

Redoxaktive metallorganische Iridium- und
Ruthenium-Komplekxkatalysatoren in Interphasen –
elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2004

vorgelegt von

Filip Novak

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2001 bis Oktober 2004 am Institut für Organische Chemie der Universität Tbingen unter der Leitung von Prof. Dr. Bernd Speiser durchgeführt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zu allererst Herrn Prof. Dr. Speiser für die interessante Themenstellung, die ausgezeichnete Betreuung, die ausführlichen Diskussionen sowie für die Hilfe bei meinen ersten Worten der deutschen Sprache.

Ebenso möchte ich mich bedanken bei Prof. Dr. H.A. Mayer, Prof. Dr. E. Lindner, Dr. H. A. Y. Mohammad, Dr. Z.-L. Lu vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen für die hervorragende Zusammenarbeit sowie für die Erklärung einiger Fragenstellungen aus der metallorganischen Chemie und der Katalyse im Rahmen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“.

Mein herzlicher Dank gilt Prof. Dr. B. Børresen und S.-E. Johnsen vom Institut für Materialtechnologie der NTNU Trondheim, Norwegen für die sehr erfolgreiche Kooperation bei der Analysen der Nanopartikel im Rahmen des Programms „Marie Curie Training Site“.

Ein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern des AK Speiser: S. Buchman, K. Ludwig, W. Märkle, E. Popa, G. Quintanilla, D. Ruff, C. Tittel für die vielen nützlichen Gespräche und für die Motivation, die deutsche Sprache zu lernen, sowie für das hervorragende Arbeitsklima.

Ich danke meiner Familie und meiner Freundin Erika für ihre ganze Unterstützung bei meiner Doktorarbeit.

Schließlich möchte ich mich bei dem Gradiertenkolleg „Chemie in Interphasen“, Uni-bund Tübingen, der Europäischen Union und DECHEMA im Rahmen des Max Buchers Stipendiums für die finanzielle Unterstützung meiner Forschungstätigkeit bedanken.

Tag der mündlichen Prüfung

25.11.2004

Dekan:

Prof. Dr. S. Laufer

1.Berichterstatte:

Prof. Dr. B. Speiser

2.Berichterstatte:

Prof. Dr. H. A. Mayer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Zielsetzung	17
3	Analytische Methoden	23
3.1	Cyclische Voltammetrie	23
3.2	Elektrochemische Quarzkristallnanowaage (EQCN)	26
3.3	UV-VIS Spektroskopie	27
3.4	SEM – Scanning Electron Microscopy	28
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	33
4.2	Elektrochemische Oxidation von Ir-PCP-Komplexen	34
4.2.1	Ir-PCP-Komplexe als Katalysatoren bei Dehydrierungsreaktionen	34
4.2.2	Cyclische Voltammetrie von Komplex 2	35
4.2.3	Cyclische Voltammetrie von Komplex 1	41
4.2.4	Cyclische Voltammetrie von 3	59
4.2.5	Intra- und intermolekulare Aktivierung bei Ir-PCP-Komplexen .	71
4.2.6	Zusammenfassung der Oxidation der Ir-PCP-Komplexe	73
4.3	Immobilisierung von Ru(II)-Komplexen	76
4.3.1	Allgemeine Vorbemerkungen	76
4.3.2	Redoxeigenschaften der Komplexe 7 und 8 in Lösung	77
4.3.3	Immobilisierte Ru(II)-diamin-Komplexe	85
4.3.4	Zusammenfassung	96
4.4	Redox-aktivmodifizierte Kieselgelnanopartikel nach Stöber	99
4.4.1	Allgemeine Vorbemerkungen	99
4.4.2	Ferrocen-modifizierte Nanopartikel nach Stöber (Fc-Nano)	99

4.4.3	Ru(II)-Diamin-modifizierte Nanopartikel (Ru-Nano)	127
5	Zusammenfassung	141
6	Experimenteller Teil	147
6.1	Experimentelle Methoden und Verfahren	147
6.1.1	Cyclische Voltametrie	147
6.1.2	Elektrochemische Quarzkristallnanowaage (EQCN)	149
6.1.3	UV-VIS Spektrometrie	150
6.1.4	Scanning Electron Microscopy (SEM)	151
6.1.5	Routinemethoden	152
6.2	Lösungsmittel und Leitsalz für die Elektronanalytik	152
6.2.1	Leitsalz $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$	152
6.2.2	Dichlormethan	152
6.2.3	Acetonitril	153
6.3	Präparativer Teil	153
6.3.1	Ir-PCP Komplexe.	153
6.3.2	Ru(II)-Komplexe.	153
6.3.3	Oberflächenmodifizierung einer Pt-Scheibenelektrode	153
6.3.4	Ferrocen-modifizierte Kieselgelnanopartikel nach Stöber.	154
6.3.5	Ru(II)-Diamin-modifizierte Kieselgelnanopartikel nach Stöber.	155

Kapitel 1

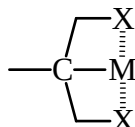
Einleitung

Die Anwendung von metallorganischen Komplexen in der Katalyse gehört zu den am häufigsten untersuchten Problemen in der modernen Chemie.¹ Dank verschiedener präparativer und analytischer Techniken können die Eigenschaften der Komplexe präzise optimiert werden, so dass ihr Einsatz als Katalysator für gewünschte Reaktionen mit hoher Ausbeute und Effizienz möglich ist. Katalytisch aktive Komplexe kann man nach dem Typ der katalysierte Reaktion unterscheiden. Unter diesen Reaktionen spielt die Dehydrierungskatalyse²⁻⁵ eine sehr wichtige Rolle, da sie als die Startreaktion für die Umsetzung zahlreicher Alkane dient. So ist die Umsetzung der Alkane zu Alkenen der erste Schritt für mehrere Polymersynthesen.⁶⁻¹⁰

Die heute in der Praxis angewandten katalytischen Systeme für die Dehydrierung lassen sich in drei Gruppen unterteilen:¹¹ (i) Edelmetalle (hauptsächlich Pt auf Al_2O_3) mit Promotor, (ii) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_3$ auf Al_2O_3 oder auf ZrO_2 mit Promotor und (iii) NiS mit Promotor an Al_2O_3 . Als Promotoren dienen hauptsächlich Alkalimetalle. Die Bedingungen der Dehydrierungskatalyse von Alkanen sind jedoch aus energetischer Sicht wegen der enthalpisch anspruchsvollen C-H-Aktivierung des Alkans¹² ($T > 400\text{ °C}$) nicht befriedigend. Somit ist die Nachfrage nach neuen Systemen, die die C-H-Aktivierung eines Alkans energetisch günstiger machen könnten, sehr groß.

Am Ende der 70er Jahre wurden Liganden mit neuen dreizähnigen Strukturen („Pincer-Struktur“) für mehrere Zentralatome vorgestellt¹³ (Schema 1). Die daraus erhältlichen Komplexe erwiesen sich als thermisch und chemisch stabile Verbindungen mit zahlreichen Möglichkeiten für die Katalyse. Der Hauptfaktor ist dabei die Auswahl der Zentralatome sowie die Varianten der sterischen Umgebung des Zentralatoms.¹⁴ Unter diesen metallorganischen Verbindungen, stellen die Ir-PCP-Komplexe die am meisten

untersuchten und angewandten Komplexe dar.¹⁵



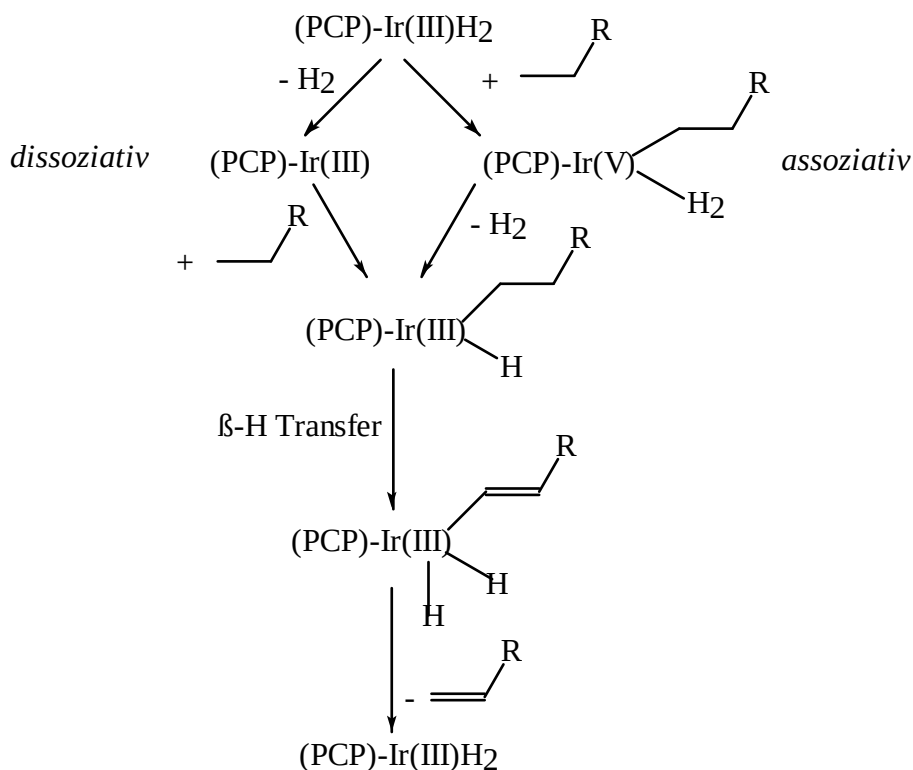
Schema 1: Strukturelement der Pincer-Komplexe (M = Zentralatom)

Die ersten Experimente mit Ir-PCP-Komplexen als Katalysatoren wurden in Gegenwart von Wasserstoff-Akzeptoren durchgeführt (bekannt als Transfer-Dehydrierungskatalyse).¹⁶ Ein solches Dreikomponentensystem (Katalysator, Substrat und Wasserstoff- Akzeptor) ist aber für weitere Anwendungen sehr ungünstig, da die Trennung der Produkte kompliziert ist.¹⁷

Neue Studien an Ir-PCP-Komplexen orientieren sich daher an katalytischen Systemen, die nur zwei Komponenten ohne Wasserstoff-Akzeptor enthalten („acceptorless catalysis“).^{15, 18–20} Die erste erfolgreiche solche Katalyse wurde von Xu et al.¹⁸ publiziert und behandelt die Umsetzung von Cyclodecan zu Cyclodecen. Bei diesen Dehydrierungsreaktionen spielt die Oxidationsstufe des Ir-Atoms aus mechanistischer Hinsicht offenbar eine sehr wichtige Rolle.^{15, 19, 20}

Die Mechanismen der Dehydrierung ohne Wasserstoff-Akzeptor konnten bis jetzt nicht voll-ständig geklärt werden. Man vermutet jedoch zwei mögliche Wege (Schema 2), die zur C-H-Aktivierung des Alkans und anschließend zur Abspaltung des Wasserstoffs führen könnten. Hall et al.^{19, 21} schlug einen *assoziativen Weg* mit oxidativer Addition vor, während Krogh-Jespersen et al.¹⁵ von einem *dissoziativen Weg* ausgingen.

Beim assoziativen Weg wird zunächst die Anbindung des Substrats an das Ir-Atom unter Bildung einer 18-Elektronen-Spezies (PCP)Ir(V)H₂-Alkyl erwartet. Im dissoziativen Fall dagegen sollte zuerst eine Abspaltung des Wasserstoffs erfolgen und ein Zwischenprodukt (PCP)-Ir(III) gebildet werden.¹⁵ Die oxidative Addition des Alkans (der assoziative Weg) ist thermodynamisch günstiger als die direkte Abspaltung von H₂ beim dissoziativen Weg.²¹ Bei höheren Temperaturen sind theoretisch jedoch beide Wege möglich,



Schema 2: Hypothetischer Mechanismus der Dehydrierungskatalyse mit Ir(PCP) Komplexen nach Hall et al.¹⁹ und Krogh-Jespersen et al.¹⁵

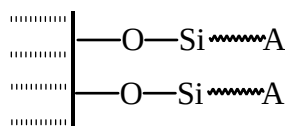
wobei sogar ein Übergang zwischen beiden Mechanismen („interexchange“) eintreten kann.²¹ Der Redoxzustand des Katalysators scheint nach diesen theoretischen Konzepten eine Schlüsselrolle für den Verlauf der Katalyse zu spielen.

Das Vorkommen eines Elektronentransferprozesses im katalytischen Zyklus eröffnet die Möglichkeit, die C-H-Aktivierung durch einen Wechsel des Redoxzustands zu kontrollieren. Dadurch könnte eine elektrochemische Oxidation als Startpunkt der gewünschten Dehydrierung dienen. In dieser Hinsicht könnte eine heterogene Elektrodenreaktion des Komplexes eine Alternative zur thermischen Aktivierung des Katalysators darstellen. Dann könnte man von einer elektrochemischen Aktivierung des Katalysators und damit von Elektrokatalyse sprechen. Dadurch könnte die Katalyse von den bekannten Vorteilen einer heterogenen elektrochemischen Reaktion profitieren.²²

Zu diesen Vorteilen gehören:²² (a) eine größere Ausbeute in bestimmten Fällen, (b) häufig mildere Reaktionsbedingungen (Temperatur, pH), (c) Variabilität des Potentialbereichs, die eine elektrochemische Reaktion sehr präzise kontrollieren kann. Außerdem kann man durch Anwendung elektroanalytischer Methoden nicht nur die Reaktionsbedingungen optimieren, sondern auch Informationen über den Reaktionsmechanismus erhalten.

Um alle diese Vorteile gleichzeitig in der Elektrokatalyse zu nutzen, müssen jedoch die katalytisch aktiven Komplexe (aktiven Zentren) in der Nähe der Elektrode für ein Substrat erreichbar sein. Darüber hinaus stellt die Elektrokatalyse Ansprüche (i) an die Geschwindigkeit des Elektronentransfers sowie (ii) an die turn-over-Frequenz des gesamten katalytischen Prozesses. Dies kann durch die Anwendung von chemisch modifizierten Elektroden (CME) erreicht werden.

Das Konzept der CME wurde bereits Mitte der 70er Jahre vorgestellt.²³ Die stabile Anbindung eines aktiven Zentrums an eine Pt-Elektrode wurde z. B. durch Siloxanbrücken erreicht.^{24,25} Das Konzept basiert auf der Wechselwirkung zwischen zwei Systemen: (i) Elektrode-Siloxan und (ii) Siloxan-redoxaktives Zentrum (siehe Schema 3 für ein konkretes Beispiel). Es wurde nicht nur für katalytische Zwecke erfolgreich eingesetzt, sondern auch für analytische Anwendungen.²⁶



Schema 3: Prinzip des Aufbaus einer Siloxan-modifizierten Elektrode. (A = aktives Zentrum, z. B. $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ ²⁷)

Der Grund dieses Erfolges ist die sehr stabile Bindung zwischen der Siloxankette und dem aktiven Zentrum. Diese Bindung wird meistens als Peptidbindung realisiert.²⁸ In solchen Fällen müssen jedoch Zentren mit entsprechenden Gruppen synthetisiert werden, die zur gewünschten Bindung führen. Das bedeutet, dass eine aktive Spezies, die beispielsweise durch eine Peptidbindung angebunden werden soll, entweder eine Carboxyl- oder Aminogruppe tragen muss. Das ist jedoch für viele metallorganische Verbindungen

problematisch, da diese selbst eine Reaktion mit solchen Gruppen eingehen können, wie im Fall von Ir-PCP-Komplexen. In solchen Fällen kann eine andere Methode zum Einsatz kommen, bei der eine Siloxankette mit einem stabilen Liganden synthetisiert wird, um dadurch in-situ einen katalytisch aktiven Komplex herzustellen.²⁹

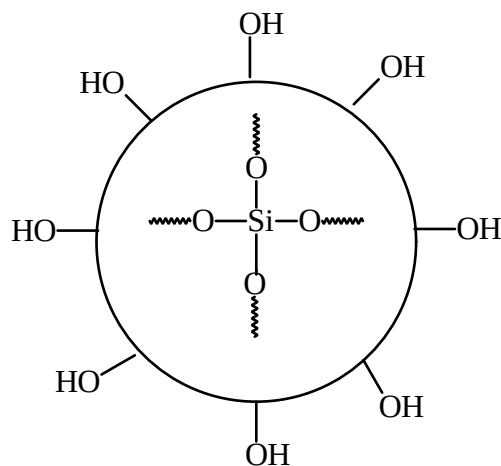
Obwohl Siloxanbrücken eine sehr elegante Lösung für die Anbindung darstellen, sind die resultierenden Eigenschaften der CME, besonders wegen der niedrigen Bedeckung der Elektrode mit aktiven Zentren, nicht optimal.³⁰ Daher wurde ein weiteres Konzept mit an einer Elektrodenoberfläche adsorbierten Polymeren^{31,32} vorgestellt. Diese Polymere können selbst als aktive Zentren wirken (redoxaktive Polymere, z.B. Polyvinylferrocen, Poly(4-nitrostyrol))^{26,31,32} oder als Träger für andere Spezies dienen (Polymere mit ionenaustauschenden Eigenschaften^{33,34}). Sie sind daher funktionell einer Siloxanbrücke ähnlich. Die zufällige Bildung der Adsorptionsschicht erschwert jedoch die Herstellung eines wohldefinierten Systems. Trotzdem wurde auch die Polymermodifizierung erfolgreich für analytische Problemlösungen angewandt.^{26,35}

Bei einer CME kann man jedoch nicht nur von der elektrochemischen Aktivierung des aktiven Zentrums profitieren, sondern auch von der Interphasenwechselwirkung zwischen dem Substrat (Elektrolyt) und dem an der Elektrode immobilisierten Katalysator. Durch diese Wechselwirkung können dann die allgemeinen Vorteile der Katalyse in Interphasen^{36–41} hinzukommen: (i) leichte Abtrennung der Produkte, (ii) erhöhte turn-over-Frequenz und (iii) sterische Selektivität.

Um die elektrochemische Aktivierung und die Katalyse in Interphasen zu nutzen, versuchten in den letzten Jahren mehrere Forschungsgruppen einen weiteren Weg zu CME zu entwickeln. Es handelt sich um die Adsorption von Nanostrukturen wie z.B. Dendrimeren^{42,43} oder Nanopartikeln^{44–46} an eine Elektrode. Diese Technik besitzt zwei Vorteile, die gemeinsam oft nur schwer zu erreichen sind. Einerseits haben wir ein System mit einer hohen Bedeckung der aktiven Zentren, andererseits sind diese Spezies durch spektroskopische und elektrochemische Methoden eindeutig charakterisierbar.

Das System Elektrode-Nanopartikel hat außer den oben beschriebenen Vorteilen auch eine andere sehr interessante Eigenschaft: die Strukturen können unabhängig als eine Art Baustein hergestellt und anschließend an die Elektrode angebunden werden. Dies dient einerseits einer gezielteren Synthese der Nanostrukturen, andererseits können empfind-

liche aktive Zentren stabilisiert werden. Dies lässt viel Spielraum für eine Optimierung des Systems in der Katalyse.



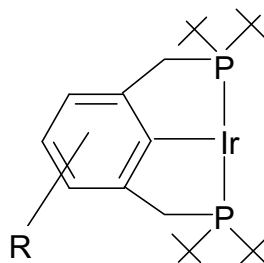
Schema 4: Schematisches Model der Kieselgelnanopartikel nach Stöber

Unter den Nanostrukturen stellen die nicht-porösen sphärischen Kieselgelnanopartikel (bekannt als Kieselgelnanopartikel nach Stöber, Schema 4) ein vielversprechendes System dar.⁴⁷ Diese Nanopartikel erlauben es, eine Oberflächenmodifizierung der Nanostrukturen mit aktiven Zentren durchzuführen und anschließend an eine Elektrode anzubinden. Abhängig von den aktiven Zentren könnte man zahlreiche Systeme für Chromatographie, Katalyse und Einsatz im Rahmen von Nanotechnologien herstellen.⁴⁸

Kapitel 2

Zielsetzung

Ir-PCP-Komplexe (Schema 5) erwiesen sich in bisherigen Untersuchungen als Katalysatoren, die für Dehydrierungsreaktionen bei relativ niedrigeren Temperaturen¹⁶ anwendbar sind. Obwohl diese Verbindungen durch verschiedene experimentelle Methode wie z. B. NMR¹⁴ oder GC-MS⁴⁹ charakterisiert wurden, fehlt bislang eine elektrochemische Untersuchung. Diese erscheint jedoch insbesondere wegen der Möglichkeit einer Redoxaktivierung von hohem Interesse.



Schema 5: Struktur der Ir-PCP-Komplexe

In dieser Arbeit soll eine detaillierte cyclovoltammetrische Untersuchung ausgewählter Ir-PCP-Komplexen durchgeführt werden. Ein Vergleich ihrer elektrochemischen Parameter wie z.B. Formalpotential E^0 , Diffusionskoeffizient D und heterogene Geschwindigkeitskonstante des Redoxprozess k_s kann indirekt Informationen über die elektronische Struktur liefern. Darüber hinaus ist es möglich, durch Eigenschaften der Voltammogramme Informationen über den Redoxmechanismus zu erhalten. Der postulierten Redoxmechanismus kann anschließend durch Computersimulationen überprüft werden. Durch die Simulationen kann man auch mögliche chemische (homogene) Reaktionen nach einem Elektronentransferprozess bestimmen, die zu Änderungen in der Struktur der Komplexe

führen können. Solche Änderungen in der Struktur findet man häufig bei organometallischen Komplexen.⁵⁰ Unsere voltammetrische Untersuchung wird auf dieser Basis die erste elektrochemische Charakterisierung der Ir-PCP-Komplexe darstellen.

Neben der Charakterisierung unter homogenen Bedingungen (in Lösung) wollten wir ein neues System in Sinne einer chemisch modifizierten Elektrode (CME) herstellen. Zu diesem Zweck wurde die schon länger bekannte Reaktion zwischen Diaminen und hemilabilen⁴⁰ Bis(η^2 –O, P–ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexen ausgewählt.³⁶ Diese Komplexe unterliegen in Anwesenheit eines Diamins einer sehr schnellen Ligandensubstitution, die zur (homogenen) Synthese von Bis(η^1 –P–ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexen dient. Diese Komplexe sind als sehr effiziente Katalysatoren in den Hydrierungsreaktionen von Carbonylverbindungen bekannt.⁴⁰

Die Diamin-Komponente der Reaktion könnte durch eine Pt-Elektrode mit an der Oberfläche angebundenen Diaminosiloxanketten ersetzt werden. Diese Diaminosiloxaneneinheiten können in diesem Fall als zweizähniger Ligand dienen. Damit könnte eine *in-situ* Herstellung der katalytisch aktiven Spezies Bis(η^1 –P–ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe in einer Interphase erreicht und eine neuartige modifizierte Elektrode erhalten werden. Dies würde ein neues interessantes Thema in Rahmen der Katalyse in Interphasen eröffnen.

Um ein weiteres neues System im Hinblick auf die Elektrochemie und die Katalyse in Interphasen gezielt herzustellen, wurden die bisher wenig bekannten Kieselgelnanopartikel nach Stöber mit redoxaktiven Modellspezies (Ferrocen, Fc), sowie mit einem katalytisch aktiven Ru(II)-Komplex modifiziert.^{51,52} Die elektrochemische Charakterisierung der Nanopartikel soll nun mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie durchgeführt werden. Diese Untersuchung könnte gemeinsam mit anderen Methoden (z. B. UV-VIS Spektroskopie, Atomabsorptionsspektroskopie – AAS) Informationen über die elektronischen sowie strukturellen Eigenschaften der aktiven Zentren liefern. Darüber hinaus könnte in diesem Fall nach Voruntersuchungen von Schetter⁵¹ und Straub⁵² ein Adsorptionsprozess an einer Elektrodenoberfläche stattfinden, der durch elektrochemische (Elektrochemische Quarzkristallnanowaage – EQCN) sowie spektroskopische (Rasterelektronenmikroskopie, englisch Scanning Electron Microscopy – SEM) Methoden charakterisiert werden kann. Ein solcher Adsorptionsprozess an einer Elektrode stellt eine Möglichkeit dar, die

modifizierten Nanopartikel als System in der Elektrokatalyse anzuwenden.

Alle diese Aufgaben sollten in Zusammenarbeit mit anderen Forschungsgruppen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“ durchgeführt und diskutiert werden. Es sollen auf diese Weise drei unterschiedliche Interphasensysteme bearbeitet werden, die redoxaktiven Komponenten enthalten.

Kapitel 3

Analytische Methoden

3.1 Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie (Cyclovoltammetrie, CV) ist eine sehr häufig verwendete Technik um elektrochemische Eigenschaften anorganischer und organischer Moleküle zu untersuchen.⁵³ Die Methode basiert auf der Anwendung einer dreiecksförmigen Spannung (Abb. 3.1) als Funktion der Zeit:

$$E = E_{\text{init}} + vt, \quad (3.1)$$

wobei v die Spannungsvorschubgeschwindigkeit in V s^{-1} ist, die während der CV-Untersuchung als einer von mehreren Parametern variiert werden kann.

