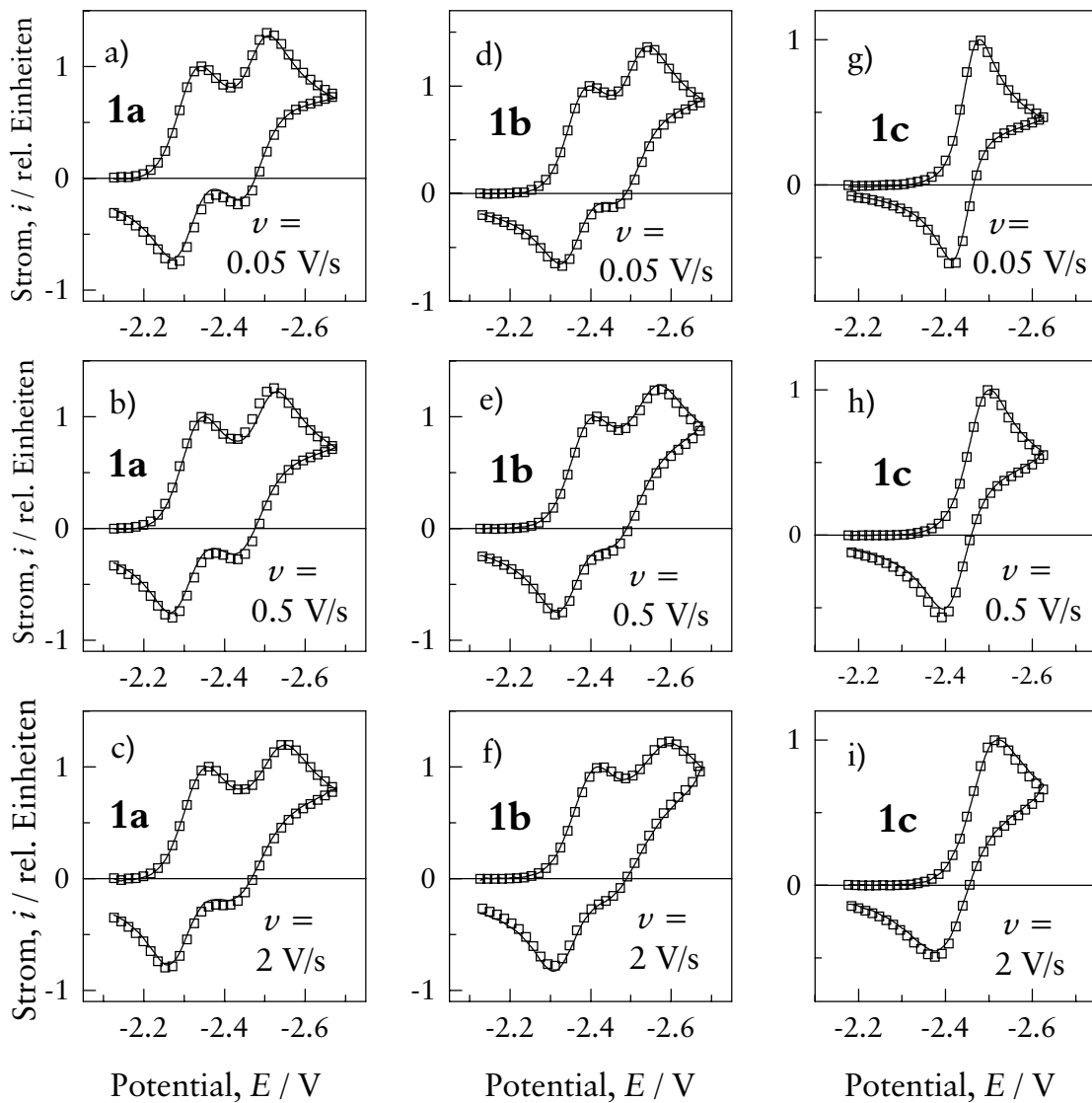


Abbildung 15 Normierte Cyclovoltammogramme von **1a**, **1b** und **1c** in THF. Alle Kurven sind auf den ersten kathodischen Peak normiert ($i_p^I = 1$); Linie: kleinere Konzentration; Quadrate: größere Konzentration; a) bis c): $c = 0.36$ mM und 0.67 mM; d) bis f): $c = 0.23$ mM und 0.49 mM; g) bis i): $c = 0.24$ mM und 0.46 mM

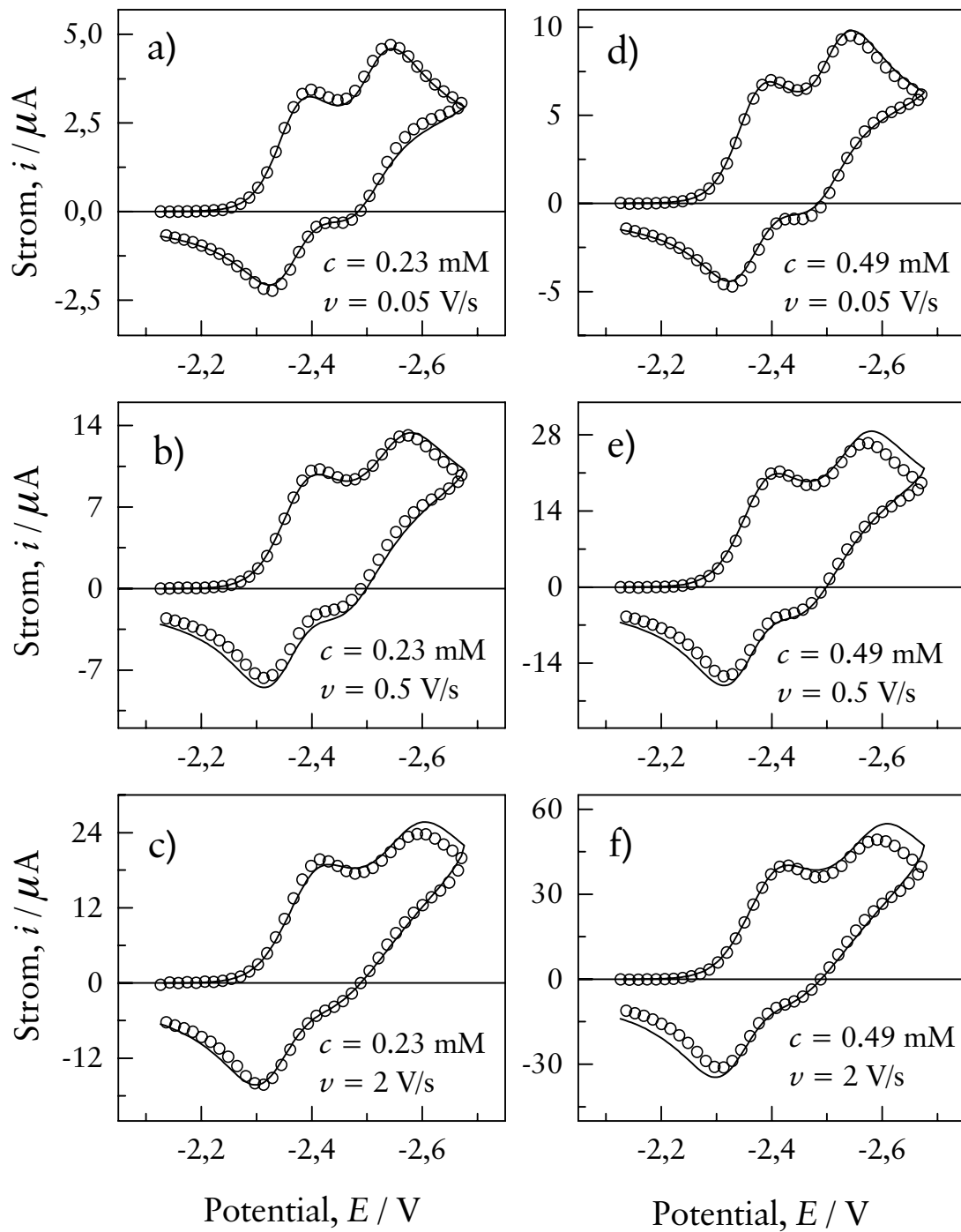


Abbildung 16 Cyclovoltammetrie von **1b** in THF
 Linie: Simulation; Kreise: Experiment

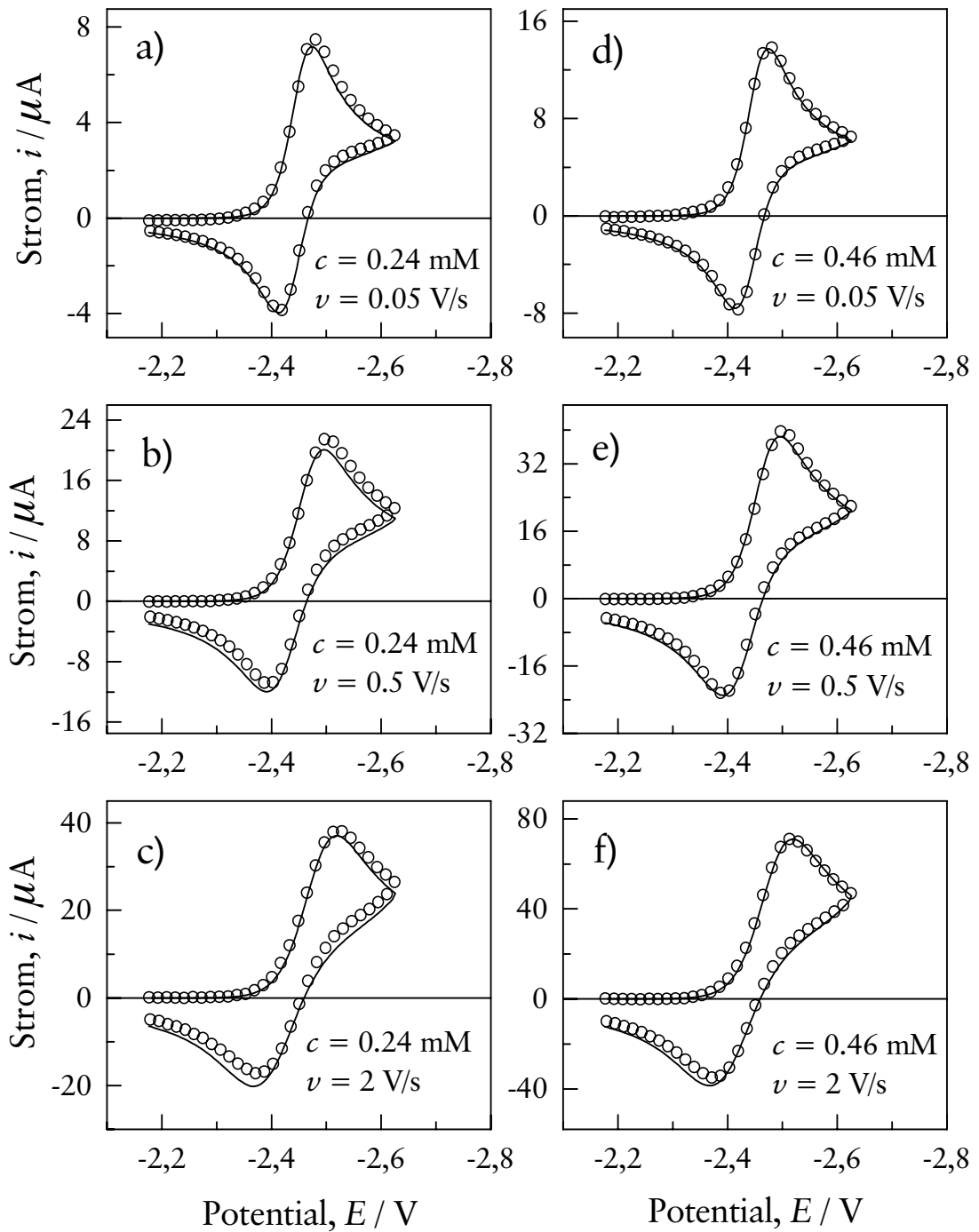


Abbildung 17 Cyclovoltammetrie von **1c** in THF
 Linie: Simulation; Kreise: Experiment

Tabelle 4 Cyclovoltammetrie von **1c** in THF ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.24	0.02	0.053	-2.447	0.74	140
0.24	0.05	0.063	-2.447	0.83	137
0.24	0.1	0.069	-2.448	0.85	134
0.24	0.2	0.088	-2.449	0.87	130
0.24	0.5	0.106	-2.448	0.87	125
0.24	1	0.117	-2.449	0.87	119
0.24	2	0.146	-2.449	0.87	111
0.46	0.02	0.051	-2.446	0.76	140
0.46	0.05	0.060	-2.446	0.87	135
0.46	0.1	0.071	-2.447	0.91	130
0.46	0.2	0.086	-2.446	0.92	126
0.46	0.5	0.108	-2.447	0.92	121
0.46	1	0.124	-2.448	0.91	113
0.46	2	0.140	-2.446	0.90	108

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A6](#) und [Tabelle A7](#) im Anhang; ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Aus der Analyse der Cyclovoltammogramme von **1a** und **1b** läßt sich schließen, daß diese Verbindungen in zwei Schritten zum Monoanion $\mathbf{1}^{\bullet-}$ und zum Dianion $\mathbf{1}^{2-}$ reduziert werden. Dieser Verlauf stimmt überein mit der chemischen Reduktion von **1b** mit Kalium in THF, die zu $\mathbf{1b}^{2-} 2\text{K}^+$ führt^[60]. Unter der Annahme gleicher Diffusionskoeffizienten aller an der Redoxreaktion beteiligten Spezies können die gemittelten Peakpotentiale $\bar{E}^{\text{I/IV}}$ und $\bar{E}^{\text{II/III}}$ als gute Näherungen für die Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 dienen.

Die Cyclovoltammogramme der *N,N'*-Diisopropylverbindung **1c** zeigen bei allen Vorschubgeschwindigkeiten und Konzentrationen nur *einen* Reduktions- und *einen* Oxidationspeak ([Abbildung 17](#), S. 40). Konzentrationsabhängige Effekte sind auch bei **1c** nicht zu beobachten, wie sowohl die normierten Kurven der [Abbildung 15](#), S. 38 als auch die Potential- und Stromwerte der [Tabelle 4](#), S. 41 belegen. Die gemittelten Peakpotentiale sind darüber hinaus unabhängig von ν , der Mittelwert über alle ν und c beträgt $(\bar{E}^{\text{II/III}})_{\text{mittel}} = (-2.448 \pm 0.001) \text{V}$. Die anderen charakteristischen Größen der Cyclovoltammetrie hängen jedoch – wie auch bei **1a** und **1b** – von ν ab. So wird die Peakpotentialdifferenz ΔE_p mit steigendem ν größer, während die Peakstromfunktion $i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ langsam abnimmt (Quasireversibilität). Das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ ist kleiner als 1, steigt allerdings bei den kleinsten Vorschubgeschwindigkeiten mit ν an, was auf eine chemische Folgereaktion (pseudo)erster

Ordnung hinweist. Wie bei **1b** führt die chemische Reduktion mit K in THF auch hier zum Dianion **1c**²⁻ (für eine Röntgenstrukturanalyse des Produkts siehe [61]).

Obwohl die Cyclovoltammeterkurven nur einen Reduktionspeak zeigen, liegt die Annahme nahe, daß auch die elektrochemische Reduktion als Zweielektronenprozeß abläuft. Diese Annahme wird bestätigt durch die im folgenden dargelegten Ergebnisse der Chronocoulometrie und durch Simulationsrechnungen.

3.3.2 Chronocoulometrie von **1a–c** in THF

Die Ansonplots der Chronocoulometrie von **1a**, **1b** und **1c** (siehe [Abbildung 18, S. 43](#) für das Beispiel **1c**) zeigen, daß keine der drei Verbindungen an der Glaskohlelektrode adsorbiert: die Achsenabschnitte der Q -Achse sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Null, alle Kurven schneiden sich bei $Q = 0$ ^[55]. Die Steigungen der Kurven des „forward step“ sind bei allen drei Verbindungen unabhängig von τ konstant ([Tabelle 5, S. 43](#), [Tabelle 6, S. 44](#) und [Tabelle 7, S. 44](#)). Aus diesen Steigungen wurde der Diffusionskoeffizient D berechnet unter der Annahme, daß in allen Fällen eine Zweielektronenreduktion stattfindet.

Nun kann zwar die Elektronenzahl $n = 2$ eindeutig aus den Cyclovoltammogrammen von **1a** und **1b** abgelesen werden, für **1c** wäre jedoch auch eine Einelektronenreduktion denkbar. Mit $n = 1$ erhielte man aus der Steigung des Ansonplots für den Diffusionskoeffizient von **1c** einen Wert von $(60 \pm 4) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Damit wäre $D(\mathbf{1c})$ etwa vier- bis fünfmal so groß wie $D(\mathbf{1a})$ und $D(\mathbf{1b})$, was angesichts einer Differenz der Molmassen von **1a** und **1c** von nur circa 25 % als sehr unwahrscheinlich gelten muß. Mit $n = 2$ erhält man dagegen einen realistischen Diffusionskoeffizienten für **1c**. In Übereinstimmung mit den elektroanalytischen Ergebnissen von **1a** und **1b** sowie den Experimenten zur chemischen Reduktion^{[60][61]} ist also anzunehmen, daß **1c** elektrochemisch zum Dianion reduziert wird. Dieser Schluß wird durch numerische Simulationen bestätigt (siehe dazu den nächsten Abschnitt). Die Tatsache, daß in den Cyclovoltammogrammen von **1c** nur ein einziger Reduktionspeak auftritt, kann damit zurückgeführt werden auf eine starke Kompression oder sogar Inversion der Formalpotentiale der beiden Elektronentransfers.

Die direkte Bestimmung der Elektronenzahl n durch potentialkontrollierte Elektrolyse mit Coulometrie scheiterte daran, daß THF bei der nötigen Spannung im Anodenraum der Elektrolysezelle polymerisierte. Die Werte der Größe $Q(2\tau)/Q(\tau)$ sind konzentrationsunabhängig und steigen langsam mit τ an. Sowohl die Chronocoulogramme als auch die entsprechenden Ansonplots weisen deutlich auf eine Folgereaktion des Dianions hin (siehe [Abbildung 18](#) für das Beispiel von **1c**). Eine Folgereaktion des Monoanions ist dagegen nicht anzunehmen, da in diesem Fall beide Kurven des Ansonplots von der Linearität abweichen müssten; eine solche Abweichung ist aber nur für die untere Kurve („reverse step“) zu beobachten (vergleiche dazu [Seite 26 f.](#)).

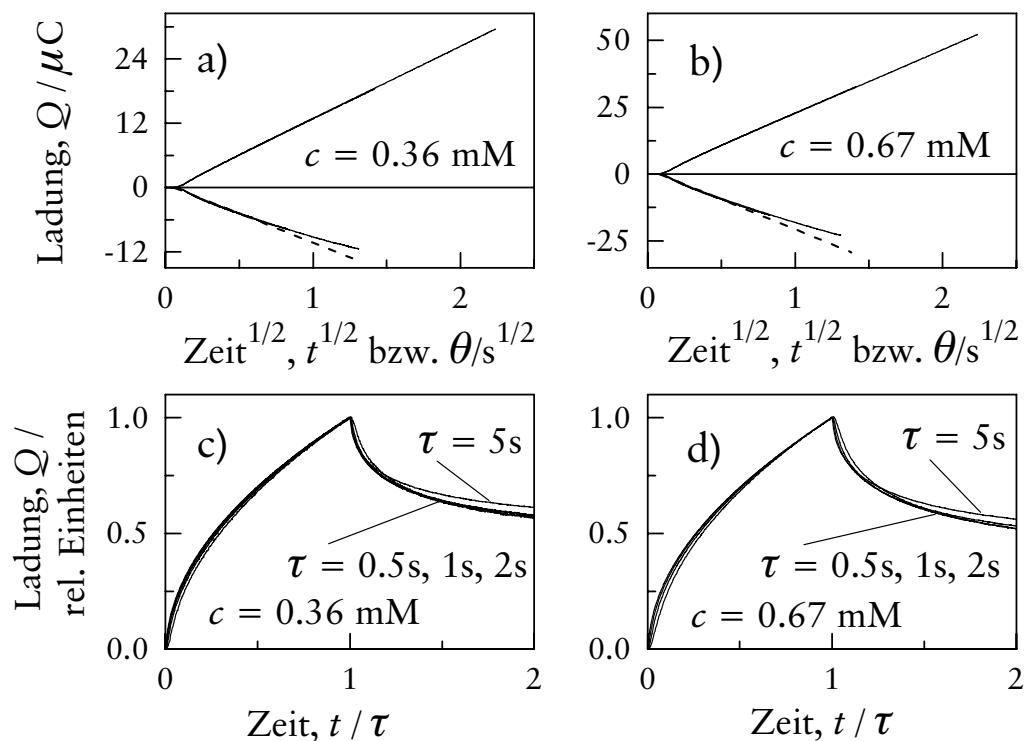


Abbildung 18 Chronocoulometrie von **1c** in THF

a) und b): Ansonplots, $\tau/s = 0.5, 1, 2, 5$ (Kurven liegen übereinander), gestrichelt: theoretische Kurve ohne Folgereaktion; c) und d): doppelt normierte Chronocoulogramme, $Q(\tau) = 1$; die Abweichung der Kurven mit $\tau = 5$ s von den übrigen Kurven zeigt eine Folgereaktion an

Tabelle 5 Chronocoulometrie von **1a** in THF ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.36	0.5	0.51	9.9
0.36	1	0.51	9.8
0.36	2	0.51	9.5
0.36	5	0.52	9.7
0.67	0.5	0.48	9.3
0.67	1	0.47	8.8
0.67	2	0.48	8.7
0.67	5	0.49	9.0
Mittelwert:			9.3 ± 0.4

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A1](#)

Tabelle 6 Chronocoulometrie von **1b** in THF ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.23	0.5	0.52	14.0
0.23	1	0.53	13.9
0.23	2	0.56	14.8
0.23	5	0.61	16.0
0.49	0.5	0.49	12.6
0.49	1	0.50	12.3
0.49	2	0.52	12.4
0.49	5	0.55	12.9
Mittelwert:			14 ± 1

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A1](#)

Tabelle 7 Chronocoulometrie von **1c** in THF ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.24	0.5	0.57	17.2
0.24	1	0.57	16.6
0.24	2	0.58	16.1
0.24	5	0.61	16.2
0.46	0.5	0.52	14.7
0.46	1	0.52	14.2
0.46	2	0.53	13.9
0.46	5	0.56	13.8
Mittelwert:			15 ± 1

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A1](#)

3.3.3 Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von **1a–c** in THF

Die Interpretation der Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometriexperimente von **1a–c** führt zur Annahme einer Zweielektronenreduktion (zwei quasireversible ETs) mit nachfolgender chemischer Reaktion, das heißt zu einem EEC- oder EEC_{Disp}-Mechanismus. In allen Fällen konnte mit einem dieser Mechanismen eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Kurven über den ganzen Bereich von ν und c erzielt werden. Alle Versuche, die Cyclovoltammogramme von **1c** mit einem E- oder EC-Mechanismus zu simulieren, schlugen fehl. Früher publizierte Resultate für den Reduktionsmechanismus von **1c** (ECEC-Reaktion)^[60] waren negativ beeinflusst durch elektroaktive Verunreinigungen in **1c** und sind als überholt zu betrachten. [Abbildung 14, S. 37](#), [Abbildung 16, S. 39](#) und [Abbildung 17, S. 40](#)

zeigen die experimentellen Kurven und die optimalen Simulationen von **1a–c** jeweils für beide untersuchten Konzentrationen und für drei ausgewählte Vorschubgeschwindigkeiten, die den ganzen Bereich von ν abdecken. Die Parameter der Simulationen sind in [Tabelle 8, S. 46](#) aufgelistet.

Zwischen den Formalpotentialen der Simulationen (E^0) und den gemittelten Peakpotentialen \bar{E} der Experimente besteht gute Übereinstimmung (alle in V):

$$\mathbf{1a}: (\bar{E}^{I/IV})_{\text{mittel}} = -2.308, E_1^0 = -2.306 \text{ und } (\bar{E}^{II/III})_{\text{mittel}} = -2.476, E_2^0 = -2.475$$

$$\mathbf{1b}: \bar{E}^{I/IV} = -2.364, E_1^0 = -2.357 \text{ und } \bar{E}^{II/III} = -2.496, E_2^0 = -2.502$$

$$\mathbf{1c}: \bar{E}^0 = -2.444, \bar{E}^{I/II} = -2.448$$

Die optimierten k_s -Werte zeigen, daß der zweite ET bei allen drei Verbindungen langsamer ist als der erste, womit die qualitative Analyse der experimentellen Cyclovoltammogramme bestätigt wird. Für die Transferkoeffizienten a_1 und a_2 wurde mit einem Wert von 0.5 gerechnet; durch Variation dieses Wertes konnte das Fitting in keinem Fall verbessert werden.

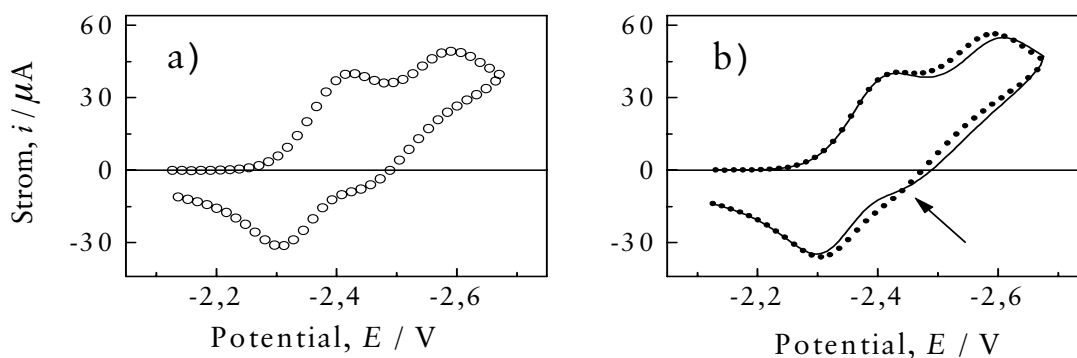
Variation der Diffusionskoeffizienten – ausgehend von den experimentellen Werten – ergab eine etwas bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die optimierten D -Werte der Simulationen unterscheiden sich jedoch nicht allzu stark von den experimentellen Werten (vergleiche dazu [Tabelle 5, S. 43](#) und [Tabelle 8](#)).

Die Auswirkungen einer Komproportionierung auf die Simulationsrechnungen wurde durch Variation der Geschwindigkeitskonstante k_{Komp} untersucht. Generell ist bei den Cyclovoltammogrammen von Zweielektronentransfers nur dann ein signifikanter Einfluß einer Komproportionierung zu beobachten, wenn wenigstens einer der beiden heterogenen ETs langsam ist. Dabei steigt der Einfluß der homogenen ETs mit zunehmender Differenz der Formalpotentiale und der Standardgeschwindigkeitskonstanten (für eine detaillierte Diskussion siehe [\[59\]](#), [\[62\]](#) und [\[63\]](#)). Dies bestätigte sich bei Variation von k_{Komp} zwischen 0 und $10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Bei grossen Vorschubgeschwindigkeiten und $k_{\text{Komp}} > 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ hängen die Cyclovoltammogramme von **1a** und **1b** signifikant von der Komproportionierung ab, wie [Abbildung 19, S. 46](#) am Beispiel von **1b** demonstriert. Die Rückkurve des Cyclovoltammogramms konnte vor allem im Bereich von Peak III (markiert durch den Pfeil in [Abbildung 19](#)) nur unter Einbeziehung der Komproportionierung gut durch die Simulation angenähert werden. Bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten hängt die Rückkurve ebenfalls von k_{Komp} ab, dieser Effekt kann jedoch durch Änderung von k_1 (siehe unten) ausgeglichen werden. Die optimalen Werte für k_{Komp} weisen auf eine schnelle, jedoch nicht diffusionskontrollierte Reaktion hin. Die Gleichgewichtskonstante K_{Komp} wird von DIGISIM automatisch aus ΔE^0 berechnet und kann daher nicht variiert werden. Bei **1c** konnte mit Werten von $k_{\text{Komp}} \neq 0$ keine Verbesserung des Fitting erreicht werden.

Tabelle 8 Simulationsrechnungen zur Cyclovoltammetrie der Dithiocarboxylate **1** in THF ^{a)}

Reaktionsschritt	Parameter	1a	1b	1c
$1 + e^- \rightleftharpoons 2 \mathbf{1}^{\bullet-}$	E_1^0/V	-2.306	-2.357	-2.459
	$k_{s1}/\text{cm s}^{-1}$	0.029	0.019	0.027
	α_1	0.5	0.5	0.5
$\mathbf{1}^{\bullet-} + e^- \rightleftharpoons \mathbf{1}^{2-}$	E_2^0/V	-2.475	-2.502	-2.428
	$k_{s2}/\text{cm s}^{-1}$	0.009	0.0075	0.011
	α_2	0.5	0.5	0.5
$1 + \mathbf{1}^{2-} \rightleftharpoons 2 \mathbf{1}^{\bullet-}$	K_{Komp}	718.1	282.2	—
	$k_{\text{Komp}}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	2.7×10^5	1.45×10^6	—
$\mathbf{1}^{2-}$, Produkt(e)	k_1/s^{-1}	0.07	0.25	0.045
	$D/10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ^{a)}	10.0	13.5	12.0

^{a)} alle Diffusionskoeffizienten $D(\mathbf{1})$, $D(\mathbf{1}^{\bullet-})$, $D(\mathbf{1}^{2-})$ und $D(\text{Produkt})$ einer Verbindung wurden als gleich groß angenommen


Abbildung 19 Einfluß der Komproportionierung auf Simulationsrechnungen bei **1b**

a) und b): $\nu = 2.0 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.49 \text{ mM}$; a) Experiment; b) Simulation *mit* ($k_{\text{Komp}} = 1.45 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Linie) und *ohne* Komproportionierung ($k_{\text{Komp}} = 0$, Punkte)

Der Einfluß der chemischen Folgereaktion auf die Simulation ist nur für $\nu < 0.1\text{Vs}^{-1}$ signifikant und verschwindet bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten. Nachdem weder Chronocoulometrie noch Cyclovoltammetrie Konzentrationsabhängigkeit zeigen, wurde die Folgereaktion der Dianionen $\mathbf{1}^{2-}$ als irreversible Reaktion *erster* Ordnung formuliert. Da DIGISIM keine irreversiblen Reaktionen kennt, musste die Folgereaktion als Gleichgewichtsreaktion mit einer sehr hohen Gleichgewichtskonstante ($K_1 = 10^8$) geschrieben werden. Für die optimierten k_1 -Werte siehe [Tabelle 8](#).

Insgesamt bestätigen die numerischen Simulationen die qualitativen und quantitativen Analysen der Cyclovoltammogramme und Chronocoulogramme.

3.3.4 Thermodynamik der Reduktion von $\mathbf{1a-c}$ in THF

Einfluß der Substituenten. Sowohl die Formalpotentiale (E_1^0, E_2^0) der zweistufigen Reduktion der Dithiocarboxylate $\mathbf{1}$ als auch ihre Mittelwerte, $\bar{E}^0 = 0.5 \times (E_1^0 + E_2^0)$ hängen in charakteristischer Weise von den N-Alkylsubstituenten R ab ([Abbildung 20](#)). Die \bar{E}^0 -Werte, welche die Energie der Gesamtreaktion $\mathbf{1} + 2 e^- \rightarrow \mathbf{1}^{2-}$ repräsentieren, verschieben sich dabei in der Reihe $\mathbf{1a} \rightarrow \mathbf{1b} \rightarrow \mathbf{1c}$ in Richtung negativer Potentiale: $\bar{E}^0(\mathbf{1a}) = -2.391\text{ V}$, $\bar{E}^0(\mathbf{1b}) = -2.430\text{ V}$ und $\bar{E}^0(\mathbf{1c}) = -2.444\text{ V}$. Diese Verschiebung läßt sich erklären durch den +I-Effekt der Alkylsubstituenten: je länger die Alkylkette, desto stärkere Elektronendonatoren sind die Substituenten und umso schwieriger sind die dann elektronenreicheren Imidazolium-2-dithiocarboxylate zu reduzieren. Den relativ kleinen Unterschieden in den +I-Effekten von CH_3 , C_2H_5 und $i\text{-C}_3\text{H}_7$ entsprechend verschieben sich die Potentiale nur um einige 10 mV.

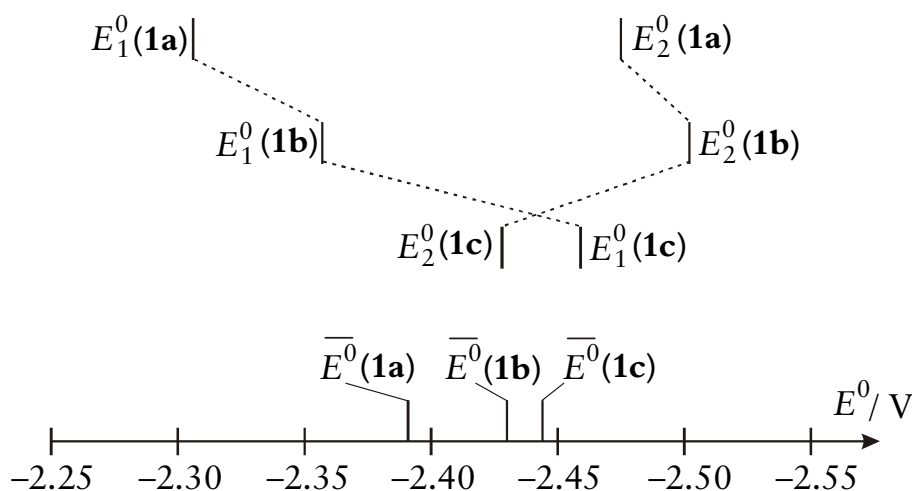


Abbildung 20 Formalpotentiale der Reduktion von $\mathbf{1a-c}$ (Werte aus [Tabelle 8](#))

[Abbildung 20](#) zeigt auch den Einfluß der Substituenten auf die Formalpotentiale der einzelnen Elektronentransfers: Während die Reduktion von $\mathbf{1a}$ und $\mathbf{1b}$ der normalen Potentialfolge gehorcht [$\Delta E^0 = 0.169\text{ V}$ ($\mathbf{1a}$) und 0.145 V ($\mathbf{1b}$)], sind die Potentiale der Reduktion von $\mathbf{1c}$ invertiert ($\Delta E^0 = -0.031\text{ V}$).

Einfluß von strukturellen Veränderungen während der Reduktion. Die zu beobachtende Kompression/Inversion der Potentiale läßt sich durch strukturelle Veränderungen erklären, die mit der Reduktion einhergehen. Ein Vergleich der Röntgenstrukturen von **1b** mit denen des Kaliumsalzes von **1c**²⁻[61] zeigt ebenso wie die NMR-Daten der neutralen Verbindungen und ihrer Dianionen^{[60][61][64]}, daß die chemische Reduktion der Dithiocarboxylate mit Kalium in THF mit einer Rotation des CS₂-Fragments verbunden ist. In der neutralen Verbindung steht die CS₂-Gruppe orthogonal zum Imidazolring, im Dianion dagegen findet sich eine planare Struktur mit einer exozyklischen C=C Doppelbindung. Es ist anzunehmen, daß diese geometrischen Änderungen auch während der elektrochemischen Reduktion auftreten (Abbildung 21).

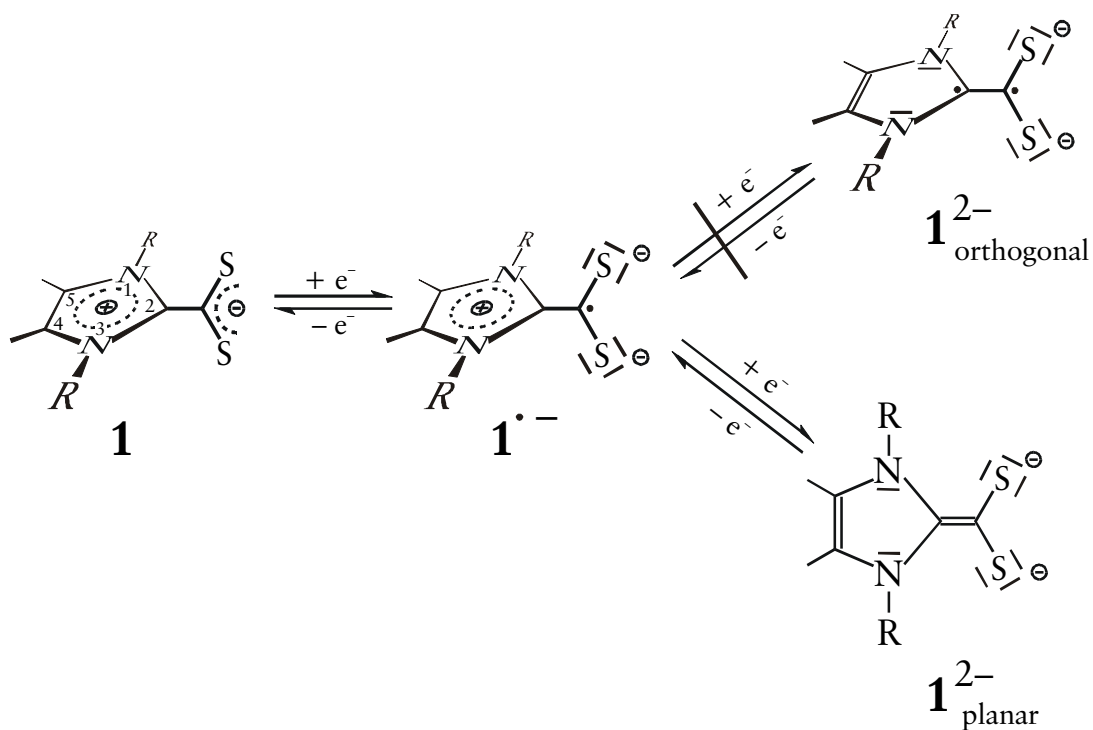


Abbildung 21 Strukturelle Änderungen während der Reduktion von **1** zum planaren **1**²⁻ oder zum hypothetischen orthogonalen **1**²⁻

Ohne die Rotation führte der zweite Elektronentransfer zu einem offensichtlich energetisch ungünstigen Diradikal (**1**²⁻_{orthogonal} in [Abbildung 21](#)) mit zwei ungepaarten Elektronen in zueinander senkrechten p-Orbitalen. Die Rotation jedoch ergibt die wesentlich stabilere Form **1**²⁻_{planar}. Durch diese Stabilisierung wird die Reduktion thermodynamisch begünstigt und verläuft leichter, als nach einer rein elektrostatischen Betrachtungsweise zu erwarten wäre^{[31][65]}.

Der bei den ΔE^0 -Werten zu beobachtende Substituenteneffekt lässt sich verstehen, wenn man die wahrscheinlichste Elektronenkonfiguration der Monoanionen $1^{\bullet-}$ näher betrachtet. **Abbildung 22** zeigt die mesomeren Grenzstrukturen der $1^{\bullet-}$ in einer einfachen „valence bond“-Darstellung. In der linken Struktur besetzt ein ungepaartes Elektron das p-Orbital eines Ring-Kohlenstoffatoms, wodurch die Delokalisation im π -Elektronensystem des Imidazolrings gestört ist. In der rechten Struktur besetzt das ungepaarte Elektron dagegen das p-Orbital eines exocyclischen C-Atoms, so daß das π -Elektronensystem erhalten bleibt; dafür tritt nun eine energetisch ungünstige Wechselwirkung auf zwischen den Alkylgruppen und dem coplanaren, einfach besetzten p-Orbital. Während bei allen drei Verbindungen die Verhältnisse im heterocyclischen Ring ähnlich sein dürften, hängt die Wechselwirkung zwischen den Substituenten und dem p-Orbital von der Größe des Alkylrestes ab. In der Reihe Methyl ($1a^{\bullet-}$) \rightarrow Ethyl ($1b^{\bullet-}$) \rightarrow Isopropyl ($1c^{\bullet-}$) sollte also die sterische Spannung und dementsprechend die Energie des Monoanions zunehmen. Im Fall von $1c^{\bullet-}$ wird die Energie des Monoanions so hoch, daß eine Potentialinversion resultiert, obwohl gleichzeitig die Energie des Dianions $1c^{2-}$ ebenfalls ansteigt.