Der Potentialverlauf beginnt beim Startpotential (E_{init}). Normalerweise wird E_{init} als ein Potential ausgewählt, bei dem kein Strom im untersuchten System fließt ($i = 0$; „zero

Abbildung 3.1: Potentialverlauf während eines CV-Experimentes

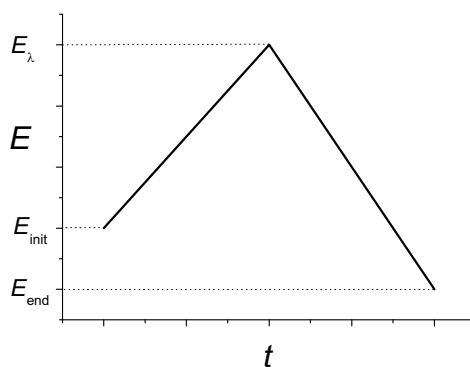
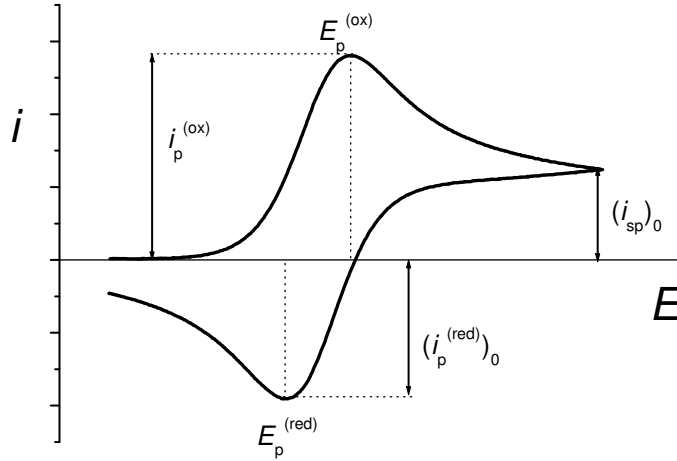


Abbildung 3.2: Peakmerkmale eines CV-Experimentes



current conditions”). Ausgehend von E_{init} ändert sich die Spannung kontinuierlich, bis das Umschaltpotential (E_{λ}) erreicht wird. Nun wird die Richtung des Potentialsverlaufs umgedreht. Im nächsten Abschnitt der CV erreicht das Potential den Wert E_{end} , bei dem der Zyklus beendet wird. Wird solch ein Zyklus mehrfach durchgeführt, spricht man von multipler Cyclovoltammetrie.

Bei einer Standard-CV-Messung misst man den Strom $i = f(E)$ bzw. $i = f(t)$, dessen Verlauf bei einer einfachen Eielektronenredoxreaktion ohne eine chemischen Folgereaktion oder andere Komplikationen in Abb. 3.2 gezeigt ist. Insbesondere hat bei schnellerem Elektronentransfer die Kinetik der Ladungsübertragung keinen Einfluss auf die Form des Voltammogramms, wobei man von der Reversibilität eines Elektronentransfers spricht. Aus einem solchen Voltammogramm können mehrere elektrochemische Charakteristika (Merkmale) erhalten werden, die auf der Analyse entweder der Peakpotentiale ($E_p^{(\text{ox})}$, $E_p^{(\text{red})}$) oder des Stroms abgeleitet von i_p basieren.

Zu den wichtigsten Parametern, die auf diese Weise gewonnen werden können, gehören:

1) das Formalpotential (E^0), das für jede Redoxreaktion charakteristisch ist. E^0 wird dem Mittelwertpotential $\bar{E}^{(\text{ox})/(\text{red})}$ gleichgesetzt:

$$E^0 \approx \bar{E}^{(\text{ox})/(\text{red})} = (E_p^{(\text{ox})} + E_p^{(\text{red})})/2 \quad (3.2)$$

Dies gilt zumindest für einfache Elektrodenreaktionen.⁵⁴

2) die Peakpotentialdifferenz (ΔE_p), die von der Reversibilität und der Anzahl der übertragenen Elektronen (n) in der Redoxreaktion abhängig ist:

$$\Delta E_p = E_p^{(\text{ox})} - E_p^{(\text{red})} \quad (3.3)$$

Für einen reversiblen Vorgang gilt:⁵³

$$\Delta E_p = 59 \text{ mV}/n \quad (3.4)$$

Mit zunehmender Irreversibilität (Verlangsamung des Elektronentransfers) wird ΔE_p größer. Bei einem Elektronentransfer an adsorbierter Moleküle kann ΔE_p auf 0 mV zurückgehen und sogar negativ werden.

3) der Diffusionskoeffizient D – diese Größe gibt die Transporteigenschaften der redox-aktiven Spezies im Elektrolyten an.⁵³

$$D = \left(\frac{i}{\sqrt{vc}}\right)^2 \cdot \frac{1}{n^3 A^2} \cdot 1.39 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.5)$$

4) Aus der Peakstromfunktion $i_p/v^{1/2}$ und Funktion i_p/v kann man ableiten, ob sich um einen diffusions- oder einen adsorptionskontrollierten Redoxprozess handelt.⁵³ Es gilt für einen Prozess unter Diffusionskontrolle:

$$i_p = kv^{1/2} \quad (3.6)$$

und für einen Prozess unter Adsorptionskontrolle:

$$i_p = kv \quad (3.7)$$

5) Über die Analyse des Peakstromverhältnisses $i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$ (für eine Oxidation) kann man prüfen, ob eine chemische Folgereaktion nach dem Redoxprozess stattfindet. Die Größe wird nach Gleichung 3.8 berechnet.⁵³

$$\frac{i_p^{(\text{red})}}{i_p^{(\text{ox})}} = \frac{(i_p^{(\text{red})})_0}{i_p^{(\text{ox})}} + 0,485 \frac{(i_{sp})_0}{(i_p^{(\text{ox})})_0} + 0.086 \quad (3.8)$$

$$i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})} = 1; \text{ keine Folgereaktion}$$

$$i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})} \neq 1; \text{ Anwesenheit einer Folgereaktion}$$

Die gewonnenen Parameter werden dann zur Bestimmung der elektrochemischen Größen durch Computersimulationen⁵⁵ eingesetzt, die ein CV-Experiment normalerweise

ergänzen.

Darüber hinaus kann man den Gesamtmechanismus des Redoxprozesses (mit elektrochemischen sowie chemischen Reaktionen) aus Veränderungen der Form der Voltammogramme mit v qualitativ ableiten.^{50,53} Der Mechanismus kann anschließend durch Simulationen erhärtet und die entsprechenden Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten quantitativ erhalten werden. Dank dieser Kombination von Experimenten und Simulationen stellt die cyclische Voltammetrie eine sehr praktische elektroanalytische Methode für die Charakterisierung der Redoxeigenschaften dar.

3.2 Elektrochemische Quarzkristallnanowaage (EQCN)

Die elektrochemische Quarzkristallnanowaage (Electrochemical Quartz Nanobalance, EQCN) wird heute häufig bei der Untersuchung von Adsorptionsprozessen angewandt, die an einer Elektrodenoberfläche stattfinden.⁵⁶ Es handelt sich dabei um eine elektrogavimetrische Methode, die gleichzeitig die Masse und den Strom als Funktion des Potentials im System bestimmt.

Bei EQCN-Messungen wird eine elektrochemische Zelle mit Dreielektrodenanordnung (siehe Abschnitt 6.1.2 im Experimentellen Teil) verwendet. Eine bestimmte sogenannte „horizontale“ EQCN-Zelle wird im Experimentellen Teil vorgestellt. Die Anordnung basiert auf einem scheibenförmigen Quarzresonator (Quarzkristall), der entsprechend seinem AT-Schnitt (AT: Schnittlage bezüglich der Kristallachsen) im Schermodus arbeitet. Die beiden Oszillatoroberflächen werden mit dünnen Metallschichten (z.B. Platin oder Gold) bedampft. Der exakte Aufbau des Kristalls kann sich abhängig von den angewandten Messgeräten sowie Lösungsmitteln stark unterscheiden, um eine hohe Empfindlichkeit ($\Delta m = 1$ ng) zu erhalten. In jedem Aufbau steht nur eine Seite des beschichteten Kristalls in Kontakt mit dem Elektrolyten („Liquid“), während die andere mit Luftkontakt („Air“) als Referenzseite dient.

Die dem Elektrolyten ausgesetzte Seite des Schwingquarzes ist gleichzeitig Arbeitselektrode. Die Anregung der Resonanzschwingung erfolgt über die Elektroden auf beiden Seiten der Quarzscheibe mit Hilfe eines Oszillationsschwingkreises. Die Frequenzänderung (Δf) des Schwingquarzes während eines elektrochemischen Experimentes, die z.B. durch Massenabscheidung bewirkt wird, läßt sich mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung (3.9) in

eine Massenänderung (Δm) umrechnen. Es ergibt sich in erster Näherung eine lineare Beziehung zwischen der Massen- und Frequenzänderung :

$$\Delta m = C_{\text{EQCN}} \Delta f. \quad (3.9)$$

C_{EQCN} stellt die gravimetrische Proportionalitätskonstante des Kristalls dar und kann nach Gleichung (3.10) berechnet werden:

$$C_{\text{EQCN}} = \frac{\rho_Q \nu_Q}{2f_Q^2} A_Q, \quad (3.10)$$

wobei $\rho_Q = 2650 \text{ kg m}^{-3}$ (Dichte von Quarz), $\nu_Q = 3340 \text{ m s}^{-1}$ (Geschwindigkeit der Scherwelle), f_Q die Resonanzfrequenz des Quarzkristalls (normalerweise 5 oder 10 MHz) und A_Q die schwingende Fläche des Quarzkristalls ist. Bei einer EQCN-Untersuchung ist es üblich, C_{EQCN} als experimentelle Konstante aus Standardmessungen (z.B. Abscheidung von metallischem Cu aus CuSO_4 in 0.5 M H_2SO_4) für die weiteren Experimente zu bestimmen.⁵⁷ Bei Verwendung von modernen Geräten und entsprechender Software kann aus Gleichung (3.9) direkt die Masse als eine Funktion des Potentials erhalten werden.⁵⁷

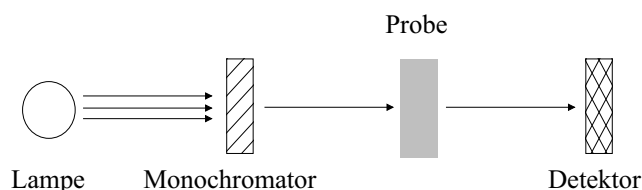
3.3 UV-VIS Spektroskopie

Die UV-VIS Spektrometrie basiert auf der Wechselwirkung zwischen Molekülen und dem sichtbaren (VIS) und ultravioletten (UV) Licht.⁵⁸ Moleküle werden mit elektromagnetischer Strahlung in diesem Spektralbereich bestrahlt. Elektronen von beispielsweise p-, d- und π -Orbitalen werden angeregt. Anhand der Energieabsorption des untersuchten Moleküls erhält man Informationen über Bindungsverhältnisse im Molekül. Dies dient zur Charakterisierung von anorganischen Verbindungen (z. B. Übergangsmetallkomplexen) sowie zahlreichen organischen Molekülen (z. B. aromatischen Systemen).

Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des absorbierten Lichts und der aufzuwendenden Energie, um ein Elektron auf ein unbesetztes höheres Orbital anzuheben, ist durch die Einstein-Bohr-Gleichung (3.11) gegeben:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.11)$$

wobei E die Energie, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit,

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines UV-VIS Experimentes

ν die Frequenz und λ die Wellenlänge Welle sind.

In der Praxis kommt auch eine quantitative Variante der UV-VIS Spektrometrie zum Einsatz, die Photometrie. Gemessen wird das Absorptionsspektrum, d.h. die Intensität des nicht absorbierten Lichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Abb. 3.3). Charakteristisch in einem Absorptionsspektrum einer Substanz sind die Absorptionsmaxima bzw. deren entsprechende Wellenlängen. Die Absorption folgt für verdünnte Lösungen und monochromatisches Licht dem Lambert-Beerschen Gesetz:

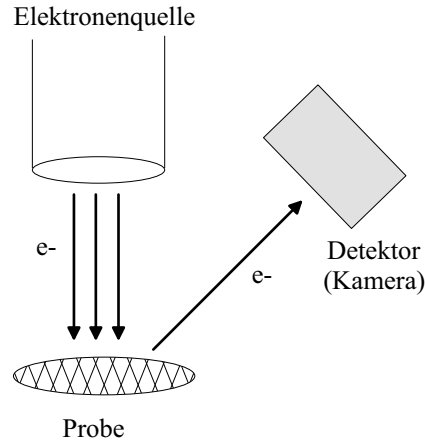
$$\log \frac{I_0}{I} = A = \epsilon \cdot c \cdot d, \quad (3.12)$$

I_0 = Anfangs- / Bezugsintensität; I = abgeschwächte Intensität nach der Absorption; c = Konzentration (mol L^{-1}); d = Schichtdicke (cm), ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ($\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (charakteristische Stoffkonstante).

A wird als die dekadische „Extinktion“ (im Englischen als „absorbance“) bezeichnet. Aus diesem Gesetz läßt sich die Konzentration einer Komponente in der zu untersuchenden Probe bestimmen. Die Photometrie kann normalerweise im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-1} - 10^{-5} M eingesetzt werden.⁵⁸ Auf Grund des Konzentrationsbereichs kann die UV-VIS-Spektroskopie zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration der Nanopartikel (Γ) verwendet werden.

3.4 SEM – Scanning Electron Microscopy

Die Scanning Electron Microscopy (SEM, Rasterelektronenmikroskopie) fand für sehr detaillierte 2-D und 3-D-Bilder in der Chemie, der Physik und der Materialwissenschaft Verwendung.⁵⁹ Bei der SEM wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl zeilenweise über

Abbildung 3.4: Schematisches Model eines SEM Experimentes

das Untersuchungsobjekt geführt (Abb. 3.4). Synchron dazu läuft der Kathodenstrahl in einer Bildröhre. Dessen Helligkeit wird durch die Intensität der vom Elektronenstrahl erzeugten Sekundärelektronen gesteuert.

Die Sekundärelektronenausbeute ist materialabhängig, jedoch keine eindeutige Funktion der Ordnungszahl. Sie ist auch abhängig vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche; so werden Topographiekontraste sichtbar. Besonders hohe Sekundärelektronenausbeuten liefern Gold, Platin oder Kohlenstoff, weshalb Beschichtungen mit diesen Materialien (z. B. „carbon coating“) zur Verbesserung der Abbildungsqualität geeignet sind.

Die erreichbare Auflösung hängt sowohl vom Durchmesser des Elektronenstrahls im Fokus als auch von der ausgewerteten Signalart ab. An Kompaktproben sind mit Sekundärelektronen Auflösungen von 5 - 20 nm möglich.⁵⁹ Begrenzend wirkt dabei die Strahlaufweitung durch Rückstreuelektronen in Verbindung mit der Austrittstiefe von Sekundärelektronen. Der Fokusbereich des Elektronenstrahls wird durch Öffnungsfehler und Beugungsfehler der Objektivlinse bestimmt, ähnlich der Durchstrahlungselektronenmikroskopie. Durch die geringe Distanz von der Probe (ca. 1 mm) und unter Verwendungen von 100 keV-Elektronen sind heute etwa 2 Å Sonden Durchmesser erreichbar. Dies kann zu sehr präzisen Aufnahmen der Proben wie z. B. von Nanopartikeln oder porösen keramischen Materialien dienen.^{2, 61, 62}

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Wie im Kapitel Zielsetzung beschrieben, beschäftigt sich diese Arbeit mit der elektrochemischen Untersuchung von den drei interessanten Systemen, um das Konzept der Katalyse in Interphasen weiter zu entwickeln. Obwohl die Ir-PCP-Komplexen, die modifizierten Elektroden mit Ru(II)-Komplexen sowie die modifizierten Nanopartikel nach Stöber in chemischer Hinsicht sehr unterschiedliche Systeme darstellen, sollte ihre elektrochemische Untersuchung einen näheren Zusammenhang zwischen ihrer Elektrochemie einerseits und der elektrochemischen Aktivierung und der Katalyse in Interphasen andererseits zeigen.

Bei ihrer Untersuchung handelt es sich um drei Gebiete, die gemeinsam oder individuell für eine elektrochemische Aktivierung eine wichtige Rolle spielen: (i) Bestimmung eines Redoxmechanismus und dessen elektrochemische sowie thermodynamische Parameter (Ir-PCP-Komplexe), (ii) der Vergleich der Redox Eigenschaften vor und nach der Immobilisierung an einer Elektrodenoberfläche (modifizierte Elektrode mit Ru(II)-Komplexen) und schließlich (iii) Eigenschaften des Elektronentransfers zwischen immobilisierten redoxaktiven Spezies und einer Elektrode (modifizierte Nanopartikel).

Darüber hinaus stellen diese drei Systeme auch drei unterschiedliche Interphasenkonzepte dar: (i) Elektrode - Lösung mit aktiven Spezies (Ir-PCP-Komplexe), (ii) Elektrode - Siloxan mit dem aktiven Zentrum - Lösung (modifizierte Elektrode) und (iii) Elektrode - adsorbierte Nanopartikel mit aktiven Zentren - Lösung. Aufgrund der Komplexität der Untersuchung werden die Ergebnisse unserer Arbeit in drei Teile aufgeteilt:

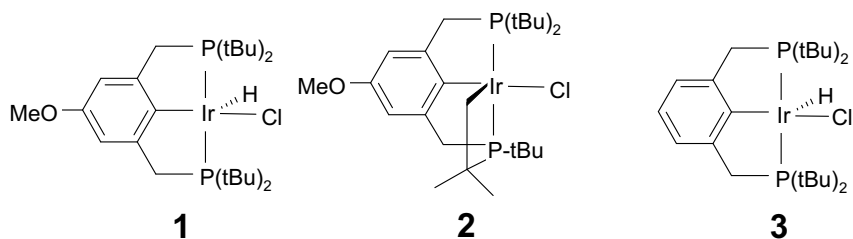
1. Elektrochemische Oxidation von Ir-PCP-Komplexen
2. Modifizierte Pt-Elektrode als zweizähniger Ligand für Ru(II)-Komplexe
3. Nanopartikel nach Stöber - modifiziert mit Fc und einem Ru(II)-Komplex

Damit werden drei Systeme auf elektrochemischen Wege charakterisiert, die verschiedene Aspekte der Katalyse in Interphasen betreffen.

4.2 Elektrochemische Oxidation von Ir-PCP-Komplexen

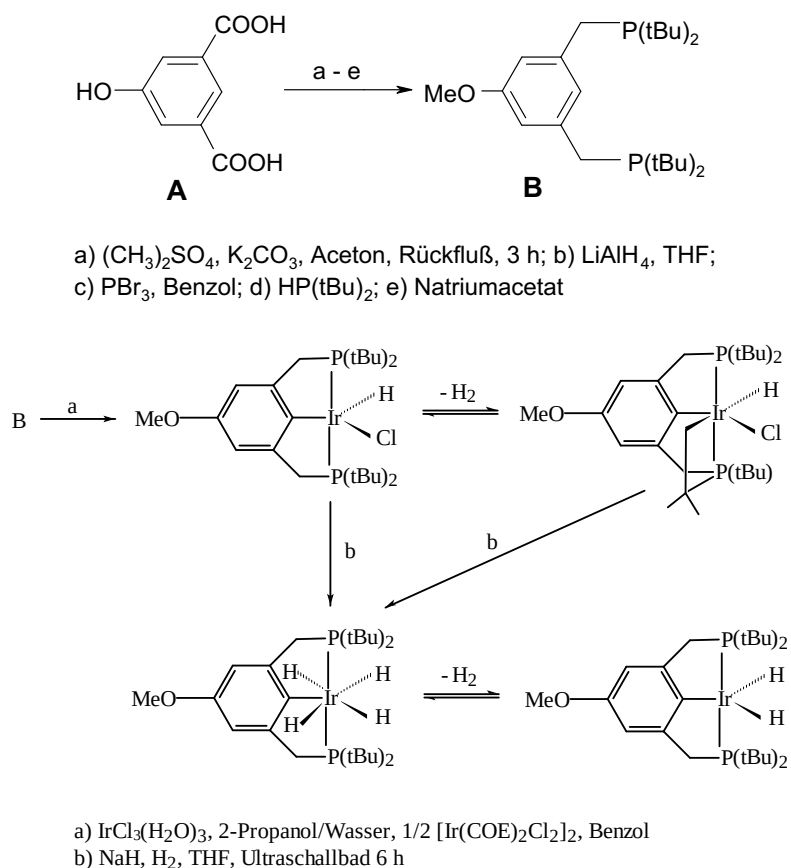
4.2.1 Ir-PCP-Komplexe als Katalysatoren bei Dehydrierungsreaktionen

Iridium-Komplexe wurden häufig als Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionen^{63–66} (u. a. für Dehydrierungsreaktionen¹⁶) verwendet. Systeme wie z. B. Ir(III)H₂(PAr₃) (OCCF₃) oder Cp*Ir(III)(PMe₃)(CH₃)⁺ (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) wurden erfolgreich zur thermischen Katalyse sowie zur Photodehydrierung eingesetzt.⁶⁶ Die gegen Ende der 70er Jahre gefundenen⁶⁷ und ab Mitte der 90er Jahre angewandten Ir-PCP-Komplexe^{18,68} gehören zu den vielversprechenden Ir-Phosphin-Komplexen für die Dehydrierungskatalyse.



Der Syntheseweg für das hier untersuchte System beginnt mit der 5-stufigen Herstellung des PCP-Liganden **B** aus 5-Hydroxy-1,3-benzendicarbonsäure **A** (Schema 6).¹⁴ Der zweite Schritt ist die Bindung des Ir-Atoms an die zwei freien P-Koordinationsstellen und durch eine kovalente Bindung an den Phenylring. Weiterhin wird das resultierende **1** zu **1a** umgesetzt. Das Dehydrierungsgleichgewicht zwischen **1a** und **1b** ist für die katalytische Aktivität der Ir-PCP-Komplexe entscheidend. Diese Reaktion ist schon länger bekannt. Jedoch entdeckten Mayer et al.¹⁴ eine Wasserstoffeliminierung von **1**, wodurch

eine neue Spezies **2** gebildet wird. Diese intramolekulare C-H-Aktivierung und anschließende Dehydrierung könnte zu einem neuen katalytischen System führen. Auf Grund der möglichen elektrochemischen Aktivierung dieses katalytischen Prozesses wurden drei Ir-PCP-Komplexe **1** – **3** durch elektrochemische Methoden detailliert untersucht.



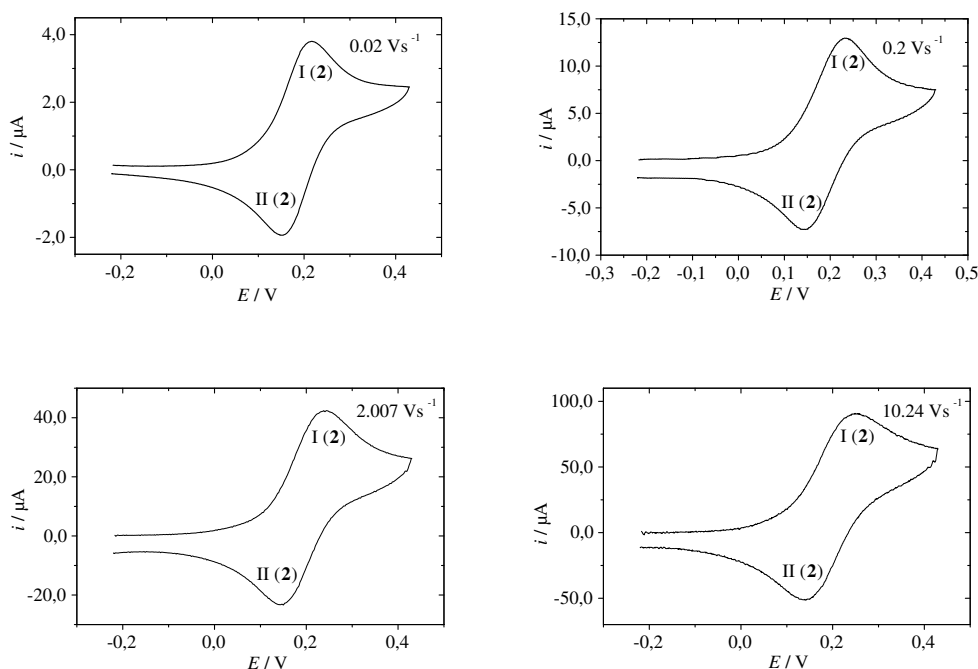
Schema 6: Synthese der Ir-PCP-Komplexe an Beispiel von **1** und **2**.

4.2.2 Cyclische Voltammetrie von Komplex **2**

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **2** wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (v) zwischen 0.02 und 20 V s^{-1} durchgeführt (Abbildung 4.1). Das Startpotential E_{init} wurde auf 0.22 V und das Umschaltpotential E_λ auf 1.5 V gegen das Standard-Redoxpaar Fc/Fc^+ (Fc = Ferrocen) festgelegt. In diesem Bereich kann nur ein Oxidationspeak I(**2**) mit entsprechendem Rückpeak II(**2**) bei ca. 0.18 V gegen Fc/Fc^+ beobachtet werden und daher wurde der Potentialbereich für

weitere detaillierte CV-Experimente bis 0.45 V festgelegt (Abbildung 4.1). Im negativen Potentialbereich von E_{init} bis $E_{\lambda} = -2.0$ V konnte kein Reduktionssignal beobachtet werden.

Abbildung 4.1: Cyclovoltammogramme von **2** in CH_2Cl_2 / $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M), $c = 0.2$ mM.