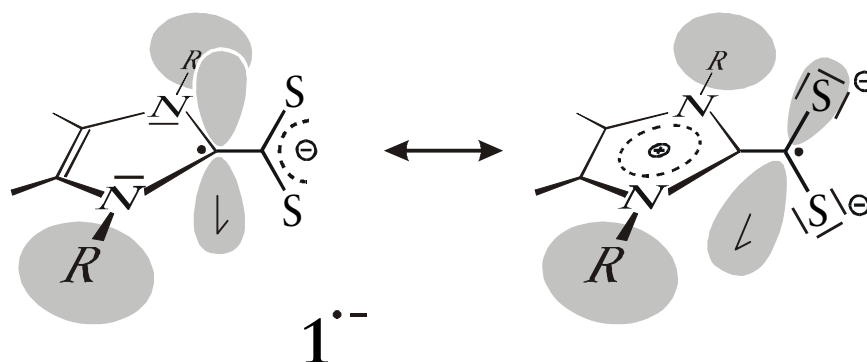


Abbildung 22 Mesomere Grenzstrukturen der Monoanionen $1^{\bullet-}$

Vergleich der Thermodynamik von Zweielektronentransfers mit Hilfe der „relativen Freien Enthalpie“. Durch die Einführung einer neuen Größe, der dimensionslosen „relativen Freien Enthalpie“ G_{rel}^0 , wird ein anschaulicher Vergleich der Thermodynamik verschiedener Zweielektronentransfers möglich. Für eine Zweielektronenreduktion $A^z + e^- \rightleftharpoons A^{z-1}$, $A^{z-1} + e^- \rightleftharpoons A^{z-2}$ seien die relativen Freien Enthalpien der drei A-Spezies wie folgt definiert:

$$G_{\text{rel}}^0(A^z) = 0 \quad (13)$$

$$G_{\text{rel}}^0(A^{z-1}) = \Delta G_1^0 / (\Delta G_1^0 + \Delta G_2^0) = E_1^0 / (E_1^0 + E_2^0) \quad (14)$$

$$G_{\text{rel}}^0(A^{z-2}) = 1 \quad (15)$$

In [Gleichung \(14\)](#) wird von der Beziehung $\Delta G_i^0 = -nFE_i^0$ ($n = 1, i = 1, 2$) Gebrauch gemacht.

Bei $G_{\text{rel}}^0(A^{z-1}) > 0.5$ tritt Potentialinversion auf; bei Werten nahe, jedoch kleiner 0.5 liegt ein Redoxsystem mit komprimierten Potentialen vor. Damit manifestieren sich in der relativen Freien Enthalpie der mittleren Oxidationsstufe unmittelbar Substituenten- und Lösungsmittelleffekte, die einen Einfluß auf die Thermodynamik der zwei Elektronentransfers ausüben. Dieser Vergleich der G_{rel}^0 -Werte verschiedener Substrate ist allerdings nur möglich, wenn die in [Gleichung \(14\)](#) eingesetzten Formalpotentiale sich alle auf denselben Potentialstandard beziehen. Da alle Potentialangaben dieser Arbeit auf das Redoxpaar Fc/Fc^+ bezogen sind, stellt die Größe ΔG_1^0 die Freie Reaktionsenthalpie der Redoxreaktion $A^z + \text{Fc} \rightleftharpoons A^{z-1} + \text{Fc}^+$ dar, während sich ΔG_2^0 auf die Reaktion $A^{z-1} + \text{Fc} \rightleftharpoons A^{z-2} + \text{Fc}^+$ bezieht.

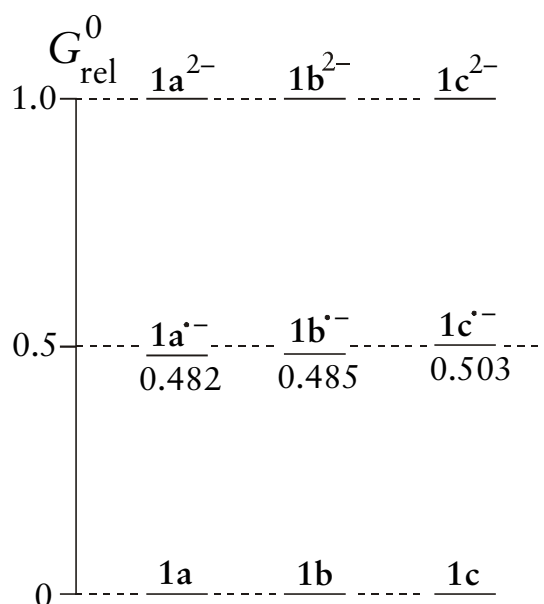


Abbildung 23 Relative Freie Enthalpien (Definition siehe Text, [Seite 49](#)) der Monoanionen der Dithiocarboxylate **1a-c**

Relative Freie Enthalpien von 1a–c. [Abbildung 23](#) zeigt die G_{rel}^0 -Werte von Neutralverbindung sowie Mono- und Dianion für **1a–c**. Die relative Freie Enthalpie der Monoanionen ist im Fall der Methyl- und der Ethylverbindung kleiner 0.5, für die Isopropylverbindung liegt G_{rel}^0 mit einem Wert von 0.503 jedoch etwas über 0.5. Ursache für diese Unterschiede sind die auf [Seite 47](#) bis [Seite 49](#) besprochenen Substituenteneffekte. Auch wenn sich die Differenzen der G_{rel}^0 -Werte von **1a^{•-}**, **1b^{•-}** und **1c^{•-}** auf der verwendeten Skala recht klein ausnehmen, so bewirken sie doch eine drastische Veränderung in den Cyclovoltammogrammen. Die Erhöhung der relativen Freien Energie des Monoanions **1c^{•-}** durch den Einfluß der Isopropylsubstituenten ist verantwortlich für die Potentialinversion bei der Reduktion von **1c** zu **1c²⁻**.

3.3.5 Kinetik der Reduktion von 1a–c in THF

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransfers, $k_{s1}/k_{s2} \approx 2.5\text{--}3$ (Tabelle 8), läßt vermuten, daß die Strukturänderung von **1** während des zweiten Reduktionsschrittes stattfindet. Die für diese Änderung der Molekülgeometrie benötigte „innere Reorganisationsenergie“ vergrößert die Aktivierungsbarriere des zweiten ET, wodurch k_{s2} kleiner ausfällt als k_{s1} . Im folgenden wird die Frage behandelt, wie groß der Unterschied in den Aktivierungsenergien der beiden ETs tatsächlich ausfällt. Dazu ist zunächst ein Exkurs in die Marcus-Theorie nötig.

Modellvorstellung der MARCUS-Theorie. Die interessanteste Größe der elektrochemischen Kinetik ist oft nicht die Geschwindigkeitskonstante k_s , sondern die Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger . Nach der MARCUS-Theorie^{[5][6][7][8][9][10][11]} setzt sich diese aus drei Anteilen zusammen:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{is}^\ddagger + \Delta G_{os}^\ddagger + \omega_r \quad (16)$$

Dabei beschreibt der „inner-sphere“-Anteil (innere Reorganisationsenergie) ΔG_{is}^\ddagger die Aktivierungsenergie für die mit jedem Elektronentransfer verbundene Strukturänderung des Moleküls. Der „outer-sphere“-Anteil (äußere Reorganisationsenergie) ΔG_{os}^\ddagger ist die Energie, die für die Reorganisation der Solvathülle beim Elektronentransfer aufgebracht werden muß. Andere Formulierungen arbeiten mit einer Reorganisationsenergie $\lambda = \lambda_{is} + \lambda_{os}$, wobei die Zusammenhänge $\Delta G_{is}^\ddagger = \lambda_{is}/4$ und $\Delta G_{os}^\ddagger = \lambda_{os}/4$ gelten^[11]. Der „Arbeitsterm“ ω_r beschreibt die Energie, die benötigt wird, um die beiden Reaktionspartner eines homogenen ET von unendlich großem Abstand zusammenzubringen. Bei heterogenen ETs beschreibt dieser Arbeitsterm den Beitrag des Doppelschichteffekts^{[12][66]} zur Aktivierungsenergie^[67]. Anschaulicher formuliert: die Größe ω_r entspricht der Energie, die das Substratmolekül aufwenden muß, um die Doppelschicht zu überwinden und zur Elektrode zu gelangen.

Unter geeigneten experimentellen Bedingungen ist der Doppelschichteffekt vernachlässigbar und Gleichung (16) vereinfacht sich zu

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{is}^\ddagger + \Delta G_{os}^\ddagger \quad (17)$$

Aus experimentellen Daten bestimmte und theoretisch (als Summe von innerer und äußerer Reorganisationsenergie) berechnete Aktivierungsenergien sollten in diesem Fall gleich groß sein.

MARCUS-Theorie: Berechnung der Aktivierungsenergie. ΔG_{is}^\ddagger kann zwar prinzipiell berechnet werden^[11], jedoch benötigt man dazu eine genaue Kenntnis der Molekülgeometrie von Reaktant und Produkt sowie der Kraftkonstanten aller Normalschwingungen von oxidiertem und reduziertem Form des Moleküls. In der Praxis ist daher die Berechnung von ΔG_{is}^\ddagger bei komplexen Molekülen kaum möglich. Im allgemeinen gilt $\Delta G_{is}^\ddagger \ll \Delta G_{os}^\ddagger$; bei Metallocenen und Metallarenen etwa ändert sich durch Oxidation lediglich der Abstand zwischen Metallatom und aromatischem

Ring signifikant und ΔG_{is}^\ddagger liegt in der Größenordnung von 1 bis 2 kJ mol⁻¹[68][69]. Für Ferrocen und (C₆H₆)₂Cr²⁺ werden Werte von 1.5 und 2.1 kJ mol⁻¹ angegeben[69].

ΔG_{os}^\ddagger erhält man für einen heterogenen ET nach der MARCUS-Theorie aus

$$\Delta G_{os}^\ddagger = N_A e_0^2 (32 \pi \varepsilon_0)^{-1} (r^{-1} - r_c^{-1}) (\varepsilon_{op}^{-1} - \varepsilon_s^{-1}) \quad [12]. \quad (18)$$

Dabei ist N_A die AVOGADRO-Konstante, e_0 die Elementarladung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, r der Radius des Reaktanten, r_c der Abstand des Reaktanten zu seiner Bildladung in der Elektrode, ε_{op} die optische relative Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon_{op} = n^2$, n = Brechungsindex)[11] und ε_s die statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Der Ausdruck $(\varepsilon_{op}^{-1} - \varepsilon_s^{-1})$ wird auch als PEKAR-Faktor γ bezeichnet[72]. Meist wird der Term r_c^{-1} vernachlässigt[12], womit sich Gleichung (18) in der Form

$$\Delta G_{os}^\ddagger = N_A e_0^2 (32 \pi \varepsilon_0 r)^{-1} (\varepsilon_{op}^{-1} - \varepsilon_s^{-1}) = N_A e_0^2 (32 \pi \varepsilon_0 r)^{-1} \gamma \quad (19)$$

schreiben läßt.

Für den dimensionslosen lösungsmittelspezifischen PEKAR-Faktor γ finden sich in der Literatur die Werte 0.528 (CH₃CN)[66], 0.480 (PC)[66], 0.383 (CH₂Cl₂)[70], und 0.376 (THF)[66]. Damit verhalten sich die äußeren Reorganisationsenergien einer gegebenen Verbindung in diesen vier Lösungsmitteln wie

$$1.40 \text{ (CH}_3\text{CN)} : 1.28 \text{ (PC)} : 1.02 \text{ (CH}_2\text{Cl}_2) : 1 \text{ (THF)}$$

Für die „outer-sphere“-Aktivierungsenergien von Ferrocen und ähnlichen Metalloenen liefert Gleichung (19) mit $r = 0.37$ nm[12] ΔG_{os}^\ddagger -Werte von 22.5 (PC), 17.6 (THF) und 18.0 (CH₂Cl₂) (alle in kJ mol⁻¹).

Falls der Doppelschichteffekt vernachlässigt werden kann, erhält man aus Gleichung (17) und Gleichung (19) für die Aktivierungsenergien eines ET in zwei verschiedenen Lösungsmitteln I und II die Beziehung

$$\Delta G_{I}^\ddagger - \Delta G_{II}^\ddagger = \Delta G_{os,I}^\ddagger - \Delta G_{os,II}^\ddagger = N_A e_0^2 (32 \pi \varepsilon_0 r)^{-1} (\gamma_I - \gamma_{II}) \quad (20)$$

Der Unterschied in den Aktivierungsenergien ΔG_{I}^\ddagger und ΔG_{II}^\ddagger entspricht in diesem Fall dem Unterschied der lösungsmittelabhängigen äußeren Reorganisationsenergien und läßt sich aus dem Molekülradius r und den PEKAR-Faktoren der beiden Lösungsmittel berechnen. Wechselt man von einem Lösungsmittel mit kleinerem PEKAR-Faktor zu einem solchen mit größerem PEKAR-Faktor, also z.B. von THF nach PC, so sollte die Aktivierungsenergie des ETs zunehmen und dementsprechend seine Geschwindigkeitskonstante abnehmen. Umgekehrt kann man mit Hilfe dieser Zusammenhänge einen experimentell gefundenen Lösungsmittelleffekt (verschieden große k_s -Werte in unterschiedlichen Solventien) erklären.

Wenn der ebenfalls lösungsmittelabhängige Doppelschichteffekt das elektrochemische Reaktionsgeschehen beeinflusst, so gilt [Gleichung \(20\)](#) allerdings nicht. Ohne genaue Kenntnis des Doppelschichteffekts im konkreten Experiment ist eine Interpretation der experimentellen k_s -Werte in Hinsicht auf Lösungsmiteleinflüsse dann kaum möglich.

Grenzen der MARCUS-Theorie. Die klassische MARCUS-Theorie liefert generell zu hohe Werte für ΔG_{os}^\ddagger , so daß verschiedene Autoren verfeinerte Modelle vorschlugen, die jedoch kontrovers diskutiert werden^[12]. SAVÉANT hat in [\[71\]](#) den Unterschieden zwischen experimentellen Ergebnissen und den Voraussagen der MARCUS-Theorie für ΔG_{os}^\ddagger einfach dadurch Rechnung getragen, daß er die bei der Berechnung von ΔG_{os}^\ddagger eingesetzten Werte für den Molekülradius r mit dem Faktor 1.6 multipliziert hat. Dies entspricht einer Multiplikation der nach [Gleichung \(19\)](#) berechneten „outer-sphere“-Aktivierungsenergie mit 0.63 und damit den Ergebnissen von FAWCETT und BLUM, wonach der Wert von ΔG_{os}^\ddagger nur 62 % des nach der MARCUS-Theorie [[Gleichung \(19\)](#)] berechneten Wertes beträgt^{[12][72]}. Die Angabe von 62 % bezieht sich allerdings nur auf Redoxsysteme vom Typ (0/+I), für Systeme des Typs (0/-1) wird das 0.80fache der Marcus-Theorie erhalten^[12].

MARCUS-Theorie: Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten. Die Standardgeschwindigkeitskonstante eines heterogenen Elektronentransfers kann nach der MARCUS-Theorie berechnet werden als

$$k_s = Z \times \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad [73] \quad (21)$$

$$\text{mit } Z = (RT/2\pi M)^{1/2} \quad [71][73] \quad (22)$$

Dabei ist Z die Stoßzahl und M die molare Masse.

Will man umgekehrt ΔG^\ddagger aus (experimentellen) k_s -Werten berechnen, so verwendet man die durch Auflösen von [Gleichung \(21\)](#) nach ΔG^\ddagger erhaltene Beziehung

$$\Delta G^\ddagger = RT \times \ln(Z/k_s) \quad (23)$$

Kinetik der Oxidation von Ferrocen in THF und PC. [Tabelle 9, S. 54](#) zeigt neben den experimentellen Werten der Oxidation von Ferrocen in THF und PC auch die nach der MARCUS-Theorie sowie alternativ nach FAWCETT und BLUM^[72] berechneten Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten. Ferrocen dient hier als Vergleichssystem, mit dessen Hilfe die Qualität der eigentlich interessierenden Ergebnisse der Experimente mit **1a–c** abgeschätzt werden kann.

Die experimentelle Aktivierungsenergie der Oxidation von Ferrocen in THF liegt um 8 kJ mol^{-1} über dem nach der MARCUS-Theorie berechneten Wert. Dies ist umso bemerkenswerter, als – wie bereits oben bemerkt wurde – die MARCUS-Theorie nach Ansicht vieler Autoren *zu große* Werte für die Aktivierungsenergien liefert^[12]. Die Differenz zwischen dem vermutlich realistischeren, nach FAWCETT/BLUM

berechneten ΔG^\ddagger -Wert und dem experimentellen Ergebnis fällt mit 15 kJ mol^{-1} sehr hoch aus. Für die Oxidation von Ferrocen in PC findet sich ebenfalls eine im Vergleich zu den theoretischen Werten zu hohe experimentelle Aktivierungsenergie, wenn auch die Unterschiede hier weniger drastisch ausfallen (siehe [Tabelle 9](#)). Es ist daher anzunehmen, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion in beiden Lösungsmitteln durch den Doppelschichteffekt stark vergrößert wurde.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten, so stellen sich die Unterschiede noch deutlicher dar: in THF ist der nach der MARCUS-Theorie berechnete k_s -Wert 30mal, der nach FAWCETT/BLUM berechnete sogar 500mal so groß wie der experimentelle Wert.

Diese enormen Unterschiede verdeutlichen, wie schwierig sowohl die theoretische Berechnung als auch die experimentelle Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien bei heterogenen Elektronentransfers sind (für eine ausführliche Diskussion dieser Problematik siehe [\[12\]](#)).

Tabelle 9 Theoretische und „experimentelle“ Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger und Standardgeschwindigkeitskonstanten k_s der Oxidation von Ferrocen in THF und PC ^{a)}

	Lösungsmittel	$\Delta G^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$	$k_s/\text{cm s}^{-1}$
nach Marcus-Theorie ^{b)}	PC	24	(0.29)
nach Fawcett/Blum ^{c)}	PC	15	(11)
experimentell ^{d)}	PC	(27)	0.072
nach Marcus-Theorie ^{b)}	THF	19	(2.2)
nach Fawcett/Blum ^{c)}	THF	12	(36)
experimentell ^{d)}	THF	(27)	0.074

^{a)} in Klammern gesetzte ΔG^\ddagger - bzw. k_s -Werte wurden mittels [Gleichung \(21\)](#) und [Gleichung \(23\)](#) aus den korrespondierenden k_s - bzw. ΔG^\ddagger -Werten erhalten;

^{b)} $\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_{\text{is}} + \Delta G^\ddagger_{\text{os}}$ [[Gleichung \(17\)](#)] mit $\Delta G^\ddagger_{\text{is}} = 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [[69](#)], $\Delta G^\ddagger_{\text{os}}$ nach [Gleichung \(19\)](#); ^{c)} berechnet als $\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger_{\text{is}} + \Delta G^\ddagger_{\text{os,korr}}$ mit $\Delta G^\ddagger_{\text{is}} = 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [[69](#)] und $\Delta G^\ddagger_{\text{os,korr}} = 0.62 \times \Delta G^\ddagger_{\text{os}}$ [[72](#)]; ^{d)} k_s -Werte aus Simulationsrechnungen zu CV-Experimenten

Es läßt sich also nur feststellen, daß bei der Oxidation von Ferrocen in THF und PC die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten aufgrund des Doppelschichteffekts mindestens um etwa eine Größenordnung niedriger ausfallen als die „wahren“ (das heißt: nicht vom Doppelschichteffekt verfälschten) Geschwindigkeitskonstanten und

daß eine zuverlässige Bestimmung der „wahren“ Aktivierungsenergien aus den vorhandenen Daten nicht möglich ist. Dies gilt auch für die Reduktion der Dithiocarboxylate **1a–c** in THF, und die in den folgenden Abschnitten zu besprechenden Reduktionen der Rutheniumkomplexe **2a–d** in PC, da all diese Verbindungen unter gleichen experimentellen Bedingungen untersucht wurden.

Vergleich der experimentellen Aktivierungsenergien der Reduktion von 1a–c in THF. Zwar kann aus den experimentellen und theoretischen Daten der Energiebeitrag ω_r des Doppelschichteffekts zur Aktivierungsenergie nicht genau bestimmt werden, aber man kann näherungsweise davon ausgehen, daß dieser Energiebeitrag für beide Elektronentransfers der Zweielektronenreduktion $\mathbf{1}^{0/\bullet-}/\mathbf{2}^-$ gleich groß ist ($\omega_{r1} \approx \omega_{r2}$, die Indizes 1 und 2 stehen für den ersten und zweiten Reduktionsschritt).

Nach der MARCUS-Theorie hängt ΔG_{os}^\ddagger nur vom Molekülradius und von Lösungsmitelegenschaften ab [Gleichung (19)]. Da die Molekülradien von **1**, $\mathbf{1}^{\bullet-}$ und $\mathbf{1}^0$ sich kaum voneinander unterscheiden dürften, sollten auch die äußeren Reorganisationsenergien beider ETs im Redoxsystem $\mathbf{1}^{0/\bullet-}/\mathbf{2}^-$ nahezu gleich groß sein ($\Delta G_{os1}^\ddagger \approx \Delta G_{os2}^\ddagger$).

Die Aktivierungsenergien der beiden Elektronentransfers berechnen sich nach Gleichung (16), Seite 51 zu

$$\Delta G_1^\ddagger = \omega_{r1} + \Delta G_{is1}^\ddagger + \Delta G_{os1}^\ddagger \quad (24)$$

$$\text{und } \Delta G_2^\ddagger = \omega_{r2} + \Delta G_{is2}^\ddagger + \Delta G_{os2}^\ddagger \quad (25)$$

Unter der Annahme gleicher Arbeitsterme und gleicher äußerer Reorganisationsenergien entspricht die Differenz der Aktivierungsenergien $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ der Differenz der inneren Reorganisationsenergien:

$$\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger = \Delta G_{is2}^\ddagger - \Delta G_{is1}^\ddagger \quad (26)$$

Die Differenz $\Delta G_2^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger$ gibt damit direkt an, inwieweit sich die für den zweiten Reduktionsschritt $\mathbf{1}^{\bullet-} \rightarrow \mathbf{1}^{2-}$ anzunehmende Strukturänderung auf die Aktivierungsenergie auswirkt. Mit sehr ähnlichen Überlegungen operierten auch Bard und Coautoren in [21].

Wie Tabelle 10 zeigt, ist bei allen drei Dithiocarboxylaten die Aktivierungsenergie des zweiten ET um etwa 2 kJ mol^{-1} höher als die des ersten ET. Damit ist der Einfluß der mit dem zweiten ET verbundenen Änderung der Molekülgeometrie kleiner, als das Verhältnis der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten ($k_{s1}/k_{s2} \approx 2.5\text{--}3$) suggeriert. Allerdings liegen die „inner-sphere“-Anteile von Aktivierungsenergien bei ETs ohne größere strukturelle Änderungen des Moleküls meist nur in der Größenordnung von wenigen kJ mol^{-1} ; beispielweise fanden Bard et al. eine Differenz von 6.3 kJ mol^{-1} für die Aktivierungsenergien der elektrochemischen Reduktion

zweier verschiedener COT-Derivate^[21]. Ein $(\Delta G^\ddagger_2 - \Delta G^\ddagger_1)$ -Wert von 2 kJ mol⁻¹ kann also durchaus als signifikant gelten.

Während also der Vergleich von ΔG^\ddagger_2 und ΔG^\ddagger_1 die These stützt, daß die Reduktion $\mathbf{1}^{\bullet-} + e^- \rightleftharpoons \mathbf{1}^{2-}$ mit einer deutlichen Änderung der Molekülgeometrie (Rotation der beiden Molekülhälften) einhergeht und dieser zweite ET dementsprechend langsamer verläuft, spiegelt sich der thermodynamische Substituenteneffekt nicht in den Aktivierungsenergien wider, da in der Reihe $\mathbf{1a} \rightarrow \mathbf{1b} \rightarrow \mathbf{1c}$ kein Trend zu erkennen ist.

Tabelle 10 Standardgeschwindigkeitskonstanten k_s und Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger der Reduktion der Dithiocarboxylate $\mathbf{1}$ in THF

	1a	1b	1c
$M/\text{g mol}^{-1}$	200.32	228.37	256.42
$Z/\text{cm s}^{-1}$ a)	4.44×10^3	4.16×10^3	3.92×10^3
$k_{s1}/\text{cm s}^{-1}$ b)	0.029	0.019	0.027
$k_{s2}/\text{cm s}^{-1}$ b)	0.009	0.0075	0.011
$\Delta G^\ddagger_1/\text{kJ mol}^{-1}$ c)	30	31	30
$\Delta G^\ddagger_2/\text{kJ mol}^{-1}$ c)	33	33	32
$\Delta G^\ddagger_2 - \Delta G^\ddagger_1/\text{kJ mol}^{-1}$	3	2	2

a) Z berechnet nach Gleichung (22), b) k_s -Werte aus Tabelle 8, S. 46;
c) ΔG^\ddagger -Werte berechnet nach Gleichung (23)

3.4 Reduktion der Rutheniumkomplexe in PC und CH_2Cl_2

3.4.1 Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von 2a in PC

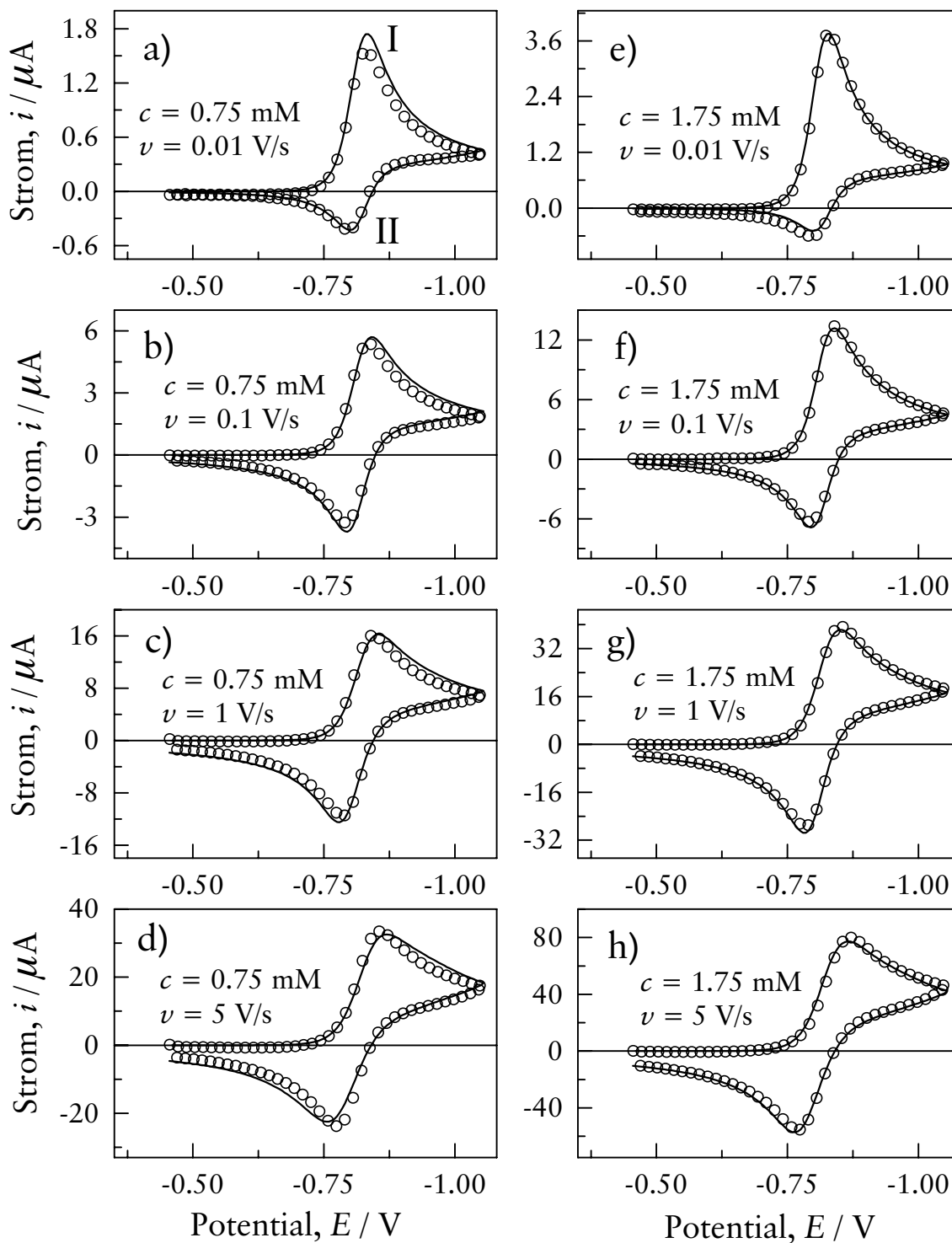


Abbildung 24 Cyclovoltammetrie von 2a in PC

Linie: Simulation; Kreise: Experiment

Tabelle 11 Cyclovoltammetrie von **2a** in Propylencarbonat ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.75	0.01	0.032	-0.814	0.50	21
0.75	0.02	0.036	-0.815	0.60	22
0.75	0.05	0.045	-0.815	0.77	22
0.75	0.1	0.041	-0.815	0.86	23
0.75	0.2	0.046	-0.814	0.93	23
0.75	0.5	0.056	-0.815	0.99	22
0.75	1	0.055	-0.816	1.02	21
0.75	2	0.064	-0.815	1.04	21
0.75	5	0.079	-0.817	1.05	20
1.25	0.01	0.032	-0.814	0.42	21
1.25	0.02	0.035	-0.817	0.50	23
1.25	0.05	0.046	-0.816	0.70	22
1.25	0.1	0.043	-0.817	0.79	24
1.25	0.2	0.049	-0.817	0.89	24
1.25	0.5	0.061	-0.818	0.99	23
1.25	1	0.064	-0.817	1.02	23
1.25	2	0.073	-0.819	1.04	22
1.25	5	0.092	-0.819	1.06	21
1.75	0.01	0.032	-0.814	0.37	22
1.75	0.02	0.035	-0.817	0.45	23
1.75	0.05	0.046	-0.817	0.59	24
1.75	0.1	0.045	-0.819	0.73	24
1.75	0.2	0.050	-0.818	0.85	24
1.75	0.5	0.063	-0.819	0.96	23
1.75	1	0.069	-0.820	1.01	22
1.75	2	0.075	-0.821	1.05	22
1.75	5	0.096	-0.821	1.06	20

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A10](#) und [Tabelle A11](#) ; ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Die Cyclovoltammogramme des Triphenylen-Ruthenium-Komplexes **2a** in PC ([Abbildung 24, S. 57](#), normierte Darstellung: [Abbildung 27, S. 64](#), Werte: [Tabelle 11](#)) zeigen bei allen Vorschubgeschwindigkeiten nur ein Peakpaar.

Während die Kurven der beiden höheren Vorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 1$ und 5 Vs^{-1}) auf den ersten Blick keine ungewöhnlichen Merkmale aufweisen, fallen an den Kurven der langsameren Vorschubgeschwindigkeiten ($\nu = 0.01$ und 0.1 Vs^{-1}) die

spitze Form der kathodischen und die sehr kleinen anodischen Peaks auf; bei diesen Rückpeaks ist außerdem eine Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten (Abbildung 27a und b). Die letzten beiden Beobachtungen deuten auf eine chemische Folgereaktion höherer Ordnung hin, während die spitze Form der kathodischen Peaks auf einen Zweielektronentransfer mit komprimierten oder invertierten Potentialen schließen läßt. Im Fall eines Einelektronentransfers oder eines Zweielektronentransfers mit deutlich positivem ΔE^0 wären wesentlich breitere Reduktionspeaks zu erwarten.

Die Peakpotentialdifferenzen ΔE_p (Tabelle 11, S. 58) zeigen bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten keine Abhängigkeit von der Konzentration und liegen mit einem Minimalwert von 0.032 V erheblich unter dem Limit von 0.057 V für einen Einelektronentransfer. Bei Vorschubgeschwindigkeiten ab circa 0.2 V s⁻¹ steigt ΔE_p allmählich mit ν an. Dieser Anstieg könnte auf unvollständig kompensiertem iR -Drop beruhen, möglicherweise ist er aber auch eine Folge der Kinetik dieser Reduktion.

Die gemittelten Peakpotentiale $\bar{E}^{I/II}$ sind unabhängig von ν und c , $(\bar{E}^{I/II})_{\text{mittel}} = (-0.817 \pm 0.002)$ V, gemittelt über alle c und ν . Die konstanten Werte der Peakstromfunktion $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ zeigen (quasi)reversible Elektronentransfers an, während sich im Peakstromverhältnis i_p^{II}/i_p^I der Einfluß einer Folgereaktion zweiter oder höherer Ordnung manifestiert: mit zunehmendem ν steigen die i_p^{II}/i_p^I -Werte kontinuierlich an. Bei Vorschubgeschwindigkeiten unterhalb von 0.5 V s⁻¹ ist das Peakstromverhältnis außerdem noch konzentrationsabhängig; in diesem Bereich sinkt i_p^{II}/i_p^I bei Erhöhung der Konzentration.

Auch in der **Chronocoulometrie** (Abbildung 25, S. 60 und Tabelle 12, S. 61) ist der Einfluß der Folgereaktion sichtbar: die Kurven der „reverse steps“ der normierten Chronocoulogramme liegen nicht übereinander, dementsprechend steigen die Werte von $Q(2\tau)/Q(\tau)$ mit zunehmender Pulswerte τ deutlich an. Die Ansonplots zeigen allerdings, daß sich der Einfluß der chemischen Folgereaktion keineswegs auf den „reverse step“ beschränkt, da auch die Kurven der „forward step“ deutlich von der Linearität eines ungestörten Systems abweichen. Wie am Ende von Abschnitt 3.1.7 erläutert wurde, deutet ein ANSON-Plot mit zwei gekrümmten Kurven auf einen E(C)E_{Komp}- oder E(C)E-Mechanismus hin (chemische Folgereaktion nach dem ersten ET).

Die zum Vergleich in Abbildung 25 eingefügten gestrichelten Geraden sind Extrapolationen der von der Folgereaktion kaum beeinflussten Experimente mit der kürzesten Pulswerte $\tau = 0.5$ s und repräsentieren ein ungestörtes System.

Da sowohl die Chronocoulogramme als auch die Ansonplots der Abbildung 25 konzentrationsabhängig sind und damit die Interpretation der Cyclovoltammogramme bestätigen, liegt es nahe, die chemische Folgereaktion zu formulieren als Dimerisierung des Monokations. In der Tat gibt es etliche Beispiele für Dimerisierungen von 19e-Metall-Arenkomplexen (zu diesem Typ gehören auch die $2^{\bullet+}$), etwa bei gemischten Cp-Aren-ÜM-Komplexen oder bei Bis(Aren)-ÜM-Komplexen (ÜM = Fe,

Rh, Re und andere). In diesen Fällen entsteht durch Ligand-Ligand-Kupplung eine C–C-Bindung zwischen zwei Aren-C-Atomen. Für eine Übersicht und Literaturangaben zu diesem Thema siehe [74].

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß eine Dimerisation durch Knüpfen einer C–C-Bindung zwischen methylysubstituierten Aren-Kohlenstoffatomen unwahrscheinlich ist. So dimerisieren etwa $\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ und $\text{CpFe}(\text{C}_6\text{Me}_5\text{H})$, nicht jedoch $\text{CpFe}(\text{C}_6\text{Me}_6)$ ([74] und die dort angeführten Quellen). Sofern diese Beobachtungen allgemeinere Gültigkeit besitzen, sollte das Bis(triphenylen)ruthenium-Kation $2\mathbf{a}^{\bullet+}$ zur Dimerisierung fähig sein, nicht dagegen das strukturell verwandte Bis(hexamethylbenzol) $\text{Ru}^{\bullet+}$. Tatsächlich fanden Pierce und Geiger bei ihrer detaillierten Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von $(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}^{2+}$ zwar eine Nebenreaktion, die jedoch *erster* Ordnung war $[(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}^{\bullet+} \rightarrow \text{Z}]$, mit $\text{Z} =$ unbekanntes Produkt][24].

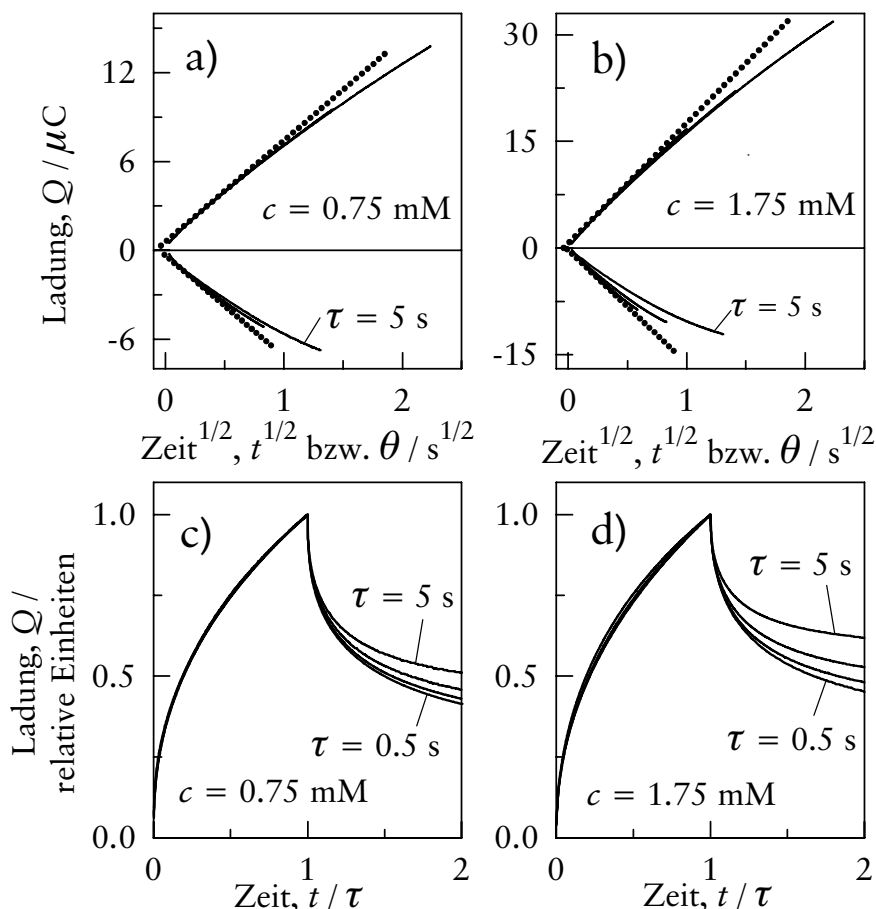


Abbildung 25 Chronocoulometrie von $2\mathbf{a}$ in PC

a) bis d): $\tau/s = 0.5, 1, 2, 5$, Kurven liegen teilweise übereinander;

a) und b): Ansonplots, gestrichelte Geraden: Extrapolation der Ansonplots

von $\tau = 0.5$ s; c) und d): doppelt normierte Chronocoulogramme, $Q(\tau) = 1$

Tabelle 12 Chronocoulometrie von **2a** in Propylencarbonat ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.75	0.5	0.42	0.23
0.75	1	0.45	— ^{b)}
0.75	2	0.48	— ^{b)}
0.75	5	0.54	— ^{b)}
1.25	0.5	0.44	0.28
1.25	1	0.46	— ^{b)}
1.25	2	0.50	— ^{b)}
1.25	5	0.59	— ^{b)}
1.75	0.5	0.46	0.27
1.75	1	0.49	— ^{b)}
1.75	2	0.54	— ^{b)}
1.75	5	0.63	— ^{b)}

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe

^{b)} Bestimmung dieser Werte war nicht möglich (siehe Text)

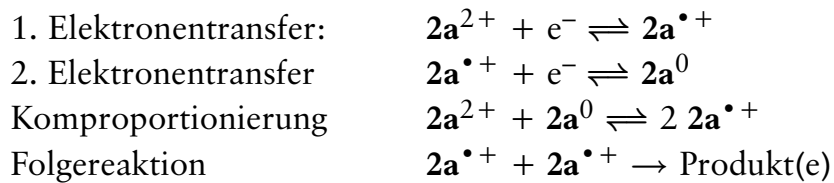
Für die Annahme einer Dimerisierung (oder einer anderen Reaktion, an der mehr als ein **2a**^{•+} beteiligt ist) sprechen auch die Ergebnisse der Elektrolyseexperimente, die zur Bestimmung von n in der Diplomarbeit des Autors durchgeführt wurden und einen Wert von $n = 1.3$ ergaben, was nur durch eine auf den ersten Reduktionsschritt folgende Reaktion erklärbar ist.