Die Werte für das Mittelwertpotential $\bar{E}^{\text{I(2)}/\text{II(2)}} = (E_{\text{p}}^{\text{I(2)}} + E_{\text{p}}^{\text{II(2)}})/2$ sowie die Werte der Peakpotentialdifferenz $\Delta E^{\text{I(2)}/\text{II(2)}}$ (siehe Tabelle 4.1 für Werte bei $c = 0.4$ mM) steigen bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten und bei höheren Konzentrationen leicht an. Beide Effekte sind wahrscheinlich Folge eines unkompenzierten iR -Drops zwischen der Elektrode und der Spitze der Haber-Lugin-Kapillare. Mit Hilfe einer Prozedur von Eichhorn et al.⁶⁹ wurde der unkompenzierte Widerstand zu $R_{\text{u}} = 530 \Omega$ berechnet. Die damit korrigierten Werte von $\Delta E^{\text{I(2)}/\text{II(2)}}$ sind ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgeführt. Der Wert für R_{u} wurden auch für die Rechnersimulationen (siehe unten) verwendet.

Die korrigierten Werte von $\Delta E^{\text{I(2)}/\text{II(2)}} \approx 0.060$ V bei niedrigerem v weisen auf einen Einelektronenübergang bei der Oxidation von **2** zu einer Ir(IV)-Spezies hin.⁵³ Das Formalpotential für diese Redoxreaktion $E(\text{2}/\text{2}^+) = +0.187$ V ist gleich dem Durchschnitt von $\bar{E}^{\text{I(2)}/\text{II(2)}}$ (Gleichung 3.2) für alle c und v . Der leichte Anstieg der korrigierten Werte

Tabelle 4.1: Elektrochemische Parameter ^{a)} der Oxidation von **2**; $c = 0.4$ mM.

v/Vs^{-1}	$E_{\text{p}}^{\text{I(2)}}$	$E_{\text{p}}^{\text{II(2)}}$	$\bar{E}^{2/2+}$ ^{b)}	$\Delta E_{\text{p}}^{\text{I(2)/II(2)}}$	$\Delta E_{\text{p}}^{\text{I(2)/II(2)}}$ ^{c)}	$i_{\text{p}}^{\text{I(2)}}/\sqrt{vc}$ ^{d)}	$i_{\text{p}}^{\text{II(2)}}/i_{\text{p}}^{\text{I(2)}}$
0.02	0.218	0.152	0.185	0.066	0.065	44.5	0.907
0.05	0.218	0.151	0.185	0.067	0.066	46.1	0.946
0.1	0.218	0.154	0.186	0.064	0.062	47.8	0.934
0.2	0.220	0.152	0.186	0.068	0.066	49.5	0.930
0.5	0.238	0.142	0.190	0.096	0.093	49.3	0.927
1.003	0.229	0.151	0.190	0.078	0.072	51.5	0.922
2.006	0.234	0.149	0.192	0.085	0.076	52.7	0.932
5.012	0.245	0.143	0.194	0.102	0.087	53.1	0.962
10.024	0.242	0.143	0.193	0.099	0.077	52.6	0.993
20.048	0.247	0.141	0.194	0.106	0.076	52.2	0.999

^{a)} alle Potentiale in V und reskaliert gegen Fc/Fc^+

^{b)} $(E_{\text{p}}^{\text{I(2)}} + E_{\text{p}}^{\text{II(2)}})/2$

^{c)} iR -Drop-Korrektur nach Eichhorn et al.⁶⁹ berechnet für alle c ($R_{\text{u}} = 530 \Omega$)

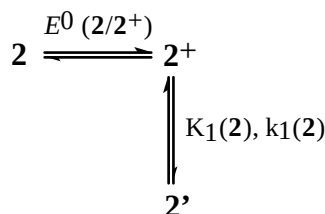
^{d)} Peakstromfunktion in $\text{A V}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$

$\Delta E^{\text{I(2)/II(2)}}$ mit v von ≈ 60 mV auf ≈ 100 mV, läßt die Vermutung zu, dass sich die Kinetik des Elektronentransferprozesses an der Grenze zur Reversibilität befindet. Diese Vermutung wird später durch Simulationsrechnungen bestätigt.

Die Peakstromfunktion $i_{\text{p}}^{\text{I(2)}}/\sqrt{vc}$ (siehe Tabelle 4.1 für die Werte bei $c = 0.4$ mM) zeigt nur einen schwachen Anstieg (20 %) mit v . Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten erfolgt über Gleichung (3.5) aus der Peakstromfunktion $i_{\text{p}}^{\text{I(2)}}/\sqrt{vc}$ und es ergibt sich $D_{\text{exp}} = 8.6 \pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Gleichung (3.5) sollte streng nur im Fall eines reversiblen Elektronentransferprozesses verwendet werden. Rechnersimulationen zeigen jedoch, dass auch im vorliegenden Grenzfall die Anwendung korrekt ist und der Wert aus den Simulationen unterscheidet sich nur um ca. 5% von dem durch die Experimente erhaltenen Wert (siehe weiter unten, Tabelle 4.2).

Das Verhältnis der Peakströme $i_p^{II(2)}/i_p^{I(2)}$ (Tabelle 4.1) nimmt bei niedrigeren v um ca. 10 % ab. Dies weist auf die Anwesenheit einer Folgereaktion hin (EC-Mechanismus, Schema 7). Die Folgereaktion ist durch die Gleichgewichtskonstante $K_1(2)$ charakterisiert.



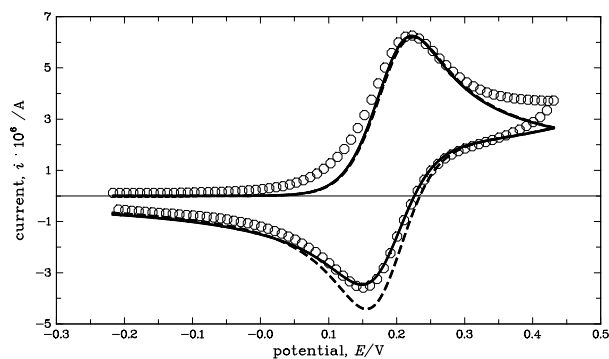
Schema 7: EC-Mechanismus der Oxidation von **2**.

Bei schnelleren Experimenten wird der Einfluss der Reaktion kleiner, wobei der Wert von $i_p^{II(2)}/i_p^{I(2)} = 1$ erreicht wird (Tabelle 4.1). Dies deutet auf einen langsamen chemischen Prozess hin, der durch die Geschwindigkeitskonstante $k_1(2)$ kontrolliert ist. Es wurden keine weiteren Peaks in den Voltammogrammen von **2** beobachtet. Man kann also vermuten, dass **2'** elektrochemisch inaktiv ist.

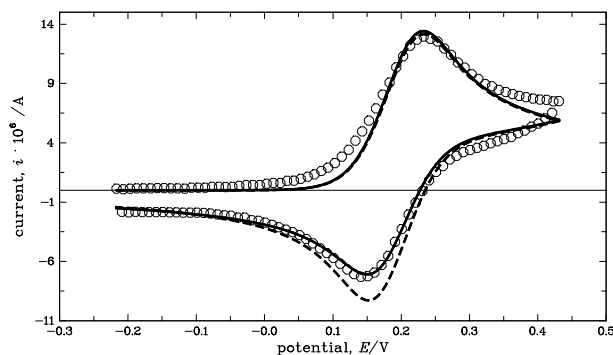
Um die experimentellen Parameter zu bestätigen, sowie um weitere elektrochemische Parameter zu gewinnen, wurden Rechnersimulationen mit dem im Experimentellen Teil erwähnten Programm DigiSim 2.1 für alle Konzentrationen und Spannungsvorschubgeschwindigkeiten simultan durchgeführt (18 experimentelle Kurven). Die Simulationen wurden auf der Basis eines Einelektronentransferprozesses mit und ohne Folgereaktion berechnet.

Wie Abb. 4.2 zeigt, verbessert die Berücksichtigung der Folgereaktion die simulierten Kurven deutlich, besonders im Fall der langsameren v , bei denen das Reduktionssi-

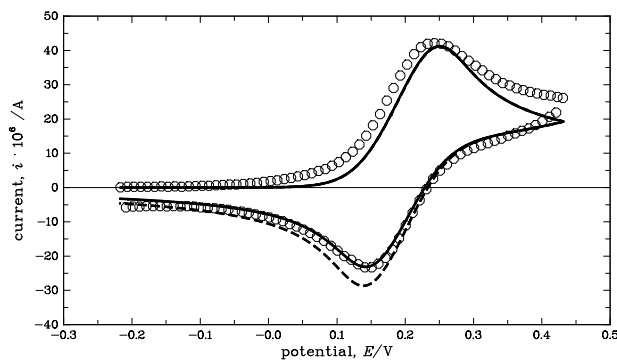
Abbildung 4.2: Simulierte und experimentelle Cyclovoltammogramme von **2**; $c = 0.4$ mM, Kreise - Experimente, durchgezogene Linien - Simulationen mit Folgereaktion, gestrichelte Linien - Simulationen ohne Folgereaktion; a) $v = 0.02$ V s⁻¹; b) $v = 0.2$ V s⁻¹; c) $v = 2$ V s⁻¹.



(a)



(b)



(c)

gnal nicht völlig proportional zum Oxidationssignal ist. In Tabelle 4.2 sind die optimalen Parameter der Simulationen den entsprechenden experimentellen Werten gegenübergestellt. Einige Werte wie $k_s(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)$, $K_1(\mathbf{2})$ und $k_1(\mathbf{2})$ konnten nicht experimentell erhalten werden.

Tabelle 4.2: Vergleich der experimentellen und simulierten Parameter für Oxidation von **2**.

Parameter	Werte	
	Experiment	Simulationen
$E^0(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)/\text{V}$	$+0.187 \pm 0.06$	$+0.185$
$k_s(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)/\text{cm s}^{-1}$	–	0.05
$D(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(8.6 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	9.1×10^{-6}
$K_1(\mathbf{2})$	–	1.8
$k_1(\mathbf{2})/\text{s}^{-1}$	–	0.3

Die experimentellen Werte der Diffusionskoeffizienten $D(\mathbf{2})$ sowie des Formalpotentials $E^0(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)$ unterscheiden sich um weniger als 10 % (für $D(\mathbf{2})$) bzw. < 2 % (für $E^0(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)$) von den simulierten Werten. Der Wert $k_s(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+) = 0.05 \text{ s}^{-1}$ deutet darauf hin, dass es sich im Fall der Oxidation von Komplex **2** um einen Grenzfall zwischen einem reversiblen und quasi-reversiblen Elektronentransfer handelt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion, $k_1(\mathbf{2})$, ist relativ klein. Daher kann, wie zuvor vermutet, die Folgereaktion die Form der Cyclovoltammogramme nur bei den langsamen Experimenten beeinflussen. Der Einfluss der Folgereaktion wird in den nächsten Kapiteln bei der Oxidation von **1** genauer erklärt werden.

4.2.3 Cyclische Voltammetrie von Komplex 1

4.2.3.1 Quadratschema-Mechanismus der Oxidation von 1

Das voltammetrische Verhalten des Komplexes **1** ist komplizierter als die Einelektronen-oxidation von **2**. Die Form der Cyclovoltammogramme hängt stark von der Geschwindigkeit des elektrochemischen Experimentes ab. In Abbildung 4.3 sind typische Voltammogramme, aufgenommen bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (0.02 V s^{-1} - 2 V s^{-1}) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M), dargestellt.

Alle Experimente beginnen bei einem „open circuit“ Potential von $E_{\text{init}} = -0.22 \text{ V}$ gegen Fc/Fc^+ , bei dem im System noch kein Strom fließt. Im positiven Bereich wird ein Oxidationssignal bei $\approx 0.3 \text{ V}$ beobachtet. Dieses Oxidationssignal ist das Ergebnis einer Überlagerung zweier oder sogar mehrerer anodischen Wellen. Dadurch wird ein Oxidationspeak III(**1**) bei 0.3 V mit einer Schulter I(**1**) bei 0.2 V gebildet. Auch die Form des Rückpeaks im Voltammogramm bei $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ zeigt ein schwaches Signal und einen klaren Reduktionspeak. In diesem Fall sind jedoch die Höhen der Peaks vertauscht und das schwache Signal IV(**1**) bei höherem Potential wird von einem Peak II (**1**) bei $\approx 0.15 \text{ V}$ gefolgt.

Die Cyclovoltammogramme ändern sich deutlich mit der Zeitskala der Experimente. Mit steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit v verschwindet die Schulter I(**1**) im Oxidationssignal und das schwache Signal IV(**1**) wird zunächst größer. Ab $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ hat IV (**1**) die Intensität von II(**1**) erreicht. Unter Berücksichtigung der Lage der Peaks kann man davon ausgehen, dass Oxidationssignal III(**1**) zum Reduktionssignal IV(**1**) sowie I(**1**) zu II(**1**) gehört. Das beschriebene Verhalten weist auf ein System mit zwei elektrochemisch aktiven Spezies hin, die durch eine oder mehrere chemische Reaktionen miteinander gekoppelt sind.

Aus den quantitativen Werten (siehe Tabelle 4.3 für $c = 0.2 \text{ mM}$) von $\Delta E^{\text{III(1)}/\text{IV(1)}} \approx 0.070 \text{ V}$ bei höheren v kann man vermuten, dass es sich um einen Einelektronentransferprozess handelt, der durch die Peaks I(**1**)/II(**1**) charakterisiert ist. Die erhaltenen Peakmerkmale sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Wie bei der Oxidation von **2** ist es nun möglich, $\bar{E}^{\text{III(1)}/\text{IV(1)}} = (E_{\text{p}}^{\text{III(1)}} + E_{\text{p}}^{\text{IV(1)}})/2$ zu berechnen. Die Berücksichtigung der Intensität des Peaks III(**1**) im Oxidationssignal der Voltammogramme von **1** ist für die Charakterisierung der Oxidation von **1** wichtig. Be-

Abbildung 4.3: Cyclovoltammogramme von **1** in CH_2Cl_2 / $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M), $c = 0.2 \text{ mM}$.

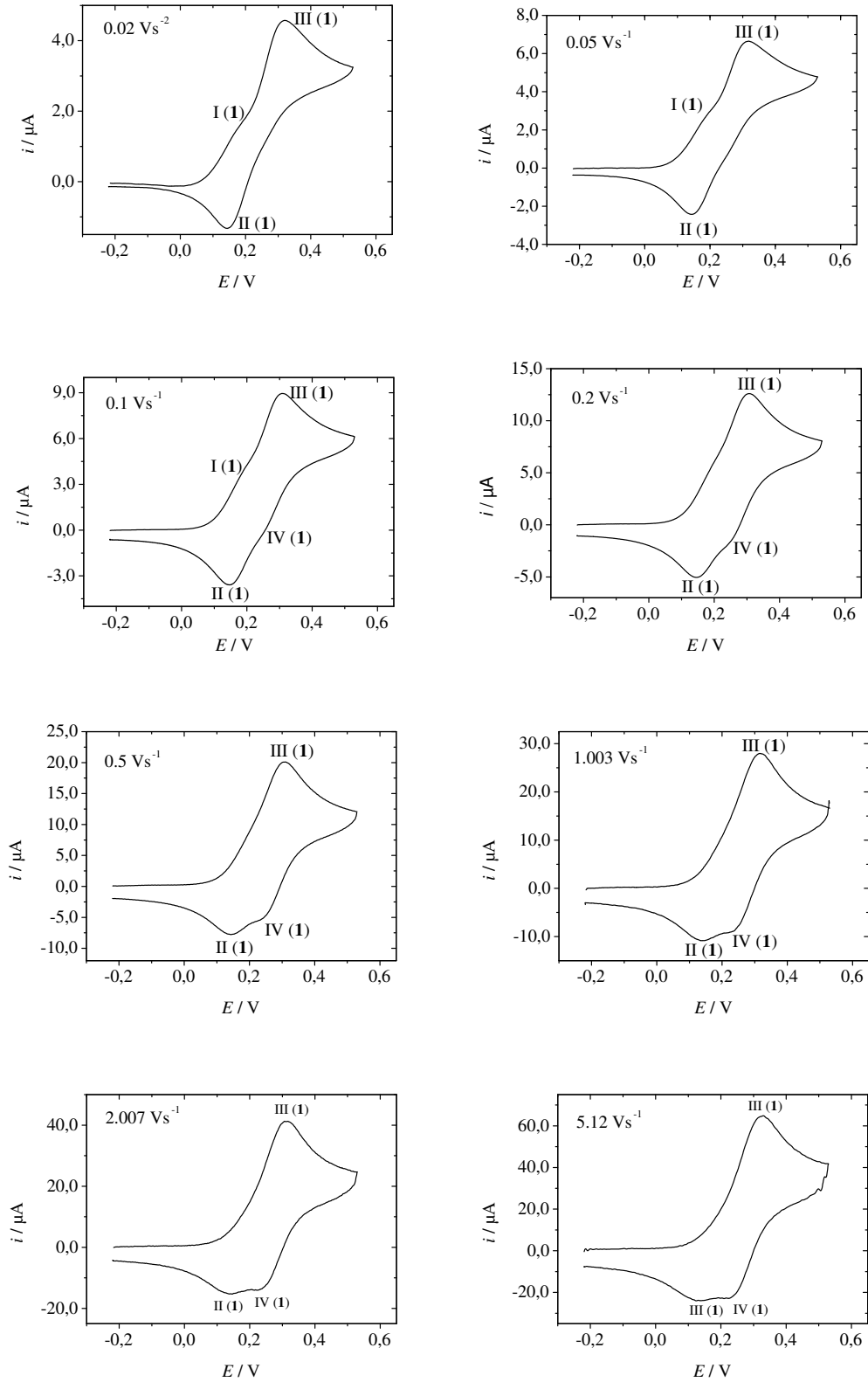


Tabelle 4.3: Elektrochemische Parameter^{a)} der Oxidation von **1**; $c = 0.2$ mM.

$v/V \text{ s}^{-1}$	$E_p^{\text{II}(\mathbf{1})}$	$E_p^{\text{III}(\mathbf{1})}$	$E_p^{\text{IV}(\mathbf{1})}$	$\bar{E}^{\text{III}(\mathbf{1})/\text{IV}(\mathbf{1})}$ ^{b)}	$\Delta E^{\text{III}(\mathbf{1})/\text{IV}(\mathbf{1})}$ ^{c)}	$i_p^{\text{III}(\mathbf{1})}/\sqrt{vc}$ ^{d)}
0.02	0.131	0.306	–	–	–	94.3
0.05	0.137	0.316	–	–	–	90.9
0.1	0.143	0.314	–	–	–	86.9
0.2	0.143	0.311	–	–	–	72.2
0.5	0.142	0.320	–	–	–	75.0
1.003	0.138	0.320	0.244	0.277	0.066	67.7
2.007	0.125	0.316	0.244	0.280	0.071	66.9
5.12	0.130	0.310	0.228	0.269	0.082	73.1
10.24	0.132	0.337	0.214	0.278	0.123	65.8
20.48	0.127	0.366	0.197	0.282	0.159	75.9

^{a)} alle Potentiale in V und gegen Fc/Fc^+ reskaliert

^{b)} $(E_p^{\text{III}(\mathbf{1})} + E_p^{\text{IV}(\mathbf{2})})/2$, die Werte entsprechen $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)$

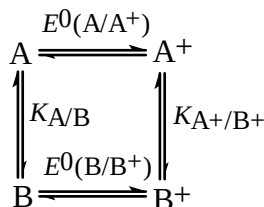
^{c)} ohne iR -Drop-Korrektur

^{d)} Peakstromfunktion in $\text{A V}^{-1/2} \text{ s}^{1/2} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$

sonders bei den schnelleren Experimenten (bei denen alle chemische Reaktionen wegen der kürzeren Zeitskala des Experimentes unterdrückt sind) ist Oxidationspeak $\text{III}(\mathbf{1})$ dominant. Wir gehen davon aus, dass die Peaks $\text{III}(\mathbf{1})$ und $\text{IV}(\mathbf{1})$ ein Redoxsignal von **1** darstellen. Aus dem Durchschnittswert von $\bar{E}^{\text{III}(\mathbf{1})/\text{IV}(\mathbf{1})} = (E_p^{\text{III}(\mathbf{1})} + E_p^{\text{IV}(\mathbf{1})})/2$ kann man nun das Formalpotential $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)$ für einen Redoxprozess $\mathbf{1} - e^- \rightleftharpoons \mathbf{1}^+$ berechnen ($E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+) = +0.285 \text{ V}$).

Die Identifizierung des Redoxsignals von **1** in den Voltammogrammen sowie das von v stark abhängig voltammetrische Verhalten weist auf einen Mechanismus hin, der als „Quadratschema“ bekannt ist^{70,71} (Schema 8). Ein solcher Mechanismus schließt zwei elektrochemische (heterogene) und zwei chemische (homogene) Reaktionen ein, wobei

insgesamt 4 Spezies im System verknüpft sind.



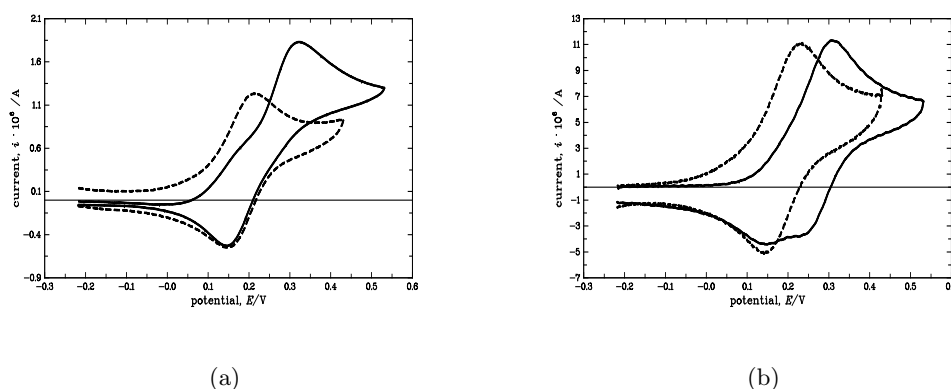
Schema 8: Allgemeines Quadratschema.

In diesem Schema ist **A** unsere Startverbindung **1**, die in einem Gleichgewicht mit der bisher unbekannten Spezies **B** steht. Die Gleichgewichtsbedingungen bei E_{init} sind der Anfangspunkt bei allen CV Experimenten. Das Gleichgewicht liegt deutlich auf der Seite von **1** ($K_{A/B} < 1$). Deswegen ist das Oxidationssignal von **1/1**⁺ bei allen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten im Vorwärtscan dominant. Bei niedrigeren Geschwindigkeiten kann jedoch die Schulter (Oxidationssignal von **B/B**⁺) beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen (langsamere voltammetrische Experimente) wird es durch die Zeitskala des Experimentes ermöglicht, dass bei Potentialen, die weniger positiv als $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)$, aus dem Gleichgewicht heraus oxidiertes **B** aus **1** kontinuierlich nachgeliefert wird. Das heißt, dass das Gleichgewicht sich in dieser Zeitskala kinetisch wieder einstellen kann. Dadurch wird **B** im System zurück gebildet. Deshalb kann man nur bei diesen Bedingungen (kleines v) das Oxidationssignal von **B** beobachten.

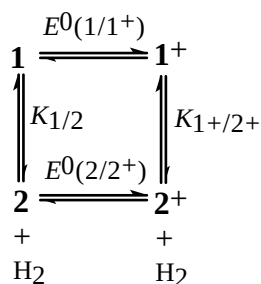
Nach dem Elektronentransferprozess $\mathbf{1} \longrightarrow \mathbf{1}^+ + e^-$ ändert sich die Gleichgewichtslage deutlich. **B**⁺ zeigt sich nun als thermodynamisch stabilere Spezies und **1**⁺ reagiert nahezu vollständig zu **B**⁺ ($K_{A^+/B^+} \gg 1$). Deswegen kann man in den Cyclovoltammogrammen nur *ein* Reduktionssignal bei ≈ 0.15 V sehen, obwohl **1** im reduzierten Zustand dominant ist.

Die Experimente bei niedrigen v zeigen die thermodynamischen Eigenschaften des Quadratschemas. Die kinetischen Eigenschaften werden aus den Experimenten mit $v > 1$ V s⁻¹ abgeleitet. Die Kinetik der beiden Reaktionen $\mathbf{1} \longrightarrow \mathbf{B}$ und $\mathbf{1}^+ \longrightarrow \mathbf{B}^+$ erweist sich nach der CV-Untersuchung als eher langsam. Im Oxidationssignal fehlt unter diesen Bedingungen die charakteristische Schulter für **B/B**⁺, da bereits bei $v > 0.1$ V s⁻¹ die

Abbildung 4.4: Vergleich der CV von **1** (durchgezogen) und **2** (gestrichelt), $c(\mathbf{1}) = 0.41 \text{ mM}$, $c(\mathbf{2}) = 0.4 \text{ mM}$. a) $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$; b) $v = 2.007 \text{ V s}^{-1}$.



Nachlieferung aus **1** wegen der langsamen Kinetik der Reaktion $\mathbf{1} \longrightarrow \mathbf{B}$ nicht mehr möglich ist. Das gilt auch für das Gleichgewicht $\mathbf{1}^+ \longrightarrow \mathbf{B}^+$, wo während der schnelleren Experimente ($v > 0.5 \text{ V s}^{-1}$) die Gleichgewichtsbedingungen ($K_{\mathbf{A}^+/\mathbf{B}^+} \gg 1$) nicht vollständig eingestellt werden können. Deswegen beobachtet man einen Anstieg des für die Reduktion $\mathbf{1}^+/\mathbf{1}$ charakteristischen Peaks.