Schließlich läßt sich den Ansonplots von [Abbildung 25, S. 60](#) auch entnehmen, daß weder **2a**²⁺ noch seine Reduktionsprodukte an der Glaskohleelektrode adsorbiert werden, denn die Achsenabschnitte der Q -Achse sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Null und alle Kurven schneiden sich bei $Q = 0$ ^[55]. Eine verlässliche Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D aus den Steigungen der Kurven des „forward step“ ist dagegen nicht möglich, da diese Kurven durch den Einfluß der Folge-reaktion gekrümmt sind. Lediglich die von der Folgereaktion am wenigsten beeinflusste Messung bei der kürzesten Pulsweite, $\tau = 0.5 \text{ s}$, zeigt einen annähernd linearen Verlauf. In [Tabelle 12](#) wird daher nur für diese Messung ein Diffusionskoeffizient angegeben, der als Richtwert dienen kann.

3.4.2 Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von **2a** in PC

Aufgrund der Ergebnisse des vorigen Abschnitts läßt sich der folgende Reaktionsmechanismus aufstellen, mit dem eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Cyclovoltammogrammen ([Abbildung 24, S. 57](#)) erzielt werden konnte:

E(C)E_{Komp}-Mechanismus der Reduktion von 2a in PC:



Nur mit diesem Mechanismus war ein gutes Fitting zu erreichen, die optimierten Parameter sind in [Tabelle 19, S. 76](#) aufgelistet. Mit allen anderen denkbaren Mechanismen (ECE, EC, EEC, jeweils mit chemischen Reaktionen 1. oder 2. Ordnung) wurden wesentlich schlechtere Resultate erhalten.

Ein Blick auf die Werte der [Tabelle 19](#) zeigt, daß im Fall von **2a** eine Zweielektronenreduktion mit invertierten Potentialen ($\Delta E^0 = -0.011$ V) und verschiedenen schnellen Standardgeschwindigkeitskonstanten der heterogenen ETs ($k_{s1}/k_{s2} = 26$) vorliegt. Der Mittelwert $\bar{E}^0 = -0.818$ V aus den Simulationsrechnungen entspricht sehr gut den gemittelten Peakpotentialen der Cyclovoltammetrie [$(\bar{E}^{I/II})_{\text{mittel}} = (-0.817 \pm 0.002)$ V].

Wegen der Potentialinversion ist die von ΔE^0 abhängige Gleichgewichtskonstante K_{Komp} kleiner als 1. Das Gleichgewicht liegt also auf der Seite von $2\mathbf{a}^0$ und $2\mathbf{a}^{2+}$, weshalb im folgenden von „Disproportionierung“ statt von „Komproportionierung“ die Rede ist. Das Monokation $2\mathbf{a}^{\bullet+}$ ist thermodynamisch instabil.

Die Disproportionierung ist die einzige Reaktion des oben formulierten Mechanismus, deren Notwendigkeit sich nicht direkt aus den experimentellen Daten ableiten läßt. Wie die Simulationsrechnungen der [Abbildung 26, S. 63](#) zeigen, ist der Einfluß der Disproportionierung jedoch bei allen gemessenen Vorschubgeschwindigkeiten entscheidend für die Cyclovoltammetrie.

Betrachtet seien zunächst die Verhältnisse bei der kleinsten Vorschubgeschwindigkeit ([Abbildung 26a–d](#), $\nu = 0.01$ Vs⁻¹). [Abbildung 26b](#) (Simulation ohne Disproportionierung) zeigt, daß die Disproportionierung die Verkleinerung des anodischen Peaks durch die Folgereaktion erheblich verstärkt und auch für die spitze Peakform des kathodischen Peaks und den raschen Kurvenabfall nach Überschreiten des Peakmaximums verantwortlich ist. Die große Ähnlichkeit der Simulationen von [Abbildung 26c](#) (ohne Folgereaktion, mit Disproportionierung) und [Abbildung 26d](#) (ohne Folgereaktion, ohne Disproportionierung) zeigt, daß der Einfluß der Disproportionierung bei kleinen ν ohne das Zusammenspiel mit der Folgereaktion sehr gering ist.

Bei hoher Vorschubgeschwindigkeit ([Abbildung 26e–h](#), $\nu = 1$ Vs⁻¹) zeigt die Simulation ohne Disproportionierung ([Abbildung 26f](#)) breitere und deutlich niedrigere Peaks, während das Weglassen der Folgereaktion in der Simulation ([Abbildung 26g](#)) das Cyclovoltammogramm nur marginal beeinflusst. Bei Erhöhung von ν verschwindet also erwartungsgemäß der Einfluß der Folgereaktion, nicht jedoch der Einfluß der Disproportionierung.

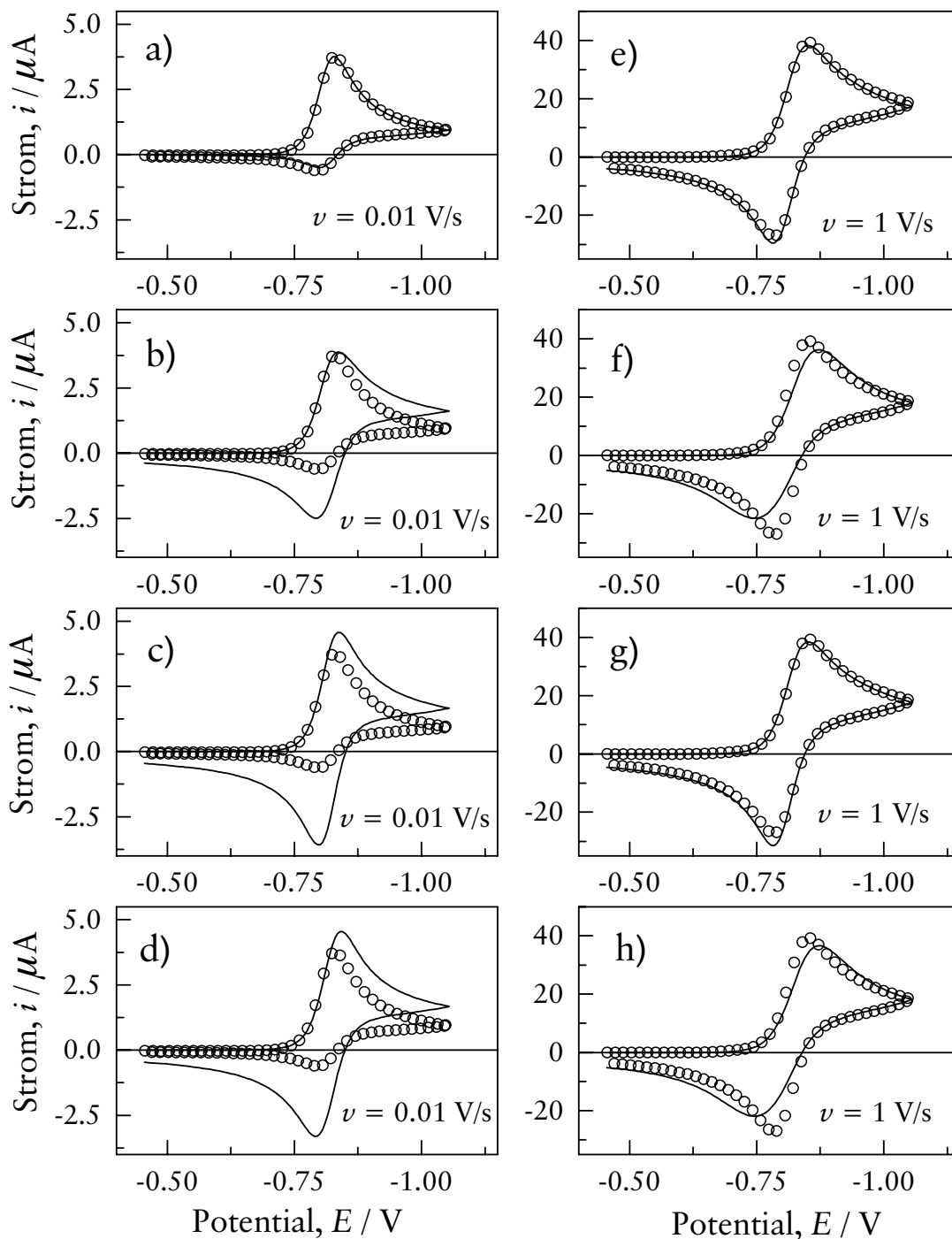


Abbildung 26 Einfluß von Disproportionierung und Folgereaktion auf die Cyclovoltammetrie von **2a** in PC. Alle Kurven: $c = 1.75 \text{ mM}$; Kreise = Experiment, Linie = Simulation; a) und e) Simulation mit Disproportionierung und Folgereaktion [mit Parametern aus [Tabelle 19, S. 76](#)]; b) und f) Simulation ohne Disproportionierung ($k_{\text{Komp}} = k_{\text{Disp}} = 0$); c) und g) Simulation ohne Folgereaktion ($k_2 = 0$); d) und h) Simulation ohne Disproportionierung und ohne Folgereaktion ($k_{\text{Komp}} = k_{\text{Disp}} = k_2 = 0$)

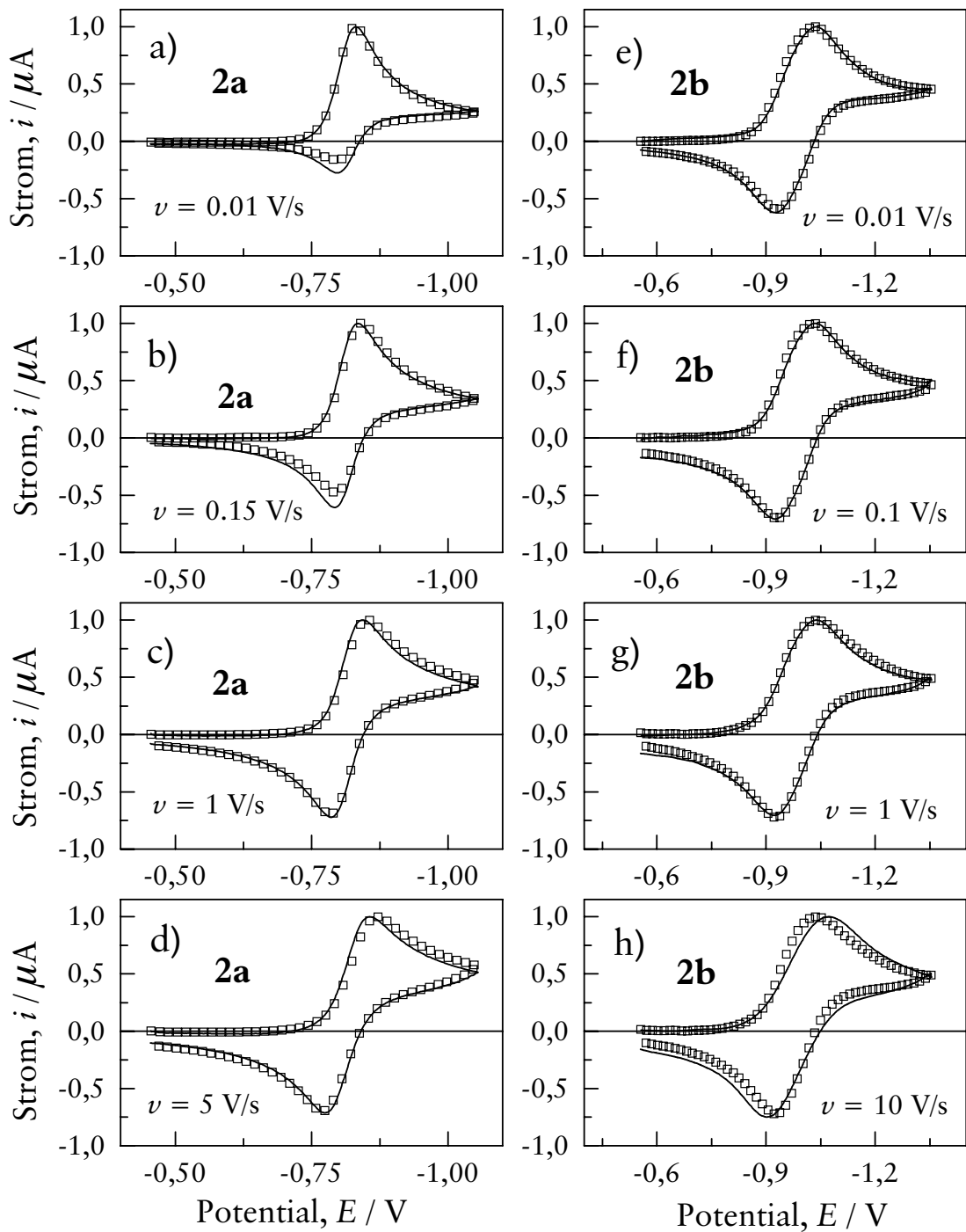


Abbildung 27 Normierte Cyclovoltammogramme von **2a** und **2b** in PC
 Alle Kurven sind auf den ersten kathodischen Peak normiert ($i_p^I = 1$);
 Linie: kleinste Konzentration; Quadrate: größte Konzentration;
 a) bis c): $c = 0.75$ mM und 1.75 mM; d) bis f): $c = 0.67$ mM und 1.51 mM

Die Reduktion von $2a^{2+}$ zu $2a^0$ gehorcht demnach einer komplexen Kinetik, wobei gleich drei Teilreaktionen um das Monokation $2a^{•+}$ konkurrieren: der zweite (langsamere) heterogene ET, die Folgereaktion und die Disproportionierung.

Für die Transferkoeffizienten α_1 und α_2 wurde mit einem Wert von 0.5 gerechnet; durch Variation dieses Wertes konnte das Fitting in keinem Fall verbessert werden. Auch der Wert des Diffusionskoeffizienten wurde variiert, das gefundene Optimum von $D = 0.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ stimmt exakt mit dem experimentellen Wert überein.

3.4.3 Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von 2b–d in PC

Abbildung 28 stellt eine repräsentative Übersicht über die Cyclovoltammetrie der strukturell eng verwandten Rutheniumcyclophankomplexe **2b**, **2c** und **2d** in PC dar, während die Abbildungen auf Seite 63 und Seite 67 bis Seite 69 experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme für jede einzelne der drei Verbindungen zeigen.

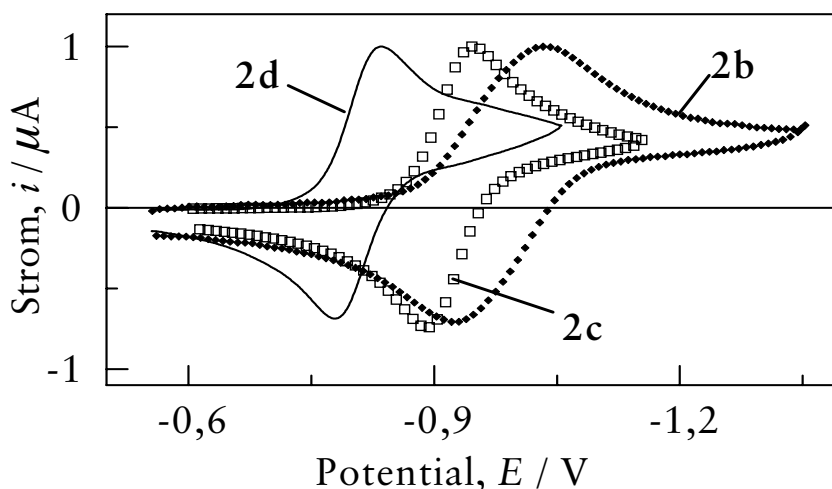


Abbildung 28 Cyclovoltammetrie von **2b**, **2c** und **2d** in PC

Alle Kurven normiert auf den kathodischen Peak, alle mit $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$;
 $c(\mathbf{2b}) = 0.67 \text{ mM}$, $c(\mathbf{2c}) = 0.40 \text{ mM}$, $c(\mathbf{2d}) = 0.16 \text{ mM}$

Bei oberflächlicher Betrachtung unterscheiden sich die Meßkurven der drei Verbindungen nur wenig, lediglich das Cyclovoltammogramm von **2b** zeichnet sich durch breitere Peaks und eine im Ansatz sichtbare Peakaufspaltung vor den beiden anderen aus. Auffällig bei **2c** ist höchstens der langsame Abfall der Strom/Potentialkurve nach dem kathodischen Peak bei den schnellsten Messungen mit **2c** (Abbildung 30d und h, Seite 68) sowie die ungewöhnliche Kurvenform im Bereich des Umschaltpotentials bei allen Messungen mit **2d** (Seite 69). Während das erste Phänomen ein Artefakt sein dürfte, der durch die Probleme der Grundstromsubtraktion und der

iR-Kompensation bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten bedingt ist, werden die Anomalien in den Kurven von **2d** durch eine elektroaktive Verunreinigung verursacht, die sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren der Substanz nicht völlig entfernen ließ. Dies ließ sich durch Vergleichsmessungen mit Proben aus mehreren Synthesen von **2d** eindeutig zeigen. Beide Störungen beeinflussen jedoch die betroffenen Meßkurven nicht allzu stark und werden daher im folgenden vernachlässigt.

In [Tabelle 13, S. 70](#), [Tabelle 14, S. 71](#) und [Tabelle 15, S. 72](#) sind die wichtigsten Potential- und Stromwerte der Cyclovoltammetrie von **2b–d** aufgeführt. Für **2b** existieren Vergleichswerte von Boekelheide und Mitarbeitern^[34], die in PC eine Peakpotentialdifferenz von 0.134 V ($\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$) und ein Peakstromverhältnis von 0.95 fanden. Dies stimmt grob mit den entsprechenden Werten aus [Tabelle 13](#) ($\Delta E_p = 0.103 \text{ V}$ und $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}} = 1.03$) überein. Coulometrie zur Bestimmung von n lieferte 1.99 F mol^{-1} ^[34]. Elektrodentyp und verwendetes Leitsalz werden in [\[34\]](#) nicht genannt, in der Vorläuferpublikation [\[23\]](#) wird für Messungen mit anderen Ruthenium-Cyclophankomplexen in CH_3CN und CH_2Cl_2 angegeben: Pt-Elektrode, 0.1 M NBu_4PF_6 als Leitsalz. Vermutlich gelten diese Angaben auch für [\[34\]](#).

Die Minimalwerte der Peakpotentialdifferenzen ΔE_p liegen mit 0.047 V (**2c**) und 0.043 V (**2d**) deutlich unter dem Limit von 0.057 V^[49] für einen reversiblen Ein-elektronentransfer, jedoch nahe an dem für eine zweistufige Redoxreaktion mit $\Delta E^0 = 0$ zu erwartenden ΔE_p -Wert von 0.042 V^[49]. Im Fall des **2b** beträgt der Minimalwert von ΔE_p circa 0.1 V, was als Hinweis auf eine Zweielektronenreduktion mit weniger stark komprimierten Formalpotentialen gelesen werden kann. Da eine Peakaufspaltung erst ab etwa 0.100 V auftritt^[49], muß ΔE^0 (**2b**) kleiner oder etwa gleich 0.100 V sein.

Während die ΔE_p -Werte bei **2b** bis $\nu = 1 \text{ Vs}^{-1}$ konstant bleiben und erst ab $\nu = 2 \text{ Vs}^{-1}$ langsam ansteigen, ist bei **2c** und **2d** eine kontinuierliche Zunahme von ΔE_p über den ganzen Bereich der Vorschubgeschwindigkeiten festzustellen. Damit ist die Reduktion von **2c** und **2d** in stärkerem Maße kinetisch kontrolliert als die Reduktion von **2b**; einfacher formuliert: **2b** wird schneller reduziert als **2c** und **2d**.

Sowohl die gemittelten Peakpotentiale $\bar{E}^{\text{I/II}}$ als auch die Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ und die Peakstromfunktionen $i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ zeigen sich in ihren Werten als konzentrationsunabhängig für **2b–d**. [Abbildung 27, S. 64](#) demonstriert dies am Beispiel von **2b** (die Abweichung bei $\nu = 10 \text{ Vs}^{-1}$ wird durch unvollkommene *iR*-Kompensation verursacht).

Die $\bar{E}^{\text{I/II}}$ -Werte sind darüber hinaus auch bis zu Vorschubgeschwindigkeiten von 1 V s^{-1} unabhängig von ν ; die geringen Abweichungen bei höheren ν dürften meßtechnisch bedingt sein (*iR*-Kompensation). Es errechnen sich $\bar{E}^{\text{I/II}}$ -Mittelwerte (in Volt) von -0.982 ± 0.001 (**2b**), -0.920 ± 0.002 (**2c**) und -0.808 ± 0.001 (**2d**), jeweils gemittelt über alle c und über $\nu = 0.01$ bis 1 V s^{-1} .

Fortsetzung auf [Seite 71](#)

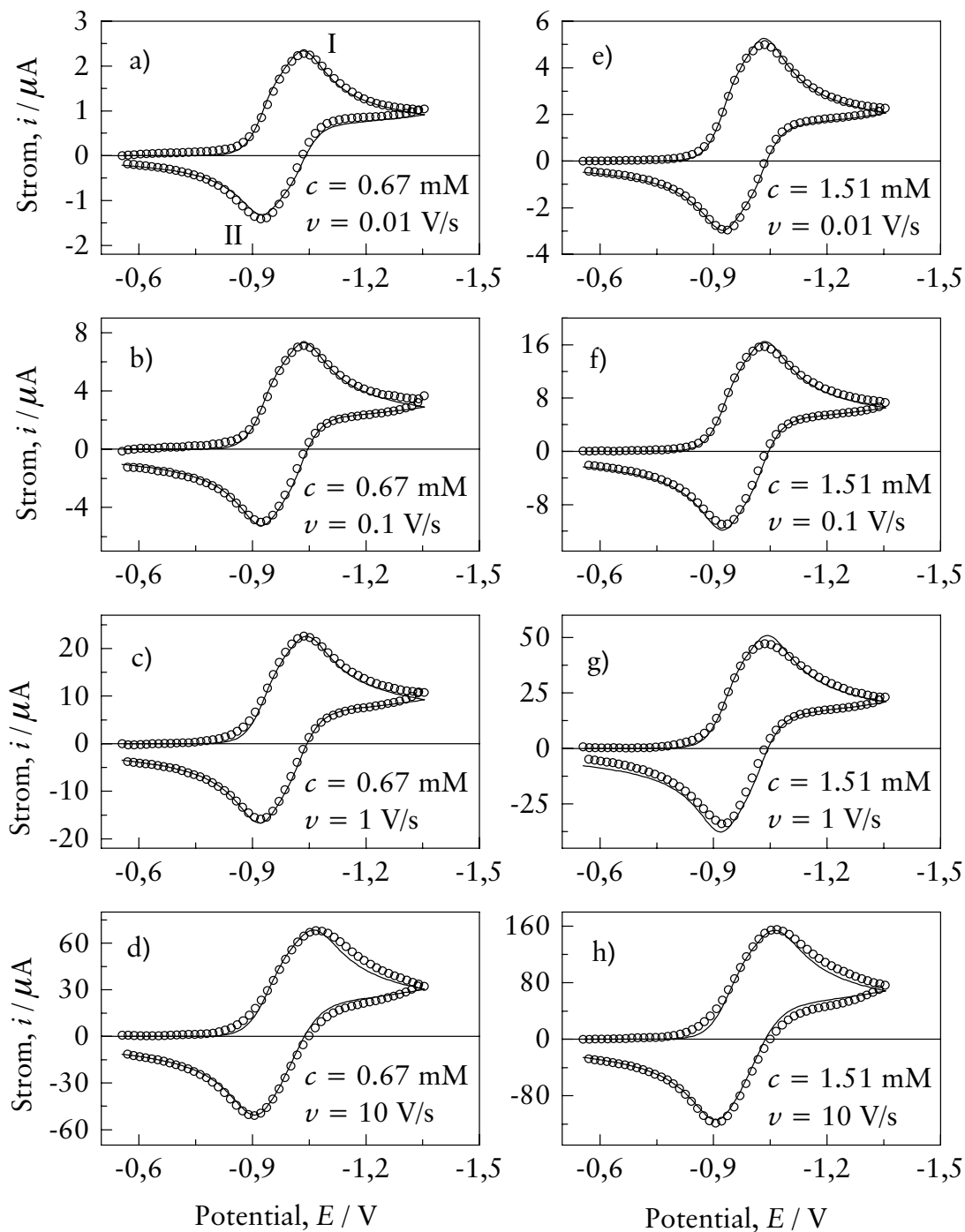


Abbildung 29 Cyclovoltammetrie von **2b** in PC
 Linie: Simulation; Kreise: Experiment

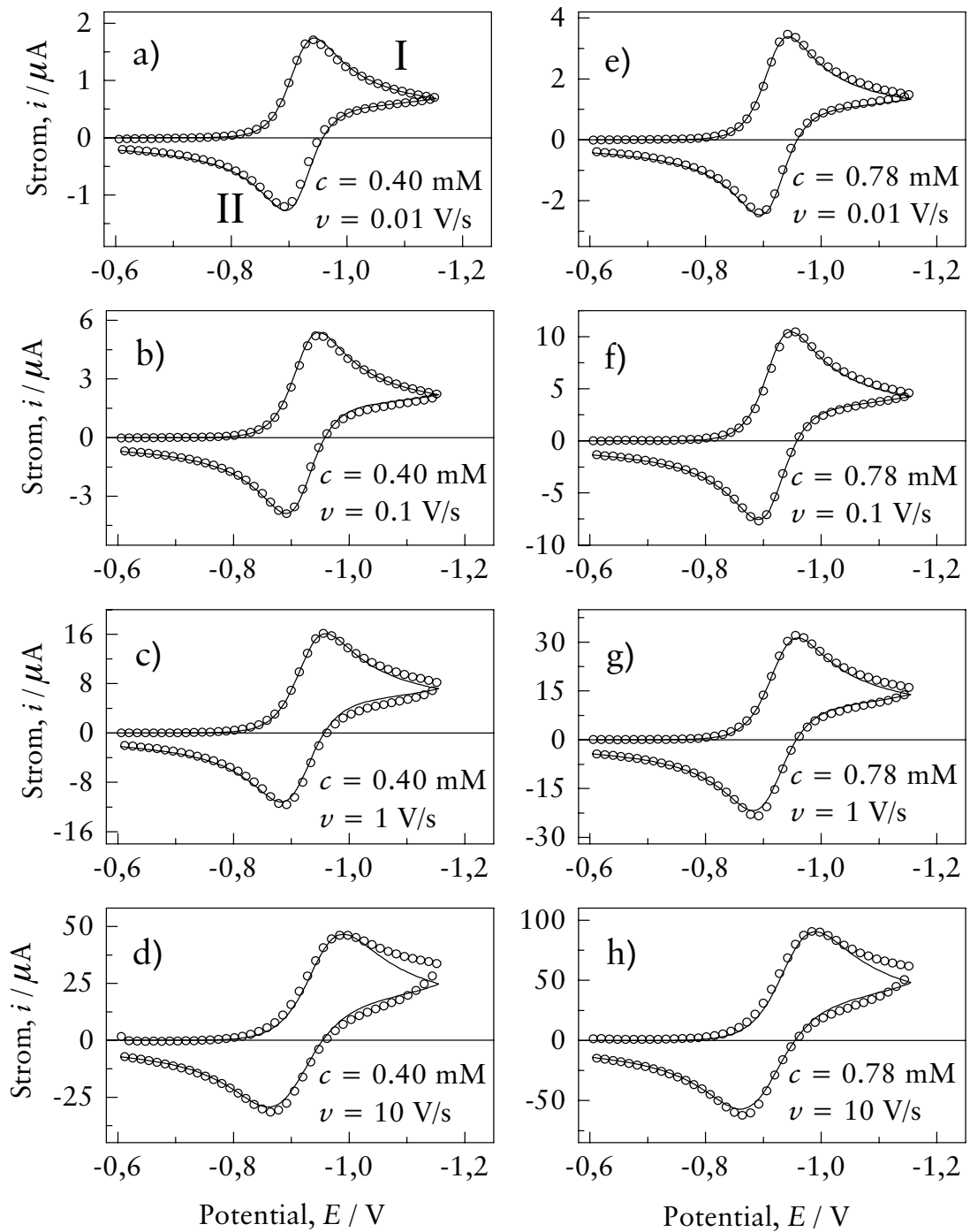


Abbildung 30 Cyclovoltammetrie von **2c** in PC
Linie: Simulation; Kreise: Experiment

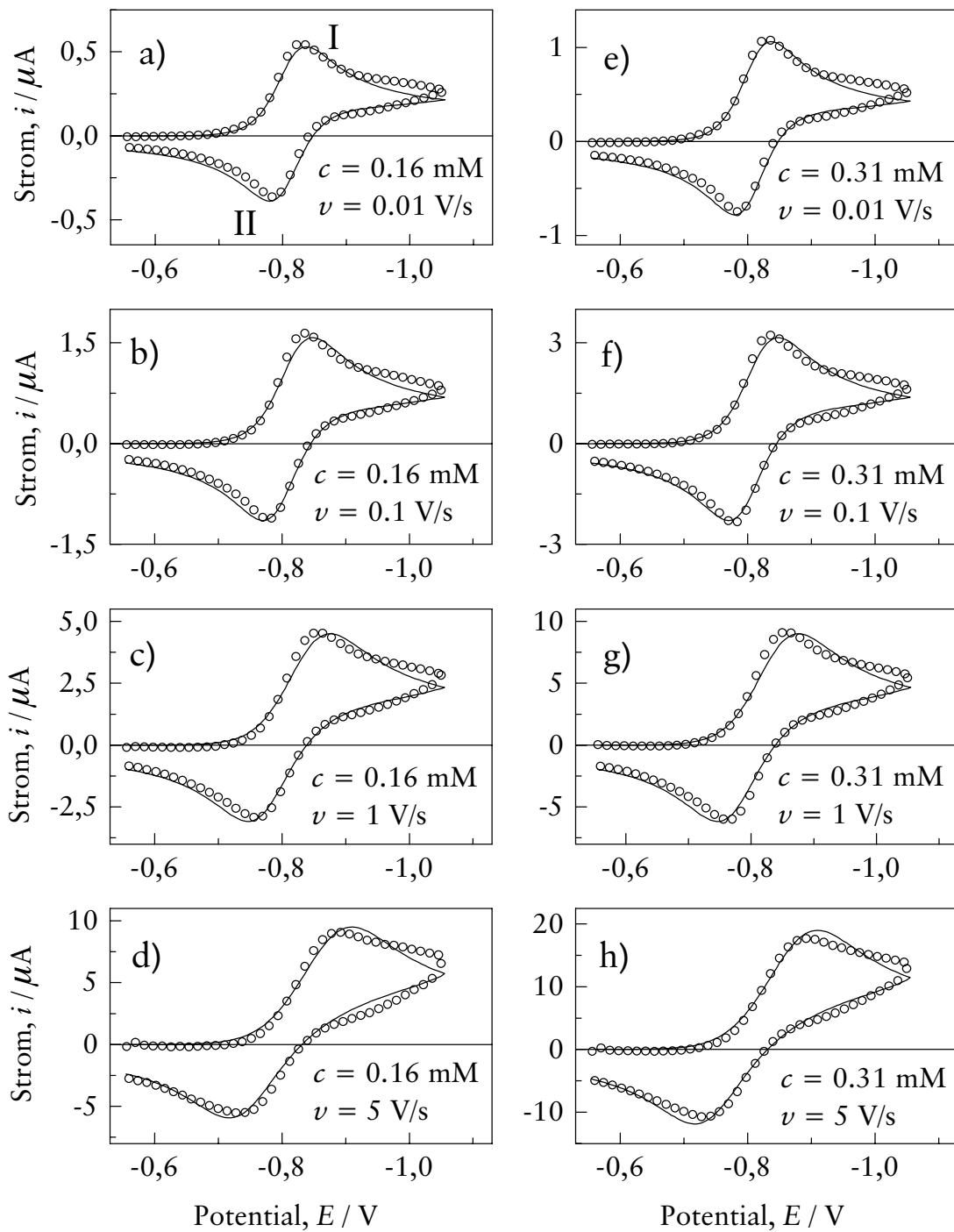


Abbildung 31 Cyclovoltammetrie von **2d** in PC
Linie: Simulation; Kreise: Experiment

Tabelle 13 Cyclovoltammetrie von **2b** in PC ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.67	0.01	0.110	-0.982	0.93	34
0.67	0.02	0.121	-0.981	0.98	35
0.67	0.05	0.111	-0.982	1.02	31
0.67	0.1	0.108	-0.981	1.03	34
0.67	0.2	0.118	-0.980	1.04	34
0.67	0.5	0.124	-0.981	1.04	34
0.67	1	0.109	-0.982	1.03	34
0.67	2	0.115	-0.983	1.08	35
0.67	5	0.130	-0.982	1.02	31
0.67	10	0.166	-0.988	1.07	32
1.10	0.01	0.110	-0.985	0.90	34
1.10	0.02	0.124	-0.982	0.95	33
1.10	0.05	0.108	-0.982	0.98	31
1.10	0.1	0.105	-0.982	1.03	32
1.10	0.2	0.118	-0.982	1.03	32
1.10	0.5	0.099	-0.982	1.05	32
1.10	1	0.109	-0.982	1.06	32
1.10	2	0.134	-0.982	1.08	32
1.10	5	0.158	-0.979	1.05	33
1.10	10	0.157	-0.989	1.08	30
1.51	0.01	0.098	-0.983	0.91	33
1.51	0.02	0.098	-0.983	0.95	32
1.51	0.05	0.102	-0.982	0.98	31
1.51	0.1	0.097	-0.983	1.02	33
1.51	0.2	0.098	-0.982	1.05	30
1.51	0.5	0.116	-0.982	1.07	30
1.51	1	0.110	-0.984	1.07	31
1.51	2	0.120	-0.984	1.13	29
1.51	5	0.146	-0.988	1.05	32
1.51	10	0.155	-0.986	1.08	33

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A12](#) und [Tabelle A13](#); ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Tabelle 14 Cyclovoltammetrie von **2c** in PC ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.40	0.01	0.047	-0.917	0.99	43
0.40	0.02	0.050	-0.917	1.01	43
0.40	0.05	0.061	-0.919	1.03	42
0.40	0.1	0.057	-0.920	1.04	42
0.40	0.2	0.059	-0.920	1.04	42
0.40	0.5	0.066	-0.922	1.04	42
0.40	1	0.070	-0.923	1.05	40
0.40	2	0.087	-0.925	1.07	39
0.40	5	0.104	-0.928	1.11	37
0.40	10	0.124	-0.929	1.12	37
0.78	0.01	0.048	-0.920	0.99	44
0.78	0.02	0.050	-0.919	1.01	44
0.78	0.05	0.054	-0.919	1.02	44
0.78	0.1	0.059	-0.922	1.03	43
0.78	0.2	0.058	-0.921	1.04	42
0.78	0.5	0.066	-0.921	1.05	42
0.78	1	0.071	-0.924	1.06	41
0.78	2	0.088	-0.923	1.07	38
0.78	5	0.104	-0.923	1.09	37
0.78	10	0.121	-0.926	1.10	37

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A14](#); ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Fortsetzung von [Seite 66](#):

Die Peakstromverhältnisse steigen mit zunehmendem ν bei **2b** von 0.91 bis 1.08, bei **2c** von 0.99 bis 1.11 und bei **2d** von 1.01 bis 1.08. Diese maximalen $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ -Werte sind ebenfalls als klarer Hinweis auf eine Zweielektronenreduktion zu werten, da das Peakstromverhältnis bei einem Einelektronensystem nicht über 1.0 steigen kann. Außerdem legen diese $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ -Werte nahe, daß in allen drei Fällen k_{s1} größer als k_{s2} ist. Näheres dazu findet sich in [Abschnitt 3.4.5, Seite 76f](#). Der bei **2b** gefundene minimale $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ -Wert von 0.91 deutet eine langsame Folgereaktion erster Ordnung an.

Die Werte der Peakstromfunktion sind bei **2b** unabhängig von ν konstant, während sie bei **2c** und **2d** mit zunehmendem ν kleiner werden. Dies bestätigt, daß die Reduktion von **2c** und **2d** in stärkerem Maße kinetisch kontrolliert, also langsamer als die Reduktion von **2b** verläuft.

Tabelle 15 Cyclovoltammetrie von **2d** in PC ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.16	0.01	0.043	-0.808	0.99	34
0.16	0.02	0.046	-0.807	0.98	33
0.16	0.05	0.058	-0.807	1.01	33
0.16	0.1	0.056	-0.807	1.02	32
0.16	0.2	0.067	-0.808	1.03	31
0.16	0.5	0.087	-0.809	1.04	30
0.16	1	0.096	-0.809	1.04	28
0.16	2	0.113	-0.811	1.08	27
0.16	5	0.155	-0.813	1.08	25
0.31	0.01	0.044	-0.808	1.02	35
0.31	0.02	0.049	-0.808	1.05	34
0.31	0.05	0.057	-0.808	1.07	34
0.31	0.1	0.057	-0.808	1.07	33
0.31	0.2	0.065	-0.808	1.07	32
0.31	0.5	0.087	-0.809	1.06	31
0.31	1	0.093	-0.810	1.05	29
0.31	2	0.117	-0.811	1.07	28
0.31	5	0.160	-0.813	1.07	25

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A17](#) und [Tabelle A18](#); ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Aus den Ansonplots der **Chronocoulogramme** von **2b**, **2c** und **2d** läßt sich ablesen, daß keiner dieser drei Komplexe an der Glaskohleelektrode adsorbiert: die Achsenabschnitte der Q -Achse sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Null und alle Kurven schneiden sich bei $Q = 0$ ^[55]. [Abbildung 32, S. 73](#) zeigt die Ansonplots von **2c**, die repräsentativ sind für alle drei Verbindungen; [Tabelle 16, S. 73](#), [Tabelle 17, S. 74](#) und [Tabelle 18, S. 74](#) geben einen Überblick über die experimentellen Ergebnisse der Chronocoulometrie von **2b–d**. Als Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten $D/10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ erhält man daraus 0.9 ± 0.1 (**2b**) (berechnet ohne den „Ausreißer“ bei $c = 0.67 \text{mM}$ und $\tau = 0.5 \text{s}$), 2.0 ± 0.1 (**2c**) und 1.0 ± 0.1 (**2d**). Die $Q(2\tau)/Q(\tau)$ -Werte sind mit 0.44 ± 0.01 (**2c**) und 0.37 ± 0.02 (**2d**) konstant, lediglich bei **2b** ist ein leichter Anstieg mit τ zu beobachten, der als Indiz für eine chemische Folgereaktion gewertet werden kann.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrieexperimenten das Bild einer Zweielektronenreduktion der Komplexe **2b–d** (EE- oder EE_{Disp} -Mechanismus) mit $\Delta E^0 > 0$ (**2b**) und $\Delta E^0 \approx 0$ (**2c** und **2d**). Im

Gegensatz zu **2a** finden sich bei **2b–d** keinerlei Hinweise auf Folgereaktionen zweiter Ordnung. Anzeichen für eine chemische Folgereaktion erster Ordnung (EEC- oder EE_{Disp}C-Mechanismus) liegen lediglich bei **2b** vor.

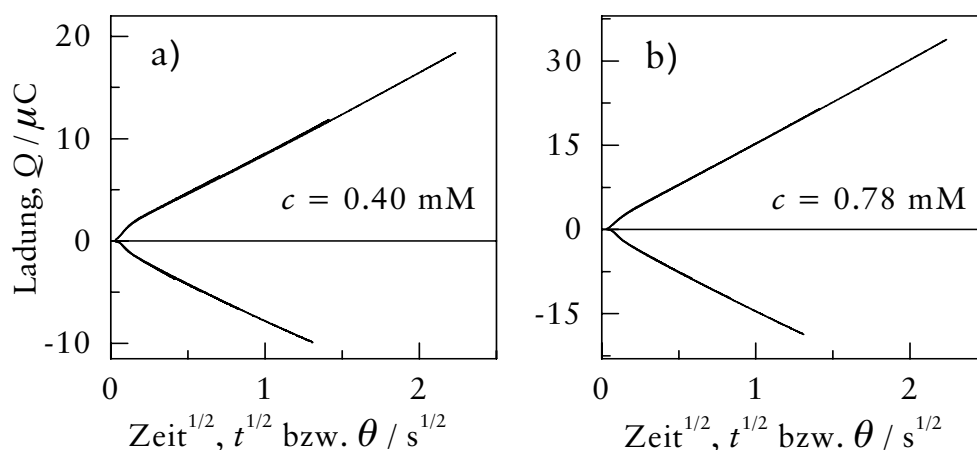


Abbildung 32 Ansonplots der Chronocoulometrie von **2c** in PC
a) und b): $\tau/s = 0.5, 1, 2, 5$ (Kurven liegen übereinander)

Tabelle 16 Chronocoulometrie von **2b** in PC ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.67	0.5	0.39	0.31
0.67	1	0.39	0.65
0.67	2	0.40	0.71
0.67	5	0.41	0.76
1.10	0.5	0.42	0.97
1.10	1	0.44	0.77
1.10	2	0.45	0.80
1.10	5	0.47	0.83
1.51	0.5	0.43	1.06
1.51	1	0.45	0.91
1.51	2	0.46	0.94
1.51	5	0.47	0.95

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A9](#)

Tabelle 17 Chronocoulometrie von **2c** in PC ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.40	0.5	0.42	1.97
0.40	1	0.43	1.98
0.40	2	0.44	2.04
0.40	5	0.46	2.12
0.78	0.5	0.43	1.88
0.78	1	0.43	1.85
0.78	2	0.43	1.87
0.78	5	0.45	1.91

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A16](#)

Tabelle 18 Chronocoulometrie von **2d** in PC ^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.16	0.5	0.36	1.10
0.16	1	0.36	1.02
0.16	2	0.34	0.95
0.16	5	0.36	0.98
0.31	0.5	0.40	1.13
0.31	1	0.38	1.01
0.31	2	0.39	1.00
0.31	5	0.40	1.00

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A19](#)

3.4.4 Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von **2b–d** in PC

Gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ließ sich bei **2b** mit einem EEC-Mechanismus, bei **2c** und **2d** mit einem EE-Mechanismus erzielen ([Abbildung 29, S. 67](#), [Abbildung 30, S. 68](#), [Abbildung 31, S. 69](#) und [Tabelle 19, S. 76](#)). In keinem Fall konnte das Ergebnis durch Einbeziehen einer Komproportionierung in die Rechnung signifikant verbessert werden. Vielmehr war es sogar möglich, die Redundanz der Komproportionierung am Beispiel der Cyclovoltammogramme von **2b** durch Anwendung einer von L.K. Bieniasz entwickelten Methode der Sensitivitätsanalyse^[75] nachzuweisen^[76]. Versuche, die Cyclovoltammogramme von **1c** mit einem E- oder EC-Mechanismus zu simulieren, schlugen fehl.

Bei allen drei Komplexen erwies es sich als unmöglich, exakte Werte der Standardgeschwindigkeitskonstanten k_{s1} und k_{s2} zu erhalten. Vielmehr können diese variiert werden, ohne daß sich das Fitting signifikant verschlechtert, solange die (empirisch gefundene) Bedingung $k_{s1} + k_{s2} = k_{s1,\text{min}} + k_{s2,\text{max}}$ erfüllt ist. Für $k_{s1,\text{min}}$ und $k_{s2,\text{max}}$ sind dabei die in [Tabelle 19](#) angegebenen Minimal- und Maximalwerte einzusetzen. [Abbildung 33](#), S. 75 demonstriert die Gültigkeit der angegebenen Beziehung am Beispiel zweier Cyclovoltammogramme von **2c**. Eine Variation der k_s -Werte innerhalb der in [Tabelle 19](#), S. 76 angegeben Grenzen bewirkt so geringe Veränderungen in den Simulationen, daß die entsprechenden Kurven in der Graphik kaum unterschieden werden können. Die Formalpotentiale E_1^0 und E_2^0 ließen sich dagegen – wie bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen – mit einer Genauigkeit bestimmen, die mindestens genauso groß ist wie der geschätzte experimentelle Fehler von ± 0.005 V. Zwischen den Mittelwerten der Formalpotentiale [$\bar{E}^0/\text{V} = -0.980$ (**2b**), -0.919 (**2c**) und -0.809 (**2d**)] und den experimentellen Mittelwerten der Peakpotentiale [$(\bar{E}^{\text{I/II}})_{\text{mittel}}/\text{V} = -0.982$ (**2b**), -0.920 (**2c**) und -0.808 (**2d**)] besteht sehr gute Übereinstimmung.

Bei den Diffusionskoeffizienten (alle folgenden Angaben für D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) stimmen die optimierten Simulationenwerte und die experimentellen Mittelwerte aus der Chronocoulometrie im Falle von **2b** ($D_{\text{sim}} = D_{\text{exp}} = 0.9$) und **2d** ($D_{\text{sim}} = 0.86$, $D_{\text{exp}} = 1.0$) gut überein, bei **2c** ($D_{\text{sim}} = 1.40$, $D_{\text{exp}} = 2.0$) ist die Übereinstimmung weniger gut. Möglicherweise addieren sich hier verschiedene experimentelle Fehler (vergleiche dazu die Anmerkungen auf [Seite 31](#)).

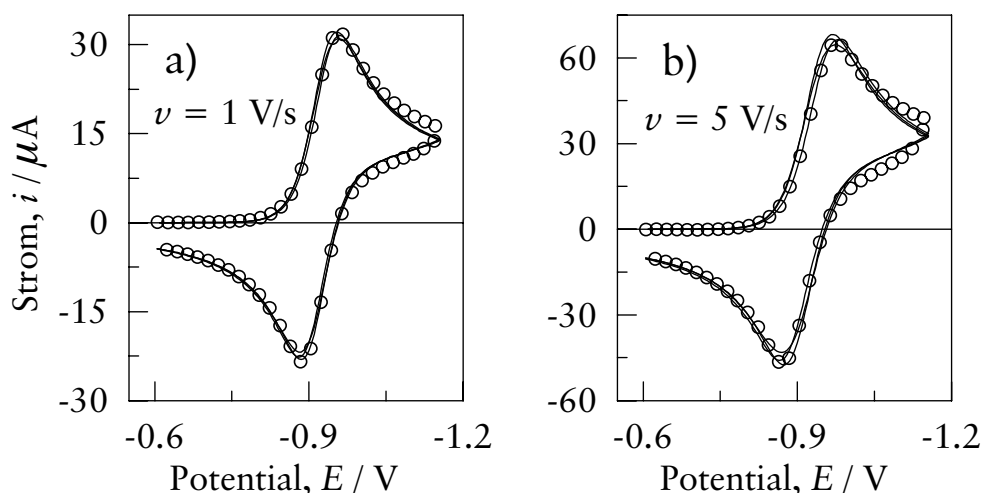


Abbildung 33 Variation der Standardgeschwindigkeitskonstanten k_{s1} und k_{s2} bei der Simulation der Cyclovoltammogramme von **2c** in PC

Linie: Simulation; Kreise: Experiment; a) und b) $c = 0.78$ mM, Simulationen mit $k_{s1} = 0.010$ und $k_{s2} = 0.034$; $k_{s1} = k_{s2} = 0.022$; $k_{s1} = 0.034$ und $k_{s2} = 0.010$ (alle k_s in cm s^{-1}); die drei Kurven liegen teilweise übereinander

Tabelle 19 Simulationsrechnungen zur Cyclovoltammetrie der Rutheniumkomplexe **2** in PC

Reaktionsschritt	Parameter	2a	2b	2c	2d
$2^{2+} + e^- \rightleftharpoons 2^{\bullet+}$	E_1^0/V	-0.828	-0.941	-0.912	-0.800
	$k_{s1}/\text{cm s}^{-1}$	0.026	0.014... 0.019 ^{b)}	0.010... 0.034 ^{b)}	0.004... 0.006 ^{b)}
	α_1	0.5	0.5	0.5	0.5
$2^{\bullet+} + e^- \rightleftharpoons 2^0$	E_2^0/V	-0.807	-1.018	-0.926	-0.817
	$k_{s2}/\text{cm s}^{-1}$	0.001	0.014... 0.019 ^{b)}	0.010... 0.034 ^{b)}	0.004... 0.006 ^{b)}
	α_2	0.5	0.5	0.5	0.5
$2^{2+} + 2^0 \rightleftharpoons 2 \cdot 2^{\bullet+}$	K_{Komp}	0.442	—	—	—
	$k_{\text{Komp}}/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	6.9×10^5	—	—	—
2^0 , Produkt(e)	k_1/s^{-1}	—	7×10^{-3}	—	—
$2^{\bullet+} + 2^{\bullet+}$, Produkt(e)	$k_2/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	950	—	—	—
	$D/10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ^{a)}	0.26	0.90	1.40	0.86

^{a)} alle Diffusionskoeffizienten $D(2^{2+})$, $D(2^{\bullet+})$, $D(2^0)$ und $D(\text{Produkt})$ einer Verbindung wurden als gleich groß angenommen; ^{b)} Werte nicht exakt bestimmbar, siehe Text

3.4.5 Simulationsrechnungen zu Peakstromverhältnissen größer als 1.0

Im letzten Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß Peakstromverhältnisse größer 1.0 als Indikator für eine Zweielektronenreduktion angesehen werden können. Dies ist insofern von allgemeiner Bedeutung, als es oft schwierig ist, bei Cyclovoltammogrammen mit nur einem Peakpaar den Nachweis einer Zweielektronenreduktion zu führen (vergleiche dazu die Diskussion der experimentellen Cyclovoltammogramme von **1a** und **2a** in [Abschnitt 3.3.1, Seite 35ff.](#) und [Abschnitt 3.4.1, Seite 57ff.](#)). Für den Bereich *negativer* ΔE^0 -Werte wurde die Abhängigkeit der Größe $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ von den heterogenen Geschwindigkeitskonstanten k_{s1} und k_{s2} bereits von Hinkelmann und Heinze in einer Arbeit zur Analyse von Zweielektronen-Transfers^[59] beschrieben. Diese Autoren fanden, daß bei EE_{Disp} -Mechanismen Peakstromverhältnisse von weit über 1.0 auftreten können, wenn k_{s1}/k_{s2} deutlich von 1 verschieden ist. Für den Bereich *positiver* ΔE^0 -Werte fanden sich jedoch in der Literatur keine entsprechenden Angaben, so daß es sinnvoll erschien, eigene Simulationsrechnungen durchzuführen.

Dabei wurde wie in [59] mit einem EE_{Disp}- (bzw. E_{Komp}-) Mechanismus gearbeitet und die Abhängigkeit der Größe i_p^{II}/i_p^I von k_{s1}/k_{s2} und k_{Komp} untersucht. Die Simulationsrechnungen decken dabei den Bereich $\Delta E^0 = 0 \text{ V} \dots 0.075 \text{ V}$ ab, in dem die Peakpaare der beiden ETs noch nicht aufgetrennt sind. Unterschiedliche ΔE^0 wurden durch Variation von E_1^0 bei konstantem E_2^0 realisiert. Die Peakströme mussten manuell (durch Anklicken mit der Maus) bestimmt werden, da das Simulationsprogramm „DIGISIM“ keine Möglichkeit zur automatischen Peakbestimmung bietet. Die Peakstromverhältnisse i_p^{II}/i_p^I wurden nach der Formel von NICHOLSON^[92] berechnet.

Tabelle 20, S. 79 listet die bei den Simulationen eingesetzten Werte der Formalpotentiale, Geschwindigkeitskonstanten, Vorschubgeschwindigkeiten etc. auf. Sie liegen in derselben Größenordnung wie die entsprechenden „experimentellen“ (durch Fitting der Meßkurven gewonnenen) Daten der Rutheniumkomplexe 2 in Tabelle 19 und ermöglichen so eine realistische Überprüfung des Phänomens der ungewöhnlich großen Peakstromverhältnisse bei den experimentellen Cyclovoltammogrammen von 2b, 2c und 2d. Abbildung 34, S. 78 zeigt die Ergebnisse dieser „theoretischen“ Simulationsrechnungen, die entsprechenden Zahlenwerte für i_p^{II}/i_p^I finden sich in Tabelle A37, Tabelle A38 und Tabelle A39 im Anhang.

Resultate der Simulationsrechnungen zum Peakstromverhältnis. Abbildung 34 zeigt eindeutig, daß auch bei normaler Potentialfolge (E_2^0 negativer als E_1^0) Peakstromverhältnisse größer als 1.0 auftreten können. Entscheidend ist dabei der Parameter k_{s1}/k_{s2} : nur für $k_{s1}/k_{s2} = 10$ (Kreise in Abbildung 34) wächst i_p^{II}/i_p^I mit steigendem ν auf Werte größer 1.0 an. Bei $k_{s1}/k_{s2} = 1$ (Sternchen in Abbildung 34) bleibt das Peakstromverhältnis unabhängig von ν konstant und bei $k_{s1}/k_{s2} = 0.1$ (Quadrate in Abbildung 34) sinkt i_p^{II}/i_p^I mit steigendem ν .

Der Einfluß der beiden Parameter ΔE^0 und k_{Komp} ist ebenfalls eindeutig: je größer diese beiden Parameter werden, desto mehr weicht i_p^{II}/i_p^I von 1.0 ab – freilich nur, wenn $k_{s1}/k_{s2} \neq 1$. Entscheidende Bedeutung hat die Komproportionierung allerdings nicht, da sich auch beim reinen EE-Mechanismus Peakstromverhältnisse größer als 1.0 finden (linke Spalte in Abbildung 34, S. 78).

Demnach sind Peakstromverhältnisse deutlich größer als 1.0 bei einer Serie von Cyclovoltammogrammen, die nur ein Peakpaar aufweisen, nicht nur ein klarer Hinweis auf einen Zweielektronentransfer, sondern legen auch nahe, daß in diesem Fall der zweite ET langsamer abläuft als der erste.

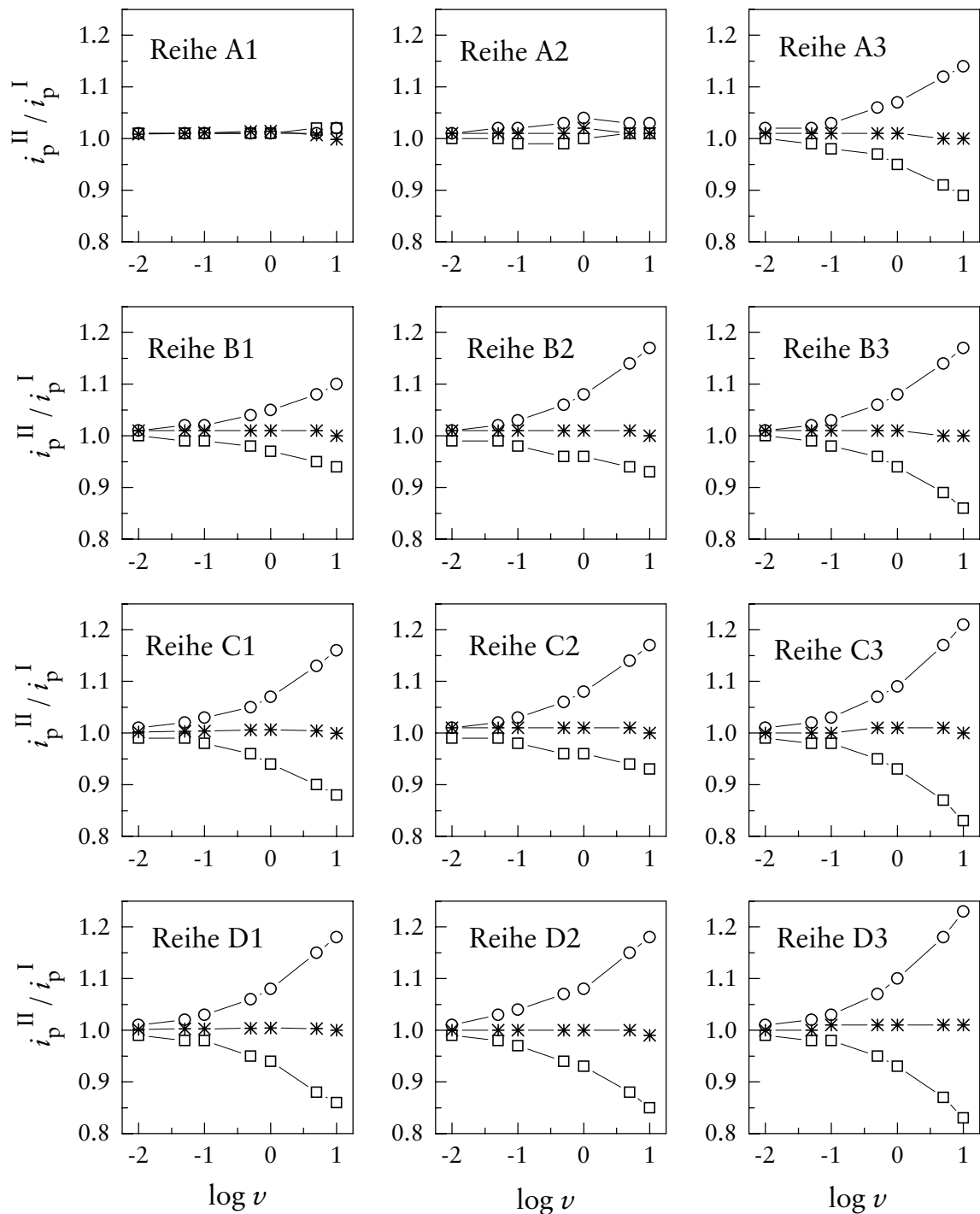


Abbildung 34 Peakstromverhältnisse bei Zweielektronentransfer in Abhängigkeit von ΔE^0 , k_{s1}/k_{s2} und k_{Komp} . $\Delta E^0/\text{mV} = 0$ (A), 25 (B), 50 (C), 75 (D); $k_{Komp}/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1} = 10^5$ (Serie 2), 10^8 (Serie 3); Serie 1 ohne Komp.; $k_{s1}/k_{s2} = 10$ (Kreise), 1 (Sternchen), 0,1 (Quadrate); sonstige Parameter siehe [Tabelle 20](#)

Tabelle 20 Simulationsrechnungen zur Abhängigkeit des Peakstromverhältnis i_p^{II}/i_p^I von ΔE^0 , k_{s1}/k_{s2} und k_{Komp} beim EE- bzw. EE_{Komp}-Mechanismus

Reaktionsschritt	Parameter	eingesetzte Werte
$A^z + e^- \rightleftharpoons A^{z-1}$	E_1^0/V	-0.900 / -0.875 / -0.850 / -0.825
	$k_{s1}/\text{cm s}^{-1}$	0.1 / 0.01 ^{a)}
	α_1	0.5
$A^{z-1} + e^- \rightleftharpoons A^{z-2}$	E_2^0/V	-0.900
	$k_{s2}/\text{cm s}^{-1}$	0.1 / 0.01
	α_2	0.5
$A^z + A^{z-2} \rightleftharpoons 2 A^{z-1}$	$k_{Komp}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1 \times 10^5 / 1 \times 10^8$ b)
	$\nu / \text{V s}^{-1}$	0.01 / 0.05 / 0.1 / 0.5 / 1 / 5 / 10
	c / mM	0.52
	$D/10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ c)	8.2×10^{-7}

a) für $k_{s1}/k_{s2} = 1$ wurde mit $k_{s1} = k_{s2} = 0.01 \text{ cm s}^{-1}$ gerechnet; b) es wurde auch eine Reihe von Simulationen ohne Komproportionierung (EE-Mechanismus) durchgeführt; c) alle Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Oxidationsstufen von A wurden als gleich groß angenommen

3.4.6 Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von 2a in CH₂Cl₂

Die kathodischen Peaks der **Cyclovoltammogramme** von **2a** in CH₂Cl₂ ([Abbildung 36, S. 81](#)) zeigen nicht die bei Zunahme von ν zu erwartende Peakverbreiterung, sind von auffallend spitzer, symmetrischer Form und ihre Peakströme wachsen sehr rasch mit ν an – all dies sind typische Charakteristika von Adsorptionspeaks.

Allgemein gilt: bei einem reversiblen ET ohne Adsorption ist die Peakstromfunktion $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ auch bei hohen ν konstant, das heißt $i_p^I c^{-1}$ ist proportional zu $\nu^{1/2}$. Bei einem reversiblen oder quasireversiblen ET mit schwacher Eduktadsorption ist diese Proportionalität nur bei sehr kleinen ν zu beobachten, bei größeren Vorschubgeschwindigkeiten gilt dagegen $i_p^I c^{-1} \sim \nu^{[77]}$. Da bei Erhöhung der Konzentration der Anteil des Diffusionsstroms am Gesamtstrom des Cyclovoltammogramms steigt, während der Anteil des Adsorptionsstroms gleichbleibt, sollte bei schwacher Eduktadsorption $i_p^I \nu^{-1}$ mit c zunehmen^[38].

Die experimentellen Stromwerte ([Tabelle 21, S. 82](#)) zeigen genau dieses Verhalten: $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ steigt mit ν zunächst langsam, ab $\nu = 1 \text{ V s}^{-1}$ stark an. Die Werte von $i_p^I \nu^{-1} c^{-1}$ hingegen sind bei $\nu > 0.3 \text{ V s}^{-1}$ unabhängig von ν konstant, verdreifachen sich jedoch bei Verdoppelung von c .

Durch schwache Eduktadsorption wird das Peakstromverhältnis nur wenig beeinflusst, mit steigendem ν sollte i_p^{II}/i_p^I leicht absinken^[38]. Die experimentellen i_p^{II}/i_p^I -Werte zeigen jedoch ein allmähliches Ansteigen von $\nu = 0.03$ bis 3 V s^{-1} ; dieses Verhalten könnte durch eine chemische Folgereaktion verursacht werden.

Die Minimalwerte der Peakpotentialdifferenz von circa 0.055 V und der langsame Anstieg von ΔE_p mit ν sind ebenso durch Adsorption erklärbar wie durch einen reversiblen ET ohne Adsorption. Nicht mit einem adsorptionsfreien (quasi)reversiblen ET vereinbar ist jedoch die Abnahme der gemittelten Peakpotentiale $\bar{E}^{I/II}$ mit ν (Abbildung 37). Eine Bestimmung des „wahren“ $\bar{E}^{I/II}$, also des bei einem adsorptionsfreien System zu erwartenden Wertes, ist hier nicht möglich, da die Abhängigkeit zwischen $\bar{E}^{I/II}$ und ν nicht durch eine einfache Formel beschrieben werden kann.

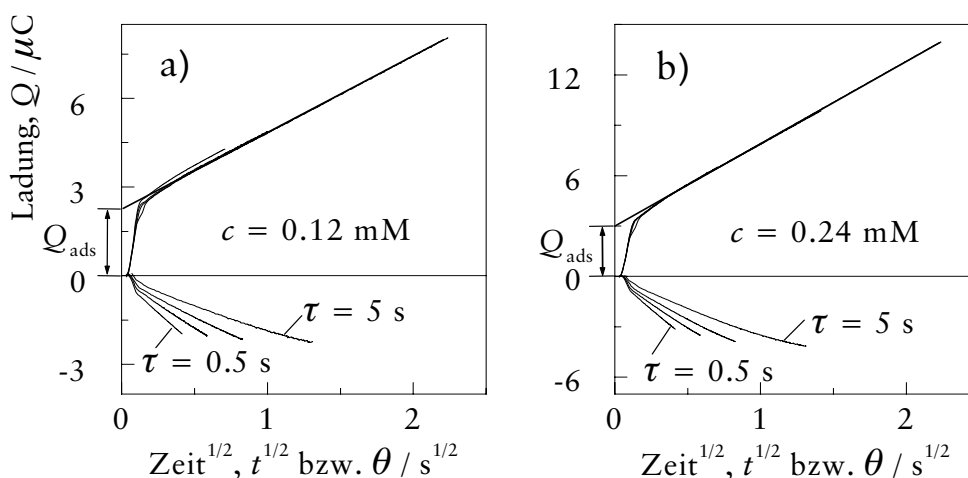


Abbildung 35 Ansonplots der Chronocoulometrie von **2a** in CH_2Cl_2 a) und b): $\tau/\text{s} = 0.5, 1, 2, 5$ (Kurven liegen teilweise übereinander)

In den Ansonplots der **Chronocoulometrie** von **2a** in CH_2Cl_2 (Abbildung 35) ist deutlich erkennbar, daß zwar das Edukt $\mathbf{2a}^{2+}$, nicht jedoch das Produkt der Reduktion, $\mathbf{2a}^0$, an der GC-Elektrode adsorbiert: während die Achsenabschnitte der Kurven des „forward step“ („ Q_{ads} “ in Abbildung 35) erheblich von Null verschieden sind, schneiden sich die (verlängerten) Kurven des „reverse step“ im Ursprung.

Ob die bei beiden Konzentrationen auftretenden Unterschiede in den Steigungen und in der Krümmung dieser Kurven durch Adsorption und/oder durch eine chemische Folgereaktion verursacht werden, ist aus Abbildung 35 und den Chronocoulometriedaten (Tabelle A20 im Anhang) nicht ersichtlich. Aus den Steigungen der linearen Ansonplots der „forward steps“ läßt sich der Diffusionskoeffizient von **2a** in CH_2Cl_2 zu $D = (2.2 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnen.

Eine detaillierte Untersuchung des Mechanismus der Reduktion von **2a** in CH₂Cl₂ sowie Simulationsrechnungen waren aufgrund der störenden Adsorption nicht möglich.

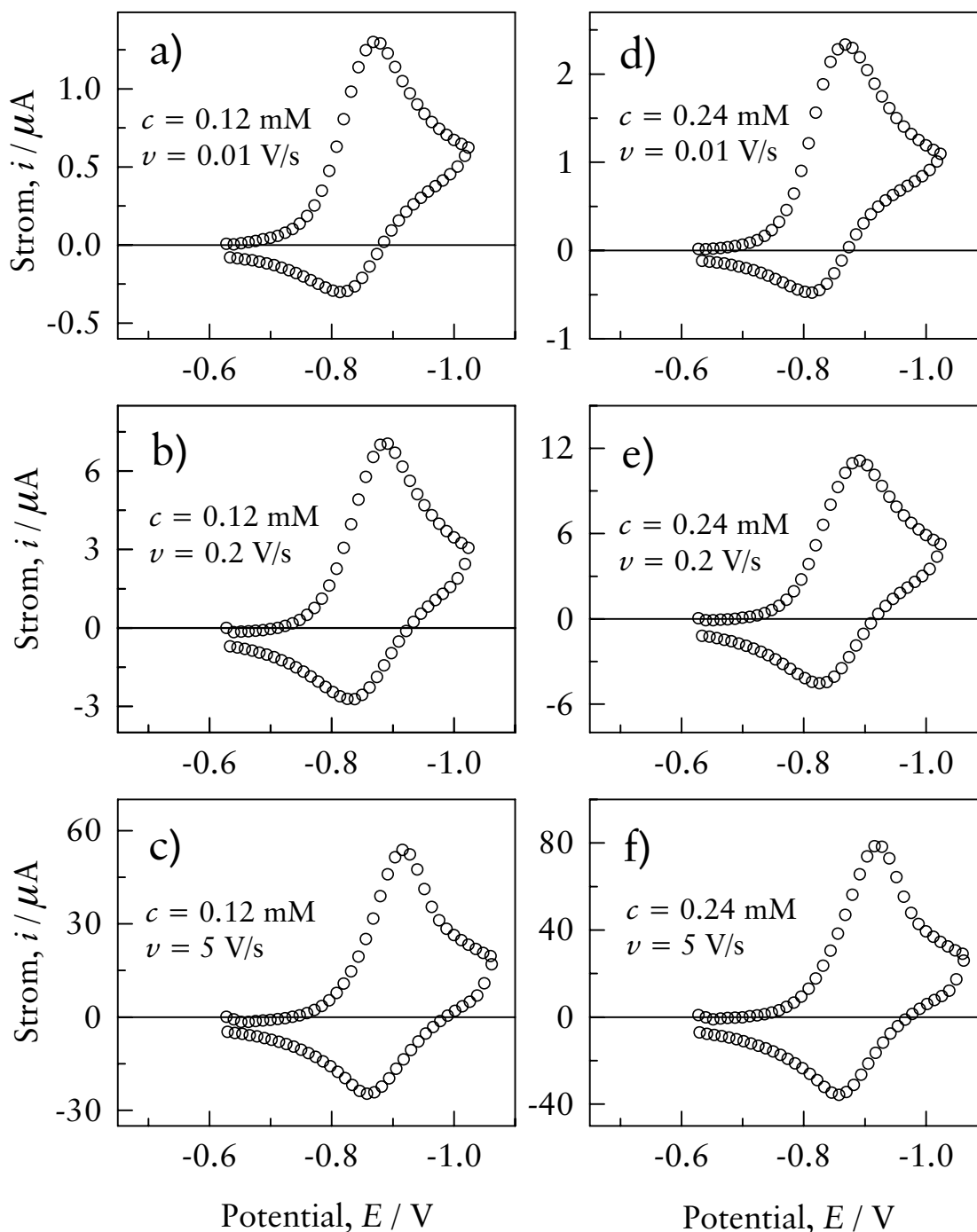


Abbildung 36 Cyclovoltammetrie von **2a** in CH₂Cl₂, experimentelle Kurven

Tabelle 21 Cyclovoltammetrie von **2a** in CH₂Cl₂ ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1} c^{-1}$ ^{c)}
0.12	0.03	0.054	-0.845	0.55	63	5.2
0.12	0.1	0.055	-0.851	0.65	81	3.7
0.12	0.3	0.055	-0.860	0.68	108	2.8
0.12	1	0.055	-0.880	0.71	156	2.3
0.12	3	0.058	-0.888	0.73	257	2.1
0.12	10	0.066	-0.904	0.67	491	2.2
0.24	0.03	0.056	-0.841	0.52	56	19
0.24	0.1	0.056	-0.846	0.67	67	12
0.24	0.3	0.063	-0.859	0.73	84	8.9
0.24	1	0.060	-0.874	0.71	125	7.2
0.24	3	0.063	-0.890	0.72	189	6.3
0.24	10	0.073	-0.904	0.65	359	6.5

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A22](#) und [Tabelle A23](#); ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$; ^{c)} in $\text{AV}^{-1} \text{s mol}^{-1} \text{cm}^3$

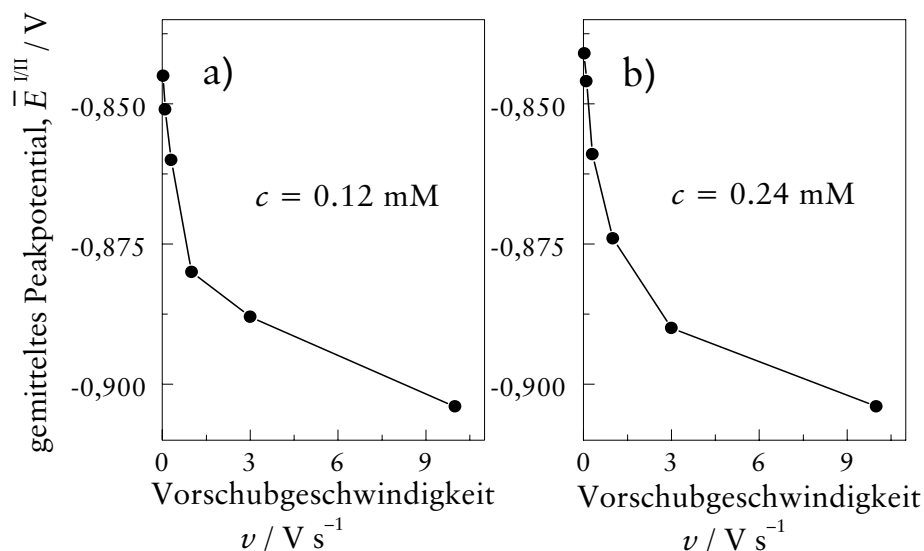


Abbildung 37 Abhängigkeit der gemittelten Peakpotentiale $\bar{E}^{\text{I/II}}$ von ν bei der Cyclovoltammetrie von **2a** in CH₂Cl₂

3.4.7 Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von **2b–d** in CH₂Cl₂

Die **Cyclovoltammogramme** der Rutheniumcyclophankomplexe **2b** (Abbildung 39, S. 85), **2c** (Abbildung 40, S. 86) und **2d** (Abbildung 41, S. 87) in CH₂Cl₂ unterscheiden sich stark von denjenigen in PC. Im direkten Vergleich der normierten Kurven (Abbildung 38) zeigt sich neben der später zu besprechenden Potentialverschiebung ein Trend zur Peakaufspaltung in der Reihe **2d** < **2c** < **2b**. So sind bei **2b** zwei getrennte Peakpaare zu beobachten, während die Kurven von **2c** und **2d** nur zwei überlagerte Peakpaare zeigen. Offensichtlich wird jedoch keine der drei Verbindungen nach einem Einelektronenmechanismus reduziert.

Keiner der in Tabelle 22, S. 84, Tabelle 23, S. 88 und Tabelle 24, S. 88 aufgeführten experimentellen Potential- und Stromwerte der Cyclovoltammetrie zeigt einen Konzentrationseinfluß. Die gemittelten Peakpotentiale nehmen zwar bei den schnelleren Messungen geringfügig mit ν zu, sind jedoch im Bereich von 0.05 bis 1 Vs⁻¹ konstant. Die Berechnung ergibt folgende Werte (in V): $(\bar{E}^{I/IV})_{\text{mittel}}(\mathbf{2b}) = -0.874 \pm 0.02$, $(\bar{E}^{II/III})_{\text{mittel}}(\mathbf{2b}) = -1.052 \pm 0.01$, $(\bar{E}^{I/II})_{\text{mittel}}(\mathbf{2c}) = -0.955 \pm 0.04$ und $(\bar{E}^{I/II})_{\text{mittel}}(\mathbf{2d}) = -0.824 \pm 0.03$.

Die minimalen Peakpotentialdifferenzen liegen bei **2b** mit $\Delta E_p^{I/IV} = 0.055$ V und $\Delta E_p^{II/III} = 0.064$ V nahe am Limit von 0.057 V für einen reversiblen Einelektronentransfer. Beide Peakpotentialdifferenzen wachsen mit zunehmendem ν (Quasireversibilität), wobei die Zunahme beim Peakpaar II/III größer ausfällt. Der Komplex **2b** wird demnach in CH₂Cl₂ in zwei quasireversiblen ETs reduziert, deren erster schneller abläuft als der zweite.

Die ΔE_p -Werte der Cyclovoltammogramme von **2c** und **2d** lassen naturgemäß keine Schlüsse auf die relativen Geschwindigkeiten der beiden jeweiligen Reduktionsschritte zu. Aus dem Ansteigen der Peakpotentialdifferenzen mit ν ergibt sich jedoch, daß sowohl bei der Reduktion von **2c** als auch der von **2d** mindestens einer der beiden ETs quasireversibel ist.

Die Peakstromfunktionen $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ sind unabhängig von ν konstant (**2b**, **2c**) oder fallen langsam mit ν ab (**2d**) und zeigen damit ebenfalls (quasi)reversibles Verhalten.

Da im Fall von **2b** die zu geringe Trennung der beiden Peakpaare eine zuverlässige Bestimmung der Basislinie sehr erschwert, sind nur die Zahlenwerte des ersten Peakstroms i_p^I analytisch eindeutig zu interpretieren. Aus diesem Grund konnten weder die Peakstromfunktion des zweiten kathodischen Peaks noch die beiden Peakstromverhältnisse bestimmt werden.

Bei **2c** und **2d** ist ein Anstieg der Größe i_p^{II}/i_p^I von 0.95 auf 1.07 (**2c**) und von 1.01 auf 1.19 (**2d**) zu beobachten. Solche deutlich über 1.0 liegenden Maximalwerte sind, wie in Abschnitt 3.4.5 ausführlich diskutiert wurde, als klarer Hinweis auf einen Zweielektronentransfer zu werten.