Schema 9: Quadratschema der Oxidation von **1**.

Die Identifizierung der Spezies **B** und $\mathbf{B}^+$ ist notwendig, um das Quadratschema vollständig zu erklären. Für die Identifizierung ist ein Vergleich zwischen den Voltammogrammen von **1** und **2** sehr hilfreich. Wie Abb. 4.4 für mehrere v zeigt, sind die Peaks $\text{I}(\mathbf{1})/\text{II}(\mathbf{1}^+)$ des CVs von **1** und $\text{I}(\mathbf{2})/\text{II}(\mathbf{2}^+)$ des CVs von **2** identisch. Dies bedeutet, dass sich bei den chemischen Reaktionen um den Dehydrierungsprozess $\mathbf{1} - \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{2}$ handelt

(Schema 9).

Bis jetzt wurden eher qualitative Eigenschaften der Oxidation von **1** bzw. des aus den Voltammogrammen qualitativ abgeleiteten Quadratschemas beschrieben. In den nächsten Unterkapiteln wird die quantitative Analyse des Quadratschemas betrachtet, die durch Computersimulationen und weitere CV-Experimente durchgeführt wird.

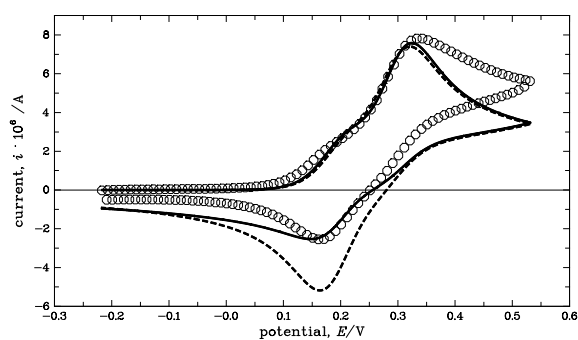
4.2.3.2 Computersimulationen der Cyclovoltammogramme von **1**

Mit den experimentellen Ergebnissen der Cyclovoltammetrie von **1** haben wir den Mechanismus eines Quadratschemas für die Oxidation von Komplex **1** postuliert (Schema 9). Um diesen Mechanismus zu überprüfen und chemische sowie elektrochemische Parameter zu gewinnen, wurden die Cyclovoltammogramme auf der Basis dieses Quadratschemas mit zwei Dehydrierungsreaktionen als chemische Schritte simuliert und an die experimentellen Kurven angepasst. Die Kurven wurden simultan bei Konzentrationen im Bereich $0.21 \leq c \leq 0.62$ mM und bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten zwischen $0.05 \leq v \leq 2$ V s⁻¹ (insgesamt 18 Kurven) verglichen.

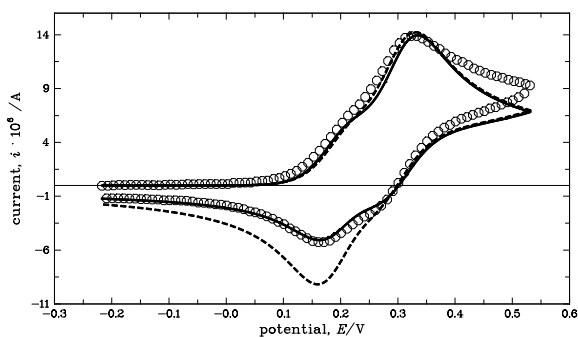
Als Startpunkt für die Simulationen wurden die durch die Experimente erhaltenen Werte der Formalpotentiale (E^0) von **1** und **2** angenommen. Der Transferkoeffizient (α) wurde für beide Redoxreaktionen auf $\alpha = 0.5$ festgesetzt. Weitere elektrochemische ($k_{s1}(\mathbf{1})$, $k_{s2}(\mathbf{1})$) und chemische ($K_1(\mathbf{1})$, $k_1(\mathbf{1})$, $K_2(\mathbf{1})$, $k_2(\mathbf{1})$) Parameter wurden zu Beginn konstant als 1 eingestellt. Die Diffusionskoeffizienten für alle Spezies wurden als $D = 1 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ angenommen. Um diese Parameter exakt zu bestimmen, wurden sie im weiteren Ablauf der Simulationen jedoch nacheinander zur manuellen und automatischen Optimierung („best-fitting“ Prozedur, siehe Experimenteller Teil) freigegeben.

Die Anpassung der simulierten Kurven an die experimentell erhaltenen Voltammogramme erwies sich nach der Optimierung als nicht befriedigend (Abb. 4.5, gestrichelte Kurven). Obwohl die Werte des „best-fitting“ Ergebnisses mit der Vermutung, dass $K_1(\mathbf{1}) < 1$ und $k_1(\mathbf{1}) < 1$ ($K_1(\mathbf{1}) = 0.4$ und $k_1(\mathbf{1}) = 0.1$ s⁻¹) sowie $K_2(\mathbf{1}) \gg 1$ ($K_2(\mathbf{1}) = 105.4$) ist, übereinstimmen, ist das Reduktionssignal in den Simulationen zu hoch. Weder Änderungen in D noch in $k_1(\mathbf{1})$ oder $k_2(\mathbf{1})$ können die simulierten Kurven verbessern. Nur mit extremen Unterschieden zwischen $D(\mathbf{1})$ und $D(\mathbf{1}^+)$ (wenn $D(\mathbf{1}^+) = 1/10 D(\mathbf{1})$), können die Kurven angepasst werden. Eine so große Differenz zwischen den Diffusionskoeffizienten eines Redoxpaares wird aber als unrealistisch betrachtet.

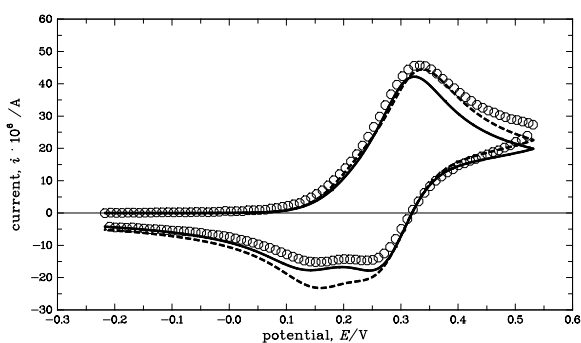
Abbildung 4.5: Ausgewählte Experimente und Computersimulationen des Quadratschemas der Oxidation von **1**. $c(\mathbf{1}) = 0.2 \text{ mM}$; a) $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$, b) $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, c) $v = 2.007 \text{ V s}^{-1}$; gepunktete Linien - Experimente, gestrichelte Linien - Simulationen des Quadratschemas ohne Folgereaktion, durchgezogene Linien- Simulationen des Quadratschemas mit Folgereaktion.



(a)

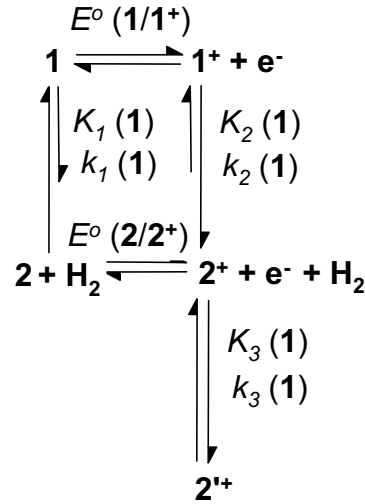


(b)



(c)

Nur eine weitere Modifizierung des Quadratschemas konnte die Anpassung der Kurven verbessern. Wir versuchten dabei einen Mechanismus zu finden, der ausgehend von der Basis des einfachen Quadratschemas (Schema 9) entwickelt werden kann.



Schema 10: 5-Spezies Quadratschema.

Gute Ergebnisse zeigte einzig ein 5-Spezies-Quadratschema mit Folgereaktion (Schema 10, durchgezogene Linien in Abb. 4.5). In diesem Schema wird die Oxidation von **2** noch von einer chemischen Reaktion gefolgt. Im Sinne der zuvor beschriebenen Oxidation von **2** kann dieser Schritt erwartet werden. Wie bei der Untersuchung ausgehend von **2** wird auch in dieser Reaktion eine elektrochemisch inaktive Substanz **2'** gebildet. Leider ist eine nähere Erklärung der Art der Reaktion wegen der fehlenden elektrochemischen Aktivität nicht möglich. Eine Hypothese folgt jedoch in Kapitel 4.2.3.5.

Die Parameter der Folgereaktion, $K_3(\mathbf{1})$ und $k_3(\mathbf{1})$, die wir aus den Simulationen von **1** erhalten (Tabelle 4.4), stimmen gut mit den Werten $K_1(\mathbf{2})$ und $k_1(\mathbf{2})$ aus den Simulationen von **2** überein, wenn man die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Anwesenheit von **1** im System) berücksichtigt. Somit sind diese Rechnungen und Überlegungen auch ein weiterer Hinweis dafür, dass wirklich die Dehydrierungsreaktion als eine chemische Reaktion und die Oxidation der Spezies **2** als zweiter Elektronentransferprozess in unserem Quadratschema stattfindet.

Die Konstante $K_1(\mathbf{1})$ weist darauf hin, dass das Gleichgewicht der Dehydrierungsreakti-

on $\mathbf{1} - \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{2}$ auf die Seite von $\mathbf{1}$ verschoben ist ($K_1(\mathbf{1}) = 0.174$). Überraschenderweise beeinflusst die Geschwindigkeitskonstante $k_1(\mathbf{1})$ die Form der Cyclovoltammogramme kaum und kann zwischen 0.05 und 0.0005 s^{-1} variiert werden, ohne die Voltammogramme sichtbar zu verändern. Die Rolle von $k_1(\mathbf{1})$ werden wir jedoch bei den multiplen CV-Experimenten (Kapitel 4.2.3.3) noch genauer analysieren.

Wie bei der Interpretation der CV-Experimente vermutet wurde, ist die Dehydrierung nach dem Einelektronentransfer zu Ir(IV) thermodynamisch begünstigt und $K_2(\mathbf{1}) = 9.578$. Diese Reaktion ist im Simulationsprogramm DigiSim 2.1 eine sogenannte thermodynamisch überflüssige Reaktion („thermodynamically superfluous reaction“, TSR)⁷² und ihre Gleichgewichtskonstante wird vom Program automatisch festgesetzt. Die Reaktion verläuft langsam und kann bei einer kleinen Abweichung von $k_2(\mathbf{1})$ um $\pm 10 \%$ das Reduktionssignal IV($\mathbf{1}$) entweder deutlich vergrößern oder ganz unterdrücken.

Die Werte der Diffusionskoeffizienten wurden für beide Redoxformen von $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ als gleich festgelegt ($D(\mathbf{1}) = D(\mathbf{1}^+)$ bzw. $D(\mathbf{2}) = D(\mathbf{2}^+)$). Die Fitting-Prozedur bei der Simulationen zeigte ebenfalls, dass $D(\mathbf{1})$ und $D(\mathbf{1}^+)$ nahezu identisch sind. Die Werte von $D(\mathbf{1})$ und $D(\mathbf{2})$ unterscheiden sich um ca. 30% , was jedoch aufgrund der Verschiedenheiten der beiden Strukturen möglich ist. Die Differenz zwischen den direkt bestimmten Werten $D(\mathbf{2})$ aus der CV-Untersuchung von $\mathbf{2}$ und jenen aus den Simulationen des 5-Spezies-Quadratschemas liegt bei etwa 15% , was sich innerhalb der für Diffusionskoeffizienten üblichen Toleranzgrenze ($< 20\%$) befindet.

Die durch die Simulationen ermittelten Werte für $k_s(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)$ und $k_s(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)$ zeigen, dass die Kinetik der beiden Elektronentransferprozesse sich an der Grenze zur Reversibilität befindet. Wegen des bei niedrigen v fehlenden Signals IV($\mathbf{1}$) in den Cyclovoltammogrammen von $\mathbf{1}$ konnten $k_s(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)$ und $k_s(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)$ nicht unter Berücksichtigung eines unkompensierten Widerstands R_u in den Simulationen berechnet werden. Allerdings entsprechen sie dem Ergebnis der CV-Untersuchung von $\mathbf{2}$, wobei sich auch dort um einen solchen Grenzfall handelt.

4.2.3.3 Multiple Cyclovoltammetrie von $\mathbf{1}$

Multiple voltammetrische Experimente können zusätzliche Informationen über Systeme mit einem Mechanismus auf der Basis des Quadratschemas geben.⁷³ Aus diesem Grund

Tabelle 4.4: Vergleich der experimentellen und simulierten elektrochemischen und chemischen Parameter für die Oxidation von **1**.

Parameter	Werte	
	Experiment	Simulationen ^{a)}
$E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)/\text{V}$	+0.285 ^{b,c)}	+0.283
$k_s(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)/\text{cm s}^{-1}$	–	0.04
$E^0(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)/\text{V}$	+0.187 ^{d)}	+0.185
$k_s(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)/\text{cm s}^{-1}$	0.05 ^{d)}	0.08
$D(\mathbf{1})/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	–	1.3×10^{-5}
$D(\mathbf{2})/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	8.6×10^{-5} ^{d)}	1.0×10^{-5}
$K_1(\mathbf{1})$	–	0.174
$k_1(\mathbf{1})/\text{s}^{-1}$	–	0.0016
$K_2(\mathbf{1})$	–	9.578 ^{e)}
$k_2(\mathbf{1})/\text{s}^{-1}$	–	0.8
$K_3(\mathbf{1})$	1.8 ^{d)}	1.5
$k_3(\mathbf{1})/\text{s}^{-1}$	0.3 ^{d)}	0.8

^{a)} Werte erhalten aus dem Fitting der Simulationen an die experimentellen Kurven (mit $\alpha = 0.5$)

^{b)} bestimmt aus den Experimenten bei verschiedenen c und v (insgesamt 40 Voltammogramme)

^{c)} $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+) = \bar{E}^{\text{III}(\mathbf{1})/\text{IV}(\mathbf{1})}$

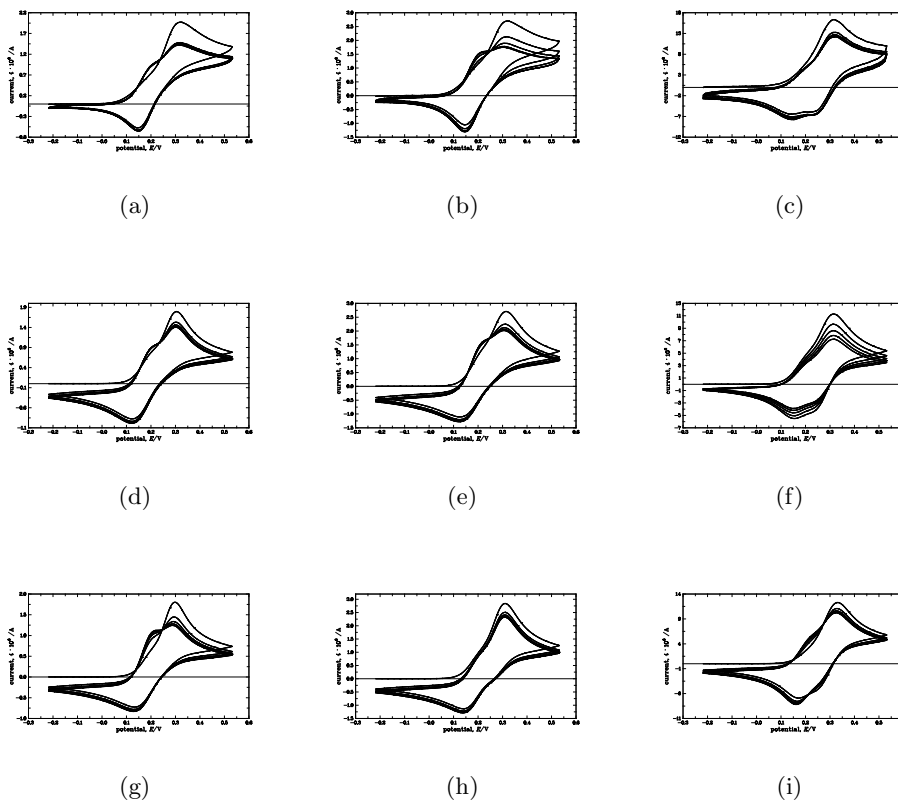
^{d)} bestimmt aus der CV von **2** (Tabelle 4.1)

^{e)} thermodynamisch überflüssige Reaktion,⁷² Wert automatisch festgelegt vom Programm DigiSim 2.1

wurden solche Experimente auch bei der CV-Untersuchung von **1** durchgeführt.

Die Experimente bei niedrigeren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (außer $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$) zeigen sogenannte Isopotentialpunkte (IPP)^{74,75} im Oxidationssignal nach dem ersten Zyklus (Abbildung 4.6a, b). Das Auftreten eines IPP deutet darauf hin, dass die Summe der Konzentrationen für alle elektrochemisch aktiven Spezies im System konstant bleibt, während diese Spezies von Zyklus zu Zyklus elektrochemisch oder chemisch

Abbildung 4.6: Multiple Voltammogramme von **1**. a) - c) Experimentelle Kurven in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{nBu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M) bei $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ (a); $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$ (b); $v = 2.007 \text{ V s}^{-1}$ (c); d) - f) Simulationen mit Parametern aus Tabelle 4.4; g-i) Simulationen mit kinetischen und mechanistischen Variationen des Mechanismus der Oxidation von **1** – siehe Text.



umgesetzt werden und ihre individuellen Konzentrationen daher variieren.⁵⁰

Das ist der Fall im einfachen Quadratschema (Schema 8). Die oben beschriebenen Eigenschaften gelten jedoch nicht unbedingt für das erweiterte (5-Spezies) Quadratschema mit einer chemischen Folgereaktion (Schema 10). Wir werden hier jedoch zeigen, dass man auch für ein solches System unter bestimmten Bedingungen IPP erwarten und erklären kann.

Obwohl die Gegenwart der IPP stark von der Geschwindigkeit eines Experimentes abhängig ist (Abbildung 4.6a - c), scheint sie unabhängig von der Konzentration von **1** zu sein. Somit sind nur chemische Reaktionen erster oder pseudo-erster Ordnung als

geschwindigkeitsbestimmende Schritte im Quadratschema möglich.

Bei mittleren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (Abbildung 4.6b) zwischen 0.05 und 0.5 V s⁻¹, wird Peak III(**1**) (Oxidation von **1**) von Zyklus zu Zyklus kleiner. Dies deutet auf eine kontinuierliche Abnahme der Konzentration von **1** im System hin. Gleichzeitig wird das Signal I(**1**) nach jedem Zyklus deutlicher. Die Konzentration von **2** im System steigt an. Ein solches Verhalten kann man von einem Mechanismus wie dem des Quadratschemas (Schema 8) erwarten, in dem **2**⁺ thermodynamisch günstiger als **1**⁺ ist und nach der Oxidation vorwiegend gebildet wird. Die Rückreduktion von **2**⁺ gefolgt von der langsamen Reaktion $\mathbf{2} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{1}$ (Geschwindigkeitskonstante $k_1(\mathbf{1})$) verhindert eine vollständige Umsetzung während des Rückscans, obwohl das Gleichgewicht auf der Seite von **1** liegt. Dadurch steigt die Konzentration von **2** von Zyklus zu Zyklus. Deshalb wird der Peak I(**1**) von Zyklus zu Zyklus deutlicher.

Beim niedrigsten angewandten v beobachtet man keine IPP (Abbildung 4.6a). Die Zeit zwischen der Reduktion und der Oxidation im nächsten Zyklus reicht für die komplette Bildung von **1** aus **2**. Jetzt wird $c(\mathbf{1})$ und $c(\mathbf{2})$ durch die Gleichgewichtsbedingungen kontrolliert und es können keine IPP im Cyclovoltammogram beobachtet werden. Bei allen diesen langsamen Geschwindigkeiten ($v = 0.02 - 0.5 \text{ V s}^{-1}$) stellt die Folgereaktion $\mathbf{2}^+ \rightleftharpoons \mathbf{2}'$ keine Komplikation dar, da **2**⁺ kontinuierlich aus **2**' ersetzt werden kann.

Bei höheren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v > 1 \text{ V/s}^{-1}$, Abb. 4.6c) dagegen, bei denen ebenfalls keine IPP beobachtet werden, ist der wichtigste Faktor die Folgereaktion $\mathbf{2}^+ \rightleftharpoons \mathbf{2}'$ mit der Geschwindigkeitskonstante $k_3(\mathbf{1}) = 0.6 \text{ s}^{-1}$, die von gleicher Größenordnung ist wie $k_2(\mathbf{1}) = 0.8 \text{ s}^{-1}$ (Bildung von **2**⁺ aus **1**⁺). Das Ergebnis ist dann beinahe eine „steady-state“ Konzentration von **2**⁺. Daher wird im Vergleich zu den langsameren v $c(\mathbf{2})$ nach dem Rückscan nicht größer und es können keine IPP beobachtet werden. Das wurde auch durch die Computersimulationen bestätigt (Abbildung 4.6f).

Die Kinetik des Gleichgewichts $\mathbf{1} - \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{2}$ spielt für das Auftreten der IPP bei niedrigeren Geschwindigkeiten die wichtigste Rolle, da die Konzentration von **2** nach der Rückreduktion durch $k_{-1}(\mathbf{1})$ kontrolliert wird. Diese Effekte wurden ebenfalls mit den Computersimulationen überprüft (Abbildung 4.6d, e). Die Parameter sind identisch zu Werten, die durch die Rechnersimulationen der Experimenten mit nur *einem* CV-Zyklus an **1** gewonnen wurden.

Im Gegensatz zu den Experimenten mit *einem* CV-Zyklus, die in Kapitel 4.2.3.2 beschrieben wurden, reagieren die simulierten Kurven der multiplen CV-Experimente sehr empfindlich auf Änderungen von $k_1(\mathbf{1})$. In diesem Fall können für einen Wert von $k_1(\mathbf{1}) = 0.05 \text{ s}^{-1}$ keine IPP beobachtet werden, da die Zeitskala des Experimentes die Einstellung des Gleichgewichts zwischen $\mathbf{1}$ und $\mathbf{2}$ ($K_1(\mathbf{1})$) ermöglicht (Abbildung 4.6h). Andererseits ist für $k_1(\mathbf{1}) = 0.005 \text{ s}^{-1}$ die Reaktion $\mathbf{2} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{1}$ so langsam geworden, dass man die IPP sogar bei der niedrigsten Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ beobachten kann. Der aus Simulationen von $\mathbf{1}$ erhaltene Wert $k_1(\mathbf{1}) = 0.0016 \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 4.4) liegt eindeutig zwischen diesen zwei Extremwerten.

Neben den Isopotentialpunkten ist die Abweichung der voltammetrischen Kurve des ersten Zyklus von den weiteren Zyklen ein interessantes Merkmal der multiplen CV-Experimente von $\mathbf{1}$. Ein ähnliches Phänomen wurde von Gaudiello et al.⁷³ für einen ECE-Mechanismus mit einer Disproportionierungsreaktion beschrieben. Beim niedrigsten $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$ trifft die voltammetrische Kurve des ersten Scans die folgenden Kurven in zwei Punkten im Oxidationssignal (Abbildung 4.6a). Mit steigender Geschwindigkeit ($0.05 - 0.5 \text{ V s}^{-1}$) bewegt sich das Oxidationssignal des ersten Scans zu negativeren Werten, wobei der Oxidationspeak III($\mathbf{1}$) konstant bleibt. Schließlich, sind bei $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ die gemeinsamen Punkte der CV-Kurven nicht mehr zu beobachten.

Nach den Computersimulationen ist dieses Verhalten die Konsequenz aus der Kinetik der Folgereaktion mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_3(\mathbf{1})$, die bei höheren v die Konzentration von $\mathbf{2}^+$ kontrolliert. Es wurde mit Computersimulationen überprüft, dass ohne die Folgereaktion $\mathbf{2}^+ \rightleftharpoons \mathbf{2}'$ die IPP sogar bei $v = 1 \text{ V s}^{-1}$ beobachtet werden können (Abbildung 4.6i). Daher vermuten wir, dass das Gleichgewicht zwischen $\mathbf{2}^+$ und $\mathbf{2}'$ schon nach dem ersten Zyklus erreicht wird und $c(\mathbf{2}^+)$ während des Rests des Experimentes proportional zu $c(\mathbf{2}')$ bleibt. Ähnlich wie beim einfachen Quadratschema ist nur ab dem zweiten Zyklus die Summe aller Konzentrationen für bestimmte Geschwindigkeiten ($0.05 - 0.5 \text{ V s}^{-1}$) konstant. Der Verbrauch von $\mathbf{2}^+$ während der Reduktion wird dann durch Rückreaktion von $\mathbf{2}'$ ausgeglichen. Dieser Effekt wird mit ansteigendem v kleiner und das Gleichgewicht kann nicht mehr erreicht werden. Dadurch verlässt das System die Bedingungen, unter denen die Umsetzung und die Bildung von $\mathbf{2}^+$ im Gleichgewicht sind, und die Gesamtsumme der Konzentrationen ist nicht mehr konstant. Anschließend ist bei $v > 1 \text{ V s}^{-1}$ die Umsetzung von $\mathbf{2}^+$ durch die Rückreaktion von $\mathbf{2}'$ minimal, da das Experiment zu kurz ist, um das Gleichgewicht $\mathbf{2}^+ \rightleftharpoons \mathbf{2}'$ einzustellen. Deswegen

werden keine IPP beobachtet.