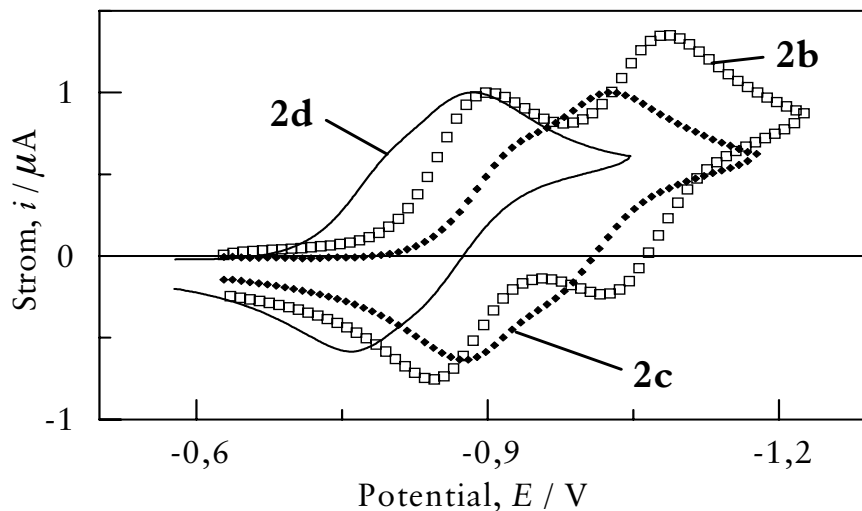


Abbildung 38 Cyclovoltammetrie von **2b**, **2c** und **2d** in CH_2Cl_2
 Alle Kurven normiert auf den (ersten) kathodischen Peak, alle mit $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$;
 $c(\mathbf{2b}) = 0.18 \text{ mM}$, $c(\mathbf{2c}) = 0.65 \text{ mM}$, $c(\mathbf{2d}) = 0.15 \text{ mM}$

Tabelle 22 Cyclovoltammetrie von **2b** in CH_2Cl_2 ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p^{\text{I/IV}}/\text{V}$	$\Delta E_p^{\text{II/III}}/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/IV}}/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{II/III}}/\text{V}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.18	0.1	0.055	0.064	-0.873	-1.052	39
0.18	0.3	0.060	0.070	-0.873	-1.051	38
0.18	1	0.060	0.073	-0.873	-1.050	35
0.18	3	0.076	0.099	-0.875	-1.054	35
0.18	10	0.082	0.103	-0.879	-1.057	37
0.36	0.1	0.055	0.063	-0.873	-1.052	39
0.36	0.3	0.063	0.069	-0.875	-1.053	38
0.36	1	0.061	0.071	-0.878	-1.054	38
0.36	3	0.069	0.085	-0.878	-1.056	39
0.36	10	0.075	0.106	-0.880	-1.057	37

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A24](#) und [Tabelle A25](#); ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$

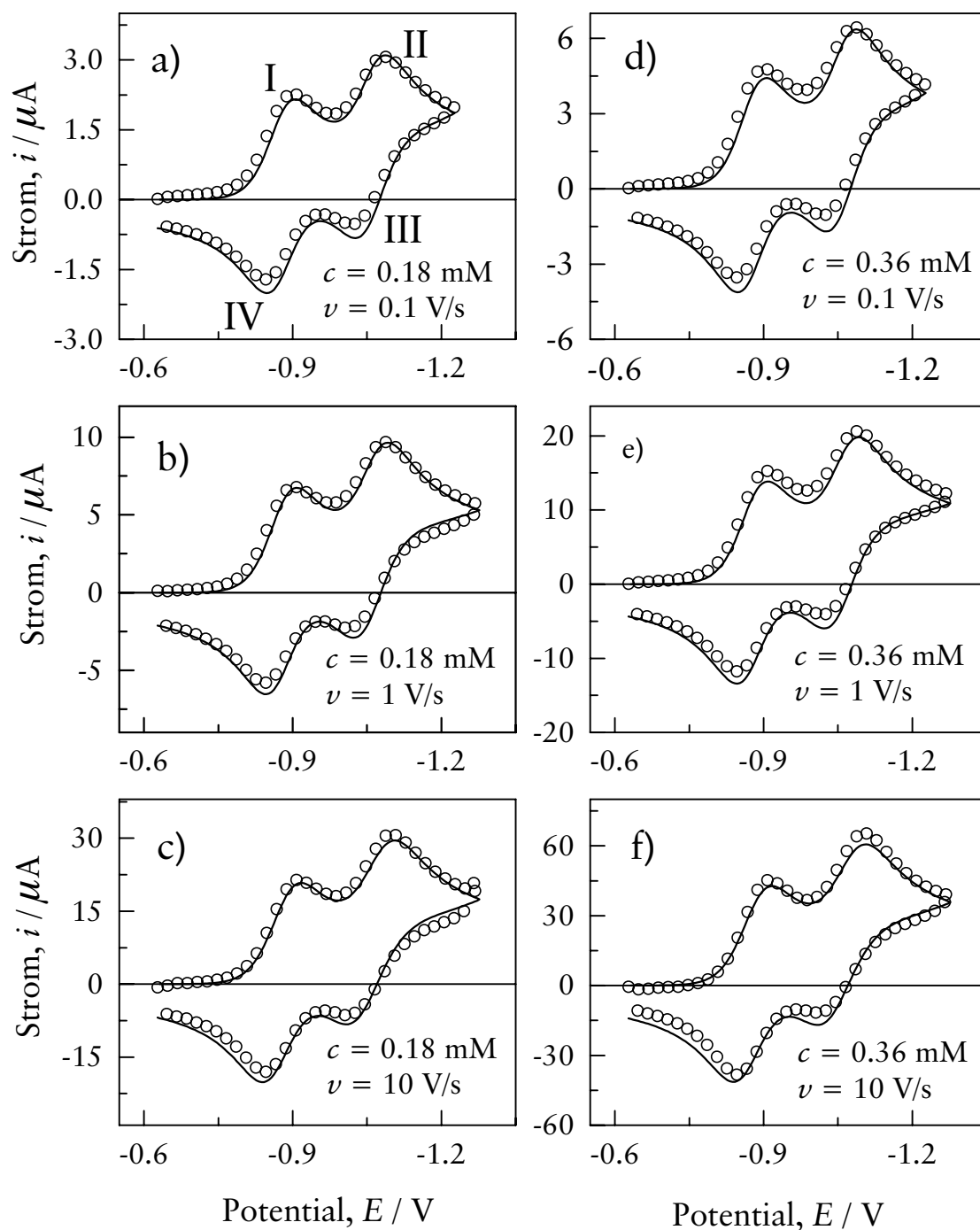


Abbildung 39 Cyclovoltammetrie von **2b** in CH₂Cl₂
 Linie: Simulation; Kreise: Experiment

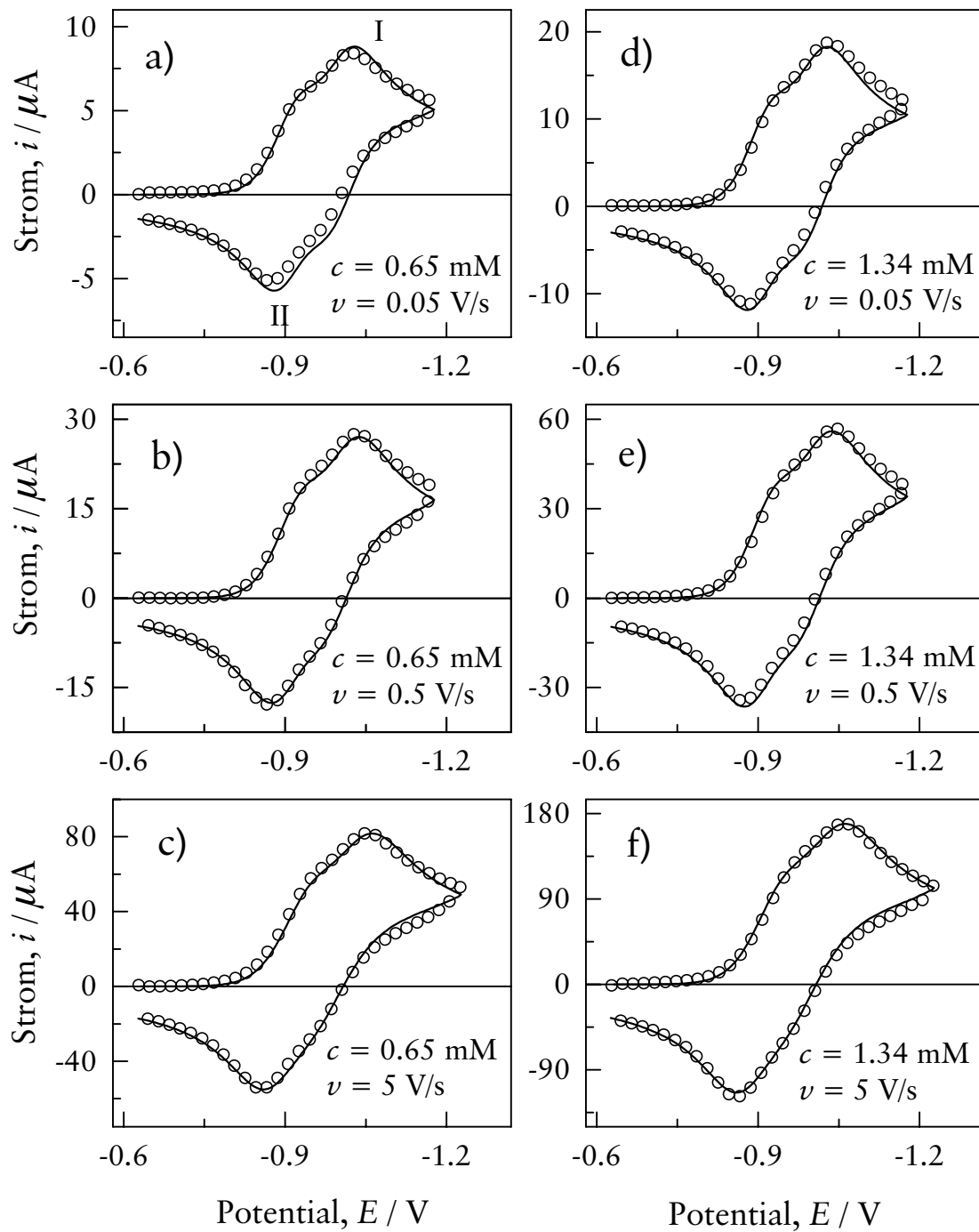


Abbildung 40 Cyclovoltammetrie von **2c** in CH_2Cl_2
 Linie: Simulation; Kreise: Experiment

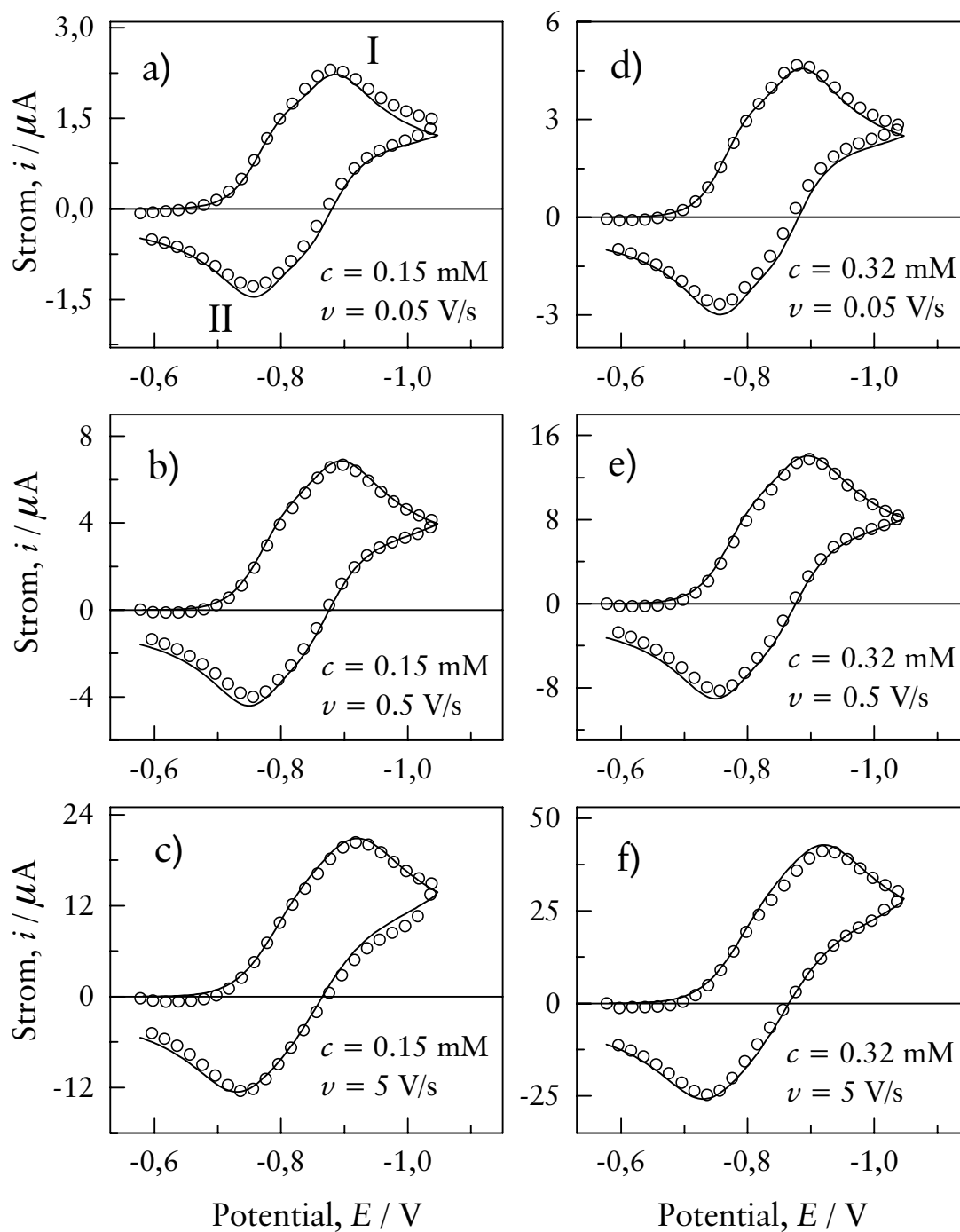


Abbildung 41 Cyclovoltammetrie von **2d** in CH_2Cl_2
 Linie: Simulation; Kreise: Experiment

Tabelle 23 Cyclovoltammetrie von **2c** in CH₂Cl₂ ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.65	0.05	0.151	-0.948	1.01	58
0.65	0.1	0.151	-0.952	1.03	57
0.65	0.2	0.157	-0.953	1.04	57
0.65	0.5	0.166	-0.951	1.06	60
0.65	1	0.183	-0.955	1.09	57
0.65	2	0.188	-0.954	1.04	57
0.65	5	0.196	-0.954	1.07	56
0.65	10	0.215	-0.960	1.17	55
1.34	0.05	0.150	-0.956	1.00	62
1.34	0.1	0.153	-0.957	1.02	62
1.34	0.2	0.159	-0.958	1.05	60
1.34	0.5	0.169	-0.958	1.01	60
1.34	1	0.182	-0.960	1.08	60
1.34	2	0.187	-0.961	1.14	56
1.34	5	0.199	-0.959	1.08	57
1.34	10	0.220	-0.965	1.20	57

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A26](#) und [Tabelle A27](#); ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Tabelle 24 Cyclovoltammetrie von **2d** in CH₂Cl₂

c/mM	ν/Vs^{-1}	$\Delta E_p/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.15	0.05	0.125	-0.820	0.95	69
0.15	0.1	0.126	-0.822	0.96	66
0.15	0.2	0.129	-0.823	0.99	64
0.15	0.5	0.139	-0.825	0.98	63
0.15	1	0.143	-0.827	1.01	62
0.15	2	0.157	-0.830	1.02	60
0.15	5	0.179	-0.832	1.05	61
0.15	10	0.205	-0.835	1.08	59
0.32	0.05	0.127	-0.820	0.95	65
0.32	0.1	0.131	-0.824	0.96	64
0.32	0.2	0.133	-0.826	0.97	62
0.32	0.5	0.141	-0.826	0.98	61
0.32	1	0.146	-0.827	1.00	60
0.32	2	0.159	-0.828	1.02	58
0.32	5	0.188	-0.831	1.04	58
0.32	10	0.211	-0.834	1.05	69

^{a)} ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A28](#) und [Tabelle A29](#); ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Die experimentellen Ergebnisse der **Chronocoulometrie** von **2b**, **2c** und **2d** in CH₂Cl₂ gleichen denen in PC. Die Ansonplots zeigen, daß keiner der drei Komplexe an der Glaskohlelektrode adsorbiert: die Achsenabschnitte der Q -Achse sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich Null und alle Kurven schneiden sich bei $Q=0$ ^[55]. **Abbildung 42** zeigt stellvertretend für die drei Verbindungen die Ansonplots von **2c**. **Tabelle 25, S. 90, Tabelle 26, S. 90** und **Tabelle 27, S. 90** geben einen Überblick über die experimentellen Werte aller drei Komplexe.

Die Ansonplots von **2c** (**Abbildung 42**) zeigen allerdings auch die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Chronocoulometrie in CH₂Cl₂: mit steigendem τ ist in den „forward steps“ eine immer stärkere Abweichung von der Linearität festzustellen. Dabei sind die Kurven jedoch nicht – wie etwa diejenigen von **2a** in PC (vergleiche **Abbildung 25, S. 60**) – nach unten, also in Richtung kleinerer Q -Werte gekrümmt (was durch eine chemische Folgereaktion zu erklären wäre), sondern in entgegengesetzter Richtung. Es handelt sich dabei um einen Meßartefakt, der zu einer Verfälschung der Werte von $Q(2\tau)/Q(\tau)$ und D führt. Der bei **2c** und **2d** zu beobachtende Anstieg der $Q(2\tau)/Q(\tau)$ - und D -Werte mit τ ist auf diesen Artefakt zurückzuführen. Eine Berechnung der Mittelwerte von $Q(2\tau)/Q(\tau)$ und D erscheint angesichts dieser Messfehler als nicht sinnvoll. Es läßt sich jedoch feststellen, daß die Chronocoulometrie von **2b–d** keine Hinweise auf eine chemische Folgereaktion liefert.

Die Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrieexperimente führen also zu der Annahme einer Zweielektronenreduktion von **2b**, **2c** und **2d** in CH₂Cl₂ nach einem EE- oder EE_{Disp}-Mechanismus mit quasireversiblen Elektronentransfers.

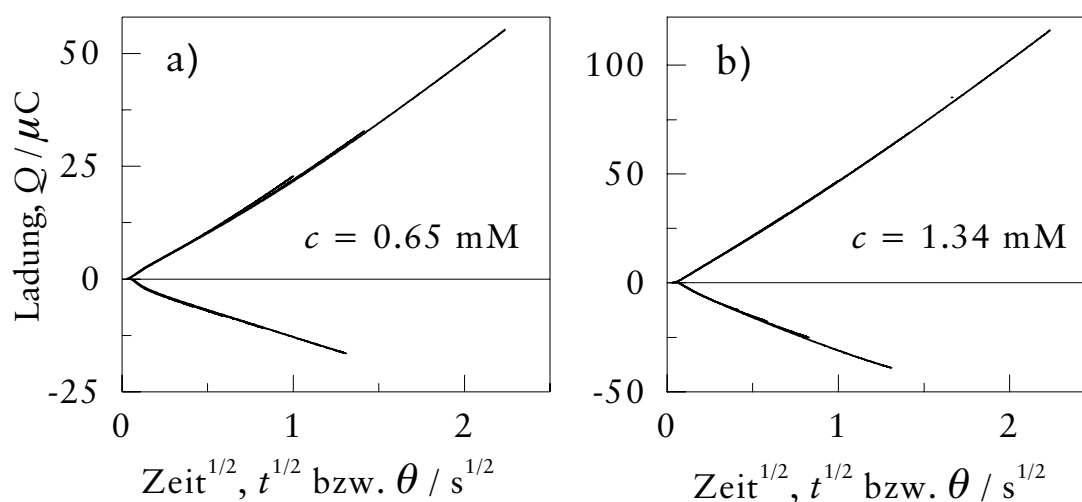


Abbildung 42 Ansonplots der Chronocoulometrie von **2c** in CH₂Cl₂
a) und b): $\tau/s = 0.5, 1, 2, 5$ (Kurven liegen übereinander)

Tabelle 25 Chronocoulometrie von **2b** in CH₂Cl₂^{a)}

$c/\text{mM}^{\text{b)}$	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.68	0.5	0.67	3.5
0.68	1	0.65	3.6
0.68	2	0.67	4.0
0.68	5	0.68	4.7
1.36	0.5	0.72	4.3
1.36	1	0.71	4.4
1.36	2	0.70	4.6
1.36	5	0.73	5.4

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A21](#); b) andere Konzentrationen als in [Tabelle 22](#), da Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrieexperimente bei **2b** in CH₂Cl₂ getrennt durchgeführt wurden

Tabelle 26 Chronocoulometrie von **2c** in CH₂Cl₂^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.65	0.5	0.59	5.6
0.65	1	0.64	7.0
0.65	2	0.67	7.3
0.65	5	0.70	8.6
1.34	0.5	0.61	6.5
1.34	1	0.62	6.9
1.34	2	0.64	7.5
1.34	5	0.66	8.6

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A19](#)

Tabelle 27 Chronocoulometrie von **2d** in CH₂Cl₂^{a)}

c/mM	τ/s	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$D/10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0.15	0.5	0.49	3.8
0.15	1	0.51	4.0
0.15	2	0.54	4.3
0.15	5	0.60	5.1
0.32	0.5	0.46	4.4
0.32	1	0.48	4.4
0.32	2	0.51	4.6
0.32	5	0.56	5.2

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe [Tabelle A31](#)

3.4.8 Numerische Simulation der Cyclovoltammetrie von 2b–d in CH₂Cl₂

Die Simulation der Cyclovoltammogramme von **2b**, **2c** und **2d** in CH₂Cl₂ erwies sich als unproblematisch: in allen drei Fällen wurde mit einem EE-Mechanismus eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erreicht (siehe [Abbildung 39, S. 85](#), [Abbildung 40, S. 86](#), [Abbildung 41, S. 87](#) und [Tabelle 28, S. 91](#)). Durch Einbeziehen einer Komproportionierung in die Rechnung konnte das Ergebnis in keinem Fall signifikant verbessert werden. Im Gegensatz zu den PC-Experimenten lieferte das Fitting der CH₂Cl₂-Kurven für alle Standardgeschwindigkeitskonstanten der heterogenen Elektronentransfers definierte Werte.

Ein Vergleich zwischen den optimierten Diffusionskoeffizienten der Simulation und den entsprechenden experimentellen Mittelwerten ist nicht möglich, da die experimentellen Diffusionskoeffizienten durch einen Artefakt verfälscht und daher eine Mittelwertbildung nicht sinnvoll ist (siehe oben). Immerhin liegen die Ergebnisse der Simulationen und die experimentellen Werte nahe beieinander :

$$\begin{aligned} \mathbf{2b}: D_{\text{sim}} &= 4.1, D_{\text{exp}} = 3.5\dots 5.4 \\ \mathbf{2c}: D_{\text{sim}} &= 5.0, D_{\text{exp}} = 5.6\dots 8.6 \\ \mathbf{2d}: D_{\text{sim}} &= 5.4, D_{\text{exp}} = 3.8\dots 5.2 \quad (\text{alle } D \text{ in } 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}) \end{aligned}$$

Bei den Potentialwerten stimmen experimentelle Daten (gemittelte Peakpotentiale E) und entsprechende Simulationswerte (Formalpotentiale E^0) gut überein:

$$\begin{aligned} \mathbf{2b}: E_1^0 &= -0.868, (\bar{E}^{\text{I/IV}})_{\text{mittel}} = -0.874; E_2^0 = -1.054, (\bar{E}^{\text{II/III}})_{\text{mittel}} = -1.052 \\ \mathbf{2c}: E^0 &= -0.954, (\bar{E}^{\text{I/IV}})_{\text{mittel}} = -0.955 \\ \mathbf{2d}: \bar{E}^0 &= -0.822, (E^{\text{II/III}})_{\text{mittel}} = -0.824 \quad (\text{alle } E \text{ in V}) \end{aligned}$$

Tabelle 28 Simulationsrechnungen zur Cyclovoltammetrie der Rutheniumkomplexe **2b**, **2c** und **2d** in CH₂Cl₂

Reaktionsschritt	Parameter	2b	2c	2d
$2^{2+} + e^- \rightleftharpoons 2^{\bullet+}$	E_1^0/V	-0.868	-0.903	-0.779
	$k_{s1}/\text{cm s}^{-1}$	0.061	0.025	0.018
	α_1	0.5	0.5	0.5
$2^{\bullet+} + e^- \rightleftharpoons 2^0$	E_2^0/V	-1.054	-1.005	-0.865
	$k_{s2}/\text{cm s}^{-1}$	0.033	0.017	0.017
	α_2	0.5	0.5	0.5
	$D/10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ a)	4.1	5.0	5.4

a) alle Diffusionskoeffizienten $D(2^{2+})$, $D(2^{\bullet+})$, $D(2^0)$ einer Verbindung wurden als gleich groß angenommen

3.4.9 Thermodynamik der Reduktion von **2a–d** in PC und CH₂Cl₂

Thermodynamik der Zweielektronenreduktion von **2a–d.** Der Einfachheit halber soll zunächst die Gesamtreaktion $2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2^0$ behandelt werden, deren Formalpotential durch die gemittelten Formalpotentiale der beiden Teilreaktionen, $\bar{E}^0 = 0.5 \times (E_1^0 + E_2^0)$ repräsentiert wird. [Tabelle 29, S. 92](#) und [Abbildung 43, S. 93](#) geben einen Überblick über die \bar{E}^0 , die Tabelle führt außerdem noch von anderen Experimentatoren der Arbeitsgruppe Speiser ermittelte Vergleichswerte auf.

Tabelle 29 Mittlere Formalpotentiale, Peakpotentiale und Formalpotentialdifferenzen der Reduktion von **2** in PC, CH₂Cl₂ und 1,2-Dichlorbenzol (DCB) ^{a)}

	Elektrode	Lösungs- mittel	2a	2b	2c	2d
E^0/V ^{b)}	GC	PC	-0.818	-0.979	-0.919	-0.809
E^0/V ^{b)}	GC	CH ₂ Cl ₂	—	-0.961	-0.954	-0.822
$\bar{E}^{I/II}/V$ ^{c)}	GC	DCB	—	—	-0.955	-0.829
$\bar{E}^{I/II}/V$ ^{d)}	Pt	PC	—	—	-0.929	—
$\bar{E}^{I/II}/V$ ^{e)}	Pt	CH ₂ Cl ₂	—	—	-0.941	—
$\Delta E^0/V$ ^{b)}	GC	PC	-0.021	0.077	0.014	0.017
$\Delta E^0/V$ ^{b)}	GC	CH ₂ Cl ₂	—	0.186	0.102	0.086

^{a)} alle Potentiale vs. Fc/Fc⁺ (externer Standard); ^{b)} aus Simulationsrechnungen, siehe [Tabelle 19](#) und [Tabelle 28](#); ^{c)} aus [78][79], Werte wurden bestimmt mit $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$; ^{d)} berechnet aus Angaben in [80], Tabelle 17, S. 147 als Mittel der $\bar{E}^{I/II}$ -Werte (in [80] als „ E^0 “ bezeichnet) über $\nu = 0.01$ bis 0.1 Vs^{-1} ; ^{e)} berechnet aus Angaben in [80], Tabelle 16, S. 143 als Mittelwert der Peakpotentiale $E_{p,2}^{\text{red}}$ und $E_{p,1}^{\text{ox}}$ über $\nu = 0.01$ bis 0.1 V s^{-1}

Die Tatsache, daß der Bis(triphenylen)komplex **2a** in PC bei deutlich positiverem Potential reduziert wird als der Bis(cyclophan)komplex **2b**, läßt sich auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften beider Verbindungen zurückführen. Die transannulare π - π -Wechselwirkung der beiden aromatischen Ringsysteme der Cyclophanliganden erhöht die Elektronendichte der zentralen (C₆H₆)₂Ru-Einheit im Vergleich zur Triphenylenverbindung, entsprechend schwerer ist der Cyclophankomplex **2b** zu reduzieren. Auch der Austausch eines Triphenylens durch das elektronenreiche Hexamethylbenzol (HMB) sollte die Reduktion erschweren.

In der Tat fanden Boekelheide et al. für die Reduktion von [(HMB)Ru(Triphenylen)]²⁺ in PC einen $\bar{E}^{I/II}$ -Wert von -1.016 V vs. Fc/Fc⁺ [32], also eine Verschiebung von circa 0.20 V in negativer Potentialrichtung gegenüber der Reduktion von **2a**.

Durch die schwach elektronenziehenden Vinylsubstituenten (**2c**) und die stärker elektronenziehenden Vinylestersubstituenten (**2d**) wird dagegen die Elektronendichte erniedrigt, so daß die Cyclophankomplexe sowohl in PC als auch in CH₂Cl₂ in der Reihe **2b** < **2c** < **2d** zunehmend leichter reduziert werden.

Das Material der Arbeitselektrode scheint keinen nennenswerten Einfluß auf die Thermodynamik der Reduktion auszuüben, denn die mit einer Pt-Elektrode gemessenen $\bar{E}^{I/II}$ -Werte für **2d** unterscheiden sich von den mit einer GC-Elektrode ermittelten \bar{E}^0 nur um 0.010 V (PC) und 0.013 V (CH₂Cl₂). Berücksichtigt man, daß allgemein zwischen $\bar{E}^{I/II}$ und \bar{E}^0 nur eine ungefähre Übereinstimmung besteht, so ist hier kein signifikanter Einfluß des Elektrodenmaterials festzustellen.

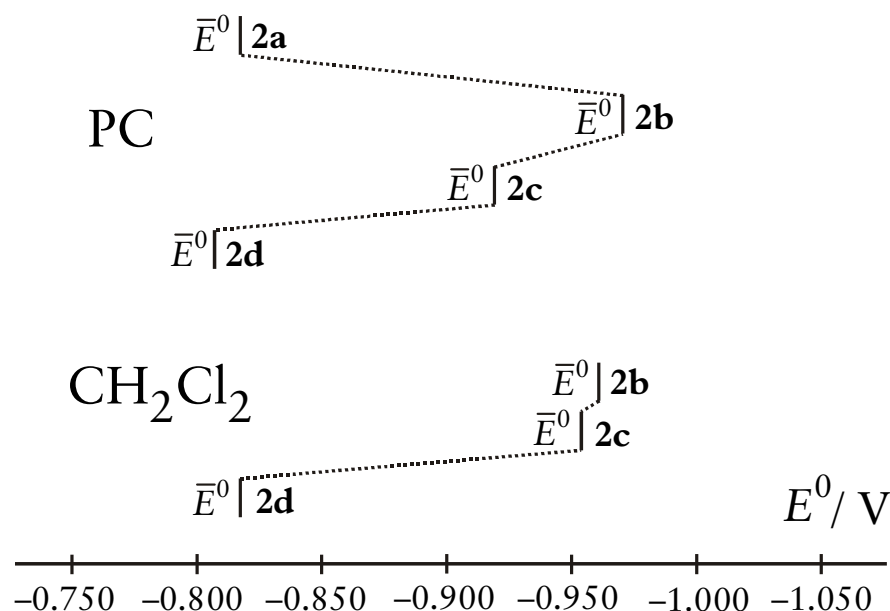


Abbildung 43 Gemittelte Formalpotentiale der Reduktion $2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2^0$ in PC und CH₂Cl₂; Werte aus [Tabelle 29, S. 92](#)

Thermodynamik der beiden Einelektronentransfers in PC. Betrachtet man die in [Abbildung 44, S. 94](#) dargestellten Formalpotentiale (für die Zahlenwerte siehe [Tabelle 29](#)), so ergibt sich ein komplexes Bild. Zunächst sollen daher nur die Verhältnisse in PC diskutiert werden.

Während für **2b** eine bereits verringerte Potentialdifferenz ($\Delta E^0 = 0.077$ V) gefunden wird, sind die ΔE^0 -Werte bei **2c** (0.014 V) und **2d** (0.017 V) schon deutlich verkleinert; bei **2a** liegt schließlich Potentialinversion mit $\Delta E^0 = -0.021$ V vor. Wie in der Einleitung beschrieben wurde, tritt Potentialkompression oder -inversion bei Zweielektronentransfers dann auf, wenn der zweite Elektronentransfer mit einer

strukturellen Änderung des Moleküls einhergeht, die zu einem energetisch günstigeren Reaktionsprodukt führt^[31]. Je größer der Energiegewinn durch diese Änderung der Molekülgeometrie ausfällt, desto kleiner ist ΔE^0 .

Die Potentialinversion bei der Reduktion von **2a** lässt sich demnach erklären durch eine Stabilisierung des Komplexes, die durch den $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel im zweiten Reduktionsschritt erreicht wird. Dabei wird aus dem energetisch ungünstigen und – wie Cyclovoltammetrie und Simulationsrechnungen gezeigt haben – auch kinetisch instabilen η^6, η^6 -19e-Radikalkation **2a**^{•+} ein η^6, η^4 -18e-Radikalkation **2a**⁰ (Abbildung 3, S. 6), dessen η^4 -gebundenes Cyclohexadienylsystem noch durch eine planare Phenanthren-Gruppe stabilisiert wird.

Auf die Bedeutung einer solchen Stabilisierung weist ein Beispiel aus [32] hin: während sich [(HMB)Ru(Phenanthren)]²⁺ (linke Hälfte von Abbildung 45, S. 95) chemisch und elektrochemisch in einer (chemisch) reversiblen Zweielektronenreduktion zum Neutralkomplex reduzieren lässt, verläuft die elektrochemische Reduktion des ganz ähnlichen [(HMB)Ru(9,10-Dihydrophenanthren)]²⁺ (rechte Hälfte von Abbildung 45) irreversibel^[32].

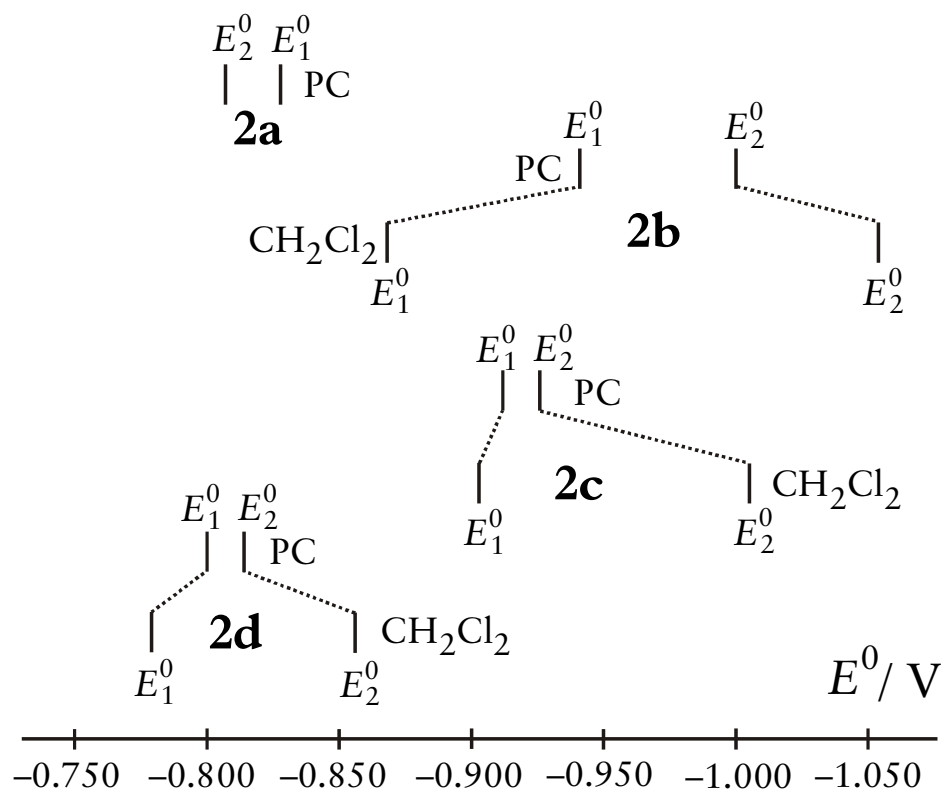


Abbildung 44 Formalpotentiale der Reduktionen $2^{2+} + e^- \rightleftharpoons 2^{\bullet+}$ und $2^{\bullet+} + e^- \rightleftharpoons 2^0$ in PC und CH_2Cl_2
 E_1^0 - und E_2^0 -Werte aus Tabelle 19 und Tabelle 28

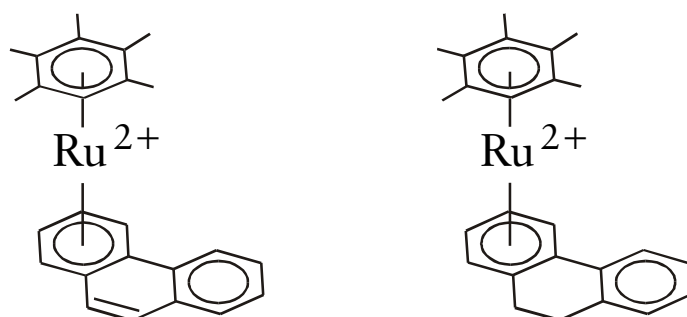


Abbildung 45 Strukturen von $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Phenanthren})]^{2+}$ und $[(\text{HMB})\text{Ru}(9,10\text{-Dihydrophenanthren})]^{2+}$ (nach [32], S. 6557)

Bei dem Cyclophankomplex **2b** ist – wie bei allen **2** – zwar ebenfalls ein $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel anzunehmen, jedoch enthalten schon die Cyclophanliganden der Dikationen nicht völlig ebene Benzolringe^[81], weshalb die Stabilisierung des zweifach reduzierten Komplexes durch Strukturänderung geringer ausfällt als beim Triphenylen. Dadurch erklärt sich der im Vergleich zu **2a** um circa 0.10 V größere ΔE^0 -Wert von 0.077 V.

Bei den substituierten Cyclophankomplexen **2c** und **2d** sind die Verhältnisse kompliziert, da hier sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse der Substituenten zu berücksichtigen sind. Wie die Röntgenstrukturanalyse von **2c**^[82] zeigt, bleibt zwar auch in diesem Komplex die bootsförmige Geometrie der Cyclophandecks^[83] erhalten, jedoch verursachen die beiden Vinylsubstituenten eine Abweichung von der idealen Metallocenstruktur. Die beiden Cyclophanliganden sind nicht coplanar, sondern ihre Schnittebenen sind um 4.6° gekippt, was auf sterische Wechselwirkungen zwischen dem Ru-Atom und der Vinylgruppe des inneren Cyclophandecks hindeutet^[82]. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2c** lassen darauf schließen, daß positive Ladung von der Rutheniumcyclophaneinheit auf die Vinylgruppen delokalisiert wird^[82]. Die in der Reihe **2b** \rightarrow **2c** \rightarrow **2d** zu beobachtende Verschiebung der Formalpotentiale in Richtung positiverer Werte ist also erklärbar durch Mesomeriestabilisierung *aller* Oxidationsstufen der Cyclophankomplexe **2c** und **2d** durch die Vinyl- beziehungsweise Vinylesterliganden. Da diese Mesomeriestabilisierung bei den *verschiedenen Oxidationsstufen* jedoch *unterschiedlich stark* ausfällt, resultiert bei **2c** und **2d** eine um ca. 0.060 V stärkere Kompression des ΔE^0 -Wertes als bei **2b**. Inwieweit zusätzlich auch sterische Einflüsse eine Rolle spielen (etwa: Verringerung der sterischen Wechselwirkung zwischen Substituent und Ru durch Haptizitätswechsel des Cyclophanliganden), läßt sich aus den elektrochemischen Daten nicht ablesen.

Tabelle 31, S. 98 gibt eine Übersicht über die den Formalpotentialen E^0 äquivalenten Freien Reaktionsenthalpien ΔG^0 der beiden ETs bei der Reduktion der Rutheniumkomplexe **2**. Natürlich bringt die Umrechnung in ΔG^0 -Werte keine

zusätzlichen Erkenntnisse, sie stellt jedoch die beschriebenen Effekte in einer thermodynamischen Größe dar, die den meisten Chemikern eher vertraut ist als die elektrochemischen Größen. Demnach bewegen sich die Substituenteneffekte (Mesomeriestabilisierung/sterische Wechselwirkungen) in einer Größenordnung von maximal 10 kJ mol^{-1} .

Thermodynamik der beiden Einelektronentransfers in CH_2Cl_2 . Ein auffallendes Charakteristikum der Cyclovoltammogramme von **2b–d** ist die beim Wechsel von PC zu CH_2Cl_2 zu beobachtende Peakaufspaltung. Dieses Phänomen wurde schon von Boekelheide und Mitarbeitern bei cyclovoltametrischen Untersuchungen an $[(\text{HMB})_2\text{Ru}]^{2+}$ sowie verschiedenen unsubstituierten $[(\text{HMB})\text{Ru}(\text{Cyclophan})]^{2+}$ -Komplexen in CH_3CN und CH_2Cl_2 beobachtet^[23]. So fanden diese Autoren zum Beispiel für die Reduktion von $[(\text{HMB})\text{Ru}([2_4](1,2,4,5)\text{Cyclophan})]^{2+}$ beim Wechsel von Acetonitril zu Dichlormethan eine Verschiebung der \bar{E}_p -Werte von 0.07 V (erster ET) und von 0.01 V (zweiter ET) in Richtung positiverer Potentiale, entsprechend einer Zunahme von ΔE^0 um 0.06 V. Pierce und Geiger^[24] geben für den ersten ET der Reduktion von $(\text{HMB})_2\text{Ru}^{2+}$ in denselben Lösungsmitteln eine Verschiebung des Formalpotentials um 0.12 V in Richtung positiver Werte und für den zweiten ET eine Verschiebung um 0.05 V in Richtung negativer Werte an. ΔE^0 nimmt in diesem Fall von -0.03 V auf 0.14 V zu, das heißt durch den Wechsel von CH_3CN zu CH_2Cl_2 gelangt man von einem System mit invertierten Potentialen zu einem mit normalen Potentialen. In bestimmten Fällen kann also durch den Lösungsmittelwechsel eine Peakaufspaltung erzwungen und so ein Zweielektronentransfer nachgewiesen werden. Andere Fälle von solvensabhängigen Redoxpotentialen sind in [24],[84],[85] und [86] beschrieben (in allen Fällen: CH_3CN und CH_2Cl_2).

Ahlberg, Hammerich und Parker^[84] erklären diese „thermodynamische Peak-aufspaltung“ („thermodynamic discrimination“^[24]) wie folgt: Kationen werden besonders stark solvatisiert in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln mit hoher Elektronendichte an Sauerstoffatomen wie etwa DMF oder Me_2SO . Bei dem weniger polaren CH_2Cl_2 ist die Fähigkeit zur Solvation von Kationen wesentlich schwächer ausgeprägt. Beim Wechsel von einem polaren Lösungsmittel zu CH_2Cl_2 sollten daher die Energiedifferenzen zwischen Monokationen ($\text{A}^{\bullet+}$) und Neutrale Molekülen (A) sowie zwischen Dikationen (A^{2+}) und Monokationen abnehmen. Damit sollten die Kationen im weniger polaren Lösungsmittel leichter zu reduzieren sein, das heißt E_1^0 und E_2^0 sollten in CH_2Cl_2 weniger negativ sein als etwa in CH_3CN . Da dieser Effekt bei Dikationen stärker ist als bei Monokationen, nimmt die Energiedifferenz (und damit E^0) zwischen $\text{A}^{\bullet+}$ und A^{2+} beim Wechsel des Lösungsmittels stärker ab als die Energiedifferenz zwischen A^0 und $\text{A}^{\bullet+}$.

Der Lösungsmittelwechsel von PC zu CH_2Cl_2 sollte also bei der elektrochemischen Reduktion von **2** eine Verschiebung von E_1^0 und E_2^0 in Richtung positiver Potentiale und eine Peakaufspaltung durch Zunahme von ΔE^0 bewirken.

Wie [Abbildung 44, S. 94](#) und [Tabelle 30, S. 97](#) zeigen, wird tatsächlich die Differenz der Formalpotentiale ΔE^0 der Reduktion von **2b**, **2c** und **2d** beim Wechsel von PC zu CH₂Cl₂ größer. Auch verschieben sich alle E_1^0 bei diesen drei Verbindungen in Richtung *positiverer* Werte. Für **2a** in CH₂Cl₂ konnten keine Formalpotentiale bestimmt werden (siehe dazu [Abschnitt 3.4.6](#)).

Die bei **2b**, **2c**, **2d** und auch bei (HMB)₂Ru²⁺ zu beobachtende Verschiebung der E_2^0 -Werte in Richtung *negativer* Potentiale läßt sich damit erklären, daß auch die Neutralverbindung beim Wechsel von PC oder CH₃CN zu CH₂Cl₂ destabilisiert und damit der zweite ET erschwert wird. Vermutlich sind jedoch noch andere Faktoren im Spiel, etwa die unterschiedliche Ladungsdichteverteilung und Molekülgeometrie der verschiedenen Komplexe. Zumindest die Tatsache, daß das Formalpotential des ersten ET bei dem unsubstituierten Cyclophan-Komplex **2b** wesentlich stärker (nämlich um 0.07 V) in Richtung positiverer Potentiale verschoben wird als bei den substituierten Komplexen **2c** und **2d** (beide: 0.02 V), läßt sich auf die höhere Ladungsdichte der Kationen von **2b** zurückführen: allgemein sollte man erwarten, daß eine Änderung der Lösungsmittelpolarität sich stärker auf Verbindungen mit höherer Ladungsdichte auswirkt.

Tabelle 30 Potentialverschiebung durch Wechsel des Lösungsmittels bei der Reduktion von **2b–c** und bei Vergleichsverbindungen aus der Literatur

	2b ^{b)}	2c ^{b)}	2d ^{b)}	(HMB) ₂ Ru ^{II} ^{c)}	(HMB)Ru ^{II} ([2 ₄](1,2,4,5) Cyclophan) ^{d)}
Solventien	PC / CH ₂ Cl ₂	PC / CH ₂ Cl ₂	PC / CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN /CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN / CH ₂ Cl ₂
ΔE_1^0 ^{a)}	0.07	0.02	0.02	0.12	0.07
ΔE_2^0 ^{a)}	-0.04	-0.08	-0.05	-0.05	0.01
$\Delta \Delta E^0 $	0.08	0.01	0.02	0.14	0.17

^{a)} $\Delta E_1^0 = [E_1^0(\text{CH}_2\text{Cl}_2)] - [E_1^0(\text{stärker polares Solvens})]$, ΔE_2^0 analog, alle Werte in Volt, auf 0.01 gerundet; ^{b)} berechnet mit E^0 -Werten aus Simulationsrechnungen ([Tabelle 19](#) und [Tabelle 28](#)); ^{c)} aus [\[24\]](#); ^{d)} berechnet aus Angaben in [\[23\]](#)

Zusammenfassende Übersicht zur Thermodynamik der Reduktion von **2a–d**.

Die Thermodynamik der elektrochemischen Reduktion der Rutheniumkomplexe **2** hängt im wesentlichen von drei Faktoren ab, die nicht nur die Absolutwerte der Formalpotentiale, sondern ebenso die relative Größe von E_1^0 und E_2^0 (entsprechend ΔG_1^0 und ΔG_2^0) beeinflussen. Entscheidend ist dabei die in [Abbildung 46](#) dargestellte relative Freie Enthalpie G_{rel}^0 des Monokations **2**^{•+} auf der Energieskala

zwischen 2^{2+} und 2^0 . Diese bereits an früherer Stelle (Seite 49) eingeführte dimensionslose Größe dient dazu, die thermodynamischen Verhältnisse in den einzelnen Redoxsystemen unmittelbar vergleichen zu können. Bei $G_{\text{rel}}^0(2^{\bullet+}) > 0.5$ tritt Potentialinversion auf; bei Werten nahe, jedoch kleiner 0.5 liegt ein Redoxsystem mit komprimierten Potentialen vor. In der Größe von $G_{\text{rel}}^0(2^{\bullet+})$ manifestieren sich unmittelbar Lösungsmittel- und Substituenteneinflüsse:

- die mit dem zweiten ET verbundene Strukturänderung eines Liganden ($\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel) bewirkt relativ große $G_{\text{rel}}^0(2^{\bullet+})$ -Werte (im Vergleich zu einem System ohne eine solche Strukturänderung). Dadurch erklären sich die bei den Cyclophankomplexen **2b–d** zu beobachtenden kleinen ΔE^0 -Werte (Potentialkompression). Beim Triphenylenkomplex **2a** ist $G_{\text{rel}}^0(2^{\bullet+})$ größer als 0.5 (Potentialinversion).
- die Vinyl/Vinylesterliganden der Cyclophankomplexe **2c** und **2d** vergrößern $G_{\text{rel}}^0(2^{\bullet+})$ durch mesomere Effekte und/oder sterische Wechselwirkungen, entsprechend stärker fällt die Potentialkompression aus (ΔE^0 ist bei **2c** und **2d** größer als beim unsubstituierten Cyclophankomplex **2b**).
- der Wechsel des Lösungsmittels von PC zum weniger polaren CH_2Cl_2 bewirkt eine Destabilisierung (geringere Solvatation) von 2^{2+} , $2^{\bullet+}$ und 2^0 . Da die drei Spezies in unterschiedlich starkem Maße von dieser Destabilisierung betroffen sind (2^{2+} und 2^0 stärker als $2^{\bullet+}$), sinkt $G_{\text{rel}}^0(2^{\bullet+})$, was zur Peakaufspaltung in den Cyclovoltammogrammen führt.

Tabelle 31 Freie Reaktionsenthalpien der Reduktion von **2** in PC und CH_2Cl_2 ^{a)}

	2a	2b	2c	2d
ΔG_1^0 , in PC	79.9	90.8	88.0	77.2
ΔG_2^0 , in PC	77.9	98.2	89.3	78.8
$\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$, in PC	-2.0	7.4	1.3	1.6
ΔG_1^0 , in CH_2Cl_2	—	83.7	87.1	75.2
ΔG_2^0 , in CH_2Cl_2	—	101.7	97.0	83.5
$\Delta G_2^0 - \Delta G_1^0$, in CH_2Cl_2	—	18.0	9.9	8.3

a) Alle ΔG^0 in kJ mol^{-1} , ΔG_1^0 = Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion $2^{2+} + \text{Fc} \rightleftharpoons 2^{\bullet+} + \text{Fc}^+$, ΔG_2^0 = Freie Reaktionsenthalpie der Reaktion $2^{\bullet+} + \text{Fc} \rightleftharpoons 2^0 + \text{Fc}^+$; berechnet nach $\Delta G_i^0 = -nFE_i^0$ ($n = 1, i = 1, 2$) aus den E^0 -Werten der [Tabelle 19](#) und [Tabelle 28](#)

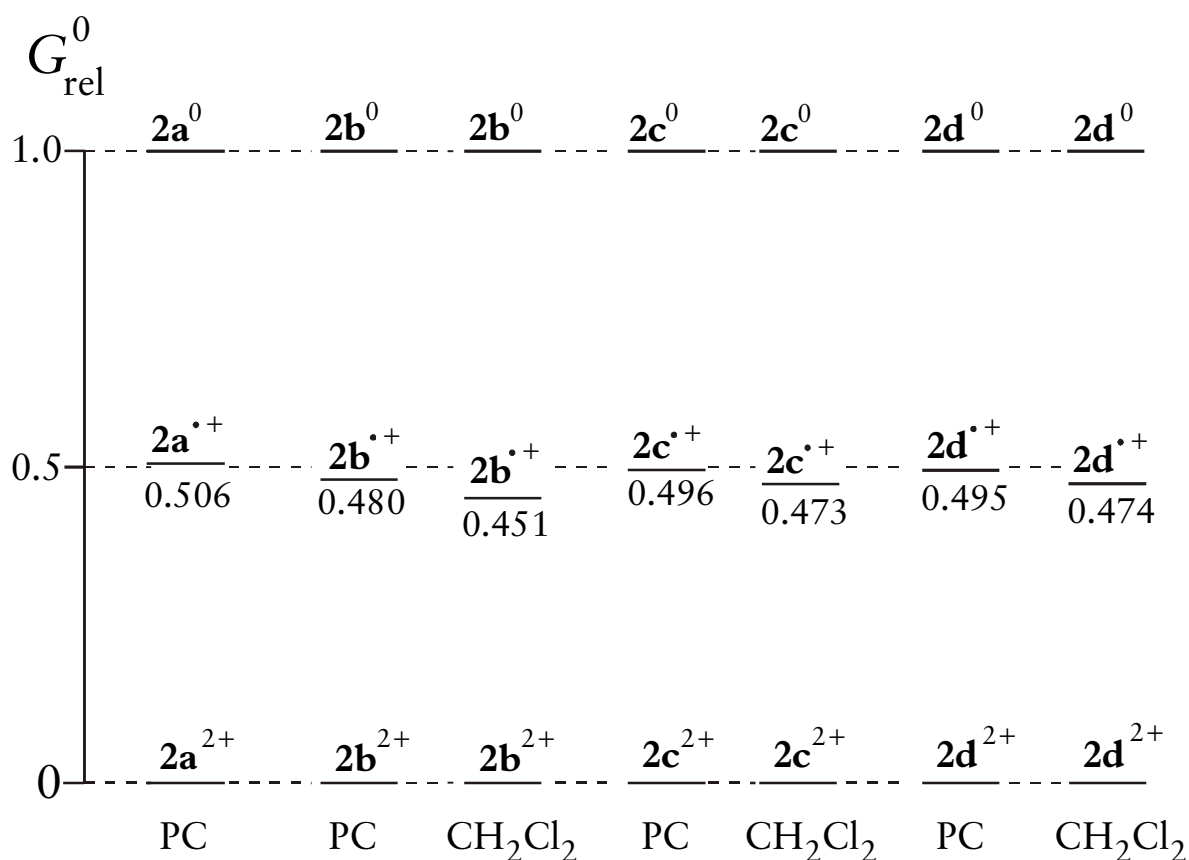


Abbildung 46 Relative Freie Enthalpien G_{rel}^0 (zur Definition dieser Größe siehe Seite 49) der Monokationen der Rutheniumkomplexe 2

3.4.10 Kinetik der Reduktion von 2a–d in PC und CH₂Cl₂

Nachdem in den letzten Abschnitten die Abhängigkeit der *thermodynamischen* Größen E_1^0 und E_2^0 (bzw. ΔG_1^0 , ΔG_2^0) von Substituenteneffekten, vom Solvens und von der im zweiten ET auftretenden Strukturänderung ($\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel) diskutiert wurde, soll im folgenden untersucht werden, inwieweit die *Kinetik* der heterogenen ETs von den genannten Faktoren beeinflusst wird. Der theoretische Hintergrund (MARCUS-Theorie) wurde bereits in [Abschnitt 3.3.5, Seite 51 ff.](#) behandelt.

Dissoziativer Elektronentransfer. SAVÉANT hat die MARCUS-Theorie um ein einfaches Modell zur Beschreibung der Kinetik eines dissoziativen Elektronentransfers (ET, der von einem Bindungsbruch begleitet wird) erweitert^{[71][87]}. Der Beitrag des Bindungsbruchs zur Aktivierungsenergie des Elektronentransfers ist nach diesem Modell ein Viertel der Dissoziationsenergie D_{diss} der betroffenen Bindung.

Die Formel der MARCUS-Theorie zur Berechnung der Aktivierungsenergie [[Gleichung \(16\) auf Seite 51](#)] wird nach Savéant bei einem dissoziativen ET einfach um den Summanden $1/4 D_{\text{diss}}$ erweitert und schreibt sich damit als

$$\Delta G^\ddagger = \omega_r + \Delta G_{is}^\ddagger + \Delta G_{os}^\ddagger + 1/4 D_{diss} \quad (27)$$

mit ω_r = Arbeitsterm (entspricht beim heterogenen ET dem Doppelschichteffekt), ΔG_{is}^\ddagger = innere Reorganisationsenergie und ΔG_{os}^\ddagger = äußere Reorganisationsenergie.

PIERCE und GEIGER haben dieses Verfahren von SAVÉANT in ihrer Arbeit zur elektrochemischen Reduktion von $(HMB)_2Ru^{2+}$ [24] angewandt und interpretieren den $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel beim zweiten Reduktionsschritt ($Ru^I \rightarrow Ru^0$) als dissoziativen ET, bei dem eine der (formal) drei Ru-Olefin-Bindungen gebrochen wird. Als Wert für die Ru-Aren-Dissoziationsenergie nehmen PIERCE und GEIGER einen Wert von ca. 300 kJ mol^{-1} an und rechnen mit $1/3$ dieses Wertes für die Spaltung *einer* Ru-C=C-Aren-Bindung. Demnach sollte $1/4 D_{diss} = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ betragen [24]. Es erscheint sinnvoll, auch die Reduktion des Triphenylen-Komplexes **2a** als dissoziativen ET anzusehen. Auf die Cyclophankomplexe **2b–d** kann das Modell des dissoziativen Elektronentransfers dagegen nicht angewandt werden, da diese Verbindungen schon in der 2^{2+} -Stufe keine planaren Benzolringe enthalten und somit beim $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel keine „vollwertigen“ Ru-Olefin-Bindungen gebrochen werden.

Experimentelle Aktivierungsenergien der Reduktion von 2a–c in PC und CH_2Cl_2 . Bei der Diskussion des Vergleichssystems Ferrocen (Seite 53) wurde bereits festgestellt, daß bei den elektrochemischen Experimenten in THF und PC der Doppelschichteffekt die Aktivierungsenergien der elektrochemischen Reduktionen deutlich erhöht. Da einer *Erhöhung* von ΔG^\ddagger eine *Erniedrigung* des korrespondierenden k_s -Wertes entspricht [Gleichung (21), Seite 53], fallen die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten um ein Vielfaches kleiner aus als nach der Theorie erwartet. Auch die Experimente mit **2** in CH_2Cl_2 dürften durch den Doppelschichteffekt beeinflusst sein, da sie mit derselben Glaskohlelektrode und demselben Leitsalz wie die Experimente in THF und PC durchgeführt wurden.

Der durch den Doppelschichteffekt verursachte systematische Meßfehler ist nicht zuverlässig quantitativ bestimmbar, weshalb die in Tabelle 32, S. 102 aufgeführten ΔG^\ddagger - und k_s -Werte für sich genommen wenig aussagekräftig sind. Interessant ist jedoch die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der beiden ETs bei der Zweielektronenreduktion der Rutheniumkomplexe, also die Größe $\Delta G_{2}^\ddagger - \Delta G_{1}^\ddagger$. Unter der Annahme, daß sowohl der Doppelschichteffekt als auch die äußeren Reorganisationsenergien beider ETs im Redoxsystem $2^{0/+/-2-}$ gleich groß sind (vgl. dazu die Diskussion in Abschnitt 3.3.5, Seite 51 ff.), ist nämlich $\Delta G_{2}^\ddagger - \Delta G_{1}^\ddagger$ gleich dem Unterschied der inneren Reorganisationsenergien $\Delta G_{is,2}^\ddagger - \Delta G_{is,1}^\ddagger$ und gibt damit direkt an, inwieweit sich die für den zweiten Reduktionsschritt $2^{\bullet+} \rightarrow 2^0$ anzunehmende Strukturänderung auf die Aktivierungsenergie auswirkt.

Wie die Daten der [Tabelle 32](#) zeigen, ist bei der Reduktion des Triphenylenkomplexes **2a** in PC die Aktivierungsenergie des zweiten ET um 8 kJ mol⁻¹ und damit signifikant größer als die des ersten. Vergleichszahlen für **2a** in CH₂Cl₂ konnten nicht erhalten werden (siehe [Abschnitt 3.4.6, Seite 79 ff.](#)).

Für die Reduktion der Cyclophankomplexe **2b–d** in PC können wegen der „Unschärfe“ der k_s -Werte nur entsprechend „unscharfe“ ΔG^\ddagger -Werte angegeben werden. Falls überhaupt ein Unterschied zwischen $\Delta G^\ddagger_{is,2}$ und $\Delta G^\ddagger_{is,1}$ vorliegt, so kann er mit maximal 2–3 kJ mol⁻¹ nicht allzu groß ausfallen. Bei den Cyclophankomplexen **2b** und **2c** in CH₂Cl₂ betragen die Unterschiede zwischen ΔG^\ddagger_2 und ΔG^\ddagger_1 nur 1 kJ mol⁻¹; im Fall des **2d** sind ΔG^\ddagger_2 und ΔG^\ddagger_1 sogar gleich groß. Eine signifikante Differenz zwischen $\Delta G^\ddagger_{is,2}$ und $\Delta G^\ddagger_{is,1}$ liegt damit bei keinem der Cyclophankomplexe in CH₂Cl₂ vor. Beim Vergleich der Aktivierungsenergien verschiedener Cyclophankomplexe im selben Lösungsmittel läßt sich keine signifikante Zu- oder Abnahme der ΔG^\ddagger -Werte in der Reihe **2b** → **2c** → **2d** feststellen; ein Substituenteneffekt liegt demnach nicht vor. Auch ein eindeutiger Lösungsmittelleffekt (vergleiche dazu die Ausführungen auf [Seite 52](#)) ist nicht zu beobachten: zwar liegen die Aktivierungsenergien bei **2b** und **2d** in PC um 1–3 kJ mol⁻¹ höher als in CH₂Cl₂, bei **2c** sind die Aktivierungsenergien jedoch in beiden Lösungsmitteln gleich groß.

Bei den Cyclophankomplexen **2b–d** läßt sich den experimentellen kinetischen Daten also nicht entnehmen, ob der $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel während des ersten oder während des zweiten ETs stattfindet. Jedenfalls scheint die Aktivierungsenergie für diese Änderung der Molekülgeometrie nur gering zu sein, was sich mit der Tatsache erklären läßt, daß schon die Dikationen dieser Komplexe nichtplanare Benzolringe enthalten^[81] und somit eigentlich nicht von einem „echten“ $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel gesprochen werden kann.

Für **2a** dagegen bestätigen die Experimente die Annahme, daß der $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel während des zweiten ETs erfolgt und eine deutlich höhere Aktivierungsenergie erfordert als der vermutlich ohne größere strukturelle Konsequenzen verlaufende erste ET.

Vergleich der Kinetik der Reduktion von 2a und (HMB)₂Ru²⁺. PIERCE und GEIGER^[24] geben für die Reduktion von (HMB)₂Ru²⁺ an einer Pt-Elektrode in CH₃CN Geschwindigkeitskonstanten von $k_{s1} \geq 2 \text{ cm s}^{-1}$ und $k_{s2} = 4.5 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ an. Mit der aus [Gleichung \(21\)](#) abgeleiteten Beziehung

$$RT \times \ln(k_{s1}/k_{s2}) = \Delta G^\ddagger_2 - \Delta G^\ddagger_1 \quad (28)$$

und der Annahme, daß $\Delta G^\ddagger_2 - \Delta G^\ddagger_1 \approx \Delta G^\ddagger_{is2} - \Delta G^\ddagger_{is1}$ (siehe oben), erhält man aus diesen Geschwindigkeitskonstanten für die (lösungsmittelunabhängige!) Differenz der inneren Reorganisationsenergien $\Delta G^\ddagger_{is2} - \Delta G^\ddagger_{is1} \approx 21 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt recht nahe an der oben zitierten Schätzung von 25 kJ mol⁻¹ für den Energiebeitrag des Haptizitätswechsels bei der Reduktion (HMB)₂Ru^{•+} → (HMB)₂Ru⁰.

Für die Reduktion von **2a** in PC findet sich dagegen nur ein Wert von $\Delta G_{is2}^\ddagger - \Delta G_{is1}^\ddagger \approx 8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Übergang vom planaren η^6 -Liganden zum gewinkelten η^4 -Liganden erfordert demnach bei Hexamethylbenzol eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie als bei Triphenylen. Inwieweit dieser Unterschied der Aktivierungsenergien eine Folge unterschiedlicher Moleküleigenschaften ist oder ob – wie PIERCE und GEIGER vermuten – das Elektrodenmaterial Pt die k_s -Werte (lies: die Aktivierungsenergien) beeinflusst, könnte nur durch eine Vergleichsstudie der Reduktion von (HMB)Ru²⁺ an Pt- und GC-Elektroden entschieden werden. Tatsächlich wurde gezeigt, daß ETs mit Haptizitätsänderung eines Arenliganden an Pt-Elektroden in CH₃CN besonders langsam ablaufen ([88], zitiert nach [24]), wodurch möglicherweise die Unterschiede der heterogenen Geschwindigkeitskonstanten verstärkt werden [24].

Tabelle 32 Standardgeschwindigkeitskonstanten k_s und Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger der Reduktion der Rutheniumkomplexe **2** in PC oder CH₂Cl₂ ^{a)}

	2a ²⁺	2b ²⁺	2c ²⁺	2d ²⁺
$M / \text{g mol}^{-1}$ ^{b)}	557.66	517.68	569.75	741.93
$Z / \text{cm s}^{-1}$	2.66×10^3	2.76×10^3	2.63×10^3	2.31×10^3
$k_{s1} / \text{cm s}^{-1}$ (PC) ^{c)}	0.026	0.014... 0.019	0.010... 0.034	0.004... 0.006
$k_{s2} / \text{cm s}^{-1}$ (PC) ^{c)}	0.001	0.014... 0.019	0.010... 0.034	0.004... 0.006
ΔG_{1}^\ddagger (PC) ^{d)}	29	29...30	28...31	32...33
ΔG_{2}^\ddagger (PC) ^{d)}	37	29...30	28...31	32...33
$\Delta G_{2}^\ddagger - \Delta G_{1}^\ddagger$ (PC) ^{d)}	8	≤ 1	≤ 3	≤ 1
$k_{s1} / \text{cm s}^{-1}$ (CH ₂ Cl ₂) ^{c)}	—	0.061	0.025	0.018
$k_{s2} / \text{cm s}^{-1}$ (CH ₂ Cl ₂) ^{c)}	—	0.033	0.017	0.017
ΔG_{1}^\ddagger (CH ₂ Cl ₂) ^{d)}	—	27	29	29
ΔG_{2}^\ddagger (CH ₂ Cl ₂) ^{d)}	—	28	30	29
$\Delta G_{2}^\ddagger - \Delta G_{1}^\ddagger$ (CH ₂ Cl ₂) ^{d)}	—	1	1	0

^{a)} Z berechnet nach Gleichung (22); ^{b)} M ist die Molmasse des Kations, nicht des Komplexes (!); ^{c)} k_s -Werte aus Tabelle 19, S. 76 und Tabelle 28, S. 91; ^{d)} alle ΔG^\ddagger -Werte in kJ mol^{-1} , berechnet nach Gleichung (23)

Den Unterschieden in den heterogenen Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsenergien entsprechen die für die Disproportionierung berechneten Werte: $k_{\text{Disp}}/\text{M}^{-1} \text{s}^{-1} = 6.3 \times 10^4$ [(HMB)₂Ru²⁺]^[24] und 1.6×10^6 (**2a**). In beiden Fällen liegt k_{Disp} jedoch unter den für einen rein diffusionskontrollierten homogenen ET zu erwartenden Werten von etwa 10^8 bis $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ([59] und die Referenzen dort). Pierce und Geiger weisen darauf hin, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Disproportionierung niedriger ausfallen bei Redoxsystemen, in denen ETs mit erheblichen strukturellen Änderungen auftreten. Auch beim homogenen ET muß schließlich die „zusätzliche“ Aktivierungsenergie für die Strukturänderung aufgebracht werden. Allerdings sollte die Geschwindigkeit der Disproportionierung unabhängig vom Elektrodenmaterial sein und damit den Einfluß von strukturellen Faktoren unverfälscht widerspiegeln. Damit bestätigt sich die oben formulierte Schlußfolgerung, daß der $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel beim Hexamethylbenzol eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie als beim Triphenylen erfordert.

4 Zusammenfassung

Zielsetzung. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen und kinetischen Parametern von Zweielektronentransfers und den Molekülstrukturen der dabei umgesetzten Verbindungen. Besonderes Interesse kam dabei der Frage zu, unter welchen Voraussetzungen eine Inversion der Formalpotentiale (der zweite Elektronentransfer ist thermodynamisch vor dem ersten begünstigt) auftritt.

Experimente. Mit den Methoden der Cyclovoltammetrie und der Chronocoulometrie wurden die Reaktionsmechanismen der Zweielektronenreduktionen dreier unterschiedlich substituierter N,N' -dialkyl-4,5-dimethyl-imidazolium-2-dithiocarboxylate (**1a–c**), eines Bis(triphenyl)rutheniumkomplexes (**2a**) und dreier Bis(cyclophan)rutheniumkomplexe (**2b–d**) erforscht. Die Strukturen der genannten Verbindungen zeigt [Abbildung 2, S. 6](#). Als Arbeitselektrode diente in allen Fällen eine Glaskohle-Makroelektrode, als Lösungsmittel entweder THF (**1a–c**), PC (**2a–d**) oder CH_2Cl_2 (**2a–d**).

Bei **2a** in CH_2Cl_2 war wegen störender Adsorption eine detaillierte Untersuchung des Mechanismus der Reduktion nicht möglich. In allen anderen Fällen konnten die experimentellen Cyclovoltammogramme numerisch simuliert werden, wobei es gelang, gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation zu erzielen.

Elektroanalytik der Imidazol-dithiocarboxylate 1a–c. Die Imidazol-dithiocarboxylate werden bei stark negativen Potentialen in THF zu den entsprechenden 1,1-Dithiolat-Anionen $\mathbf{1}^{2-}$ reduziert. In der Reihe **1a–c** gelangt man dabei von komprimierten Potentialen (kleiner Wert von ΔE^0) bis zu invertierten Potentialen ($\Delta E^0 < 0$). Ein relativ einfaches Valence-Bond-Modell genügt, um diese Abnahme von ΔE^0 durch den zunehmenden Raumbedarf der N-Alkylsubstituenten zu erklären. Die Verbindungen **1a–c** stellen damit ein Beispiel dar für die Möglichkeit, durch sterische Substituenteneffekte die relative Lage der beiden Formalpotentiale eines Zweielektronentransfers gezielt zu steuern.

Die Interpretation der kinetischen Daten wird bei allen untersuchten Verbindungen durch den Doppelschichteffekt erschwert, durch den die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten um eine bis zwei Größenordnungen kleiner ausfallen als die „wahren“ (also nicht vom Doppelschichteffekt beeinflussten) Geschwindigkeitskonstanten. Dies konnte durch Messungen mit der Vergleichssubstanz Ferrocen nachgewiesen werden.

Ein Vergleich der nach der MARCUS-Theorie berechneten Aktivierungsenergien für die einzelnen Elektronentransfers im System $\mathbf{1}^{0/-2-}$ zeigt, daß die Strukturänderung während des zweiten ETs eine mit nur circa 2 kJ mol^{-1} recht geringe Erhöhung von ΔG^\ddagger bewirkt. In der Reihe **1a–c** ist keine Zunahme von ΔG^\ddagger festzustellen, der

thermodynamische Substituenteneffekt spiegelt sich also überraschenderweise *nicht* in der Reaktionskinetik wider.

Elektroanalytik der Rutheniumkomplexe 2a–d. Auch bei den Rutheniumkomplexen findet sich ein Zusammenhang zwischen Strukturänderung und Thermodynamik: nur beim Triphenylenkomplex **2a**, bei dem die Geometrieänderung des Moleküls beim $\eta^6 \rightarrow \eta^4$ -Haptizitätswechsel (planarer C_6 -Ring \rightarrow gewinkelter C_6 -Ring) am größten sein dürfte, findet man in PC eine *Potentialinversion*. Bei **2b–d** liegen die an das Ruthenium gebundenen C_6 -Ringe der Cyclophanliganden dagegen schon in der 2^{2+} -Stufe in gewinkelter Form vor. Die dementsprechend geringere Strukturänderung beim Haptizitätswechsel reicht nur für eine *Potentialkompression* aus, die bei **2c** und **2d** durch den M-Effekt der Vinyl/Vinylesterliganden verstärkt wird.

Der Wechsel vom sehr polaren PC zum schwach polaren CH_2Cl_2 bewirkt bei **2b–d** die erwartete Vergrößerung von ΔE^0 . Überraschend ist hier allerdings, daß die beobachteten Veränderungen der Formalpotentiale nicht allein durch die in CH_2Cl_2 kleineren Solvatationsenergien der *Kationen* erklärt werden können, sondern nur mit einer ebenfalls verkleinerten Solvatationsenergie der *Neutralkomplexe*. Die gängige Erklärung der „thermodynamischen Peakaufspaltung“^[24] mit elektrostatischen Effekten^[84] greift also etwas zu kurz.

Während die berechneten ΔG^\ddagger -Werte in der Reihe **2b–d** in PC und in CH_2Cl_2 keinen signifikanten Trend erkennen lassen und bei allen drei Komplexen die Aktivierungsenergien des ersten und des zweiten Elektronentransfers etwa gleich groß sind, ist bei **2a** die Aktivierungsenergie des zweiten ETs um 8 kJ mol^{-1} größer als die des ersten. Damit spiegeln sich nur im Fall des Triphenylen-Rutheniumkomplexes **2a** die thermodynamischen Daten eindeutig in der Reaktionskinetik wider.

Fazit. Der für den Zweielektronentransfer wohl wichtigste Parameter, ΔE^0 , reflektiert deutlich das Ausmaß der prinzipiell mit jedem ET verbundenen Strukturänderung des Moleküls und reagiert empfindlich auf eine Variation der sterischen und/oder elektronischen Moleküleigenschaften durch Substituentenwechsel. Die Aktivierungsenergien der heterogenen ETs reagieren dagegen wesentlich schwächer auf solche Änderungen. Große Unterschiede in den Aktivierungsenergien der beiden ETs sind nur dann zu erwarten, wenn einer der ETs mit einer sehr ausgeprägten Strukturänderung des Moleküls verbunden ist. Eine Potentialinversion muß also durchaus nicht immer mit einem langsameren zweiten ET verbunden sein.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte und Messverfahren

5.1.1 Routinemethoden

Die folgenden Messungen wurden vom Fachpersonal der chemischen Institute der Universität Tübingen durchgeführt:

Elementaranalysen. Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte vollautomatisch durch Verbrennen in einem Gerät der Firma CARLO ERBA, Modell 1106.

FAB-Massenspektren. wurden an einem Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 70 der Firma FINNIGAN MAT mit einer Ionenquellentemperatur von 50 °C in einer NBA-Matrix aufgenommen.

NMR-Experimente. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an BRUKER Spektrometern AM 250 und AMX 400 mit Standardtechniken und Programmen der Firma BRUKER gemessen. Die Werte für die chemische Verschiebung (δ) sind in ppm bezogen auf TMS angegeben, wobei die Restsignale der Lösungsmittel als interne Standards verwendet wurden.

5.1.2 Elektroanalytik

Meßgerät. Als Meßgerät für Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometriemessungen sowie für potentialkontrollierte Elektolysen diente eine „BAS 100 B/W electrochemical workstation“ der Firma BAS (BIOANALYTICAL SYSTEMS, West Lafayette, IN, USA), die an einen Standard 80486 Personal Computer angeschlossen war. Die Aufzeichnung und Auswertung der Meßdaten erfolgte mit dem Programm BAS 100W in den Versionen 1.2 und 2.0.

Alle Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometriexperimente wurden bei Raumtemperatur unter Argon in einer gasdichten Vollglaszelle mit Dreielektrodenanordnung und Schutzgasanschluß durchgeführt.

Arbeitselektroden. Als Arbeitselektroden dienten Glaskohle-Arbeitselektroden (GC-Elektroden) der Firma BAS mit einem Durchmesser von 3 mm, die mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BUEHLER, 0.05 μm) poliert wurden. Da die „Lebensdauer“ dieser Elektroden begrenzt ist, mussten im Verlauf der Arbeit zwei verschiedene Exemplare eingesetzt werden. Die elektroaktive Fläche A der ersten Arbeitselektrode wurde durch mehrere Serien von Chronocoulometriemessungen mit Ferrocen (Fc) in PC/0.1 M NBu_4PF_6 zu $(0.082 \pm 0.005) \text{ cm}^2$ bestimmt; diese Elektrode kam bei den Experimenten mit **2a** und **2b** in PC zum Einsatz. Für die Fläche der bei allen übrigen Versuchen verwendeten zweiten Elektrode wurde durch analoge Messungen mit Fc in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$ NBu_4PF_6 der Wert $A = (0.064 \pm 0.005) \text{ cm}^2$ erhalten. Die zur Flächenberechnung

benötigten Werte des Diffusionskoeffizienten von Ferrocen in CH_2Cl_2 ($2.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[89]) und PC ($3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[90]) entstammen der angegebenen Literatur.

Gegenelektrode. Als Gegenelektrode diente eine spiralförmig gebogene Pt-Drahtelektrode (Durchmesser des Drahtes 1 mm, Durchmesser der Spirale circa 7 mm, Eigenanfertigung des Autors).

Referenzelektrode. Bei allen Experimenten wurde eine Doppelreferenzelektrode nach Garreau et. al.^[48] eingesetzt. Dabei fungierte eine Ag/Ag^+ -Elektrode (0.01 M AgClO_4 /0.1 M NBu_4PF_6 in CH_3CN) als Referenzsystem, welches durch zwei Zwischenfritten aus Glas (G4) von einer Haber-Luggin-Kapillare getrennt wurde. Ein in die Meßlösung eintauchender Platindraht (Durchmesser 1 mm) wurde mit der Referenzelektrode über einen 0.01 F-Kondensator verbunden.

Potentialstandard. Alle Potentiale sind auf den externen Potentialstandard Ferrocen/Ferroceniumion (Fc/Fc^+)^[91] bezogen. Das verwendete Ferrocen stammte von der Firma ALDRICH. Zur Bestimmung des Potentials von Fc/Fc^+ vs. Ag/Ag^+ wurden fünf unabhängige Cyclovoltammetrie-Meßreihen mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0.02 V s^{-1} und 0.2 V s^{-1} unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie bei den Messungen mit den Verbindungen 1 und 2 durchgeführt. Diese Messungen ergaben ein Formalpotential von $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = (+0.176 \pm 0.004) \text{ V}$ in THF und einen Wert von $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = (+0.055 \pm 0.004) \text{ V}$ in PC. Die Minimalwerte der Peakpotentialdifferenzen ΔE_p betragen $(0.061 \pm 0.002) \text{ V}$ in THF und $(0.063 \pm 0.003) \text{ V}$ in PC bei $\nu = 0.02 \text{ V s}^{-1}$. Mit zunehmendem ν vergrößern sich die ΔE_p -Werte in beiden Lösungsmitteln. Damit liegt das Ferrocen/Ferroceniumpaar in beiden Lösungsmitteln als quasireversibles Redoxsystem vor.

Der Potentialstandard für Dichlormethan, $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = (+0.227 \pm 0.03) \text{ V}$ vs. Ag/Ag^+ , wurde von Carsten Tittel (Arbeitskreis Speiser) ermittelt^[57].

Grundstromkorrektur und iR -Kompensation. Alle Cyclovoltammogramme und Chronocoulogramme dieser Arbeit sind – wenn nicht anders angegeben – grundstromkorrigiert, wobei die Grundstromkurven vor Zugabe des Substrats aufgenommen und später mit Hilfe des BAS 100 W-Programms subtrahiert wurden. Die iR -Kompensation in der Cyclovoltammetrie wurde mit manuell gewählten Geräteeinstellungen durchgeführt. Für jede Kombination aus Vorschubgeschwindigkeit und Substratkonzentration wurde je eine Serie von Grundströmen und Cyclovoltammogrammen aufgenommen, bei der die Höhe des zu kompensierenden Widerstandes vom Bereich der Unterkompensation bis zur beginnenden Oszillation variiert wurde. Aus diesen Serien wurden diejenigen Kurven ausgewählt, die eine maximale Kompensation ohne Oszillationen oder andere Störungen aufwiesen.

Peakstromverhältnisse. Die Werte des Peakstromverhältnis ($i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$) wurden nach der empirischen Formel von Nicholson^[92] berechnet.

Chronocoulometrie. Chronocoulogramme wurden im Anschluß an die Cyclovoltammogramme mit unveränderter experimenteller Anordnung aufgenommen und als „double-step“-Experimente^[55] durchgeführt.

Numerische Simulationen^[58] wurden unter Annahme planarer Diffusion mit dem kommerziellen Programm „DigiSim“^[93] (BAS, Version 2.1; Rechenalgorithmus: FIFD, Standardeinstellungen der numerischen Optionen) durchgeführt.

5.2 Lösungsmittel und Leitsalz für die Elektrochemie

5.2.1 Leitsalz, Allgemeines

In allen elektroanalytischen Experimenten diente Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat, NBu_4PF_6 ^[94] als Leitsalz. Bei allen Experimenten in THF und den meisten der Experimente in PC und CH_2Cl_2 wurde mit einer Konzentration von 0.2 M NBu_4PF_6 gearbeitet, nur bei den in einem frühen Stadium der Arbeit durchgeführten Messungen mit **2a** in PC und **2b** in CH_2Cl_2 wurden 0.1 M-Lösungen eingesetzt. Alle Elektrolytlösungen wurden vor Gebrauch mittels dreier „freeze-pump-thaw“-Zyklen^[95] entgast.

5.2.2 Acetonitril

Über CaCl_2 vorgetrocknetes Acetonitril wurde vier Stunden mit P_2O_5 am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Mit Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl, ALDRICH oder FLUKA) wurde nochmals vier Stunden am Rückfluß gekocht, abdestilliert, ein zweites Mal mit P_2O_5 vier Stunden am Rückfluß gekocht und wieder abdestilliert. Das Destillat wurde durch eine mit neutralem Aluminiumoxid gepackte Säule (Länge 15 cm, Innendurchmesser 2 cm) geschickt. Das verwendete Al_2O_3 war zuvor einige Stunden bei 140 °C im Trockenofen erhitzt worden.

5.2.3 Dichlormethan

Für alle elektroanalytischen Experimente wurde mit Cyclohexen stabilisiertes Dichlormethan von BURDICK & JACKSON verwendet. Der Stabilisator wurde durch fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne (Länge 1 m, Innendurchmesser 5 cm, gefüllt mit Glasringen) abgetrennt. Das so gereinigte CH_2Cl_2 wurde mit aktiviertem basischem Al_2O_3 getrocknet, wie im Abschnitt über THF weiter unten beschrieben.

Das von anderen Firmen angebotene, in der üblichen Weise mit Amylen stabilisierte CH_2Cl_2 erwies sich als unbrauchbar für elektroanalytische Messungen. Amylen kann aufgrund seiner geringen Siedepunktsdifferenz zu Dichlormethan nicht unter vertretbarem Aufwand abgetrennt werden und macht sich als oxidierbare Verbindung im elektroanalytischen Experiment störend bemerkbar.

5.2.4 Propylencarbonat

Propylencarbonat (PC) der Firmen ALDRICH (purum) oder MERCK (zur Synthese) wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation über eine Füllkörperkolonne mit Vakuummantel (Länge 50 cm, Innendurchmesser 2.5 cm, gefüllt mit Glasringen) gereinigt. Der Druck wurde dabei durch einen elektrischen „vacuum-controller“ bei 0.2 mbar gehalten.

5.2.5 Tetrahydrofuran

THF (FLUKA oder ALDRICH, purum) wurde zwei Stunden mit Natrium/Benzophenon am Rückfluß gekocht, abdestilliert und dann unter Schutzgas mittels einer Al_2O_3 -Säule getrocknet. Diese Säule (Länge ca. 30 cm, Innendurchmesser circa 3 cm) war zu etwa einem Viertel mit aktiviertem neutralem Al_2O_3 gefüllt. Die oben mit einer NS29-Schliffhülse sowie einem Stickstoffhahn und unten mit einem Teflonhahn versehene Säule aus braunem Laborglas diente auch zum Aufbewahren des trockenen THF (Haltbarkeit etwa ein bis zwei Wochen), welches bei Bedarf in einen evakuierten Stickstoffkolben abgelassen wurde. Der Stickstoffkolben war zuvor mit einem Kalibrierstrich (für das benötigte THF-Volumen) versehen und mit der jeweils benötigten Menge NBu_4PF_6 beschickt worden.

Aktivieren des Aluminiumoxids: Al_2O_3 wurde in einem halbgefüllten 1000 ml Schlenkrohr mit einem Ringofen der Firma HERAEUS 5 Stunden bei 400 °C unter 5×10^{-5} mbar erhitzt.