Wie oben diskutiert, ist die Folgereaktion $\mathbf{2}^+ \rightleftharpoons \mathbf{2}'$ also offensichtlich ein notwendiger Reaktionsschritt im Mechanismus der Oxidation von **1** und von **2**, ohne den die multiplen Voltammogramme nicht erklärt werden können. Die Rolle der Folgereaktion wird bei der Oxidation von **3** (Kapitel 4.2.4.1) noch einmal aufgegriffen und erweitert diskutiert.

4.2.3.4 Cyclische Voltammetrie der Mischung von **1** und **2**

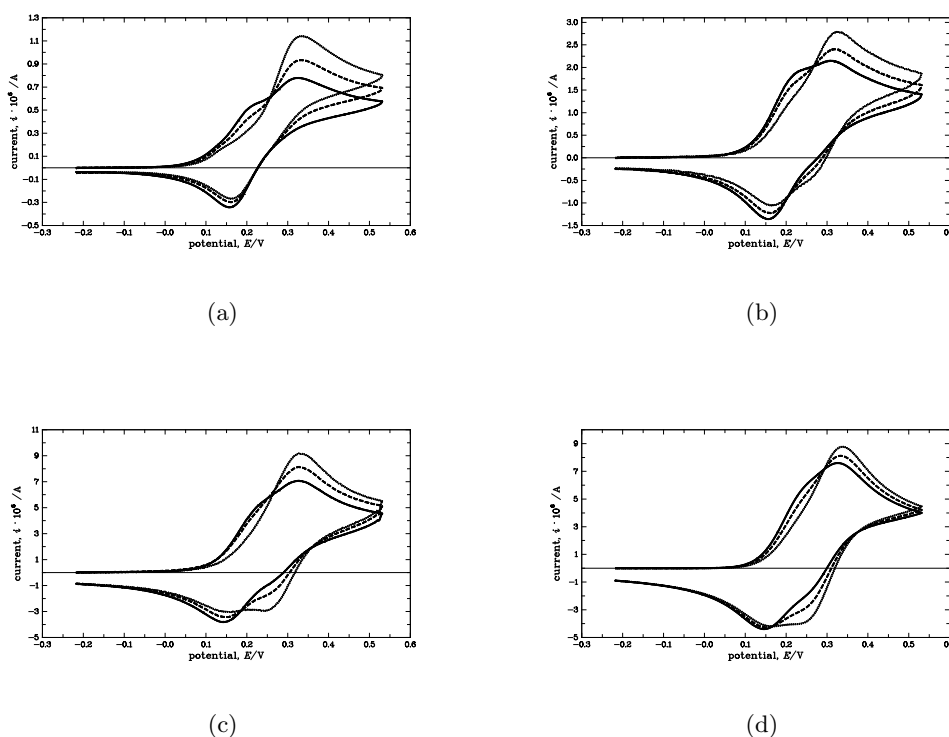
Die cyclovoltammetrische Untersuchung eines Elektrolyten $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M), der eine Mischung von **1** und **2** in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen enthält (Abbildung 4.7), liefert uns einen weiteren Beweis für die Rolle von H_2 in unserem Quadratschema. Die Kurven in Abbildung 4.7 wurden immer auf die Gesamtkonzentration $c(\mathbf{1} + \mathbf{2}) = 0.1 \text{ mM}$ bezogen, um Unterschiede in der absoluten Konzentrationen der elektrochemisch aktiven Spezies bei den Experimenten auszugleichen.

Bei Anwendung von verschiedenen Konzentrationsverhältnissen $c(\mathbf{1})/c(\mathbf{2})$ sollte man einen Einfluss auf das Gleichgewicht $\mathbf{1}^+ \rightleftharpoons \mathbf{2}^+ + \text{H}_2$ erwarten. Die Konzentration von $\mathbf{1}^+$ sollte nach der Zugabe von **2** durch die höhere Konzentration von $\mathbf{2}^+$ zunehmen, was sich in den Voltammogrammen dann als ein größeres Signal IV(**1**) zu erkennen geben sollte.

Überraschenderweise erhöht jedoch die Zugabe von **2** nur die relative Konzentration von **2** in beiden Oxidations- und Reduktionssignalen ohne eine Auswirkung auf die Konzentration von **1** zu zeigen. Es konnte keine höhere Konzentration von **1** beobachtet werden. Weiter scheint mit abnehmender Konzentration von **1** im System nach der Zugabe von **2** der Peak IV(**1**) bei höheren Geschwindigkeiten zu verschwinden („Verdünnungseffekt“). Damit führt die Zugabe von **2** *nicht* zu einer weiteren Produktion von **1**. Der Grund für dieses Verhalten ist die Abwesenheit von Wasserstoff im System, was die Bildung von **1** unmöglich macht. Mit anderen Worten, die Gesamtkonzentration von **1** im System wird durch die Konzentration von Wasserstoff limitiert.

Es ist nicht möglich, die experimentellen Kurven zu simulieren, wenn wir H_2 im Model des Quadratschemas auslassen. Berücksichtigen wir jedoch das H_2 -Molekül im Mecha-

Abbildung 4.7: Cyclovoltammogramme einer Mischung der Komplexe **1** und **2**. Die Konzentrationen wurden auf die Gesamtkonzentration $c(\mathbf{1}) + c(\mathbf{2}) = 1$ mM reskaliert. Experimentelle Kurven: a) $v = 0.02$ V s⁻¹, b) $v = 0.2$ V s⁻¹, c) $v = 2.007$ V s⁻¹. Simulierte Kurven: d) $v = 2.007$ V s⁻¹, Parameter aus den Simulationen von **1** und **2**. Gepunktete Linien: nur **1**, gestrichelte Linien: $c(\mathbf{1})/c(\mathbf{2}) = 2.5$, durchgezogene Linien: $c(\mathbf{1})/c(\mathbf{2}) = 1$.



nismus (wie Schema 10), kann der oben beschriebene Effekt der Zugabe von **2** qualitativ reproduziert werden (Abbildung 4.7d). Die Simulationen zeigen qualitativ ebenfalls den Verdünnungseffekt anhand einer Abnahme der Intensität des Peaks IV(**1**).

4.2.3.5 Chemische Oxidation von **1**

Um die elektrochemischen Eigenschaften von **1**, die durch cyclische Voltammetrie bestimmt wurden, zu überprüfen, wurde *Tris-(4-bromphenyl)ammonium-hexachloro antimonat* (TPBA) als Oxidationsmittel für eine chemische Oxidation des Komplexes **1** eingesetzt. TPBA ist aufgrund der Differenz der Formalpotentiale $E^0(\text{TPBA}) - E^0(\mathbf{1})$ ein geeignetes Reagenz. Auf Basis der Nernst-Gleichung kann berechnet werden, dass nur eine positive Differenz der Formalpotentiale die Anwendung

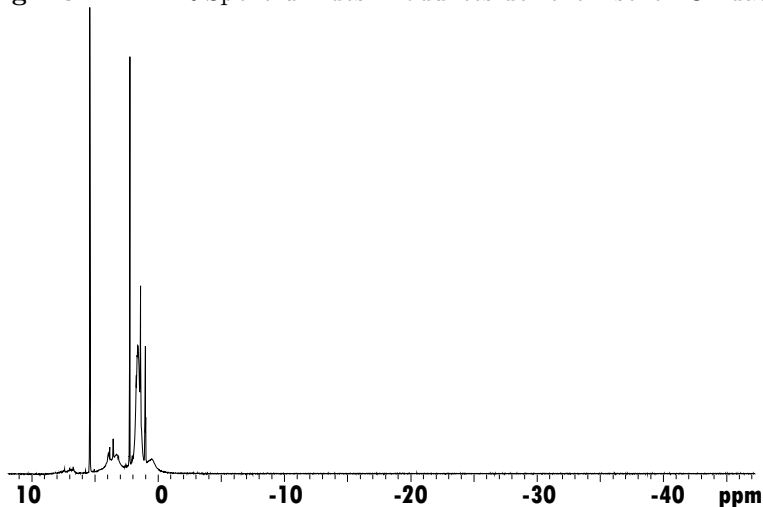
des Oxidationsmittels für eine chemische Oxidation ermöglicht. Die Gleichgewichtskonstante (K_{chemox}) einer solchen chemischen Reaktion ist dann größer als 1:

$$E^0(\text{Oxidationsmittel}) - E^0(\text{Substrat}) > 0 \implies K_{\text{chemox}} > 1 \quad (4.1)$$

Das Formalpotential von TBPA ($E^0=0.7$ V) liegt ca. 400 mV über dem Formalpotential von **1** ($E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)=0.287$ V). Diese Potentialdifferenz reicht aus, um zu erwarten, dass **1** in guter Ausbeute chemisch oxidiert werden sollte.

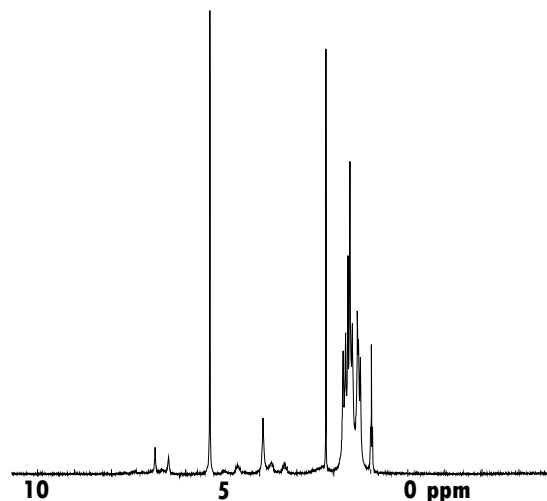
Der vollständige Oxidation von **1** wurde nach ca. 1 h bei Raumtemperatur erreicht, wobei sich die Farbe von dunkelblau zu dunkelrot veränderte. Wie Abbildung 4.8 zeigt, kann nach dieser Zeit kein Hydridsignal bei ca. 45 ppm (charakteristisch für **1**) mehr im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Dies deutet auf Abwesenheit des Komplexes **1** im System hin.

Abbildung 4.8: ^1H -NMR-Spektrum des Produktes der chemischen Oxidation von **1**.



Nach den Ergebnissen der ^1H -NMR-Spektroskopie können auch alle Spezies mit symmetrischen *t*Bu-Gruppen aufgrund des Signalmusters als Produkte der Reaktion ausgeschlossen werden. Abbildung 4.9 zeigt im Detail ein Multiplett bei 1.5 ppm mit einer komplizierteren Signalaufspaltung als es für eine Verbindung mit zwei Paaren von jeweils zwei äquivalenten *t*Bu-Gruppen erwartet werden würde. Solche Verbindungen müssten nämlich ein Multiplett als Ergebnis einer Überlagerung von zwei Triplettsignalen aufweisen, was in unserem Fall nicht gegeben ist. FAB-MS-Experimente ergeben, dass das

Abbildung 4.9: Detailliertes ^1H -NMR-Spektrum des Produktes der chemischen Oxidation von **1**.



Produkt auf Grund der dreimaligen Abspaltung eines Fragments $m/z = 57$ nur 3 *t*Bu-Gruppen enthält. Es handelt sich daher hier vermutlich um ein Produkt mit ähnlichen Struktureigenschaften wie **2**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 4.10) zeigt nur *ein* dominantes Singlet bei 37.5 ppm. Das Signal bei ca. 50 ppm ist ein „Sampling“-Signal des NMR-Geräts und stellt somit einen Artefakt dar. Das Singletsignal könnte auf eine Verbindung mit äquivalenten P-Atomen hindeuten, steht jedoch in Gegensatz zu den ^1H -NMR-Ergebnissen, in denen eine asymmetrische Anordnung der *t*Bu-Gruppen angezeigt wurde. Wir vermuten, dass dieses Signal kein Hauptprodukt der chemischen Oxidation beschreibt.

Nach der NMR-Analyse scheint das Produkt nicht allzu stabil zu sein. Schon nach 24 h bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 kann man im Spektrum des Produkts (Abbildung 4.11) neue zusätzliche Signale bei ca. -10, 40 und 60 ppm beobachten. Diese Signale können den Produkten einer oder mehrerer Nebenreaktion(en) zugeordnet werden. Es könnte sich z.B. um eine Koordinationsverbindung mit Gegenionen aus TBPA handeln.⁷⁶ Allerdings könnten die uneinheitlichen Ergebnisse auch von der Dominanz der Ir(IV)-Spezies als Produkt der Reaktion verursacht werden. Solche Spezies sind in NMR-Spektren aufgrund ihres Paramagnetismus inaktiv.

Die Oxidationszahl ist jedoch sehr wichtig für die Analyse des Produktes bzw. die Diskus-

Abbildung 4.10: ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes der chemischen Oxidation von **1**.

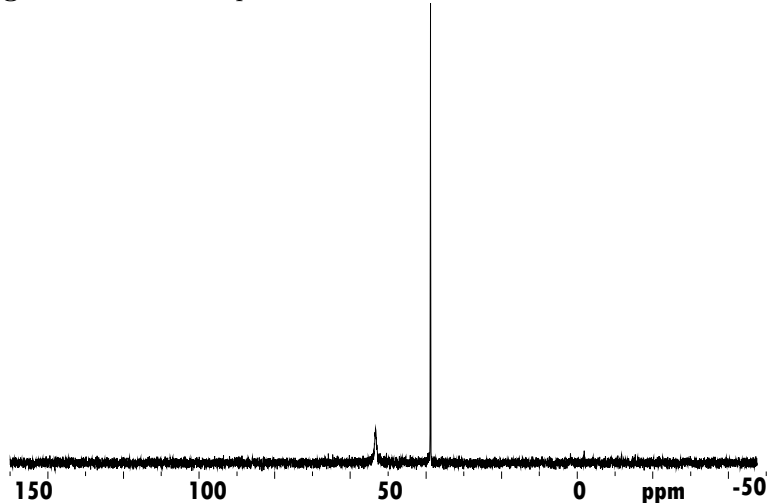
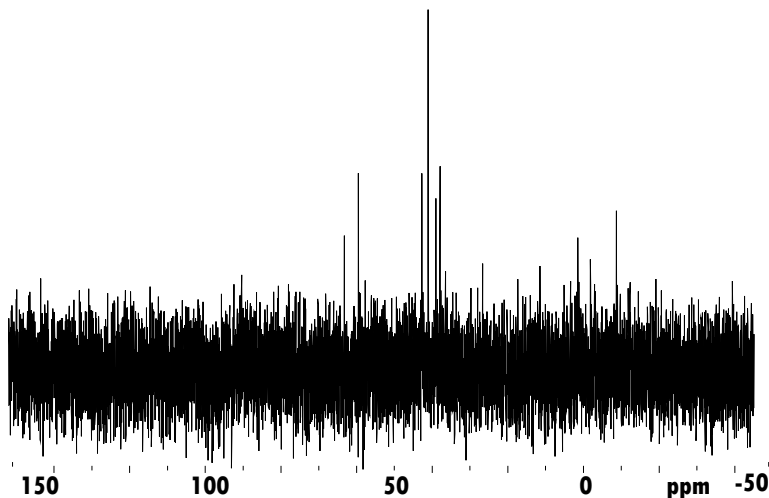


Abbildung 4.11: ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktes der chemischen Oxidation von **1** nach 24 h.



sion des gesamten Reaktionsmechanismus der Oxidation von **1**. Um die Oxidationszahl zu überprüfen, wurden Reaktionen mit verschiedenen Anteilen des Oxidationsmittels TBPA (1:1 und 2:1 im Verhältnis zu **1**) durchgeführt. Es wurden jedoch keine Unterschiede zwischen beiden Systemen im ^{31}P -NMR Spektrum beobachtet. Dies weist darauf hin, dass das Produkt der chemischen Oxidation eine Verbindung mit der Oxidationsstufe Ir(IV) darstellt. Aufgrund ihres Paramagnetismus kann diese Verbindung jedoch nicht durch die NMR-Methoden charakterisiert werden.

Um die Vermutung zu unterstützen, dass Ir(IV) im Produkt vorhanden ist, kann neben weiteren Indizien auch die Farbe der Reaktionsmischung betrachtet werden. Die Farbe der oxidierten Form des Oxidationsmittels TBPA ist dunkelblau und wechselt nach der Redoxreaktion zu dunkelrot. Dies hilft uns nun auch, die Umsetzung des Oxidationsmittels bei einer chemischen Oxidation mit unterschiedlichen Anteilen von TBPA qualitativ zu beweisen.

Im Gegensatz zu der roten Reaktionsmischung bei Einsatz von TBPA und **1** im Verhältnis 1:1 (vollständig reduziertes TBPA), ist am Ende der Reaktion die Reaktionsmischung 2:1 blau. Die blaue Farbe der Reaktionsmischung im zweiten Fall weist auf noch vorhandenes Oxidationsmittel in der Lösung hin. Das heißt, dass es schon bei der Reaktionsmischung 1:1 zur vollständigen Oxidation von **1** kommt und ein weiterer Einsatz von TBPA keine Auswirkung auf die Redoxreaktion **1** + TPBA hat.

Diese Schlussfolgerung wurde zudem durch die Ergebnisse der EDX-Spektroskopie (Energy Dispersive X-ray) unterstützt, wobei das Mengenverhältnis Sb:Ir in dem Produkt der chemischen Oxidation von **1** nahezu 1 ist. Dies zeigt, dass nur *ein* Gegenion SbCl_6^- vorhanden ist und das Produkt daher vermutlich tatsächlich in Form eines Ir(IV)-Kation stabilisiert wird.

Eine elektrochemische Charakterisierung könnte Informationen über die Redox Eigenschaften des Produktes der chemischen Oxidation liefern. Es konnte jedoch kein charakteristisches Oxidations- oder Reduktionssignal in Cyclovoltammogrammen des Produktes beobachtet werden. Das Produkt scheint also elektrochemisch inaktiv zu sein. Dies stimmt auch mit dem vorgeschlagenen Mechanismus der Oxidation von **1** überein, in dem eine solche Spezies $\mathbf{2}^{+}$ als Produkt der Folgereaktion vermutet wurde.

4.2.4 Cyclische Voltammetrie von **3**

4.2.4.1 Oxidation von **3**

Der Komplex **3** ist das unsubstituierte Analogon zu **1** (ohne MeO-Gruppe). Ähnlich wie bei **1** weist das Oxidationssignal (Abbildung 4.12) einen dominanten Peak III(**3**) und eine geschwindigkeitsabhängige kleine Schulter I(**3**) bei niedrigerem Potential auf. Im Rücksignal erscheint ein Reduktionspeak II(**3**). Dieses voltammetrische Verhalten deutet auf einen Reaktionsmechanismus hin, der ebenfalls von einem Quadratschema abgeleitet ist. Genauso wie bei **1** wird auch hier als chemischer Schritt eine Dehydrie-

Tabelle 4.5: Cyclovoltammetrische Merkmale ^{a)} für die Oxidation von **3** in CH₂Cl₂/*n*-Bu₄NPF₆ (0.1M), *c* = 0.44 mM.

$v \text{ V s}^{-1}$	$E_p^{\text{III}(\mathbf{3})}/\text{V}$	$E_p^{\text{II}(\mathbf{3})}/\text{V}$	$i_p^{\text{III}(\mathbf{3})}/\mu\text{A}$	$i_p^{\text{III}(\mathbf{3})}/\sqrt{vc} \text{ }^{\text{b)}}$
0.02	+0.534	+0.321	8.25	132.6
0.05	+0.551	+0.325	12.42	126.2
0.1	+0.552	+0.327	16.94	121.7
0.2	+0.564	+0.325	22.37	113.7
0.5	+0.577	+0.324	31.02	99.70
1.003	+0.576	+0.323	39.34	89.41
2.006	+0.581	+0.320	50.57	81.27
5.12	+0.587	+0.318	72.77	73.96

^{a)} alle Formalpotentiale in V und gegen Fc/Fc⁺ reskaliert

^{b)} Peakstromfunktion in A V^{-1/2} s^{1/2} mol⁻¹ cm³

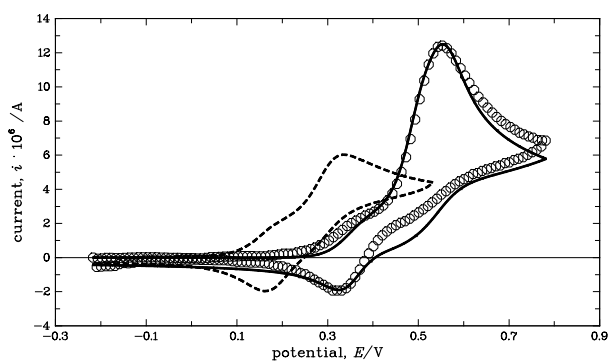
rung angenommen.

Obwohl die Struktur der beiden Komplexe sich nur wenig unterscheidet, ist das cyclovoltammetrische Verhalten sehr unterschiedlich (Abbildung 4.12, Tabelle 4.5). Als bedeutsame Unterschiede in den Cyclovoltammogrammen von **1** und **3** findet man (i) die Verschiebung des Formalpotentials der entsprechenden Peaks zu positiveren Werten, (ii) einen deutlich größeren anodischen Peak III(**3**) und (iii) die Abwesenheit eines zweiten Reduktionspeaks IV(**3**) neben II(**3**) bei höheren Geschwindigkeiten (Abbildung 4.12c).

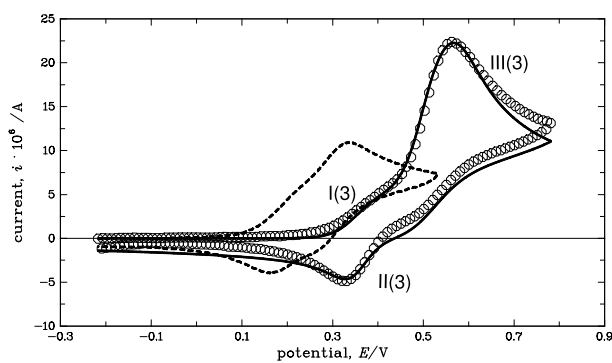
Die Verschiebung zu positiven Werten wird durch die Änderung der Elektronendichte am aromatischen Ring verursacht. Die Abwesenheit der MeO-Gruppe im Komplex **1** senkt die Elektronendichte am Ring und damit am Ir-Zentralatom. Im Fall von **3** macht diese Eigenschaft den Elektronentransfer energetisch schwieriger und verschiebt die Redoxpotentiale zu positiveren Werten.

Neben dem oben beschriebenen Effekt muss man auch die Verschiebung des Peakpotentials $E_p^{\text{III}(\mathbf{3})}$ mit v (ca. 30 mV pro Dekade, Tabelle 4.5) berücksichtigen. Abgesehen von der Auswirkung des unkompensierten Widerstandes, der durch experimentelle Bedingungen minimiert wurde (siehe Experimenteller Teil), kann man diese Verschiebung

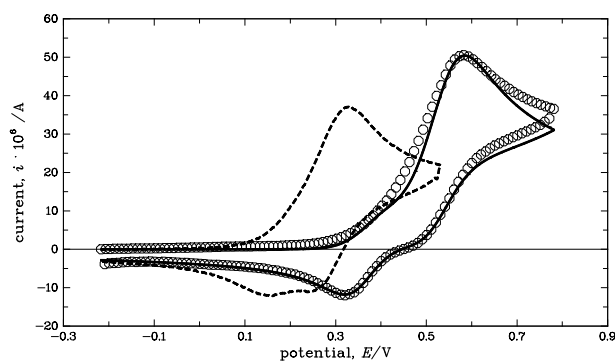
Abbildung 4.12: Experimentelle (Kreise) und simulierte Cyclovoltammogramme (durchgezogene Linien) von **3** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M), $c(\mathbf{3}) = 0.44$ mM. a) $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$, b) $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, c) $v = 2.007 \text{ V s}^{-1}$. Die gestrichelten Linien sind die Voltammogramme von **1**, $c(\mathbf{1}) = 0.4$ mM.



(a)



(b)



(c)

der Anwesenheit einer chemischen Folgereaktion zuschreiben.⁷⁷ Ein größerer Einfluss des unkompensierten Widerstands kann auch aufgrund einer minimalen Verschiebung des Rückpeaks II(**3**) ausgeschlossen werden.

Die scharfe Peakform und hohe Intensität des Oxidationssignals III(**3**) ist Folge eines weiteren Elektronentransferprozesses nach der Einelektronenoxidation. Dadurch werden in dem System wohl Ir(V)-Spezies erzeugt. Die Werte der Peakstromfunktion $i_p^{\text{III}(\mathbf{3})}/\sqrt{v}c$ sind bei langsameren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ungefähr zweimal größer als bei höheren v . Die Werte $i_p^{\text{III}(\mathbf{3})}/\sqrt{v}c$ von **3** bei höheren v erreichen jedoch die Werte, die charakteristisch für **1** bei gleichen v sind.