5.3 Synthesen

5.3.1 Allgemeines

Soweit nicht anders angegeben, wurden alle für Synthesen verwendeten Lösungsmittel und Grundchemikalien von der Chemikalienausgabe des Chemischen Zentralinstituts der Universität Tübingen bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Als Schutzgas diente Argon 4.8 der Firma MESSER-GRIESSHEIM. Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmeßgerät nach Dr. TOTTOLI der Firma BÜCHI gemessen und sind unkorrigiert.

Die Imidazolyl-2-yliden- CS_2 -Addukte **1a–c**^[64] erhielt der Autor von Dr. Gerd Weyers (Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Arbeitsgruppe Prof. Kuhn). Da diese Substanzen noch elektroaktive Verunreinigungen aufwiesen, wurden sie durch Sublimation bei 185 °C/ 5×10^{-2} mbar gereinigt. Die [2₂]Paracyclophan-Rutheniumkomplexe **2b**^[33], **2c**^[82] und **2d**^[78] stellten Susanne Schneider und Dr. Ioannis Zagos (Arbeitskreis Speiser) freundlicherweise zur Verfügung.

Die Darstellung des Triphenylen-Rutheniumkomplexes **2a** sowie seiner Vorstufen 1,4-Dihydrotriphenylen und Di- μ -chloro-bis[chloro(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)] wurde schon in der Diplomarbeit des Autors beschrieben. Da die Synthesevorschrif-

ten gegenüber der Diplomarbeit verbessert werden konnten und da es bei diesen Synthesen auf Details ankommt, werden die angewandten Prozeduren hier dennoch ausführlich beschrieben.

5.3.2 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Dodekahydrotriphenylen

Nach [96]: In einem Zweiliter-Rundkolben mit Rückflußkühler legt man 870 ml auf 0°C vorgekühltes Methanol vor und läßt unter starkem Rühren (großen, hantelförmigen Rührfisch verwenden) insgesamt 150 ml konz. Schwefelsäure einfließen. Die Zugabe der Schwefelsäure muß wegen der großen Wärmeentwicklung beim Mischen vorsichtig und in vielen kleinen Portionen erfolgen. Anschließend gibt man 290 ml (275.5 g, 2.81 mol) Cyclohexanon zu und kocht acht bis neun Stunden am Rückfluß. Eine kürzere Reaktionszeit führt zu verminderter Ausbeute. Das Reaktionsgemisch ist anfangs klar und farblos, färbt sich dann zunächst rotbraun und wird später schwarzbraun und trüb.

Nach Beendigung der Reaktion läßt man über Nacht abkühlen, wobei das Dodekahydrotriphenylen als klebriger, zäher, schmutzig weißer Niederschlag ausfällt. Durch eine Porzellannutsche saugt man ab und wäscht den Niederschlag mit 200–300 ml Methanol.

Das Reinprodukt erhält man durch Umkristallisieren: in einem Einliter-Kolben mit Rückflußkühler bringt man das Rohprodukt mit 400 ml Ethanol zum Sieden und gibt dann solange Toluol zu, bis eine klare Lösung entsteht. Man läßt im Heizpilz langsam auf Raumtemperatur abkühlen und stellt den Kolben dann über Nacht in den Kühlschrank, wobei Dodekahydrotriphenylen in großen farblosen Nadeln auskristallisiert. Dann saugt man durch eine vorgekühlte Porzellannutsche das Lösungsmittel ab und kristallisiert nochmals nach der gleiche Prozedur um. Schließlich saugt man erneut ab, wäscht mit wenig kaltem Methanol und trocknet zwei Stunden bei 120°C im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 18.5 g Dodekahydrotriphenylen (77.0 mmol, 8.2% der Theorie, 106% der Literatur^[96], bezogen auf Cyclohexanon) in Form farbloser Nadeln. Schmelzpunkt: 230–233°C (Lit.: 232–233 °C^[96]). ¹H-NMR (ca. 8 bis 10 mg in CDCl₃) : 1.77–1.82 (m, 12 H); 2.56–2.59 (m, 12H). ¹³C-NMR: 23,12 (6C), 26,87 (6C), 132,64 (6C). Die ¹³C-NMR-Daten stimmen mit der Literatur^[97] überein, dort ist auch die Zuordnung der Signale zu den C-Atomen angegeben. Daten zu ¹H-NMR fanden sich nicht in der Literatur.

5.3.3 Triphenylen

Analog zu [98]: Katalytische Dehydrierung von Dodekahydrotriphenylen: 1.5 g Pd/Aktivkohle (MERCK, 10% Pd) werden über Nacht im Trockenofen bei 100–140 °C aktiviert und dann in einem Mörser mit 15.0 g (62.4 mmol) Dodekahydrotriphenylen verrieben. Diese Mischung füllt man in ein 1 l-Schlenkrohr, welches mit einem

Schutzgas/Vakuum-Anschluß und einem Gasausgang mit zwei Blasenählern (der erste leer, der zweite mit Paraffinöl gefüllt) versehen ist. Nachdem das Schlenkrohr mehrmals abwechselnd evakuiert und mit Argon gefüllt wurde, schließt man die Schutzgaszuleitung, öffnet den Gasausgang und heizt die Mischung auf. Als Heizquelle dient ein Graphitbad in einem Aluminium-Kochtopf auf einer 1200 W Heizplatte.

Bei einer Badtemperatur von 230–270 °C setzt eine deutliche Gasentwicklung (H_2) ein. Die Reaktion muß nun ständig kontrolliert werden, um eine zu heftige oder zu langsame H_2 -Entwicklung zu vermeiden. Falls ein Unterdruck auftritt, ist die Schutzgaszufuhr vorübergehend wieder zu öffnen. Die Reaktionstemperatur steuert man durch den Regler der Heizplatte und durch Herauf- bzw. Herunterfahren des Heizbades mit Hilfe einer Hebebühne.

Nach ca. 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ Stunden kommt die H_2 -Entwicklung zum Ende. Man heizt dann im Verlauf einer weiteren Stunde bis auf ca. 330 °C auf und stellt dann die Heizung ab. Nachdem die Reaktionsmischung auf ca. 20–40 °C abgekühlt ist, gibt man 300 ml Toluol zu, erhitzt unter Rühren auf ca. 100 °C und filtriert dann heiß durch ein Faltenfilter. Diese Prozedur wird ein bis zweimal wiederholt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer auf ein kleines Volumen (10–50 ml) eingengt. Schließlich wird zweimal aus einer Ethanol/Toluol-Mischung umkristallisiert und getrocknet, wobei genauso vorgegangen wird wie bei der Synthese von Dodekahydrotriphenylen. Das Triphenylen kristallisiert in Form feiner farbloser Nadeln aus.

Recycling des Katalysators: Der Katalysator wird gesammelt, mit Toluol und anschließend mit viel Ethanol gewaschen und schließlich im Trockenofen getrocknet.

Ausbeute: 12.1 g Triphenylen (53 mmol, 85 % der Theorie). Schmelzpunkt: 196°C–197°C (Lit.: 196°C^[99], 199°C^[100]). 1H -NMR (ca. 10 mg in $CDCl_3$): 7.63–7.70 (m, 6H); 8.63–8.69 (m, 6H). Die 1H -NMR-Daten stimmen mit der Literatur^{[101][102]} überein.

5.3.4 1,4-Dihydrotriphenylen

Nach [103]: Apparatur: 2 l-Dreihalskolben (drei senkrechte Hälse mit NS 29) mit Kältethermometer, KPG-Rührer und einem kombinierten Gaseinlaß/Gasauslaß mit angeschlossenen Blasenählern (der erste leer, der zweite mit Paraffinöl gefüllt). Der Kolben taucht in ein Acetonkältebad ein, das durch einen Kryostaten auf –60 °C gekühlt wird. Über ein Glasrohr (Innendurchmesser 4 mm oder größer) ist der Kolben an eine NH_3 -Druckgasflasche mit Doppelventil angeschlossen. Das Glasrohr ist über ein kurzes Schlauchstück mit dem Auslaßventil für flüssigen Ammoniak verbunden.

Man läßt innerhalb weniger Minuten circa 300–350 ml flüssigen Ammoniak in den Kolben fließen, schneidet dann die Schlauchverbindung zwischen Glasrohr und Ammoniakflasche durch und entfernt das Glasrohr. Dann gießt man durch einen

Weithals-Glastrichter im Argon-Gegenstrom eine auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlte Lösung von 4.00g Triphenylen in 350 ml absolutem THF in den Kolben. Das THF (Fluka, purum) wurde mit Natrium/Benzophenon absolutiert. Wenn die Temperatur der Mischung auf $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesunken ist, gibt man 0.29 g frisch geschnittenes Lithium zu. Das Lithium wurde zuvor im Argon-Gegenstrom in mehrere kleine Stückchen geschnitten, die man in einen Stickstoffkolben fallen läßt und darin bis zum Gebrauch unter Schutzgas aufbewahrt. Innerhalb einiger Minuten löst sich das Lithium in der farblosen Mischung auf, die sich daraufhin zunächst braunviolett und dann tief dunkelblau färbt.

Nach einer Reaktionsdauer von $3\frac{1}{4}$ Stunden, während derer sich die Farbe der Mischung nicht verändert, ersetzt man den KPG-Rührer durch einen Schliffstößel und das Thermometer durch ein Gummiseptum. Dann durchsticht man dieses Septum mit einer starken Messingkanüle (Innendurchmesser etwa 2 mm), entfernt das Kühlbad und sperrt den Gasauslaß. Schließlich führt man die Kanüle in die Reaktionsmischung ein und dreht die Argonzufuhr ab.

Die Ammoniaklösung wird nun durch ihren eigenen Dampfdruck aus dem Dreihalskolben getrieben und im Argon-Gegenstrom in einen mit wäßriger Ammoniumchloridlösung beschickten Zweiliter-Stickstoffkolben überführt. Bei der Ammoniumchloridlösung (circa 1 l) handelt es sich um eine gesättigte Lösung, die vor Gebrauch zuerst durch zweistündiges Rückflußkochen unter schwachem Argonstrom entgast und dann auf $0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlt wurde.

Wenn nahezu die ganze Ammoniakphase übergegangen ist, öffnet man am Dreihalskolben wieder die Argonzufuhr, entfernt das Gummiseptum und gießt die wäßrige Lösung in den Kolben, um auch die letzten Reste der Reaktionsmischung zu hydrolysieren. Danach spült man den Zweiliter-Stickstoffkolben zweimal mit je 100 ml Toluol aus und gibt dieses in den Dreihalskolben. Anschließend läßt man dieses Zweiphasengemisch über Nacht offen rühren, wobei ein Großteil des THF und des Ammoniak verdunstet und das Dihydrotriphenylen in das Toluol übergeht.

Man trennt die organische Phase ab, wäscht die wäßrige Phase zweimal mit je 80 ml Toluol und vereinigt dann die organischen Phasen. Anschließend wäscht man diese organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure und noch drei- bis viermal mit je 100 ml Wasser, bis das Waschwasser neutral reagiert. Dann wird die organische Phase über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und bis zur Trockne einrotiert.

Nach dreistündigem Trocknen bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ am Ölpumpenvakuum erhält man 3.90 g eines leicht gelblichen Rohproduktes mit der Zusammensetzung 50 % 1,4-Dihydrotriphenylen, 30% Triphenylen sowie 20% Tetrahydro- und Hexahydrotriphenylen. Diese Werte wurden durch quantitative Analyse des ^1H -NMR-Spektrums und Vergleich mit den entsprechenden Literaturdaten^[103] erhalten.

Sublimation des Rohprodukts bei 120 °C/ 3×10^{-2} mbar liefert ein farbloses Produkt, dessen Zusammensetzung sich jedoch laut $^1\text{H-NMR}$ -Daten nicht verändert hat. Durch neunmaliges Umkristallisieren des Sublimates aus Ethanol konnte der Anteil an Dihydrotriphenylen auf 66% gesteigert werden (Triphenylen: 6%, Tetrahydro- und Hexahydrotriphenylene: 28%); allerdings betrug die Menge des so gereinigten Produktes nur noch 1.05 g.

5.3.5 Di- μ -chloro-bis[chloro(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)]

Nach [104] (analog): 440 mg des bei der Synthese von 1,4-Dihydrotriphenylen erhaltenen Produkts (66% Gehalt an 1,4-Dihydrotriphenylen, entsprechend 1.26 mmol) werden in einem 250 ml Rundkolben mit Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dabei löst das 1,4-Dihydrotriphenylen nicht vollständig auf. Zu dieser Mischung gibt man 145 mg $\text{RuCl}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ (Degussa, 35,45% Ru, entsprechend 0.51 mmol Ru) in 50 ml Ethanol. Das verwendete Rutheniumtrichlorid war vorher in 50 ml H_2O gelöst und das Wasser dann am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen worden, um eventuell vorhandenes HCl zu entfernen.

Nachdem man die Mischung 24 Stunden am Rückfluß gekocht hat, sind alle 1,4-Dihydrotriphenylenkristalle verschwunden und es hat sich ein schwarzbrauner Niederschlag gebildet. Man entfernt den Rückflußkühler, engt auf circa 50 ml ein und läßt auf Raumtemperatur abkühlen.

Nachdem der Niederschlag über Nacht gereift ist, filtriert man durch eine Glasfritte (G4) ab. Das Rohprodukt wird erst mit 20 ml H_2O und dann mit kleinen Portionen Diethylether so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Triphenylen mehr nachweisbar ist. Zum Nachweis des Triphenylens bringt man einen kleinen Tropfen des Filtrats auf eine DC-Platte auf und betrachtet sie unter UV-Licht (254 nm).

Zweistündiges Trocknen des gewaschenen Niederschlags bei 60 °C am Ölpumpenvakuum liefert 178 mg Produkt (0.22 mmol, entspricht 87% der Theorie, bezogen auf Ru) in Form eines olivgrün-dunkelbraunen mikrokristallinen Pulvers. Dieses Pulver ist luftstabil und unlöslich in Ethanol, CHCl_3 , Aceton, Wasser sowie unpolaren Lösungsmitteln. In DMSO und DMF ist eine sehr geringe Löslichkeit zu beobachten. Bis über 200 °C ist die Verbindung unverändert stabil, ab etwa 220–250 °C tritt allmähliche Zersetzung ein.

Wegen ihrer Unlöslichkeit konnte die Substanz nicht durch NMR-Spektroskopie und auch nicht durch FAB-Massenspektroskopie charakterisiert werden. Die Elementaranalysen der Produkte mehrerer Reaktionsansätze zeigten starke Schwankungen und stimmten nicht mit den theoretischen Werten überein: experimentell: 36.0%–42.8% C, 2.7%–3.9% H, 31.2%–36.1% Cl, theoretisch: 54.0% C, 3.0% H, 17.7% Cl. Vermutlich ist das Produkt erheblich durch polymere Nebenprodukte verunreinigt oder fällt überhaupt nicht als stöchiometrische Substanz an.

Die Formulierung der erhaltenen Substanz als Di- μ -chloro-bis[chloro(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)] ist daher hypothetisch.

Anmerkungen: Die Reaktion wurde mehrmals durchgeführt, wobei sich zeigte, daß die Ausbeute nicht davon abhängt, wie hoch der prozentuale Gehalt an 1,4-Dihydrotriphenylen im Edukt ist; entscheidend sind vielmehr eine genügend lange Reaktionsdauer (mindestens acht Stunden) und das Reifenlassen des Niederschlages vor dem Abfiltrieren. Mit den Lösungsmittelgemischen Ethanol/H₂O (1:9) und Isopropanol/Ethanol (1:1.5) (jeweils Volumenverhältnisse) wurden etwas schlechtere Ausbeuten von circa 75% erhalten.

5.3.6 Bis(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) (2a)

Nach [105] (analog): Unter Argon wiegt man 400 mg (2.05 mmol) AgBF₄ in einen 25 ml-Stickstoffkolben ein und gießt 20 ml Aceton zu. Danach wird Di- μ -chloro-bis[chloro(η^6 -triphenylen)-ruthenium(II)] (283 mg, 0.35 mmol) in vier Teilportionen zugegeben, wobei man nach jeder Zugabe den Kolben verschließt, dann zunächst 20 Minuten lang bei Raumtemperatur rühren läßt und anschließend den Kolben 15 Minuten lang in ein Ultraschallbad stellt.

Nun zentrifugiert man zur Abtrennung von Silberchlorid die Reaktionsmischung und pipettiert die überstehende Lösung ab. Der im Zentrifugenglas zurückbleibende Niederschlag wird noch zweimal mit Aceton aufgerührt und wieder zentrifugiert. Filtrieren durch eine Glasfritte (G3 oder G4) ist ungeeignet, da die Fritten durch Silberchlorid verstopft werden.

Die gesammelten Zentrifugate engt man am Rotationsverdampfer auf ca. 10 ml ein, gibt 25 ml Trifluoressigsäure sowie 860 mg (3.87 mmol) Triphenylen zu und kocht 13.5 Stunden am Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man die Reaktionsmischung auf 250 ml Diethylether. Den dabei erhaltenen grünlich-braunen Niederschlag läßt man über Nacht reifen, saugt dann durch eine Glasfritte (G3) ab und wäscht das Rohprodukt erst mit viel Diethylether, dann viermal mit je zwei ml Aceton und danach solange mit Ether, bis im Filtrat kein Triphenylen mehr nachweisbar ist (zum Nachweis siehe den vorstehenden Abschnitt).

Zuletzt trocknet man das Produkt 5 Stunden bei 50 °C im Hochvakuum und erhält 298 mg Bis(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)bis(tetrafluoroborat) {0.41 mmol, 58.6% der Theorie, bezogen auf Di- μ -chloro-bis[chloro(η^6 -triphenylen)ruthenium(II)]} als luftstabiles, grünlich-ockergelbes Pulver, welches sich nicht in CHCl₃ oder Ether, mäßig in CH₃NO₂ und recht gut in PC löst. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden; die Verbindung ist bis etwa 220 °C unverändert stabil, bei höheren Temperaturen tritt allmähliche Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

FAB-MS (NBA) (diese Methode detektiert das Monokation des Komplexes): $M_{\text{exp}} \{[\text{Ru}(\text{Triphenylen})_2]^+\} = 558.2 \text{ g mol}^{-1}$, berechnet: $M[^{12}\text{C}_{36} \ ^1\text{H}_{24} \ ^{102}\text{Ru}]^+ = 558.1 \text{ g mol}^{-1}$; Meßgenauigkeit: $\pm 0.2 \text{ g mol}^{-1}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2): d = 7.22 (dd, $^3\text{J} = 4.8$ Hz, $^4\text{J} = 2.5$ Hz, 4 RuC-H), 7.43 (t, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 4 ArH), 7.86 (d, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 4 ArH), 7.91 (dd, $^3\text{J} = 4.8$ Hz, $^4\text{J} = 2.6$ Hz, 4 RuC-H), 7.93 (t, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, 4 ArH), 8.09 (d, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, 4 ArH)

Literatur

- [1] M. Schmittel und A. Burghart, *Angew. Chem.* **109** (1997), 2658
- [2] H. Kurrek und M. Huber, *Angew. Chem.* **107** (1995), 929
- [3] J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **26** (1990), 1
- [4] B. Speiser, *Angew. Chem.* **108** (1996), 2623
- [5] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **43** (1965), 679
- [6] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **24** (1956), 966
- [7] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15** (1964), 155
- [8] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **105** (1993), 1161
- [9] G. Grampp, *Angew. Chem.* **105** (1993), 724
- [10] R. A. Marcus und N. Sutin, *Biochim. et Biophys. Acta* **811** (1985), 265
- [11] N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **30** (1983), 441
- [12] W. R. Fawcett und M. Opallo, *Angew. Chem.* **106** (1994), 2239
- [13] H. Heitele, *Angew. Chem.* **105** (1993), 378
- [14] J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984), 823
- [15] H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **331** (1992), 738
- [16] L. D. Zusman und D. N. Beratan, *J. Chem. Phys.* **105** (1996), 165
- [17] L. D. Zusman und D. N. Beratan, *J. Phys. Chem. A* **101** (1997), 4136
- [18] H. Tributsch und L. Pohlmann, *J. Electroanal. Chem.* **438** (1997), 37
- [19] H. Tributsch und L. Pohlmann, *Science* **279** (1998), 1891
- [20] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **90** (1990), 739
- [21] H. Kojima, A. J. Bard, H. N. C. Wong und F. Sondheim, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976), 5560
- [22] D. H. Evans und K. M. O'Connell in A. J. Bard (Hrsg.), „Electroanalytical Chemistry“, Band 14, S. 113, Marcel Dekker, New York 1986
- [23] R. G. Finke, R. H. Voegeli, E. D. Laganis und V. Boekelheide, *Organometallics* **2** (1983), 347
- [24] D. T. Pierce und W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992), 6063
- [25] G. Huttner und S. Lange, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **B28** (1972), 2049
- [26] M. Y. Darensbourg und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1979), 7425
- [27] W. J. Bowyer und W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985), 5657
- [28] J. Merkert, R. M. Nielson, M. J. Weaver und W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989), 7084

- [29] W.J.Bowyer, J.W.Merkert und W.E.Geiger, *Organometallics* **8** (1989), 191
- [30] J.Phelps und A.J.Bard, *J. Electroanal. Chem.* **68** (1976), 313
- [31] D.H.Evans und K.Hu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996), 3983
- [32] K.-D.Plitzko, G.Wehrle, B.Gollas, B.Rapko, J.Dannheim und V.Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 6556
- [33] E.D.Laganis, R.H.Voegeli, R.T.Swann, R.G.Finke, H.Hopf und V.Boekelheide, *Organometallics* **1** (1982), 1415
- [34] R.T.Swann, A.W.Hanson und V.Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 3324
- [35] R.H.Voegeli, H.C.Kang, R.G.Finke und V.Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 7010
- [36] K.-D.Plitzko und V.Boekelheide, *Angew. Chem.* **99** (1987), 715
- [37] T.Satou, K.Takehara, M.Hirakida, Y.Sakamoto, H.Takemura, H.Miura, M.Tomonou und T.Shinmyozu, *J. Organomet. Chem.* **577** (1999) 58
- [38] R.H.Wopschall und I.Shain, *Anal. Chem.* **39** (1967), 1514
- [39] W.E.Geiger in P.T.Kissinger und W.R.Heineman (Hrsg.), „Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry“, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York 1996, S. 691f.
- [40] O.Hammerich und V.D.Parker, *Electrochim. Acta* **18** (1973), 5
- [41] H.Kiesele, *Anal. Chem.* **53** (1981), 1952
- [42] J.L.Mills, R.Nelson, S.G.Shore und L.B.Anderson, *Anal. Chem.* **43** (1971), 157
- [43] A.W.Bott und J.O.Howell, *Curr. Sep.* **11** (1992), 21
- [44] D.Britz, *J.Electroanal. Chem.* **88** (1978), 309
- [45] P.He und L.J.Faulkner, *Anal. Chem.* **54** (1982), 1313A
- [46] P.He und L.J.Faulkner, *Anal. Chem.* **58** (1986), 517
- [47] E.Eichhorn, A.Rieker und B.Speiser, *Anal. Chim. Acta* **256**, (1992), 243
- [48] D.Garraeu, J.M.Savéant und S.K.Binh, *J. Electroanal. Chem.* **89** (1978), 427
- [49] J.Heinze, *Angew. Chem.* **105** (1993), 1327
- [50] A.J.Bard und L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1980, S. 218
- [51] F.C.Anson und R.A.Osteryoung, *J. Chem. Ed.* **60** (1983), 293
- [52] W.R.Heineman, *Curr. Sep.* **7** (1986), 58
- [53] siehe [50], S. 143
- [54] siehe [50], S. 202 ff.

- [55] F. C. Anson, *Anal. Chem.* **38** (1966), 54
- [56] siehe [50], S. 201 ff.
- [57] B. Speiser, C. Tittel, W. Einholz und R. Schäfer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1741
- [58] B. Speiser, in: A. J. Bard und I. Rubinstein (Hrsg.), *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1996, Vol. 19, Seiten 1–108
- [59] K. Hinkelmann und J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* **91**, (1987), 243
- [60] N. Kuhn, G. Weyers, S. Dümmling und B. Speiser, *Phosphorus, Sulphur and Silicon*, **128** (1997), 45
- [61] N. Kuhn, G. Weyers und G. Henkel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 45
- [62] M. D. Ryan, *J. Electroanal. Chem.* **125** (1978), 45
- [63] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **90** (1990), 739
- [64] N. Kuhn, H. Bohnen und G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **49b** (1994), 1473
- [65] J. Phelps und A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **68** (1976), 313
- [66] Z. Galus, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **4** (1995), 217
- [67] C. P. Andrieux, A. Merz und J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985), 6097
- [68] M. J. Weaver und T. Gennett, *Chem. Phys. Letters* **113** (1985), 213
- [69] R. M. Nielson, M. N. Golovin, G. E. McManis und M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988), 1745
- [70] H. Fernández und M. Zón, *J. Electroanal. Chem.* **332** (1992), 237
- [71] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987), 6788
- [72] W. R. Fawcett und L. Blum, *Chem. Phys. Lett.* **187** (1991), 173
- [73] A. Kapturkiewicz und B. Behr, *J. Electroanal. Chem.* **179** (1984), 187
- [74] D. Astruc, *Chem. Rev.* **88** (1988), 1189
- [75] L. K. Bieniasz und B. Speiser, *J. Electroanal. Chem.* **441** (1998), 277
- [76] L. K. Bieniasz, S. Dümmling, B. Speiser und M. Würde, *J. Electroanal. Chem.* **447** (1998), 173
- [77] siehe [50], S. 529
- [78] B. Gollas, B. Speiser, I. Zagos und C. Maichle-Mössmer, *J. Organomet. Chem.* **602** (2000), 75
- [79] I. Zagos, Dissertation, Universität Tübingen 2000
- [80] B. Gollas, Dissertation, Universität Tübingen 1996
- [81] V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983), 87
- [82] B. Gollas, B. Speiser, J. Sieglén und J. Strähle, *Organometallics* **15** (1996), 260
- [83] C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3278

- [84] E. Ahlberg, O. Hammerich und V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981), 844
- [85] U. Swanholm, B. S. Jensen und V. D. Parker, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. II **1974**, 907
- [86] D. C. Boyd, G. S. Rodman und K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), 1779
- [87] J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **26** (1990), 1
- [88] W. J. Bowyer und W. E. Geiger, *J. Electroanal. Chem.* **239** (1988), 253
- [89] J. B. Cooper und A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.* **315** (1991), 143
- [90] A. J. Zara, S. S. Machado, L. O. S. Bulhões, A. V. Benedetti und T. Rabockai, *J. Electroanal. Chem.* **221** (1987), 165
- [91] G. Gritzner und J. Kůta, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984), 461
- [92] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **38** (1966), 1406
- [93] M. Rudolph, D. P. Reddy, S. W. Feldberg, *Anal. Chem.* **66** (1994), 89A
- [94] S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser und M. Würde, *Curr. Sep.* **15**, (1996), 53
- [95] D. F. Shriver und M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, John Wiley, New York 1986
- [96] C. Mannich, *Chem. Ber.* **40** (1907), 153
- [97] M. A. Wilson, A. M. Vassallo, M. I. Burgar, P. J. Collin, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 3944
- [98] D. Hausigk und G. Koelling, *Chem. Ber.* **101** (1968), 469
- [99] C. Mannich, *Chem. Ber.* **40** (1907), 159
- [100] H. Heaney, I. T. Millar, J. D. Roberts und L. K. Montgomery, *Org. Synth.*, **Coll. Vol. 5** (1973), 1120
- [101] M. Fossatelli und L. Brandsma, *Synthesis* **1992**, 756
- [102] C. S. Chao, C. H. Cheng und C. T. Chang, *J. Org. Chem.* **48** (1983), 4904
- [103] Z. Marcinow, A. Sygula und P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **53** (1988), 3603
- [104] R. A. Zelonka und M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **50** (1972), 3063
- [105] M. A. Bennett und T. W. Matheson, *J. Organometal. Chem.* **175** (1979), 87

Anhang: Tabellen

A1 Experimente mit 1a–c in THF

Tabelle A1 Chronocoulometrie von 1a–c in THF

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
1a							
0.36	0.5	15.8	13.4	10.2	5.19	0.51	9.9
0.36	1	15.7	12.9	14.8	7.54	0.51	9.8
0.36	2	15.4	12.7	21.1	10.7	0.51	9.5
0.36	5	15.6	12.1	34.1	17.9	0.52	9.7
0.67	0.5	28.4	26.4	18.2	8.80	0.48	9.3
0.67	1	27.6	25.2	26.2	12.4	0.47	8.8
0.67	2	27.6	24.3	37.7	18.1	0.48	8.7
0.67	5	28.0	23.3	61.0	30.1	0.49	9.0
1b							
0.23	0.5	12.0	9.79	7.55	3.91	0.52	14.0
0.23	1	11.9	9.30	11.0	5.82	0.53	13.9
0.23	2	12.3	8.75	16.3	9.18	0.56	14.8
0.23	5	12.8	7.99	27.0	16.4	0.61	16.0
0.49	0.5	24.2	21.0	15.0	7.36	0.49	12.6
0.49	1	23.9	19.8	22.1	11.0	0.50	12.3
0.49	2	24.0	19.0	32.1	16.7	0.52	12.4
0.49	5	24.5	17.7	52.3	29.0	0.55	12.9
1c							
0.24	0.5	13.9	9.56	8.95	5.09	0.57	17.2
0.24	1	13.6	9.01	12.9	7.36	0.57	16.6
0.24	2	13.4	8.54	18.4	10.6	0.58	16.1
0.24	5	13.5	7.57	29.6	18.1	0.61	16.2
0.46	0.5	24.6	20.0	15.7	8.17	0.52	14.7
0.46	1	24.1	18.9	22.8	11.9	0.52	14.2
0.46	2	23.9	17.9	32.7	17.4	0.53	13.9
0.46	5	23.8	16.1	52.2	29.3	0.56	13.8

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tabelle A2 Cyclovoltammetrie von **1a** in THF, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	E_p^{III}	E_p^{IV}	$\Delta E_p^{I/IV}$	$\Delta E_p^{II/III}$	$\bar{E}^{I/IV}$	$\bar{E}^{II/III}$
0.36	0.02	-2.341	-2.505	-2.440	-2.276	0.065	0.065	-2.309	-2.473
0.36	0.05	-2.341	-2.509	-2.434	-2.272	0.069	0.075	-2.307	-2.472
0.36	0.1	-2.343	-2.514	-2.433	-2.271	0.072	0.081	-2.307	-2.474
0.36	0.2	-2.345	-2.520	-2.432	-2.269	0.076	0.088	-2.307	-2.476
0.36	0.5	-2.350	-2.531	-2.423	-2.265	0.085	0.108	-2.308	-2.477
0.36	1	-2.356	-2.540	-2.417	-2.261	0.095	0.123	-2.309	-2.479
0.36	2	-2.359	-2.551	-2.409	-2.258	0.101	0.142	-2.309	-2.480
0.67	0.02	-2.339	-2.503	-2.440	-2.277	0.062	0.063	-2.308	-2.472
0.67	0.05	-2.342	-2.510	-2.436	-2.275	0.067	0.074	-2.309	-2.473
0.67	0.1	-2.345	-2.515	-2.430	-2.271	0.074	0.085	-2.308	-2.473
0.67	0.2	-2.348	-2.520	-2.427	-2.269	0.079	0.093	-2.309	-2.474
0.67	0.5	-2.352	-2.529	-2.420	-2.264	0.088	0.109	-2.308	-2.475
0.67	1	-2.355	-2.539	-2.416	-2.263	0.092	0.123	-2.309	-2.478
0.67	2	-2.361	-2.551	-2.401	-2.260	0.101	0.150	-2.311	-2.476

Einheiten: c in mM, ν in Vs^{-1} , alle E in V

Tabelle A3 Cyclovoltammetrie von **1a** in THF, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_p^{III}	i_p^{IV}	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.36	0.02	2.89	3.83	0.32	1.95	57
0.36	0.05	4.79	6.11	0.91	3.43	59
0.36	0.1	6.64	8.39	1.46	4.91	58
0.36	0.2	9.31	11.6	2.15	6.98	58
0.36	0.5	14.6	17.9	3.35	11.1	57
0.36	1	19.9	24.3	4.28	15.3	55
0.36	2	27.7	33.1	5.42	21.5	54
0.67	0.02	5.34	7.18	0.76	3.83	56
0.67	0.05	8.30	10.8	1.95	6.42	55
0.67	0.1	11.6	14.8	3.12	9.24	55
0.67	0.2	16.4	20.6	4.62	13.1	55
0.67	0.5	26.1	31.9	7.35	21.0	55
0.67	1	35.8	43.8	9.41	28.8	53
0.67	2	50.1	60.1	12.1	40.2	53

a) bezogen auf die Null-Linie;

Einheiten: c in mM, i_p in μA , ν in Vs^{-1} , $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Tabelle A4 Cyclovoltammetrie von **1b** in THF, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	E_p^{III}	E_p^{IV}	$\Delta E_p^{I/IV}$	$\Delta E_p^{II/III}$	$\bar{E}^{I/IV}$	$\bar{E}^{II/III}$
0.23	0.05	-2.398	-2.543	-2.451	-2.324	0.074	0.092	-2.361	-2.497
0.23	0.1	-2.400	-2.549	-2.446	-2.324	0.076	0.103	-2.362	-2.498
0.23	0.2	-2.404	-2.556	-2.447	-2.322	0.082	0.109	-2.363	-2.502
0.23	0.5	-2.409	-2.571	— a)	-2.316	0.093	— a)	-2.363	— a)
0.23	1	-2.416	-2.585	— a)	-2.313	0.103	— a)	-2.365	— a)
0.23	2	-2.418	-2.597	— a)	-2.307	0.111	— a)	-2.363	— a)
0.49	0.05	-2.401	-2.542	-2.433	-2.326	0.075	0.109	-2.364	-2.488
0.49	0.1	-2.402	-2.549	— a)	-2.323	0.079	— a)	-2.363	— a)
0.49	0.2	-2.407	-2.559	— a)	-2.321	0.086	— a)	-2.364	— a)
0.49	0.5	-2.412	-2.571	— a)	-2.317	0.095	— a)	-2.365	— a)
0.49	1	-2.418	-2.584	— a)	-2.315	0.103	— a)	-2.367	— a)
0.49	2	-2.425	-2.591	— a)	-2.307	0.118	— a)	-2.366	— a)

a) Wert nicht bestimmbar, da Peak II nur bei kleinen ν aufgelöst ist;
Einheiten: c in mM, ν in Vs^{-1} , alle E in V

Tabelle A5 Cyclovoltammetrie von **1b** in THF, Ströme a)

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_p^{III}	i_p^{IV}
0.23	0.05	3.43	4.70	0.33	2.24
0.23	0.1	4.76	6.36	0.57	3.27
0.23	0.2	6.69	8.83	0.97	4.72
0.23	0.5	10.3	13.2	— b)	7.70
0.23	1	14.1	17.8	— b)	10.8
0.23	2	19.7	23.8	— b)	16.3
0.49	0.05	7.01	9.52	0.92	4.75
0.49	0.1	9.72	12.9	— b)	7.01
0.49	0.2	13.6	17.6	— b)	10.1
0.49	0.5	21.3	26.5	— b)	16.5
0.49	1	29.2	35.9	— b)	22.9
0.49	2	40.1	49.2	— b)	31.5

a) bezogen auf die Null-Linie; b) Wert nicht bestimmbar, da Peak II nur bei kleinen ν aufgelöst ist;

Einheiten: c in mM, i_p in μA , ν in Vs^{-1} , i_p^I $\nu^{-1/2} c^{-1}$ in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Tabelle A6 Cyclovoltammetrie von **1c** in THF, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\overline{E}^{I/II}$
0.24	0.02	-2.473	-2.420	0.053	-2.447
0.24	0.05	-2.478	-2.415	0.063	-2.447
0.24	0.1	-2.482	-2.413	0.069	-2.448
0.24	0.2	-2.493	-2.405	0.088	-2.449
0.24	0.5	-2.501	-2.395	0.106	-2.448
0.24	1	-2.507	-2.390	0.117	-2.449
0.24	2	-2.522	-2.376	0.146	-2.449
0.46	0.02	-2.471	-2.420	0.051	-2.446
0.46	0.05	-2.476	-2.416	0.060	-2.446
0.46	0.1	-2.482	-2.411	0.071	-2.447
0.46	0.2	-2.489	-2.403	0.086	-2.446
0.46	0.5	-2.501	-2.393	0.108	-2.447
0.46	1	-2.510	-2.386	0.124	-2.448
0.46	2	-2.516	-2.376	0.140	-2.446

Einheiten: c in mM, ν in Vs^{-1} , alle E in V

Tabelle A7 Cyclovoltammetrie von **1c** in THF, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_λ	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.24	0.02	4.84	2.07	2.22	0.74	140
0.24	0.05	7.49	3.89	3.45	0.83	137
0.24	0.1	10.3	5.49	4.96	0.85	134
0.24	0.2	14.2	7.52	7.31	0.87	130
0.24	0.5	21.5	11.0	12.3	0.87	125
0.24	1	29.1	14.0	17.9	0.87	119
0.24	2	38.2	17.2	26.4	0.87	111
0.46	0.02	9.20	4.10	4.25	0.76	140
0.46	0.05	13.9	7.74	6.47	0.87	135
0.46	0.1	19.0	11.2	9.18	0.91	130
0.46	0.2	26.1	15.5	13.2	0.92	126
0.46	0.5	39.8	22.6	21.9	0.92	121
0.46	1	52.5	27.9	31.9	0.91	113
0.46	2	71.0	35.2	46.7	0.90	108

a) bezogen auf die Null-Linie;

Einheiten: c in mM, i_p in μA , ν in Vs^{-1} , $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

A2 Experimente mit 2a–d in PC

Tabelle A8 Chronocoulometrie von 2a in PC

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.75	0.5	6.26	5.97	4.84	2.05	0.42	0.23
0.75	1	6.11	5.45	6.60	2.95	0.45	— a)
0.75	2	5.85	4.81	8.93	4.28	0.48	— a)
0.75	5	5.28	3.64	13.0	6.98	0.54	— a)
1.25	0.5	11.4	10.5	8.48	3.76	0.44	0.28
1.25	1	10.6	9.10	11.2	5.17	0.46	— a)
1.25	2	10.1	7.64	15.2	7.67	0.50	— a)
1.25	5	9.00	5.21	22.3	13.2	0.59	— a)
1.75	0.5	15.9	14.2	11.7	5.33	0.46	0.27
1.75	1	15.4	12.2	16.0	7.84	0.49	— a)
1.75	2	14.3	9.75	21.6	11.7	0.54	— a)
1.75	5	12.1	6.12	30.4	19.1	0.63	— a)

a) Bestimmung dieser Werte ist nicht möglich, da Kurven nicht linear sind;
 Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tabelle A9 Chronocoulometrie von 2b in PC

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.67	0.5	6.48	6.45	5.14	1.98	0.39	0.31
0.67	1	9.42	9.39	10.0	3.87	0.39	0.65
0.67	2	9.83	9.45	14.7	5.83	0.40	0.71
0.67	5	10.1	9.35	23.2	9.58	0.41	0.76
1.10	0.5	18.8	17.2	14.9	6.26	0.42	0.97
1.10	1	16.8	15.1	17.7	7.84	0.44	0.77
1.10	2	17.1	14.7	25.2	11.3	0.45	0.80
1.10	5	17.4	14.4	39.5	18.5	0.47	0.83
1.51	0.5	27.0	23.8	21.6	9.33	0.43	1.06
1.51	1	25.1	21.8	26.8	12.0	0.45	0.91
1.51	2	25.5	21.5	37.7	17.4	0.46	0.94
1.51	5	25.7	20.9	58.7	27.7	0.47	0.95

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Die Daten zur Chronocoulometrie von 2c und 2d in PC finden sich auf [Seite 131](#) und [Seite 133](#).