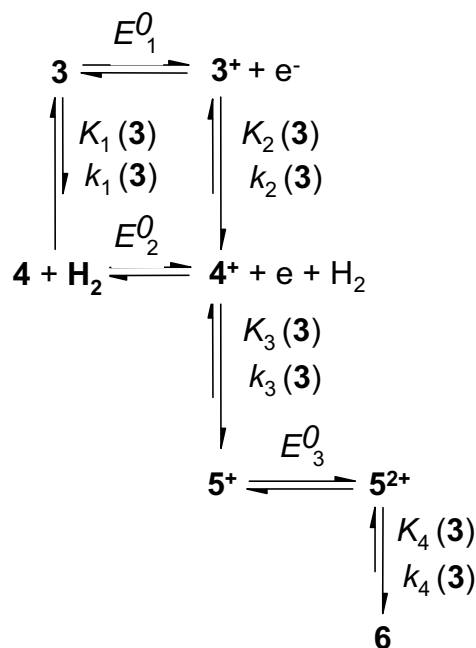
Aus diesen Eigenschaften des Peaks III(**3**) kann man einen weiteren Elektronentransferprozess im Anschluss an eine homogene (chemische) Reaktion (ECE-Mechanismus) vermuten, wobei die Ir(V)-Spezies gebildet wird. Bei niedrigeren v wird die zweite Oxidation aufgrund der Zeitskala des Experimentes ermöglicht, was in einen deutlich größeren Peak III(**3**) resultiert. Der Elektronentransferprozess ist bei höheren v aufgrund der zwischen den beiden Elektronentransferprozessen ablaufenden chemischen Reaktion kinetisch limitiert. Dadurch wird der Anteil dieses Oxidationssignals an dem sich ergebenden Peak III(**3**) verringert. Die Peakstromfunktion $i_p^{\text{III}(\mathbf{3})}/\sqrt{v}c$ erreicht dann Werte, ähnlich denen eines Quadratschemas ohne weitere Redoxreaktion (wie bei der Oxidation von **1**).

Die chemische Reaktion zwischen den beiden Redoxreaktionen ist eine Folgereaktion nach der Oxidation von **4** (Schema 11). Diese Folgereaktion tritt im Mechanismus genauso wie bei **1** und **2** in Erscheinung, wobei im Fall von **3** Spezies **5**⁺ gebildet wird. Aufgrund der Ähnlichkeit der Mechanismen von **3** und **1** bzw. **2**, könnte **5**⁺ ein Analogon zu **2'** sein. Das letzte unterschiedliche Merkmal der Voltammogramme, die Abwesenheit des Peaks IV(**3**) im Reduktionssignal wird in nächsten Teil detailliert diskutiert.

4.2.4.2 Aufklärung des Mechanismus der Oxidation von **3** durch Computersimulationen

Der Mechanismus mit drei Elektronentransferprozessen (Schema 11) wurde aus verschiedene Veränderungen des Quadratschemas ausgewählt. Die Mechanismen wurden durch Computersimulationen von 18 experimentellen Kurven (3 Konzentrationen und 6 Spannungsvorschubgeschwindigkeiten) überprüft. Eine Anpassung der simulierten Kur-

ven wurde manuell durchgeführt und anschließend wurden die besten Parameter der simulierten Kurven ausgesucht. In diesem Fall konnte die „Fitting-Prozedur“ des DigiSim Programms (siehe Experimenteller Teil) aufgrund der großen Anzahl an Variablen nicht verwendet werden.

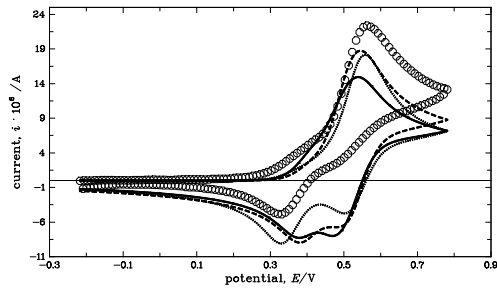


Schema 11: Mechanismus der Oxidation von **3**

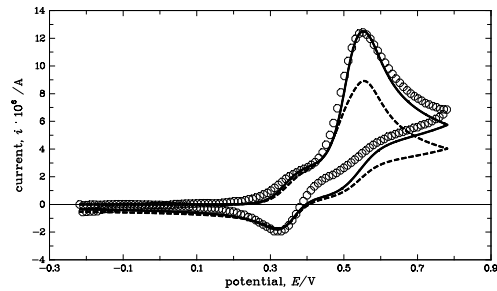
Andere Variationen des Quadratschemas außer der in Schema 11 gezeigten führte nicht zu befriedigenden Anpassungen der Computersimulationen an die experimentellen Kurven (Abbildung 4.13). Das Ziel war, gleichzeitig alle drei unterschiedlichen Merkmale (Verschiebung des Peaks III(**3**) abhängig von der Zeitskala des Experimentes, ungewöhnlich hohe Intensität des Peaks III(**3**) und das Fehlen des Reduktionspeaks IV(**3**) in den simulierten Kurven zu erhalten.

Die Ableitung des Mechanismus basierte auf dem dritten Elektronentransferprozess, dessen Formalpotential nahe dem zweiten (Oxidation von **3**; ≈ 0.55 V) liegt, wobei vermutlich eine Ir(V)-Spezies gebildet wird. Wir haben mit einer einfachen Erweiterung des 5-Spezies-Quadratschemas begonnen, bei der ein Redoxprozess der Oxidation von **3** bzw. **4** folgt (EE-Ergänzung) des Quadratschemas, Schema 12). In diesem Fall kann für Diffusionskoeffizienten im Bereich zwischen 1×10^{-6} und $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ keine optimale Anpassung erreicht werden. Das Oxidationssignal in den simulierten Voltammogram-

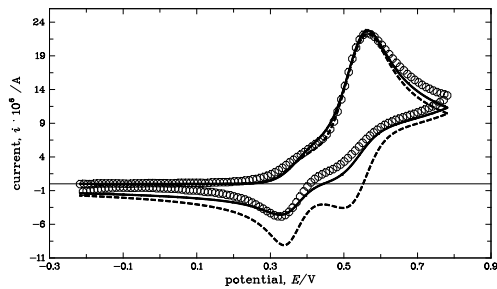
Abbildung 4.13: Experimente (Kreise) und Computersimulationen von Cyclovoltammogrammen der Oxidation von **3** unter Annahme verschiedener Mechanismen. Die folgende Mechanismen wurde simuliert: a) $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, Mechanismus mit Oxidation von $\mathbf{3}^+$ nach Schema 12 (durchgezogen), Mechanismus mit Oxidation von $\mathbf{4}^+$ nach Schema 13 (gestrichelt), Mechanismus mit Oxidation von **5** nach Schema 14 (gepunktet); b) $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$, Schema 14 mit Komproportionsierungsreaktion (durchgezogen) und ohne (gestrichelt). c) $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$, Simulationen nach Schema 14 mit Komproportionsierungsreaktion: mit Folgereaktion von $\mathbf{5}^+$ (durchgezogen) und ohne Folgereaktion (gestrichelt).



(a)

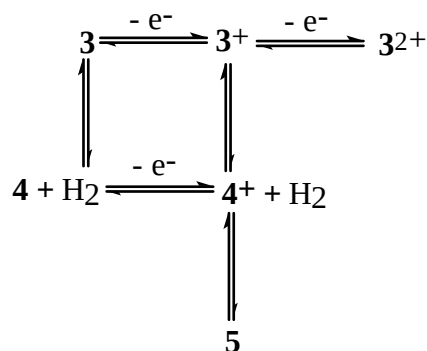


(b)

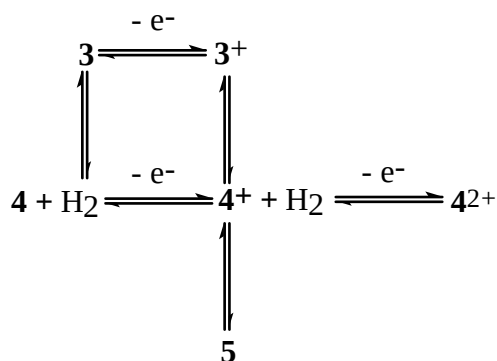


(c)

men ist im Vergleich zum Experiment immer zu klein. Außerdem ist die Intensität des Reduktionssignals viel höher als in den Messungen.



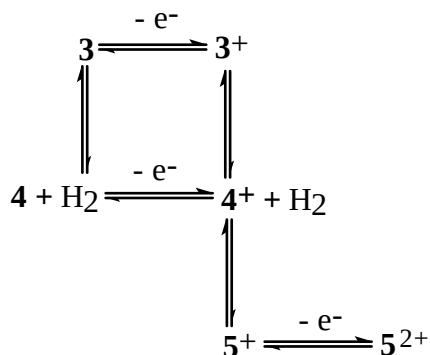
Schema 12: Veränderung des Quadratschemas I (EE-Mechanismus)



Schema 13: Veränderung des Quadratschemas II (EE-Mechanismus)

Die letzte Möglichkeit, um einen Redoxprozess an das Quadratschema anzubinden, ist die Oxidation des Produktes der Folgereaktion 5^+ (ECE-Mechanismus, Schema 14), wobei eine Ir(V)-Spezies 5^{2+} gebildet wird. Diese Erweiterung stellt eine qualitativ bessere Anpassung dar. Trotzdem waren die gewonnenen Kurven nicht befriedigend. Allerdings konnte man davon ausgehen, dass diese Veränderung ein vielversprechender Weg ist, die Simulationen quantitativ anzupassen.

Trotz weiterer Veränderungen durch verschiedene elektrochemische Reaktionen (z.B.



Schema 14: Veränderung des Quadratschemas III (ECE-Mechanismus)

Oxidation von **4**) konnten die Simulationen quantitativ nicht verbessert werden. Eine solche elektrochemische Reaktion mit einer neuen Spezies wäre unrealistisch aufgrund der Anzahl und der Charakteristika der Peaks in den Voltammogrammen von **3**. Diese Modifizierung des Mechanismus würde wohl zu weiteren Peaks führen, welche jedoch in Voltammogrammen von **3** nicht beobachtet wurden.

Eine weitere Verbesserung der simulierten Kurven ist nur durch die Anwendung der häufig beobachteten Disproportionierungsreaktion (15) bei Schema 14 möglich. Diese Reaktion bzw. ihre Rückreaktion (Komproportionierung) stellt eine charakteristische Reaktionen bei Mechanismen dar, in denen gleichzeitig mehrere chemische und elektrochemische Reaktionen (oft auf der Basis des Quadratschemas) stattfinden.⁷⁸⁻⁸⁰



Schema 15: Komproportionierungsreaktion bei der Oxidation von **3**

Das Gleichgewicht ist in diesem Fall durch zwei Spezies im Oxidationszustand Ir(III) (**4**) und Ir(V) (**5**²⁺) an der einen Seite und zwei Teilchen in der Oxidationsstufe Ir(IV) (**4**⁺, **5**⁺) auf der anderen Seite der Komproportionierungsreaktion bestimmt (Gleichung 4.2).

$$K_{\text{comp}} = \frac{[\mathbf{4}^+][\mathbf{5}^+]}{[\mathbf{4}][\mathbf{5}^{2+}]} = \exp\left[\frac{F}{RT}E^0(\mathbf{5}^+/\mathbf{5}^{2+}) - E^0(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+)\right] \quad (4.2)$$

Durch diese Ergänzung wurde eine sehr gute Anpassung des Oxidationssignals besonders für die langsamen Geschwindigkeiten erreicht (Abbildung 4.13c).

Jedoch ist auch bei diesem Mechanismus mit der Disproportionierungsreaktion das Reduktionssignal der simulierten Kurven noch nicht optimal. Das experimentelle CV-Signal ist sehr niedrig, was die Konsequenz einer weiteren chemischen Folgereaktion sein könnte. Als einzige relevante Möglichkeit, eine Folgereaktion an Schema 14 anzuschließen, ist eine Reaktion der Ir(V)-Spezies $\mathbf{5}^{2+}$, wobei ein elektrochemisch inaktives Produkt **6** gebildet wird (Schema 11). Der Effekt der Folgereaktion ist besonders deutlich bei sehr langsamen Experimenten, in denen die Zeitskala des Experimentes diese Reaktion kinetisch ermöglicht (Abbildung 4.13b).

Ein so postulierter Mechanismus (Schema 11) führt zu den Simulationen, die Abbildung 4.13 zeigt. Die dazu gehörenden thermodynamischen, kinetischen und elektrochemischen Parameter der Oxidation von **3** sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

Man muss allerdings betonen, dass bei einem solch komplizierten Mechanismus (Schema 11) aufgrund der großen Auswahl an Parametern mehrere „quasi-optimale“ Kombinationen erhalten werden können. Diese „quasi-optimale“ Bedingungen können hauptsächlich bei einer Veränderung der Komproportionierungsreaktion eingestellt werden. Obwohl unsere Ergebnisse die beste Anpassung der simulierten Kurven darstellen, sollten andere mögliche numerische Variationen der Parameterwerte jedenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die Rolle der erhaltenen Parameter ist jedoch besonders wichtig, um die Werte der Oxidation von **1** und **3** quantitativ zu vergleichen.

4.2.4.3 Vergleich der Mechanismen der Oxidation von **1** und **3**

Die qualitativen sowie quantitativen Eigenschaften der Mechanismen der beiden Ir(III)-PCP-Komplexen **1** und **3** zeigen erhebliche Unterschiede. Obwohl die Mechanismen der beiden Komplexe auf der Basis eines Quadratschemas mit zwei Dehydrierungsreaktionen entwickelt wurden, zeigen die Ergebnisse der Computersimulationen große Differenzen zwischen beiden Spezies besonders bei den thermodynamischen und kinetischen Merkmalen des Quadratschemas.

Tabelle 4.6: Parameter für die Oxidation von **3**, erhalten durch Computersimulationen nach Schema 11.

Parameter / Einheiten	Werte aus Computersimulationen ^{a)}
$E^0(\mathbf{3}/\mathbf{3}^+)/\text{V}$	+0.56
$E^0(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+)/\text{V}$	+0.415
$E^0(\mathbf{5}^+/\mathbf{5}^{2+})/\text{V}$	+0.53
$k_s(\mathbf{3}/\mathbf{3}^+)/\text{cm s}^{-1}$	0.08
$k_s(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+)/\text{cm s}^{-1}$	0.3
$k_s(\mathbf{5}^+/\mathbf{5}^{2+})/\text{cm s}^{-1}$	0.04
$D(\mathbf{3}/\mathbf{3}^+)/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	1.2×10^{-5}
$D(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+)/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	0.8×10^{-5}
$D(\mathbf{5}^+/\mathbf{5}^{2+})/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	0.95×10^{-5}
$K_1(\mathbf{3})$	0.1
$k_1(\mathbf{3})/\text{s}^{-1}$	0.02
$K_2(\mathbf{3})$	28.22 ^{b)}
$k_2(\mathbf{3})/\text{s}^{-1}$	738
$K_3(\mathbf{3})$	15
$k_3(\mathbf{3})/\text{s}^{-1}$	414
$K_4(\mathbf{3})$	43
$k_4(\mathbf{3})/\text{s}^{-1}$	135
$K_{\text{disp}}(\mathbf{3})$	59.5 ^{b)}
$k_{\text{disp}}(\mathbf{3})/\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.9

^{a)} bestimmt aus der Fitting-Prozedur der Simulationen des Schemas 11 mit Komproportionierung (15). Folgende Simulationsbedingungen wurden vorgegeben: $\alpha = 0.5$, D für beide Spezies eines Redoxpaares waren gleich.

^{b)} Wert festgesetzt von DigiSim (thermodynamisch überflüssige Reaktion).⁷²

Im Fall der elektrochemischen Eigenschaften weisen die Redoxreaktionen $\mathbf{3}/\mathbf{3}^+$ bzw. $\mathbf{4}/\mathbf{4}^+$, neben der schon früher beschriebenen Verschiebung der Formalpotentiale, eine Differenz $E^0(\mathbf{3}/\mathbf{3}^+) - E^0(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+) \approx 150 \text{ mV}$ auf (Tabelle 4.6). Der Unterschied ist um 50 mV höher als $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+) - E^0(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)$ im Quadratschema der Oxidation von **1** (Tabelle 4.4). Diese Differenz in den Formalpotentialen hat Auswirkung auf die Gleichgewichts-

bedingungen des Systems, da $K_2(\mathbf{3})$ als thermodynamisch überflüssige Reaktion durch $K_1(\mathbf{3})$ sowie $E^0(\mathbf{3}/\mathbf{3}^+) - E^0(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+)$ definiert wird.

Die weiteren elektrochemischen Parameter sind sehr ähnlich zu den Werten aus den Simulationen von **1**. Die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransferprozesse $k_s(\mathbf{3}/\mathbf{3}^+)$ und $k_s(\mathbf{5}^+/\mathbf{5}^{2+})$ sind in gleichem Bereich ($0.1 > k_s > 0.01 \text{ cm s}^{-1}$) wie $k_s(\mathbf{1}/\mathbf{1}^+)$ und $k_s(\mathbf{2}/\mathbf{2}^+)$ aus dem Quadratschema von **1**. Dagegen ist der Wert von $k_s(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+) = 0.3 \text{ cm s}^{-1}$ größer als die anderen heterogenen Geschwindigkeitskonstanten und deutet auf einen schnelleren Elektronentransfer hin. Leider kann man wegen der Komplexität des Systems keine *iR*-Korrektur durchführen, mit der diese Werte genauer bestimmt werden könnten. Die Diffusionskoeffizienten von $\mathbf{3}/\mathbf{3}^+$ und $\mathbf{4}/\mathbf{4}^+$ sind fast identisch mit denen von $\mathbf{1}/\mathbf{1}^+$ bzw. $\mathbf{2}/\mathbf{2}^+$.

Die oben beschriebenen Unterschiede in E^0 und D sind allein jedoch nicht ausreichend, um das Quadratschema bzw. das davon ausgehende elektrochemische Verhalten von **3** im Vergleich zu **1** wesentlich zu verändern. Als wichtige Merkmale der Oxidation von **3** müssen zudem die thermodynamischen und insbesondere kinetischen Eigenschaften des Mechanismus betrachtet werden.

Die Konstanten $K_1(\mathbf{3})$, $k_1(\mathbf{3})$ für die Dehydrierungsreaktion $\mathbf{3} - \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{4}$ sind sehr nahe den Werten, die aus den Computersimulationen des Quadratschemas von **1** für $\mathbf{1} - \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{2}$ erhalten wurden (Tabellen 4.4, 4.6). Als die bedeutungsvollsten Eigenschaften der Oxidation von **3** müssen die Parameter für die Dehydrierung $\mathbf{3}^+ - \text{H}_2 \rightleftharpoons \mathbf{4}^+$ und die Folgereaktion $\mathbf{4}^+ \rightleftharpoons \mathbf{5}^+$ mit entsprechenden Parameter der Oxidation von **1** verglichen werden.

Die Werte für $K_2(\mathbf{3})$ und $k_2(\mathbf{3})$ unterscheiden sich deutlich von deren Analoga $K_2(\mathbf{1})$ und $k_2(\mathbf{1})$. Obwohl der Wert von $K_2(\mathbf{3}) = 28.22$ „nur“ 10-mal größer als $K_2(\mathbf{1})$ ist, ist $k_2(\mathbf{3})$ nahezu 3 Größenordnungen höher als $k_2(\mathbf{1})$. Allerdings muss der von DigiSim automatisch festgelegte Wert von $K_2(\mathbf{3})$ als Konsequenz des Potentialunterschieds zwischen $E^0(\mathbf{3}/\mathbf{3}^+)$ und $E^0(\mathbf{4}/\mathbf{4}^+)$ berücksichtigt werden. Jedenfalls zeigt sich, dass die Differenz von etwa 50 mV einen 10-fachen Anstieg der Gleichgewichtskonstante im Quadratschema verursachen kann.

Der von uns erhaltene Wert von $k_2(\mathbf{1}) = 738 \text{ s}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 4.2.3.2) deutet jedoch

auf eine viel schnellere Dehydrierung nach der Oxidation von **3** hin. Die Ursache der höheren Geschwindigkeit dieser Reaktion könnte die positivere Potentiallage (um ca. +200 mV) der Redoxreaktionen im Quadratschema von **3** im Vergleich zu der Oxidation von **1** sein. Dies könnte die Aktivierung der Wasserstoffabspaltung begünstigen. Allerdings werden durch die schnellere Dehydrierung auch Experimente bei höheren v beeinflusst, wodurch die Rückreduktion von $\mathbf{3}^+$ unterdrückt wird. Aufgrund dieses Effektes kann Peak IV(**3**) im Reduktionssignal der Voltammogramme von **3** nicht einmal bei $v > 1 \text{ V s}^{-1}$ beobachtet werden.

Bei beiden Quadratschemata der Oxidation von **1** und **3** wurden durch eine Folgereaktion im Mechanismus ergänzt. Während diese Reaktion im Fall von **1** „nur“ angehängt wird und ein elektrochemisch inaktives Produkt bildet, spielt sie in der Oxidation von **3** eine wichtigere Rolle aufgrund eines weiteren Redoxprozesses. Diese Reaktion zeigt nun nicht nur einen Gleichgewichtseffekt in den Computersimulationen wie bei **1** bzw. **2** (chemischer Einfluss) sondern auch eine Auswirkung auf die Redoxeigenschaften bei der Oxidation von **3** (elektrochemischer Einfluss). Dies heißt, dass die Anwesenheit der Folgereaktion nicht nur durch Computersimulationen oder mit Hilfe von Funktion $i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$ sondern auch durch ein elektrochemisches Signal bewiesen werden konnte. Somit wurde die Anwesenheit der Folgereaktion im Quadratschemamechanismus der Oxidation bei Ir-PCP-Komplexen dank den CV-Experimenten und den Simulationen von **3** unzweifelhaft bestätigt.

Durch Vergleich der aus Computersimulationen bestimmten Eigenschaften von **1** und **3** (Tabellen 4.4, 4.6), scheint der einzige Grund für den weiteren Prozess die Kinetik des Gleichgewichts $\mathbf{4}^+ \rightleftharpoons \mathbf{5}^+$ zu sein. Diese Folgereaktion im Mechanismus von **3** verläuft 1000-mal schneller als die im Mechanismus von **1** bzw. **2**. Dadurch liefert die Reaktion höchstwahrscheinlich eine genügend große Menge von **5** im System, um die weitere Redoxreaktion zu beobachten. Es ist jedoch schwer zu beurteilen, ob die Abwesenheit eines Redoxsignals von **2'** aufgrund der deutlich langsameren Kinetik der Folgereaktion unterdrückt wird oder durch die elektrochemische Inaktivität verursacht wird.

Detaillierte Informationen über die Struktur des Produkts der Folgereaktion von beiden Spezies **2'** sowie $\mathbf{3}'^+$ waren nicht zu erhalten. Das Problem der Folgereaktion hätte durch eine chemische Oxidation von **1** erklärt werden sollen. Deren Ergebnisse konnten jedoch nicht eindeutig interpretiert werden (Kapitel 4.2.3.5).

4.2.5 Intra- und intermolekulare Aktivierung bei Ir-PCP-Komplexen

Cyclovoltammetrische Untersuchungen von **1** und **3** weisen auf eine elektrochemisch induzierte Dehydrierung der Ir-PCP-Komplexe hin, die sogar bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann. Nach einem oxidativen Einelektronentransfer zu Ir(IV) wird die Abspaltung des Wasserstoffs thermodynamisch und kinetisch begünstigt. Dabei werden die entsprechenden dehydrierten Formen **2**⁺ bzw. **4**⁺ gebildet.

Es wäre nun interessant, die *intramolekulare* C-H-Aktivierung durch eine *intermolekulare* zu ersetzen, also eine Reaktion zwischen dem Ir-PCP-Komplex und einem Alkan elektrochemisch zu beobachten. Dadurch könnte ein nächster Schritt in Richtung Elektrokatalyse erreicht werden. Bisher wurde keine uns bekannte experimentelle Arbeit veröffentlicht, die sich mit einer Untersuchung einer Interaktion der Komplexe **1** und **3** mit einem Alkan befasst.

Um ein solches System zu untersuchen, musste zuerst ein geeigneter Kohlenwasserstoff ausgewählt werden. Unter mehreren möglichen Verbindungen wurde Cyclooctan mit den folgenden Vorteilen als Substrat ausgewählt:

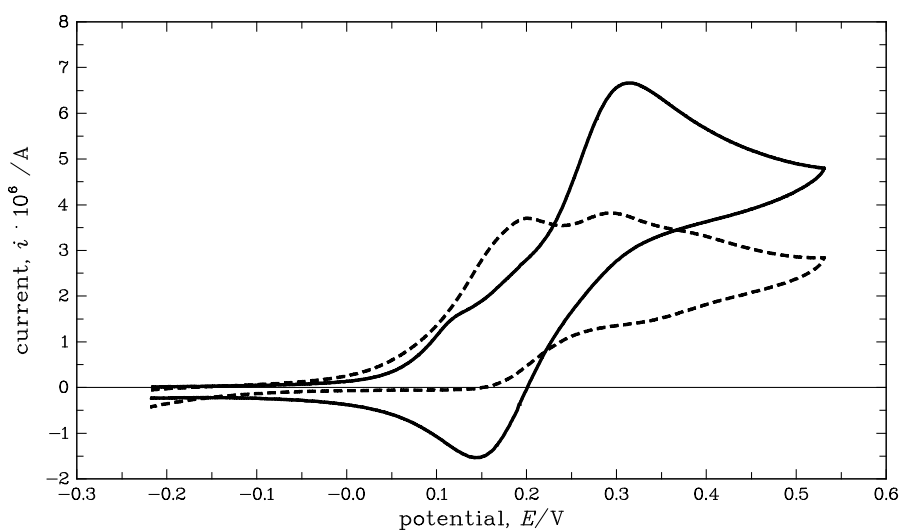
- (1) zwischen Ir-PCP-Komplexen und Cyclooctan wurde bereits katalytische Reaktion beobachtet¹⁷
- (2) aufgrund unserer milden Reaktionsbedingungen stellt Cyclooctan ein thermodynamisch sehr günstiges Substrat für eine C-H-Aktivierung (niedrige Enthalpie der Wasserstoffabspaltung) dar.⁴⁹

Die Experimente wurden mit **1** in der Standard-Messzelle für CV-Messungen durchgeführt. Es wurden verschiedene Anteile des Cyclooctans im Bereich 1:10 - 1:1000 (**1**:Cyclooctan) getestet. In einem Zeitraum von 3 bis 5 Stunden konnten Änderungen im voltammetrischen Signal nur beim höchsten Cyclooctananteil (1:1000) beobachtet werden (Abbildung 4.14).

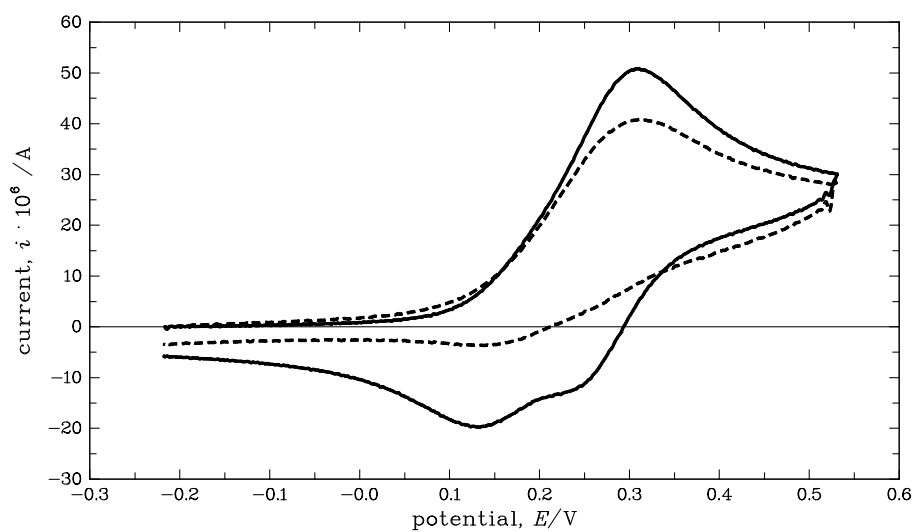
.

Unter diesen Bedingungen erscheint bei niedrigeren *v* mit der Zeit ein neues Signal bei +150 mV (Abbildung 4.14). Es liegt ca. 100 mV positiver als das Oxidationssignal von **2** ($E^0(2/2^+) = 0.258$ V). Dieses Signal wird bereits ca. 30 Minuten nach Zugabe des Cyclooctans deutlich. Nach 3 Stunden erreicht der neue Peak die Intensität des Oxidationspeaks von **1**. Der Peak kann als Beweis für ein neues Produkt mit ähnlichem Formalpotential wie **1** und **2** betrachtet werden.

Abbildung 4.14: Cyclovoltammogramme einer Mischung **1** und Cyclooctan (1:1000) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{nBu}_4\text{NPF}_6$; $c(\mathbf{1}) = 0.62 \text{ mM}$; Durchgezogene Linien - ohne Cycloktan (Beginn des Experimentes); gestrichelte Linien - mit Cyclooctan (nach 3 Stunden). a) $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$; b) $v = 2.006 \text{ V s}^{-1}$.



(a)



(b)

Überraschenderweise ist der Rückpeak im Reduktionssignal kleiner geworden. Dies kann (i) auf eine schnellere Folgereaktion des Produkts hinweisen oder (ii) durch eine niedrigere Konzentration von **2** aufgrund des Umsatzes von **1** im System verursacht werden. Jedenfalls scheint im Zusammenhang mit dem neuen Peak die Bildung eines neuen Produkts im System stattzufinden. Es wird vermutet, dass es sich um das Addukt eines Cyclooctanmoleküls an den Ir-PCP-Komplex handelt. Es ist an dieser Stelle jedoch schwer zu beurteilen, welche Struktur dieses Produkt besitzt. Leider blieb eine NMR-Analyse ohne Ergebnis, wahrscheinlich aufgrund des Paramagnetismus der resultierenden Ir(IV)-Spezies.

4.2.6 Zusammenfassung der Oxidation der Ir-PCP-Komplexe

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **1**, **2** und **3** zeigte trotz ähnlicher Struktur der Ir-PCP-Komplexe wesentlich unterschiedliche Redox Eigenschaften. Die Komplexe **1** und **2** weisen eine Einelektronenoxidation auf, wobei die entsprechende Ir(IV)-Spezies gebildet werden. Die elektrochemischen Parameter E^0 und k_s sind für die beide Komplexe ähnlich. Jedoch deutet das niedrigere Formalpotential von **2** eine thermodynamisch günstigere Oxidation an.

Die Oxidation von **2** ist durch EC-Mechanismus mit bisher unbekannter Folgereaktion charakterisiert. Die Oxidation von **1** basiert dagegen auf einem deutlich komplizierteren Mechanismus mit 2 Elektronentransferprozessen und 2 chemischen Reaktionen (Quadratschema). Die chemischen Reaktionen wurden als Dehydrierung von **1** bzw. $\mathbf{1}^+$ aufgefasst, die eine intramolekulare C-H-Aktivierung darstellen. Dadurch wird in dieser Reaktion **2** bzw. $\mathbf{2}^+$ produziert. Die entsprechenden Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten deuten auf eine thermodynamisch sowie kinetisch begünstigte Dehydrierungsreaktion nach der Oxidation von **1** zu Ir(IV) hin. Somit kann man von einer oxidativen C-H-Aktivierung sprechen. Hier wird diese Reaktion elektrochemisch ausgelöst.

Die *inter*molekulare C-H-Aktivierung findet ebenso bei der Oxidation von **3** statt. Auch hier wird ein Mechanismus auf der Basis des Quadratschemas vorgeschlagen. Die erhaltenen Parameter sowie der Verlauf nach der Dehydrierung unterscheiden sich jedoch stark vom Mechanismus der Oxidation von **1**. Durch die schnellere Dehydrierung wird eine instabile Spezies $\mathbf{4}^+$ gebildet, die einer uns unbekannten schnellen Folgereaktion unterliegt. Diese Reaktion ist analog zur Folgereaktion im EC-Mechanismus von **2** bzw. im

Quadratschema von **1**. Im Gegensatz zu diesen Reaktionen, wo nur eine elektrochemisch inaktive Spezies gebildet wurde, handelt sich bei der Folgereaktion von **3** um eine Ir(IV)-Spezies **5**⁺, die einer weiteren Oxidation unterliegt. Dadurch wird eine Ir(V)-Spezies **5**²⁺ im System gebildet. Darüber hinaus findet noch eine Komproportionierungsreaktion statt.

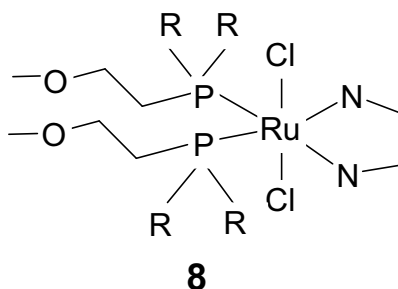
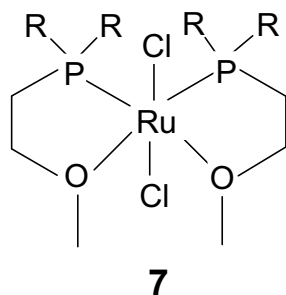
Die intramolekulare C-H-Aktivierung der *t*Bu Gruppe von **1** wurde durch eine Interaktion mit Cyclooctan ersetzt. Die Anwesenheit eines neuen Oxidationspeaks zwischen **1** und **2** im Zusammenhang mit einer schnelleren Folgereaktion deutet auf die Bildung einer neuen Spezies hin. Jedoch erlaubt der Oxidationszustand des Produkts, Ir(IV) nämlich, auf Grund der paramagnetistischen Eigenschaften nicht, die Struktur genauer zu identifizieren.

Die durch elektrochemisches Experiment induzierte C-H-Aktivierung erfolgt mit H₂-Abspaltung und kann nun eine Basis für die Anwendungen darstellen, die für die Dehydrierungskatalyse in Interphasen dienen könnten. Es ist bislang von synthetischer Seite her jedoch problematisch, die für die Immobilisierung gewünschte Siloxangruppen bzw. andere Linker an die Komplexe anzubinden. Allerdings zeigten unsere Experimente, dass die elektrochemische Charakterisierung wichtige Informationen über die katalytische Aktivität der metallorganischen Komplexe liefern können.

4.3 Immobilisierung von Ru(II)-Komplexen an die Pt-Elektrode

4.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen

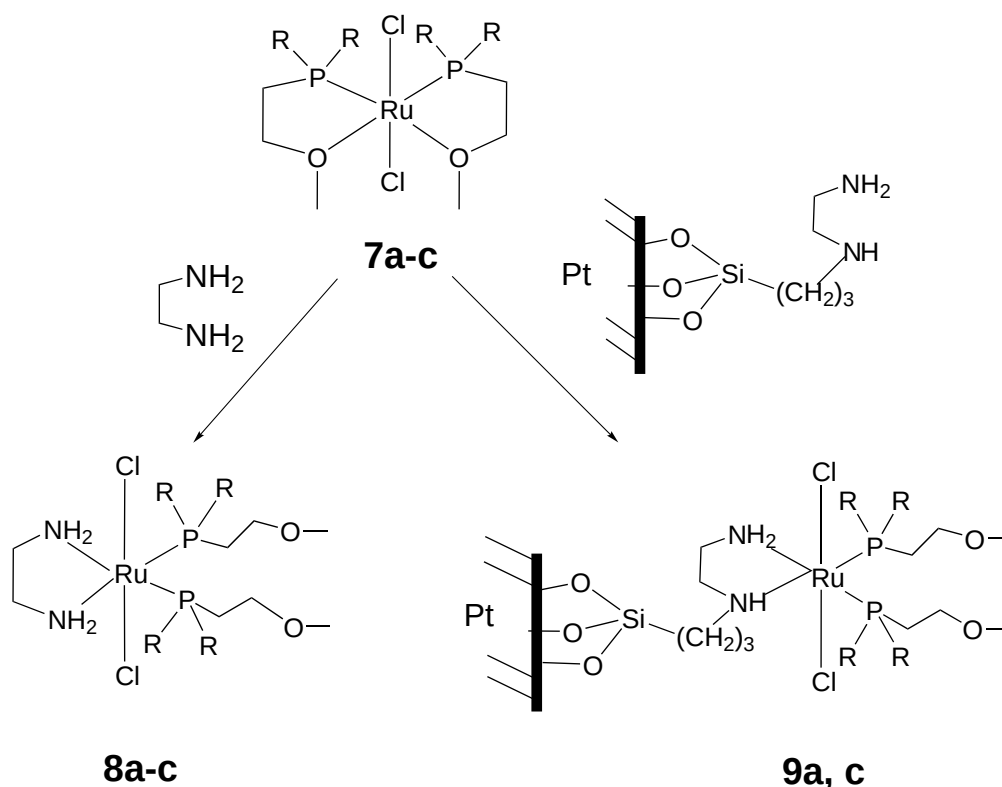
Wie bei den Ergebnissen der voltammetrischen Untersuchung von Ir-PCP-Komplexen vorgestellt, spielen die Redoxcharakteristika eine entscheidende Rolle für ihre katalytische Eigenschaften, da die Oxidation des Komplexes eine Dehydrierung thermodynamisch günstiger macht.



R = Ph- (a); *i*Pr- (b); Me- (c)

Als zweite Variante einer redoxaktiven Interphase und um katalytisch aktive Komplexe an eine Elektrodenoberfläche anzubinden, wurde die Immobilisierung von Komplexen des Typs **8** durchgeführt. Diese Komplexe dienen als Katalysatoren bei Hydrierungsreaktionen von Carbonylverbindungen.³⁶

Die *Bis*(η^1 - P - ether - phosphan)(diamin)ruthenium(II)- Komplexe **8** entstehen durch Ligandensubstitution aus *Bis*(η^2 - O, P - ether - phosphan)ruthenium(II)-Komplexen **7** (Schema 16) in Anwesenheit eines Diamins. Diese Reaktion wurde im Sinne der Interphasenchemie durch eine Reaktion mit 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan ersetzt. Die immobilisierte Form des Komplexes **8** (CME **9**) wurde mit cyclischer Voltammetrie untersucht. Vor der Immobilisierung wurde jedoch eine detaillierte Charakterisierung der Spezies **7** und **8** in Lösung durchgeführt, um die Redox Eigenschaften (E^0 , D , k_s) zu bestimmen. Diese Eigenschaften sollten anschließend mit denen von immobilisierten Spezies verglichen werden.



Schema 16: Synthese mit der dem Ru(II)-diamin-Komplex chemisch modifizierten Elektroden

4.3.2 Redox Eigenschaften der Komplexe 7 und 8 in Lösung

Die elektrochemischen Eigenschaften der freien (nicht immobilisierten) *Bis*($\eta^2 - O, P - ether - phosphan$)*ruthenium*(II)-Komplexe (Ru(II)-bis-ether-Komplexe, **7a-c**) und deren diaminanalogen *Bis*($\eta^1 - P - etherphosphan$)(*diamin*)*ruthenium*(II)-Komplexe (Ru(II)-diamin-Komplexe; **8a-c**) wurden durch Cyclovoltammetrie charakterisiert. Erhaltene Daten wurden anschließend weiter für die Charakterisierung und Analyse eines Interphasensystems verwendet.

Die Strukturen der Komplexe unterscheiden sich in den Substituenten R (**7a, 8a** - Ph; **7b, 8b** - *i*Pr; **8c** - Me), die an den Phosphor-Atomen des Liganden angebunden sind. Diese Gruppen beeinflussen dramatisch die katalytischen Eigenschaften der Komplexe.^{37, 40} Die Redox Eigenschaften sind bislang völlig unbekannt, obwohl ein Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und Redox Eigenschaften eine wichtige Rolle spielen kann.

4.3.2.1 Cyclische Voltammetrie der Ru(II)-bis-ether-Komplexe **7a** und **7b**

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der Komplexe **7a** und **7b** wurde in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M) bei Raumtemperatur durchgeführt. Typische Voltammogramme sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Voltammogramme der Verbindungen **7a** und **7b** zeigen nach dem Start des Scans einen Oxidationspeak bei etwa + 0.08 V (**7a**) bzw. 0 V (**7b**) gegen Fc/Fc^+ und ein entsprechendes Reduktionssignal. Es wurden keine weiteren Peaks in den Cyclovoltammogrammen beobachtet. Die beiden Komplexe sind in der Elektrolytlösung längerfristig nicht stabil und nach ca. 12 h ist das Redoxsignal verschwunden.

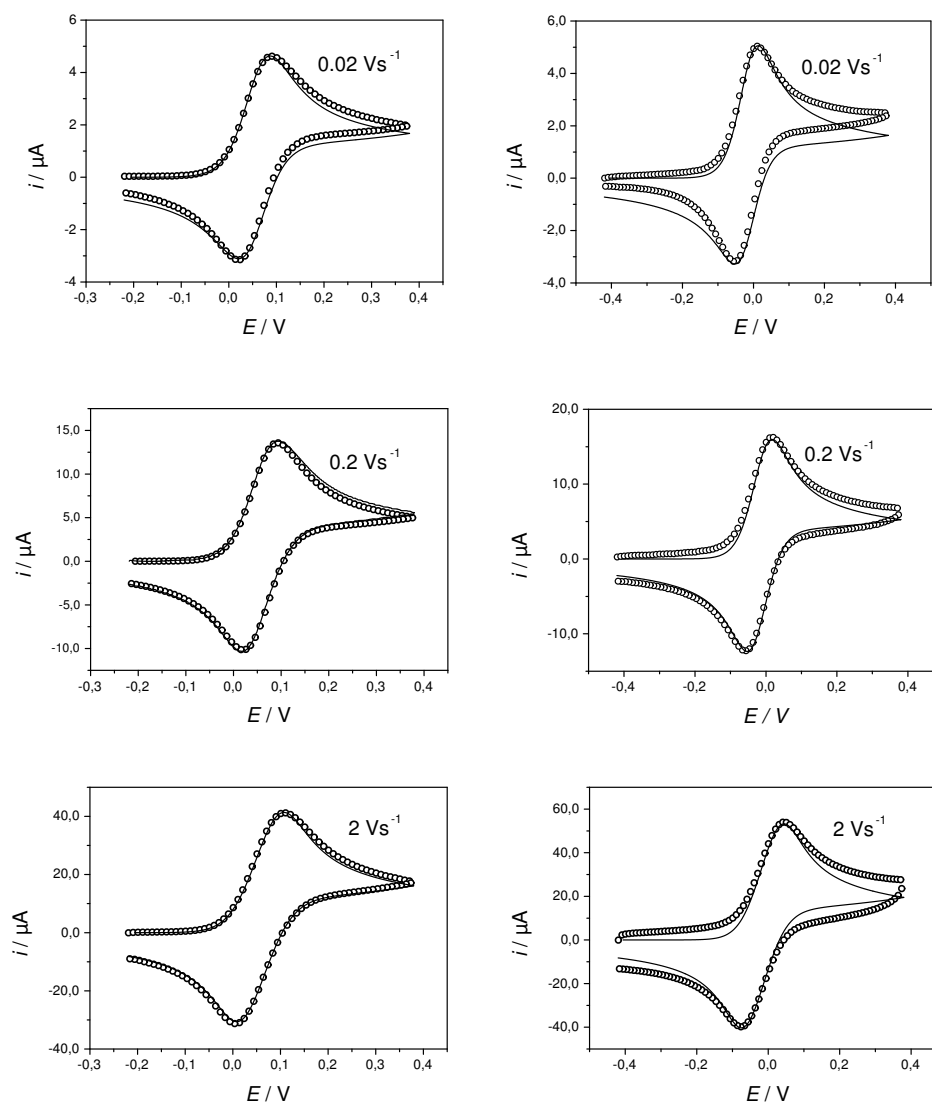
Quantitative Resultate der CV-Untersuchung für ausgewählte Konzentrationen ($c(\mathbf{7a}) = 0.061 \text{ mM}$; $c(\mathbf{7b}) = 0.058 \text{ mM}$) sind in den Tabellen 4.7 und 4.8 zusammengefasst. Nach der Analyse des Parameters ΔE_p (Tabelle 4.7 und 4.8) beider Komplexe handelt es sich jeweils um einen Einelektronenübergang, offensichtlich resultierend in Ru(III)-Spezies. Die Reversibilität des Elektronenübergangs wurde an Hand der korrigierten Werten von $\Delta E_p \approx 70 \text{ mV}$ überprüft. Damit ist ein reversibler Elektronentransfer für **7a** und **7b** charakteristisch.

Die Formalpotentiale $E^0(\mathbf{7a}/\mathbf{7a}^+)$ und $E^0(\mathbf{7b}/\mathbf{7b}^+)$ wurden als Mittelwert von $\bar{E}^{(\text{ox})/(\text{red})}$ für verschiedene Konzentrationen c und Geschwindigkeiten v der Experimente bestimmt. Beide Werte von E^0 liegen sehr nahe an dem Formalpotential der Oxidation von Ferrocen. Dabei ist **7b** leichter oxidierbar, was sich an einen niedrigeren Wert von $E^0(\mathbf{7b}/\mathbf{7b}^+)$ zeigt.

Dieser Unterschied der Formalpotentiale der Oxidation wird durch die unterschiedlichen Elektronendichten der P-Liganden verursacht. Die Phenylgruppen weisen einen elektronenziehenden mesomeren Effekt ($-M$) auf und die Elektronen der Nachbaratome (Phosphor) werden von den Phenylringen angezogen. Somit sinkt die Elektronendichte an den P-Atomen ($-\text{C} \leftarrow \text{P}$) und dadurch in der gesamten Koordinationssphäre des Ru-Zentralatoms. Dies führt zu dem höheren Formalpotential der Oxidation von **7a**. Im Gegensatz dazu ist bei **7b** ein elektronenschiebender induktiven Effekt ($+I$) der Alkylgruppen charakteristisch und die Elektronen der kovalenten Bindung C-P sind zum Phosphoratom hin verschoben ($-\text{C} \rightarrow \text{P}$).

Das Peakstromverhältnis $i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$ von **7a** und **7b** weist jeweils auf einen Elektronentransferprozess ohne eine Folgereaktion hin. Die Werte für alle c und v liegen ungefähr

Abbildung 4.15: Experimentelle (Kreise) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **7a** ($c = 0.61$ mM; links) und **7b** ($c = 0.58$ mM; rechts).



bei 1. Auch die Stromfunktion $i_p^{(\text{ox})}/\sqrt{v}$ für alle c und v bleibt für **7a** und **7b** konstant. Die Abwesenheit einer Folgereaktion wurde auch durch Computersimulationen der cyclovoltammetrischen Experimente bestätigt. Wie Tabelle 4.9 zeigt, stimmen die experimentellen Daten sehr gut mit den durch die Computersimulationen erhaltenen Parametern überein.

Die Tatsache, dass die beiden Komplexe **7a** und **7b** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ mehrere

Tabelle 4.7: Peakmerkmale^{a)} der Oxidation von **7a**; ($c = 0.61$ mM)

$v / \text{V s}^{-1}$	ΔE_p ^{b)}	$\bar{E}^{(\text{ox})/(\text{red})}$	$i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$	$i_p^{(\text{ox})}/\sqrt{v}c$ ^{c)}
0.02	0.074	0.059	0.988	56.46
0.05	0.078	0.062	0.995	55.89
0.1	0.079	0.061	0.989	56.02
0.2	0.084	0.062	0.987	55.96
0.5	0.084	0.060	0.992	55.25
1.003	0.085	0.060	1.005	56.18
2.006	0.086	0.062	1.025	55.47
5.012	0.084	0.061	1.008	55.13
10.024	0.085	0.064	1.045	55.41

^{a)} alle Potentiale in V.

^{b)} iR -Drop-korrigierte Werte⁶⁹ ($R_u = 256 \Omega$).

^{c)} Peakstromfunktion in $\text{A V}^{-1/2} \text{s}^{1/2} \text{mol}^{-1} \text{cm}^3$.

Stunden stabil sind und ähnliche elektrochemische Eigenschaften aufweisen, steht im Gegensatz zu der extremen Labilität des Komplexes **7c** im gleichen Elektrolyten. Der Komplex **7c** zersetzt sich gleich nach der Zugabe in die Messzelle und es können nur unreproduzierbare Redoxsignale mit mehreren unspezifischen Peaks beobachtet werden. Daher war die voltammetrische Charakterisierung von **7c** nicht möglich.

Um die Ergebnisse der CV-Charakterisierung zu überprüfen, wurde CV von **7a** auch in $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) durchgeführt. Der Mechanismus der Oxidation von **7a** sowie E^0 und D sind nahezu identisch zu Werten, die aus der CV-Untersuchung von **7a** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ gewonnen wurden. Es wurde jedoch eine etwas niedrigere Stabilität von **7a** in diesem Elektrolyt beobachtet, vermutlich aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen des Komplexes mit dem Lösungsmittel.

Tabelle 4.8: Peakmerkmale^{a)} der Oxidation von **7b**; ($c = 0.58$ mM)

v / V s ⁻¹	ΔE_p ^{b)}	$\bar{E}^{(\text{ox})/(\text{red})}$ ^{a)}	$i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$	$i_p^{(\text{ox})}/\sqrt{v}c$ ^{c)}
0.02	0.070	-0.013	0.994	52.38
0.05	0.071	-0.012	0.989	52.79
0.1	0.074	-0.014	0.979	52.02
0.2	0.073	-0.016	0.995	51.87
0.5	0.075	0.017	1.024	51.52
1.003	0.076	0.017	1.015	51.10
2.006	0.076	0.018	1.008	51.02
5.012	0.079	0.016	1.022	51.24
10.024	0.087	0.016	1.046	50.96

^{a)} alle Potentiale in V.

^{b)} iR -Drop-korrigierte Werte⁶⁹ ($R_u = 315 \Omega$).

^{c)} Peakstromfunktion in A V^{-1/2} s^{1/2} mol⁻¹ cm³.

4.3.2.2 Cyclische Voltammetrie der Ru(II)-diamin-Komplexe **8a-c**

Wie voltammetrische Untersuchungen (Abbildungen 4.16a-c, d-f und 4.17a) der drei Ru(II)-diamin-Komplexe **8a-c** zeigen, unterliegen alle diese Verbindungen bei der Oxidation einem Einelektronentransferprozess, wobei offensichtlich Ru(III)-Spezies gebildet werden. Die korrigierten Werte von ΔE_p (Tabelle 4.10), die für alle drei Verbindungen unter 70 mV liegen, weisen auch hier auf einen reversiblen Elektronentransferprozess hin.