Tabelle A10 Cyclovoltammetrie von **2a** in PC, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\bar{E}^{I/II}$
0.75	0.01	-0.830	-0.798	0.032	-0.814
0.75	0.02	-0.833	-0.797	0.036	-0.815
0.75	0.05	-0.837	-0.792	0.045	-0.815
0.75	0.1	-0.835	-0.794	0.041	-0.815
0.75	0.2	-0.837	-0.791	0.046	-0.814
0.75	0.5	-0.843	-0.787	0.056	-0.815
0.75	1	-0.843	-0.788	0.055	-0.816
0.75	2	-0.847	-0.783	0.064	-0.815
0.75	5	-0.856	-0.777	0.079	-0.817
1.25	0.01	-0.830	-0.798	0.032	-0.814
1.25	0.02	-0.834	-0.799	0.035	-0.817
1.25	0.05	-0.839	-0.793	0.046	-0.816
1.25	0.1	-0.838	-0.795	0.043	-0.817
1.25	0.2	-0.841	-0.792	0.049	-0.817
1.25	0.5	-0.848	-0.787	0.061	-0.818
1.25	1	-0.849	-0.785	0.064	-0.817
1.25	2	-0.855	-0.782	0.073	-0.819
1.25	5	-0.865	-0.773	0.092	-0.819
1.75	0.01	-0.830	-0.798	0.032	-0.814
1.75	0.02	-0.834	-0.799	0.035	-0.817
1.75	0.05	-0.840	-0.794	0.046	-0.817
1.75	0.1	-0.841	-0.796	0.045	-0.819
1.75	0.2	-0.843	-0.793	0.050	-0.818
1.75	0.5	-0.850	-0.787	0.063	-0.819
1.75	1	-0.854	-0.785	0.069	-0.820
1.75	2	-0.858	-0.783	0.075	-0.821
1.75	5	-0.869	-0.773	0.096	-0.821

Einheiten: c in mM, ν in Vs^{-1} , alle E in V

Tabelle A11 Cyclovoltammetrie von 2a in PC, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_λ	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.75	0.01	1.55	0.44	0.41	0.50	21
0.75	0.02	2.30	0.89	0.65	0.60	22
0.75	0.05	3.75	1.98	1.19	0.77	22
0.75	0.1	5.37	3.27	1.85	0.86	23
0.75	0.2	7.59	5.07	2.76	0.93	23
0.75	0.5	11.7	8.30	4.63	0.99	22
0.75	1	16.0	11.6	6.88	1.02	21
0.75	2	22.0	16.1	10.2	1.04	21
0.75	5	33.5	23.8	17.3	1.05	20
1.25	0.01	2.69	0.59	0.64	0.42	21
1.25	0.02	4.12	1.20	1.05	0.50	23
1.25	0.05	6.09	2.81	1.87	0.70	22
1.25	0.1	9.64	5.22	3.29	0.79	24
1.25	0.2	13.5	8.43	5.09	0.89	24
1.25	0.5	20.7	14.4	8.73	0.99	23
1.25	1	28.3	20.2	13.0	1.02	23
1.25	2	38.5	27.6	19.0	1.04	22
1.25	5	57.7	40.8	32.1	1.06	21
1.75	0.01	3.76	0.62	0.94	0.37	22
1.75	0.02	5.60	1.33	1.45	0.45	23
1.75	0.05	9.40	3.40	2.78	0.59	24
1.75	0.1	13.4	6.39	4.50	0.73	24
1.75	0.2	18.8	10.9	7.10	0.85	24
1.75	0.5	28.7	19.1	12.4	0.96	23
1.75	1	39.2	27.4	18.4	1.01	22
1.75	2	53.4	38.0	27.4	1.05	22
1.75	5	80.1	55.9	45.9	1.06	20

^{a)} bezogen auf die Null-Linie;

Einheiten: c in mM, i_p in μA , ν in Vs^{-1} , $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Tabelle A12 Cyclovoltammetrie von **2b** in PC, Potentiale

c/mM	ν/Vs^{-1}	$E_{\text{p}}^{\text{I}}/\text{V}$	$E_{\text{p}}^{\text{II}}/\text{V}$	$\Delta E_{\text{p}}/\text{V}$	$\bar{E}^{\text{I/II}}/\text{V}$
0.67	0.01	-1.037	-0.927	0.110	-0.982
0.67	0.02	-1.041	-0.920	0.121	-0.981
0.67	0.05	-1.037	-0.926	0.111	-0.982
0.67	0.1	-1.035	-0.927	0.108	-0.981
0.67	0.2	-1.039	-0.921	0.118	-0.980
0.67	0.5	-1.043	-0.919	0.124	-0.981
0.67	1	-1.036	-0.927	0.109	-0.982
0.67	2	-1.040	-0.925	0.115	-0.983
0.67	5	-1.047	-0.917	0.130	-0.982
0.67	10	-1.071	-0.905	0.166	-0.988
1.10	0.01	-1.040	-0.930	0.110	-0.985
1.10	0.02	-1.044	-0.920	0.124	-0.982
1.10	0.05	-1.036	-0.928	0.108	-0.982
1.10	0.1	-1.034	-0.929	0.105	-0.982
1.10	0.2	-1.041	-0.923	0.118	-0.982
1.10	0.5	-1.031	-0.932	0.099	-0.982
1.10	1	-1.036	-0.927	0.109	-0.982
1.10	2	-1.049	-0.915	0.134	-0.982
1.10	5	-1.058	-0.900	0.158	-0.979
1.10	10	-1.067	-0.910	0.157	-0.989
1.51	0.01	-1.032	-0.934	0.098	-0.983
1.51	0.02	-1.032	-0.934	0.098	-0.983
1.51	0.05	-1.033	-0.931	0.102	-0.982
1.51	0.1	-1.031	-0.934	0.097	-0.983
1.51	0.2	-1.031	-0.933	0.098	-0.982
1.51	0.5	-1.040	-0.924	0.116	-0.982
1.51	1	-1.039	-0.929	0.110	-0.984
1.51	2	-1.044	-0.924	0.120	-0.984
1.51	5	-1.061	-0.915	0.146	-0.988
1.51	10	-1.063	-0.908	0.155	-0.986

Einheiten: c in mM, ν in Vs^{-1} , alle E in V

Tabelle A13 Cyclovoltammetrie von **2b** in PC, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_λ	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.67	0.01	2.27	1.42	1.04	0.93	34
0.67	0.02	3.27	2.12	1.65	0.98	35
0.67	0.05	4.69	3.27	2.30	1.02	31
0.67	0.1	7.11	5.06	3.45	1.03	34
0.67	0.2	10.2	7.12	5.28	1.04	34
0.67	0.5	16.0	11.1	8.6	1.04	34
0.67	1	22.5	15.9	10.8	1.03	34
0.67	2	32.9	24.3	17.1	1.08	35
0.67	5	46.6	31.9	24.3	1.02	31
0.67	10	68.1	51.0	33.2	1.07	32
1.10	0.01	3.77	2.21	1.76	0.90	34
1.10	0.02	5.19	3.27	2.46	0.95	33
1.10	0.05	7.62	5.06	3.57	0.98	31
1.10	0.1	11.1	7.91	5.22	1.03	32
1.10	0.2	15.8	11.3	7.61	1.03	32
1.10	0.5	25.0	18.4	11.9	1.05	32
1.10	1	35.0	25.7	17.1	1.06	32
1.10	2	49.5	37.1	25.3	1.08	32
1.10	5	80.6	57.5	41.7	1.05	33
1.10	10	105	79.5	51.5	1.08	30
1.51	0.01	5.00	3.00	2.27	0.91	33
1.51	0.02	6.84	4.39	3.09	0.95	32
1.51	0.05	10.6	7.12	4.89	0.98	31
1.51	0.1	15.7	11.1	7.30	1.02	33
1.51	0.2	20.5	14.9	10.0	1.05	30
1.51	0.5	32.0	23.6	16.5	1.07	30
1.51	1	46.9	34.5	23.5	1.07	31
1.51	2	62.8	47.8	36.4	1.13	29
1.51	5	109	81.0	48.9	1.05	32
1.51	10	156	118	75.4	1.08	33

^{a)} bezogen auf die Null-Linie;

Einheiten: c in mM, i_p in μA , ν in Vs^{-1} , $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Tabelle A14 Cyclovoltammetrie von **2c** in PC, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\overline{E}^{I/II}$
0.40	0.01	-0.940	-0.893	0.047	-0.917
0.40	0.02	-0.942	-0.892	0.050	-0.917
0.40	0.05	-0.949	-0.888	0.061	-0.919
0.40	0.1	-0.948	-0.891	0.057	-0.920
0.40	0.2	-0.949	-0.890	0.059	-0.920
0.40	0.5	-0.955	-0.889	0.066	-0.922
0.40	1	-0.958	-0.888	0.070	-0.923
0.40	2	-0.968	-0.881	0.087	-0.925
0.40	5	-0.980	-0.876	0.104	-0.928
0.40	10	-0.991	-0.867	0.124	-0.929
0.78	0.01	-0.944	-0.896	0.048	-0.920
0.78	0.02	-0.944	-0.894	0.050	-0.919
0.78	0.05	-0.946	-0.892	0.054	-0.919
0.78	0.1	-0.951	-0.892	0.059	-0.922
0.78	0.2	-0.950	-0.892	0.058	-0.921
0.78	0.5	-0.954	-0.888	0.066	-0.921
0.78	1	-0.959	-0.888	0.071	-0.924
0.78	2	-0.967	-0.879	0.088	-0.923
0.78	5	-0.975	-0.871	0.104	-0.923
0.78	10	-0.986	-0.865	0.121	-0.926

Einheiten: c in mM, ν in Vs^{-1} , alle E in V

Tabelle A15 Cyclovoltammetrie von **2c** in PC, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_λ	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.40	0.01	1.71	1.21	0.70	0.99	43
0.40	0.02	2.41	1.73	0.99	1.01	43
0.40	0.05	3.72	2.75	1.56	1.03	42
0.40	0.1	5.25	3.90	2.22	1.04	42
0.40	0.2	7.45	5.54	3.27	1.04	42
0.40	0.5	11.9	8.68	5.58	1.04	42
0.40	1	16.1	11.7	8.11	1.05	40
0.40	2	22.1	15.8	12.5	1.07	39
0.40	5	32.9	23.4	21.2	1.11	37
0.40	10	46.3	31.6	33.5	1.12	37
0.78	0.01	3.47	2.41	1.48	0.99	44
0.78	0.02	4.85	3.47	2.05	1.01	44
0.78	0.05	7.64	5.59	3.25	1.02	44
0.78	0.1	10.5	7.72	4.57	1.03	43
0.78	0.2	14.8	11.0	6.57	1.04	42
0.78	0.5	23.3	17.3	10.9	1.05	42
0.78	1	32.0	23.5	15.8	1.06	41
0.78	2	41.5	30.0	22.5	1.07	38
0.78	5	65.3	47.2	38.6	1.09	37
0.78	10	90.6	62.3	61.6	1.10	37

a) bezogen auf die Null-Linie

Einheiten: c in mM, i_p in μA , ν in Vs^{-1} , $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$ **Tabelle A16** Chronocoulometrie von **2c** in PC

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.40	0.5	7.81	8.30	6.36	2.65	0.42	1.97
0.40	1	7.83	7.76	8.55	3.64	0.43	1.98
0.40	2	7.95	7.33	11.9	5.18	0.44	2.04
0.40	5	8.11	6.81	18.4	8.49	0.46	2.12
0.78	0.5	14.9	15.0	11.0	4.68	0.43	1.88
0.78	1	14.8	14.3	15.3	6.52	0.43	1.85
0.78	2	14.9	13.9	21.5	9.29	0.43	1.87
0.78	5	15.0	13.3	33.8	15.1	0.45	1.91

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

Tabelle A17 Cyclovoltammetrie von **2d** in PC, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\overline{E}^{I/II}/V$
0.16	0.01	-0.829	-0.786	0.043	-0.808
0.16	0.02	-0.830	-0.784	0.046	-0.807
0.16	0.05	-0.836	-0.778	0.058	-0.807
0.16	0.1	-0.835	-0.779	0.056	-0.807
0.16	0.2	-0.841	-0.774	0.067	-0.808
0.16	0.5	-0.852	-0.765	0.087	-0.809
0.16	1	-0.857	-0.761	0.096	-0.809
0.16	2	-0.867	-0.754	0.113	-0.811
0.16	5	-0.890	-0.735	0.155	-0.813
0.31	0.01	-0.830	-0.786	0.044	-0.808
0.31	0.02	-0.832	-0.783	0.049	-0.808
0.31	0.05	-0.836	-0.779	0.057	-0.808
0.31	0.1	-0.836	-0.779	0.057	-0.808
0.31	0.2	-0.840	-0.775	0.065	-0.808
0.31	0.5	-0.852	-0.765	0.087	-0.809
0.31	1	-0.856	-0.763	0.093	-0.810
0.31	2	-0.869	-0.752	0.117	-0.811
0.31	5	-0.893	-0.733	0.160	-0.813

Einheiten: c in mM, ν in Vs^{-1} , alle E in V

Tabelle A18 Cyclovoltammetrie von **2d** in PC, Ströme ^{a)}

c/mM	v/Vs^{-1}	$i_p^{\text{I}}/\mu\text{A}$	$i_p^{\text{II}}/\mu\text{A}$	$i_\lambda/\mu\text{A}$	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{I}} v^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.16	0.01	0.55	0.37	0.27	0.99	34
0.16	0.02	0.76	0.50	0.36	0.98	33
0.16	0.05	1.17	0.79	0.58	1.01	33
0.16	0.1	1.64	1.12	0.84	1.02	32
0.16	0.2	2.23	1.54	1.20	1.03	31
0.16	0.5	3.38	2.25	1.99	1.04	30
0.16	1	4.55	2.93	2.88	1.04	28
0.16	2	6.10	4.07	4.16	1.08	27
0.16	5	9.06	5.55	7.17	1.08	25
0.31	0.01	1.09	0.75	0.54	1.02	35
0.31	0.02	1.51	1.08	0.77	1.05	34
0.31	0.05	2.34	1.70	1.22	1.07	34
0.31	0.1	3.24	2.36	1.69	1.07	33
0.31	0.2	4.46	3.21	2.42	1.07	32
0.31	0.5	6.76	4.70	3.95	1.06	31
0.31	1	9.14	6.05	5.61	1.05	29
0.31	2	12.1	7.99	8.10	1.07	28
0.31	5	17.7	10.8	13.7	1.07	25

^{a)} bezogen auf die Null-Linie; ^{b)} in $\text{AV}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

Tabelle A19 Chronocoulometrie von **2d** in PC

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.16	0.5	2.33	2.84	1.97	0.72	0.36	1.10
0.16	1	2.25	2.69	2.57	0.92	0.36	1.02
0.16	2	2.17	2.54	3.38	1.16	0.34	0.95
0.16	5	2.21	2.41	5.20	1.90	0.36	0.98
0.31	0.5	4.58	4.55	3.34	1.34	0.40	1.13
0.31	1	4.34	4.46	4.45	1.70	0.38	1.01
0.31	2	4.32	4.39	6.20	2.39	0.39	1.00
0.31	5	4.32	4.29	9.69	3.86	0.40	1.00

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

A3 Experimente mit **2a–d** in CH₂Cl₂Tabelle A20 Chronocoulometrie von **2a** in CH₂Cl₂

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.12	0.5	2.75	4.33	4.30	2.30	0.54	2.54
0.12	1	2.57	3.12	4.88	2.82	0.58	2.22
0.12	2	2.58	2.26	5.92	3.76	0.64	2.24
0.12	5	2.61	1.38	8.04	5.80	0.72	2.29
0.24	0.5	5.08	7.14	6.53	3.36	0.51	2.17
0.24	1	4.87	5.38	7.92	4.38	0.55	1.99
0.24	2	4.83	3.99	9.90	5.98	0.60	1.96
0.24	5	4.89	2.36	13.9	9.80	0.70	2.01

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tabelle A21 Chronocoulometrie von **2b** in CH₂Cl₂

c ^{b)}	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.68	0.5	18.4	9.54	2.34	1.07	0.67	3.5
0.68	1	18.5	9.69	3.30	1.92	0.65	3.6
0.68	2	19.4	9.69	5.36	3.64	0.67	4.0
0.68	5	21.3	10.9	9.96	7.22	0.68	4.7
1.36	0.5	40.5	14.8	6.63	3.36	0.72	4.3
1.36	1	41.1	15.8	9.63	5.22	0.71	4.4
1.36	2	41.8	18.3	14.3	8.11	0.70	4.6
1.36	5	45.4	18.2	23.7	13.9	0.73	5.4

^{b)} andere Konzentrationen als in [Tabelle A24](#) und [Tabelle A25](#), da Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometriexperimente bei **2b** in CH₂Cl₂ getrennt durchgeführt wurden;

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Die Daten zur Chronocoulometrie von **2c** und **2d** in CH₂Cl₂ finden sich auf [Seite 139](#).

Tabelle A22 Cyclovoltammetrie von **2a** in CH₂Cl₂, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\overline{E}^{I/II}$
0.12	0.03	-0.872	-0.818	0.054	-0.845
0.12	0.1	-0.878	-0.823	0.055	-0.851
0.12	0.3	-0.887	-0.832	0.055	-0.860
0.12	1	-0.907	-0.852	0.055	-0.880
0.12	3	-0.917	-0.859	0.058	-0.888
0.12	10	-0.937	-0.871	0.066	-0.904
0.24	0.03	-0.869	-0.813	0.056	-0.841
0.24	0.1	-0.874	-0.818	0.056	-0.846
0.24	0.3	-0.890	-0.827	0.063	-0.859
0.24	1	-0.904	-0.844	0.060	-0.874
0.24	3	-0.921	-0.858	0.063	-0.890
0.24	10	-0.940	-0.867	0.073	-0.904

Einheiten: c in mM, ν in Vs⁻¹, alle E in V

Tabelle A23 Cyclovoltammetrie von **2a** in CH₂Cl₂, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_λ	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$	$i_p^I \nu^{-1} c^{-1}$
0.12	0.03	1.30	0.31	0.62	0.55	63	5.2
0.12	0.1	3.08	1.07	1.39	0.65	81	3.7
0.12	0.3	7.08	2.77	2.98	0.68	108	2.8
0.12	1	18.8	8.23	7.31	0.71	156	2.3
0.12	3	53.4	25.0	19.1	0.73	257	2.1
0.12	10	187	93.9	31.1	0.67	491	2.2
0.24	0.03	2.32	0.49	1.08	0.52	56	19
0.24	0.1	5.12	1.81	2.44	0.67	67	12
0.24	0.3	11.1	4.58	5.16	0.73	84	8.9
0.24	1	30.0	13.3	11.2	0.71	125	7.2
0.24	3	78.6	36.4	28.2	0.72	189	6.3
0.24	10	272	137	37.0	0.65	359	6.5

a) auf die Null-Linie bezogen;

Einheiten: c in mM, i_p in μ A, ν in Vs⁻¹, $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in AV^{-1/2} s^{1/2} mol⁻¹ cm³,
 $i_p^I \nu^{-1} c^{-1}$ in AV⁻¹ s mol⁻¹ cm³

Tabelle A24 Cyclovoltammetrie von **2b** in CH₂Cl₂, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	E_p^{III}	E_p^{IV}	$\Delta E_p^{I/IV}$	$\Delta E_p^{II/III}$	$\bar{E}^{I/IV}$	$\bar{E}^{II/III}$
0.18	0.1	-0.900	-1.084	-1.020	-0.845	0.055	0.064	-0.873	-1.052
0.18	0.3	-0.903	-1.086	-1.016	-0.843	0.060	0.070	-0.873	-1.051
0.18	1	-0.903	-1.086	-1.013	-0.843	0.060	0.073	-0.873	-1.050
0.18	3	-0.913	-1.103	-1.004	-0.837	0.076	0.099	-0.875	-1.054
0.18	10	-0.920	-1.108	-1.005	-0.838	0.082	0.103	-0.879	-1.057
0.36	0.1	-0.900	-1.083	-1.020	-0.845	0.055	0.063	-0.873	-1.052
0.36	0.3	-0.906	-1.087	-1.018	-0.843	0.063	0.069	-0.875	-1.053
0.36	1	-0.908	-1.089	-1.018	-0.847	0.061	0.071	-0.878	-1.054
0.36	3	-0.912	-1.098	-1.013	-0.843	0.069	0.085	-0.878	-1.056
0.36	10	-0.917	-1.110	-1.004	-0.842	0.075	0.106	-0.880	-1.057

Einheiten: c in mM, ν in Vs⁻¹, alle E in V

Tabelle A25 Cyclovoltammetrie von **2b** in CH₂Cl₂, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_p^{III}	i_p^{IV}	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.18	0.1	2.24	3.04	0.49	1.67	39
0.18	0.3	3.79	5.19	1.02	2.99	38
0.18	1	6.35	9.12	2.04	5.47	35
0.18	3	11.0	16.5	3.75	9.93	35
0.18	10	21.2	30.4	6.25	17.9	37
0.36	0.1	4.38	5.89	0.93	3.22	39
0.36	0.3	7.58	10.1	1.62	5.51	38
0.36	1	13.8	18.6	3.55	10.7	38
0.36	3	24.1	33.5	5.75	19.0	39
0.36	10	41.7	61.0	10.6	36.0	37

^{a)} bezogen auf die Null-Linie

Einheiten: c in mM, i_p in μ A, ν in Vs⁻¹, $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in AV^{-1/2} s^{1/2} mol⁻¹ cm³

Tabelle A26 Cyclovoltammetrie von **2c** in CH₂Cl₂, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\bar{E}^{I/II}$
0.65	0.05	-1.023	-0.872	0.151	-0.948
0.65	0.1	-1.027	-0.876	0.151	-0.952
0.65	0.2	-1.031	-0.874	0.157	-0.953
0.65	0.5	-1.034	-0.868	0.166	-0.951
0.65	1	-1.046	-0.863	0.183	-0.955
0.65	2	-1.048	-0.860	0.188	-0.954
0.65	5	-1.052	-0.856	0.196	-0.954
0.65	10	-1.067	-0.852	0.215	-0.960
1.34	0.05	-1.031	-0.881	0.150	-0.956
1.34	0.1	-1.033	-0.880	0.153	-0.957
1.34	0.2	-1.037	-0.878	0.159	-0.958
1.34	0.5	-1.042	-0.873	0.169	-0.958
1.34	1	-1.051	-0.869	0.182	-0.960
1.34	2	-1.054	-0.867	0.187	-0.961
1.34	5	-1.058	-0.859	0.199	-0.959
1.34	10	-1.075	-0.855	0.220	-0.965

Einheiten: c in mM, ν in Vs⁻¹, alle E in V

Tabelle A27 Cyclovoltammetrie von **2c** in CH₂Cl₂, Ströme ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$i_p^I/\mu\text{A}$	$i_p^{II}/\mu\text{A}$	$i_\lambda/\mu\text{A}$	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.65	0.05	8.44	5.13	5.53	1.01	58
0.65	0.1	11.7	7.45	7.34	1.03	57
0.65	0.2	16.6	10.6	10.7	1.04	57
0.65	0.5	27.5	17.9	18.7	1.06	60
0.65	1	37.3	24.1	27.3	1.09	57
0.65	2	52.6	34.0	33.3	1.04	57
0.65	5	81.8	54.7	53.2	1.07	56
0.65	10	114	81.0	87.1	1.17	55
1.34	0.05	18.7	11.2	12.0	1.00	62
1.34	0.1	26.2	16.2	17.0	1.02	62
1.34	0.2	35.7	22.7	24.2	1.05	60
1.34	0.5	57.0	34.5	37.6	1.01	60
1.34	1	79.7	52.3	56.0	1.08	60
1.34	2	107	77.2	73.8	1.14	56
1.34	5	170	119	104	1.08	57
1.34	10	244	183	182	1.20	57

^{a)} bezogen auf die Null-Linie

Einheiten: c in mM, i_p in μA , ν in Vs⁻¹, $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in AV^{-1/2} s^{1/2} mol⁻¹ cm³

Tabelle A28 Cyclovoltammetrie von **2d** in CH₂Cl₂, Potentiale

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\bar{E}^{I/II}$
0.15	0.05	-0.882	-0.757	0.125	-0.820
0.15	0.1	-0.885	-0.759	0.126	-0.822
0.15	0.2	-0.887	-0.758	0.129	-0.823
0.15	0.5	-0.894	-0.755	0.139	-0.825
0.15	1	-0.898	-0.755	0.143	-0.827
0.15	2	-0.908	-0.751	0.157	-0.830
0.15	5	-0.921	-0.742	0.179	-0.832
0.15	10	-0.937	-0.732	0.205	-0.835
0.32	0.05	-0.883	-0.756	0.127	-0.820
0.32	0.1	-0.889	-0.758	0.131	-0.824
0.32	0.2	-0.892	-0.759	0.133	-0.826
0.32	0.5	-0.896	-0.755	0.141	-0.826
0.32	1	-0.900	-0.754	0.146	-0.827
0.32	2	-0.907	-0.748	0.159	-0.828
0.32	5	-0.925	-0.737	0.188	-0.831
0.32	10	-0.939	-0.728	0.211	-0.834

Einheiten: c in mM, ν in Vs⁻¹, alle E in V

Tabelle A29 Cyclovoltammetrie von **2d** in CH₂Cl₂, Ströme ^{a)}

c	ν	i_p^I	i_p^{II}	i_λ	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$
0.15	0.05	2.31	1.29	1.47	0.95	69
0.15	0.1	3.12	1.81	1.90	0.96	66
0.15	0.2	4.27	2.63	2.58	0.99	64
0.15	0.5	6.69	4.00	4.08	0.98	63
0.15	1	9.29	5.78	5.79	1.01	62
0.15	2	12.8	7.88	8.23	1.02	60
0.15	5	20.3	12.5	14.7	1.05	61
0.15	10	28.2	17.2	22.5	1.08	59
0.32	0.05	4.67	2.67	2.80	0.95	65
0.32	0.1	6.46	3.73	3.89	0.96	64
0.32	0.2	8.85	5.27	5.29	0.97	62
0.32	0.5	13.7	8.32	8.20	0.98	61
0.32	1	19.2	11.9	11.8	1.00	60
0.32	2	26.2	16.2	16.9	1.02	58
0.32	5	41.2	24.8	29.6	1.04	58
0.32	10	59.9	34.1	49.2	1.05	69

^{a)} bezogen auf die Null-Linie;

Einheiten: c in mM, i_p in μ A, ν in Vs⁻¹, $i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ in AV^{-1/2} s^{1/2} mol⁻¹ cm³

Tabelle A30 Chronocoulometrie von **2c** in CH₂Cl₂

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.65	0.5	22.1	12.7	15.0	8.90	0.59	5.6
0.65	1	24.6	12.5	22.8	14.7	0.64	7.0
0.65	2	25.2	12.1	32.8	21.8	0.67	7.3
0.65	5	27.3	12.0	55.2	38.7	0.70	8.6
1.34	0.5	49.1	30.2	32.0	19.5	0.61	6.5
1.34	1	50.7	29.1	46.9	29.2	0.62	6.9
1.34	2	52.7	28.5	68.9	43.8	0.64	7.5
1.34	5	56.4	26.8	116	77.0	0.66	8.6

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tabelle A31 Chronocoulometrie von **2d** in CH₂Cl₂

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.15	0.5	4.20	3.37	2.82	1.39	0.49	3.8
0.15	1	4.30	3.30	4.10	2.07	0.51	4.0
0.15	2	4.49	3.19	5.97	3.19	0.54	4.3
0.15	5	4.88	2.63	10.0	6.04	0.60	5.1
0.32	0.5	9.62	8.37	6.41	2.98	0.46	4.4
0.32	1	9.65	8.00	9.26	4.42	0.48	4.4
0.32	2	9.87	7.56	13.3	6.73	0.51	4.6
0.32	5	10.5	6.67	22.1	12.3	0.56	5.2

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

A4 Experimente mit Ferrocen in THF

Tabelle A32 Cyclovoltammetrie von Ferrocen in THF, Potentiale ^{a)}

c	ν	E_p^I	E_p^{II}	ΔE_p	$\bar{E}^{I/II}$
0.20	0.02	0.209	0.146	0.063	0.178
0.20	0.05	0.212	0.150	0.062	0.181
0.20	0.1	0.215	0.148	0.067	0.182
0.20	0.2	0.216	0.149	0.067	0.183
0.20	0.5	0.217	0.147	0.070	0.182
0.20	1	0.220	0.145	0.075	0.183
0.20	2	0.222	0.142	0.080	0.182
0.42	0.02	0.209	0.145	0.064	0.177
0.42	0.05	0.209	0.147	0.062	0.178
0.42	0.1	0.213	0.147	0.066	0.180
0.42	0.2	0.212	0.146	0.066	0.179
0.42	0.5	0.216	0.143	0.073	0.180
0.42	1	0.213	0.144	0.069	0.179
0.42	2	0.219	0.142	0.077	0.181

a) vs. Ag/Ag⁺; Einheiten: c in mM, ν in Vs⁻¹, alle E in VTabelle A33 Cyclovoltammetrie von Ferrocen in THF, Ströme ^{a)}

c/mM	ν/Vs^{-1}	$i_p^I/\mu\text{A}$	$i_p^{II}/\mu\text{A}$	$i_\lambda/\mu\text{A}$	i_p^{II}/i_p^I	$i_p^I \nu^{-1/2} c^{-1}$ ^{b)}
0.20	0.02	2.61	1.68	1.24	0.96	92
0.20	0.05	4.07	2.82	1.88	1.00	91
0.20	0.1	5.63	3.90	2.61	1.00	89
0.20	0.2	7.90	5.48	3.61	1.00	88
0.20	0.5	12.5	8.74	5.59	1.00	88
0.20	1	17.1	12.0	7.66	1.01	85
0.20	2	24.3	17.0	10.7	1.00	86
0.42	0.02	5.17	3.29	2.54	0.96	87
0.42	0.05	8.27	5.73	3.91	1.01	88
0.42	0.1	11.2	7.77	5.18	1.01	84
0.42	0.2	15.7	11.0	7.21	1.01	84
0.42	0.5	25.1	17.7	11.3	1.01	85
0.42	1	34.5	24.3	15.6	1.01	82
0.42	2	48.8	34.6	22.1	1.01	82

a) bezogen auf die Null-Linie; b) in AV^{-1/2} s^{1/2} mol⁻¹ cm³

Tabelle A34 Chronocoulometrie von Ferrocen in THF, Reihe A ^{a)}

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.20	0.1	8.01	8.24	1.98	0.97	0.49	33
0.20	0.2	7.69	7.71	2.97	1.35	0.46	31
0.20	0.5	7.51	7.40	4.93	2.17	0.44	29
0.20	1	7.51	7.32	7.14	3.11	0.43	29
0.20	2	7.48	7.23	10.1	4.41	0.44	29
0.20	5	7.68	7.20	16.5	7.27	0.44	30
0.20	10	7.91	7.23	24.0	10.7	0.45	32
0.42	0.1	16.9	17.2	4.07	1.93	0.48	33
0.42	0.2	15.8	15.8	6.05	2.72	0.45	29
0.42	0.5	15.0	14.9	9.84	4.28	0.44	26
0.42	1	14.9	14.5	14.2	6.11	0.43	26
0.42	2	15.0	14.4	20.4	8.81	0.43	26
0.42	5	15.3	14.4	33.1	14.4	0.44	27
0.42	10	15.7	14.4	47.9	21.3	0.44	29

^{a)} Endpotential $E_e = 0.450$ V vs. Ag /Ag⁺;

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tabelle A35 Chronocoulometrie von Ferrocen in THF, Reihe B ^{a)}

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.20	0.1	7.78	8.59	1.94	1.00	0.51	31
0.20	0.2	7.66	7.88	2.94	1.39	0.47	30
0.20	0.5	7.52	7.47	4.89	2.18	0.45	29
0.20	1	7.53	7.36	7.11	3.13	0.44	29
0.20	2	7.51	7.25	10.2	4.44	0.44	29
0.20	5	7.69	7.19	16.5	7.28	0.44	31
0.20	10	7.89	7.25	23.9	10.6	0.44	32
0.42	0.1	16.4	18.4	4.06	2.02	0.50	31
0.42	0.2	15.7	16.3	6.05	2.79	0.46	29
0.42	0.5	15.0	15.1	9.82	4.28	0.44	26
0.42	1	14.9	14.6	14.2	6.15	0.43	26
0.42	2	15.0	14.5	20.5	8.84	0.43	26
0.42	5	15.3	14.4	33.1	14.5	0.44	27
0.42	10	15.7	14.4	47.8	21.3	0.44	29

^{a)} Endpotential $E_e = 0.550$ V vs. Ag /Ag⁺;

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Tabelle A36 Chronocoulometrie von Ferrocen in THF, Reihe C ^{a)}

c	τ	S_f	S_r	$Q(\tau)$	$Q(2\tau)$	$Q(\tau)/Q(2\tau)$	D
0.20	0.1	7.51	8.79	1.91	1.02	0.53	29
0.20	0.2	7.74	8.05	2.92	1.41	0.48	31
0.20	0.5	7.55	7.57	4.84	2.18	0.45	29
0.20	1	7.53	7.41	7.06	3.12	0.44	29
0.20	2	7.52	7.27	10.1	4.46	0.44	29
0.20	5	7.69	7.21	16.5	7.28	0.44	31
0.20	10	7.91	7.25	24.0	10.7	0.45	32
0.42	0.1	16.1	19.6	3.99	2.05	0.51	30
0.42	0.2	15.6	16.6	6.03	2.82	0.47	29
0.42	0.5	14.9	15.1	9.81	4.35	0.44	26
0.42	1	14.9	14.7	14.2	6.17	0.44	26
0.42	2	15.0	14.5	20.4	8.86	0.43	26
0.42	5	15.3	14.4	33.1	14.5	0.44	27
0.42	10	15.8	14.4	47.9	21.4	0.45	29

^{a)} Endpotential $E_e = 0.650$ V vs. Ag /Ag⁺;

Einheiten: c in mM, τ in s, S_f und S_r in $\mu\text{C s}^{-1/2}$, Q in μC , D in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

A5 Simulationsrechnungen zum Peakstromverhältnis

Tabelle A37 Simulationsrechnungen: Peakstromverhältnis i_p^{II}/i_p^I bei EE-Mechanismus ohne Komproportionierung in Abhängigkeit von ΔE^0 und k_{s1}/k_{s2} ^{a)}

$\Delta E^0/V$	ν/Vs^{-1}	i_p^{II}/i_p^I , wenn $k_{s1}/k_{s2} = 1$ ^{b)}	i_p^{II}/i_p^I , wenn $k_{s1}/k_{s2} = 10$ ^{c)}	i_p^{II}/i_p^I , wenn $k_{s1}/k_{s2} = 0.1$ ^{d)}
0.000	0.01	1.01	1.01	1.01
0.000	0.05	1.01	1.01	1.01
0.000	0.1	1.01	1.01	1.01
0.000	0.5	1.01	1.01	1.01
0.000	1	1.01	1.01	1.01
0.000	5	1.01	1.01	1.02
0.000	10	1.00	1.02	1.02
0.025	0.01	1.01	1.01	1.00
0.025	0.05	1.01	1.02	0.99
0.025	0.1	1.01	1.02	0.98
0.025	0.5	1.01	1.04	0.97
0.025	1	1.00	1.05	0.97
0.025	5	1.01	1.08	0.95
0.025	10	1.00	1.10	0.94
0.050	0.01	1.00	1.01	0.99
0.050	0.05	1.00	1.02	0.99
0.050	0.1	1.00	1.03	0.98
0.050	0.5	1.01	1.05	0.96
0.050	1	1.01	1.07	0.94
0.050	5	1.00	1.13	0.90
0.050	10	1.00	1.16	0.88
0.075	0.01	1.00	1.01	0.99
0.075	0.05	1.00	1.02	0.98
0.075	0.1	1.00	1.03	0.98
0.075	0.5	1.00	1.06	0.95
0.075	1	1.00	1.08	0.94
0.075	5	1.00	1.15	0.88
0.075	10	1.00	1.18	0.86

^{a)} alle Rechnungen mit $E_2^0 = -0.900$ V und $E_\lambda = 1.100$ V, E_1^0 variabel, alle D als gleich angenommen; ^{b)} $k_{s1} = 0.01$ cm s⁻¹; ^{c)} $k_{s1} = 0.1$ cm s⁻¹; ^{d)} $k_{s1} = 0.01$ cm s⁻¹

Tabelle A38 Simulationsrechnungen: Peakstromverhältnis $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ in Abhängigkeit von ΔE^0 und k_{s1}/k_{s2} bei EE-Mechanismus mit Komproportionierung, berechnet mit $k_{\text{komp}} = 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a)

$\Delta E^0/\text{V}$	ν/Vs^{-1}	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$, wenn $k_{s1}/k_{s2} = 1$ b)	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$, wenn $k_{s1}/k_{s2} = 10$ c)	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$, wenn $k_{s1}/k_{s2} = 0.1$ d)
0.000	0.01	1.01	1.01	1.00
0.000	0.05	1.01	1.02	1.00
0.000	0.1	1.01	1.02	0.99
0.000	0.5	1.01	1.03	0.99
0.000	1	1.02	1.04	1.00
0.000	5	1.01	1.03	1.01
0.000	10	1.00	1.03	1.01
0.025	0.01	1.01	1.01	0.99
0.025	0.05	1.01	1.02	0.99
0.025	0.1	1.01	1.03	0.98
0.025	0.5	1.01	1.06	0.96
0.025	1	1.01	1.08	0.96
0.025	5	1.01	1.14	0.94
0.025	10	1.00	1.17	0.93
0.050	0.01	1.00	1.01	0.99
0.050	0.05	1.00	1.03	0.98
0.050	0.1	1.00	1.04	0.97
0.050	0.5	1.01	1.07	0.94
0.050	1	1.01	1.08	0.93
0.050	5	1.00	1.14	0.89
0.050	10	1.00	1.17	0.87
0.075	0.01	1.00	1.01	0.99
0.075	0.05	1.00	1.03	0.98
0.075	0.1	1.00	1.04	0.97
0.075	0.5	1.00	1.07	0.94
0.075	1	1.00	1.08	0.93
0.075	5	1.00	1.15	0.88
0.075	10	0.99	1.18	0.85

a) alle Rechnungen mit $E_2^0 = -0.900 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1.100 \text{ V}$, E_1^0 variabel, alle D als gleich angenommen; b) $k_{s1} = 0.01 \text{ cm s}^{-1}$; c) $k_{s1} = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$; d) $k_{s1} = 0.01 \text{ cm s}^{-1}$

Tabelle A39 Simulationsrechnungen: Peakstromverhältnis $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$ in Abhängigkeit von ΔE^0 und k_{s1}/k_{s2} bei EE-Mechanismus mit Komproportionierung, berechnet mit $k_{\text{komp}} = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a)

$\Delta E^0/\text{V}$	ν/Vs^{-1}	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$, wenn $k_{s1}/k_{s2} = 1$ b)	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$, wenn $k_{s1}/k_{s2} = 10$ c)	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$, wenn $k_{s1}/k_{s2} = 0.1$ d)
0.000	0.01	1.01	1.02	1.00
0.000	0.05	1.01	1.02	0.99
0.000	0.1	1.01	1.03	0.98
0.000	0.5	1.01	1.06	0.97
0.000	1	1.01	1.07	0.95
0.000	5	1.00	1.12	0.91
0.000	10	1.00	1.14	0.89
0.025	0.01	1.01	1.01	1.00
0.025	0.05	1.01	1.02	0.99
0.025	0.1	1.01	1.03	0.98
0.025	0.5	1.01	1.06	0.96
0.025	1	1.01	1.08	0.94
0.025	5	1.00	1.14	0.89
0.025	10	1.00	1.17	0.86
0.050	0.01	1.00	1.01	0.99
0.050	0.05	1.00	1.03	0.98
0.050	0.1	1.00	1.04	0.97
0.050	0.5	1.01	1.07	0.94
0.050	1	1.01	1.08	0.93
0.050	5	1.00	1.14	0.89
0.050	10	1.00	1.17	0.87
0.075	0.01	1.00	1.01	0.99
0.075	0.05	1.00	1.02	0.98
0.075	0.1	1.00	1.03	0.98
0.075	0.5	1.01	1.07	0.95
0.075	1	1.01	1.09	0.93
0.075	5	1.01	1.17	0.87
0.075	10	1.00	1.21	0.83

a) alle Rechnungen mit $E_2^0 = -0.900 \text{ V}$ und $E_\lambda = 1.100 \text{ V}$, E_1^0 variabel, alle D als gleich angenommen; b) $k_{s1} = 0.01 \text{ cm s}^{-1}$; c) $k_{s1} = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$; d) $k_{s1} = 0.01 \text{ cm s}^{-1}$

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, B. Haas, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, B. Koppenhoefer, W. Koch, P. Krauß, D. Krug, U.-R. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, M. Wolff