Es erfolgt keine chemische Reaktion im Anschluß an die Elektronenübertragung und die Peakstromverhältnisse $i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$ von **8a** und **8c** liegen für alle c und v bei 1. Komplex **8b** unterliegt jedoch noch vor dem Elektronentransfer einer langsamen chemischen Zersetzung (Abb. 4.17b, c). Nach ca. 4 h zeigt sich ein Redoxsignal im positiven Bereich bei etwa +0.400 V. Das voltammetrische Signal der neuen Spezies ist nach 6 h fast

Tabelle 4.9: Formalpotentiale, Diffusionskoeffizienten und heterogene Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers von **7a** und **7b** aus den Computersimulationen ^{a)} und CV-Experimenten

Parameter	7a	7b
E^0 (exp)/V	+0.061	-0.015
E^0 (sim)/V	+0.057	-0.019
D (exp)/cm ² s ⁻¹	8.5×10^{-6}	9.6×10^{-6}
D (sim)/cm ² s ⁻¹	8.75×10^{-6}	9.82×10^{-6}
k_s (sim)/s ⁻¹	0.3	0.45

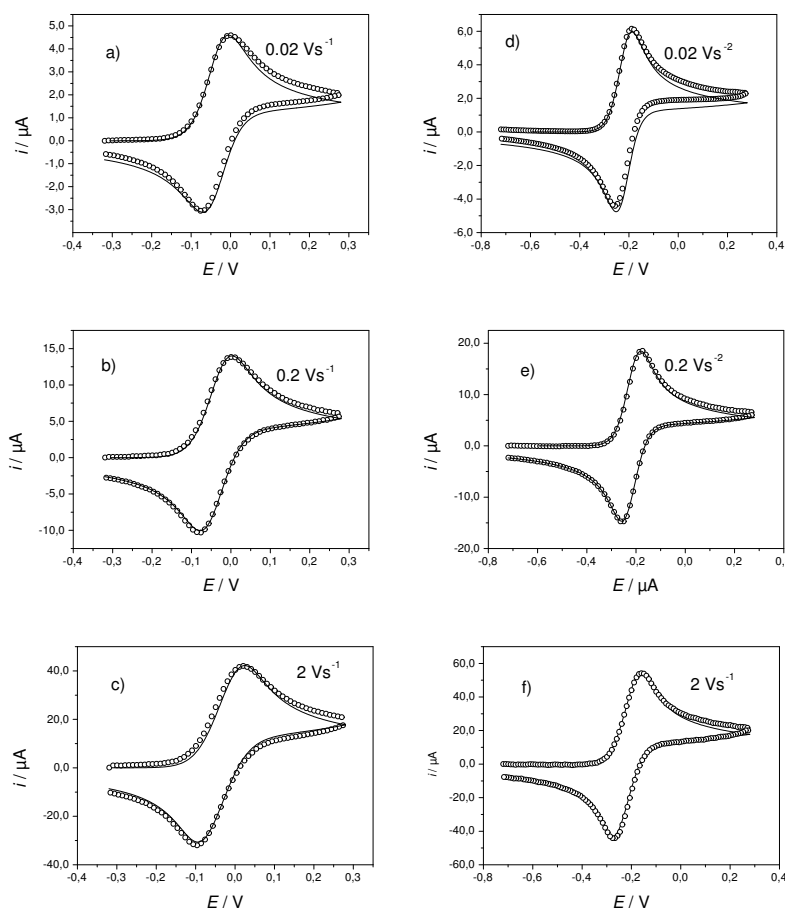
^{a)} Die Simulationen wurden bei jedem Komplex für 18 experimentelle Kurven (6 *v* und 3 *c*) durchgeführt. Folgende Parameter wurden für die Simulationen eingestellt: $R_u(\mathbf{7a}) = 256 \, \Omega$; $R_u(\mathbf{7b}) = 315 \, \Omega$; $\alpha = 0.5$ für beide Komplexe. Die Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Redoxpaare wurden als identisch angenommen.

gleich hoch wie das Signal von **8b**. Anhand der chemischen Eigenschaften der Komplexe kann nicht vorhergesagt werden, welche Reaktion in diesem Fall stattfindet. Aufgrund des neuen Redoxsignals handelt es sich hier wahrscheinlich nicht um eine vollständige Zersetzung des Komplexes sondern um eine Änderungen in der Koordinationssphäre, die möglicherweise durch eine Wechselwirkung mit dem Elektrolyten initiiert werden. Deshalb mussten die voltammetrische Messungen an **8b** sehr schnell in einem Zeitraum von 2 - 3 h durchgeführt werden.

Die Formalpotentiale E^0 der Komplexe **8a-c** wurden als Mittelwert aus $\bar{E}^{(\text{ox})/(\text{red})}$ über alle *v* und *c* berechnet (Gleichung 3.2) und sind in Tabelle 4.10 gezeigt. Die Werte von E^0 für den Ph-Komplex unterscheiden sich um etwa 200 mV von denen der entsprechenden *i*Pr-Spezies. Diese Potentialdifferenz ist viel deutlicher als die von ihren Bisether-Analoga. Dort (Kapitel 4.3.2.1) wurde ein Unterschied von nur 76 mV beobachtet.

Überraschendersweise liegt $E^0(\mathbf{8c}/\mathbf{8c}^+)$ zwischen den Werten für E^0 von **8a** und **8b** aber viel näher bei $E^0(\mathbf{8b}/\mathbf{8b}^+)$: $E^0(\mathbf{8a}/\mathbf{8a}^+) \gg E^0(\mathbf{8c}/\mathbf{8c}^+) > E^0(\mathbf{8b}/\mathbf{8b}^+)$. Es scheint einen Zusammenhang zwischen dem Wert von E^0 und der Persistenz der Ru(II)-

Abbildung 4.16: Experimentelle (Kreise) und simulierte (Linien) Voltammogramme von **8a** und **8c** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M). a)- c) **8a**; d)-f) **8c**.



diamin-Komplex **8a-c** zu geben. In der Tat entspricht die viel niedrigere Persistenz der *i*Pr- und Me-Spezies dem deutlich niedrigeren Formalpotentialen ihrer Oxidation. Während die *i*Pr- und Me-Ru-diamin-Komplexe unter Argon aufbewahrt werden müssen, ist die Ph-Spezies sehr luftstabil. Es fehlen aber genauere Kenntnisse über die chemische Labilität der Komplexe sowie eine Hypothese darüber, welche chemische Reaktion für die Zersetzung verantwortlich ist. Allerdings werden sich diese Eigenschaften als wichtiger Faktor bei der Immobilisierung in einer Interphasen zeigen (Kapitel 4.3.3).

Die experimentellen Kurven von **8a** und **8c** wurden auch mit Computersimulationen verglichen. Die Werte der Formalpotentiale wurden durch Simulationen bestimmt und sind praktisch identisch zu den experimentellen Werten (Tabelle 4.10). Die beiden $k_s > 0.1$

Abbildung 4.17: Voltammogramme von **8** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M).

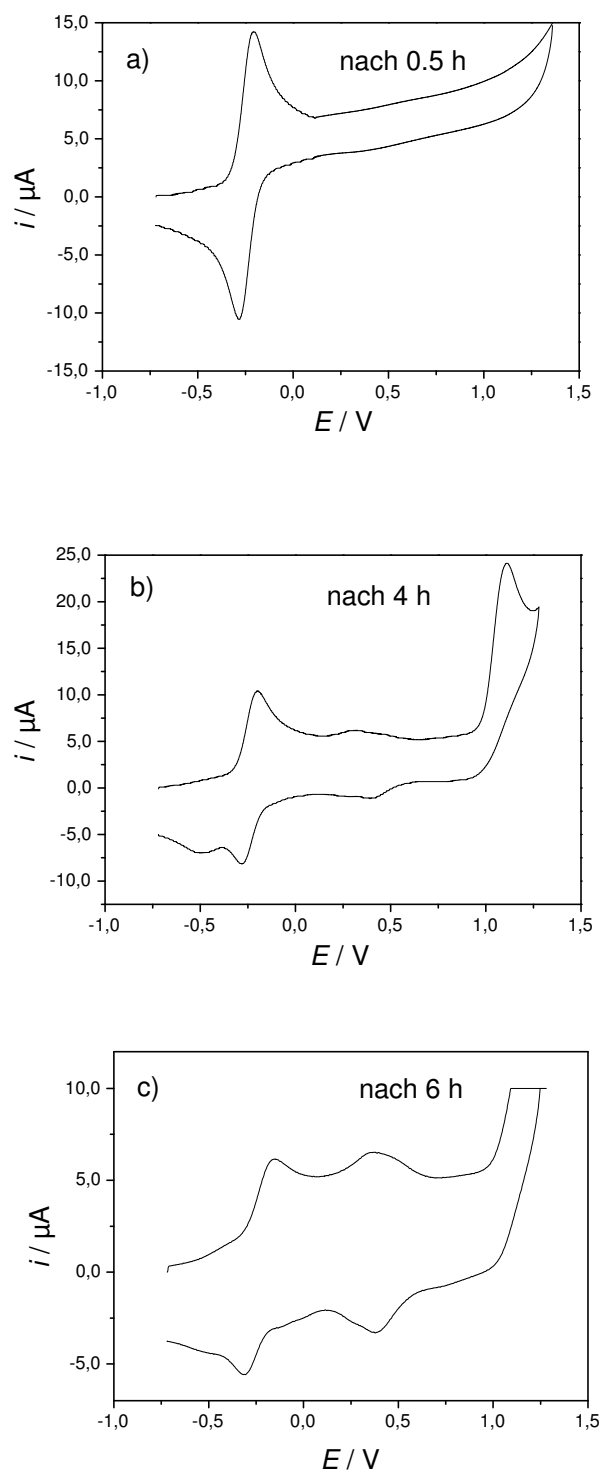


Tabelle 4.10: Elektrochemische Parameter aus den CV-Experimenten und den Computersimulationen an **8a**, **8b** und **8c** ^{a)}

Parameter	8a	8b	8c
E^0 (exp)/ V ^{b)}	-0.047	-0.238	-0.219
E^0 (sim)/ V ^{c)}	-0.051	-	-0.223
ΔE_p / V ^{d)}	0.059	0.056	0.069
$i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$ ^{e)}	0.994	-	0.991
$i_p^{(\text{red})}/i_p^{(\text{ox})}$ ^{f)}	1.003	-	1.002
k_s (sim)/ s ⁻¹	0.15	-	0.36
D (exp) / cm ² s ⁻¹	8.03×10^{-6}	7.94×10^{-6}	7.52×10^{-6}
D (sim) / cm ² s ⁻¹	8.24×10^{-6}	-	7.68×10^{-6}

^{a)} Werte aus 18 CV-Kurven für jeden Komplex.

^{b)} Mittelwert von $\bar{E}^{(\text{ox})/(\text{red})}$.

^{c)} folgende Parameter wurden festgelegt: $\alpha = 0.5$; $R_u(\mathbf{8a}) = 178\Omega$; $R_u(\mathbf{8c}) = 219\Omega$.

^{d)} iR -Drop-korrigierte Werte.⁶⁹

^{e)} bestimmt bei $v = 0.02$ V s⁻¹.

^{f)} bestimmt bei $v = 2$ V s⁻¹.

cm s⁻¹ deuten auf einen reversiblen Elektronentransferprozess für alle drei Komplexe hin, wie es bereits durch die Analyse der ΔE_p vermutet worden war. Auf Grund der Umsetzung von **8b** konnten die Computersimulationen in diesem Fall nicht eingesetzt werden.

4.3.3 Immobilisierte Ru(II)-diamin-Komplexe

4.3.3.1 Herstellung der mit Ru(II)-diamin-Komplexen modifizierten Elektroden

Die Ru(II)-bis-ether-Komplexe **7** unterliegen in Anwesenheit von Diaminen in Lösung einer schnellen Ligandensubstitution.^{36,40} Diese Reaktion (Schema 16) basiert auf der

Hemilabilität⁴⁰ der Komplexe, wobei sich eine neue Koordinationsbindung zwischen dem Ru(II)-Zentralatom und den N-Atomen des Diamins bildet. Viele aliphatische sowie aromatische Diamine sind zu dieser Reaktion fähig.³⁶

Es besteht nun die Möglichkeit, die Diamine durch an eine Pt-Elektrode angebundene diamin-substituierte Siloxane²⁵ (diaminosiloxan-modifizierte Pt-Elektrodenoberfläche, Schema 16) zu ersetzen. Somit könnte die Reaktion zwischen dem immobilisierten diamin-substituierten Siloxan und dem Ru(II)-bis-ether-Komplex zur Synthese katalytisch aktiver bis($\eta^1 - P$ -ether-phosphan)(diamin)ruthenium(II)-Komplexe an der Pt-Elektrode führen.

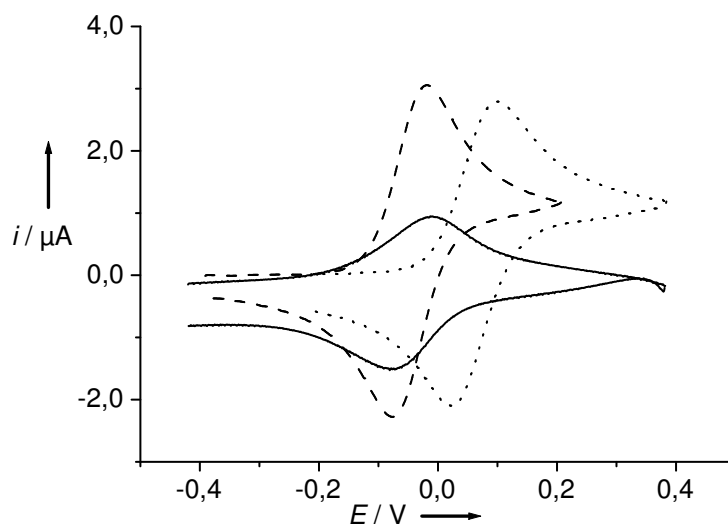
Um diese Interaktion zwischen immobilisiertem Diaminosiloxan und unseren Komplexen zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Synthesewege angewandt. Die Details der Synthese sind im Experimentellen Teil beschrieben. Die Vorbereitung (Polieren und Oxidation in 1M H₂SO₄) der Elektrode und anschließende Diaminosiloxanmodifizierung sind für beide Synthesewege identisch.²⁵ Im ersten Fall wurde die mit dem diamin-substituierten Siloxan modifizierte Pt-Elektrode in eine CH₂Cl₂-Lösung von **7a** getaucht. Der Komplex **7a** wurde zuvor als Feststoff isoliert und unter Argon aufbewahrt. Im zweiten Syntheseweg wurde die Reaktion in einer *i*-Propanol-Lösung der frisch hergestellten Komplexe **7b** bzw. **7c** durchgeführt. Die Reaktionszeit von 2 h wurde wie bei **7a** gewählt.

4.3.3.2 Elektrochemische Eigenschaften der immobilisierten Ru(II)-diamin-Komplexe

Die modifizierte Elektrode wurde nach der Reaktion schnell mit CH₂Cl₂ abgespült. Anschließend wurde sie durch Cyclovoltammetrie in einem komplexfreien Elektrolyten CH₂Cl₂/*n*-Bu₄NPF₆ (0.1 M) charakterisiert (Abbildung 4.18, 4.20).

Im Fall der Reaktion mit **7a** wurde ein reversibles Signal beobachtet (Abbildung 4.18). Das Signal kann unzweifelhaft einer adsorbierten Spezies zugeordnet werden, da sich in der Lösung keine anderen redoxaktiven Spezies befinden. Es kann vermutet werden, dass es sich hierbei um das Ergebnis einer Wechselwirkung zwischen der diaminosiloxan-modifizierten Pt-Elektrode und dem Ru(II)-bis-ether-Komplex **7a** handelt. Dies könnte zur Bildung einer Spezies (CME **9a**), deren Struktur dem Diaminkomplex **8a** ähnelt, führen.

Abbildung 4.18: Vergleich der Cyclovoltammogramme ($v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$) von immobilisierten **8a** (CME **9a**) und freien Ru(II)-Komplexen **7a** und **8a**. Durchgezogene Linie - CME **9a**, gestrichelte Linie - **8a**, gepunktete Linie - **7a**.



Aus den Cyclovoltammogrammen bei allen v wurde das Formalpotential der Oxidation von **9a** bestimmt (Tabelle 4.11). Der Unterschied in den Formalpotentialen zwischen dem freien (gelösten) **8a** und der immobilisierten Form **9a** beträgt nur 7 mV (Tabelle 4.11, Parameter ΔE_{CME}). Dies bewiest, dass der immobilisierte Komplex einen ähnlichen Ligandensatz und Struktur besitzt wie **8a**.

Die Peakpotentialdifferenz (ΔE_p) beträgt 0,076 V, was ein relativ großer Wert für das Voltammogramm eines Redoxprozesses mit Adsorptionscharakteristika ist. ΔE_p kann jedoch auch stark von kinetischen Prozessen (z.B. Komplikationen im sogenannten „Hopping-Prozess“) beeinflusst werden.²⁶ Die Oberflächenkonzentration (Γ) der redox-aktiven Spezies an der Pt-Elektrode ist $0,48 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. Sie entspricht somit wohl einer Monolage der adsorbierten Spezies (typischer Wert $\Gamma < 2 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$).²⁵ Um den Adsorptionscharakter des voltammetrischen Signals zu überprüfen, wurde aus den Cyclovoltammogrammen die Stromfunktion $i_p^{(\text{ox})}/v$ abgeleitet. Wie Abb. 4.19 zeigt, ist die Abhängigkeit des Stroms des Oxidationspeaks von v linear. Dies bestätigt, dass die Voltammogramme der mit dem Ru(II)-diamin-Komplex modifizierten Pt-Elektrode im Wesentlichen durch Redoxreaktionen der oberflächengebundenen Komplexe bestimmt werden.⁵³ Das Verhältnis der Ladungen ($Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}$), die während der Oxidation und

Tabelle 4.11: Elektrochemische Eigenschaften der CME **9a**, **9c**.

parameter	9a	9c
E^0/V	-0.040	-0.179
$\Delta E_{\text{CME}}/\text{V}^{\text{a)}}$	0.007	0.040
$\Delta E_{\text{p}}/\text{V}^{\text{b)}}$	0.076	0.178
$\Gamma/10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}^{\text{c)}}$	0.56	0.71
$Q_{\text{ox}}/Q_{\text{red}}^{\text{d)}}$	1.05	1.08

^{a)} $\Delta E_{\text{CME}} = E^0(\mathbf{9}/\mathbf{9}^+) - E^0(\mathbf{8}/\mathbf{8}^+)$, wobei $E^0(\mathbf{8}/\mathbf{8}^+)$ das Formalpotential der Diaminkomplexe **8a** und **8c** in Lösung ist;

^{b)} bestimmt bei $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$;

^{c)} Oberflächenkonzentration der redoxaktiven Spezies, berechnet aus der Fläche unter dem Vorwärtsscan nach Lenhard und Murray et al.²⁵

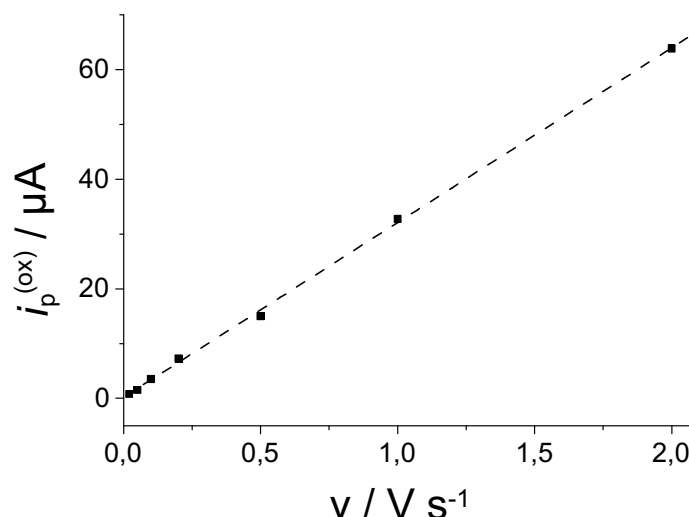
^{d)} Verhältnis der Ladungen (Q), die in Vorwärtsscan (Oxidation) und Rückwärtsscan (Reduktion) übertragen wurden.

Rückreduktion übertragen werden, ist nahezu 1. Dies deutet auf die Abwesenheit einer Folgereaktion beim Elektronentransferprozess hin.

Eine Untersuchung der Produkte der Reaktion zwischen der diaminosiloxan-modifizierten Pt-Elektrode und den anderen zwei Ru(II)-bis-ether-Komplexen **7b** und **7c** wurde ebenfalls durchgeführt (Abbildung 4.20). Das System diaminosiloxan-modifizierte Pt-Elektrode und **7c** zeigt ein klares Redoxsignal bei etwa -0.2 V (Abbildung 4.20b). Der Unterschied in den Formalpotentialen zwischen dem immobilisierten Komplex **9c** und seinem Analogon **8c** in der Lösung ist 40 mV (Tabelle 4.11), was sich in für die CME üblichen Grenzen befindet.²⁵ Somit deuten die Ergebnisse ähnlich wie bei **9a** auf die Bildung des Ru(II)-diamin-Komplexes **8c** auf der Elektrode (CME **9a**).

Während sich die CME **9c** und **9a** ähnlich verhalten (Tabelle 4.11), weisen die Voltammogramme ausgehend von **7b** völlig andere Eigenschaften auf. Hier wurde kein Redoxsignal im System diaminosiloxan-modifizierte Pt-Elektrode und **7b** beobachtet. Dies zeigt

Abbildung 4.19: Abhängigkeit des Peakstroms von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v des CV-Experimentes von **9a**. Die Linie stellt das Ergebnis einer „Linear-Fitting“-Prozedur ($r = 0.99976$) für die erhaltene Daten dar.

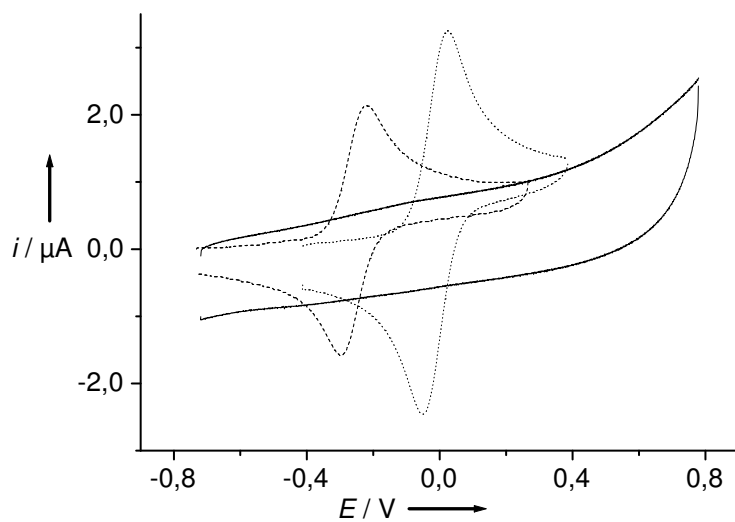


die Abwesenheit einer Adsorptionsschicht auf der Elektrode. In diesem Fall (**7b**) war die Herstellung der chemisch modifizierten Elektrode also offenbar nicht erfolgreich.

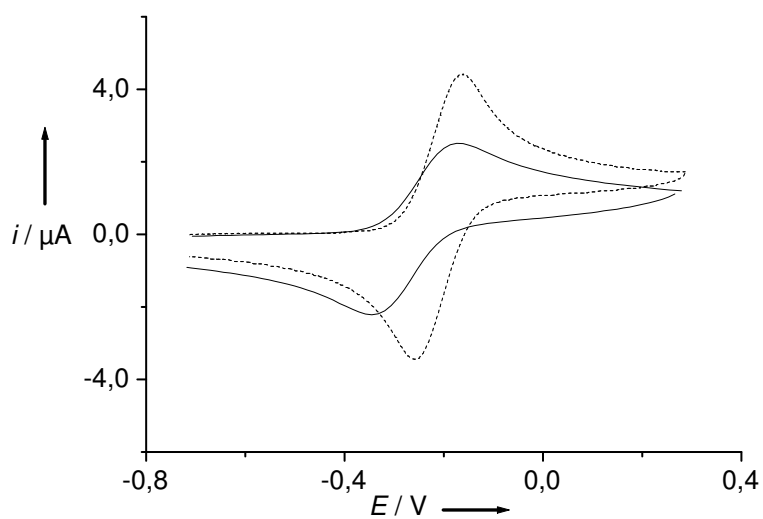
Auf Grund der Reproduzierbarkeit der Herstellungsprozedur²⁵ für die diaminosiloxan-modifizierten Elektroden ist es unwahrscheinlich, dass die Beschichtung mit dem Siloxan in diesen Fall fehlerhaft war. Daher hängt die nicht erfolgreiche Oberflächenmodifizierung offensichtlich von den chemischen Eigenschaften (höchstwahrscheinlich Persistenz bzw. Labilität) der Ru(II)-bis-ether-Komplexe oder Ru(II)-diamin-Komplexe ab. Um diesen Unterschied zu erklären, muss man die CV-Untersuchungen von **7** und **8** berücksichtigen.

Bei den Ru(II)-bis-ether-Komplexen **7** war die CV-Untersuchung der Me-Spezies **7c** wegen ihrer niedrigen Persistenz unmöglich. Dies steht jedoch im Gegensatz zur erfolgreichen Modifizierung, die zu **9c** führt. Somit scheint die Persistenz der Ru(II)-bis-ether-Komplexe *nicht* der Schlüsselfaktor für die Modifizierung zu sein. Bei den resultierenden Ru(II)-diamin-Komplexen ist jedoch die Persistenz vertauscht. Die *i*Pr-Spezies **8b** ist die deutlich labilere Verbindung. Diese Labilität der resultierenden Spezies **8b** bzw. der entsprechenden an der Pt-Elektrode hergestellten Spezies ist vermutlich für den Misserfolg der Modifizierung verantwortlich. Der Grund der Labilität dieser Spezies ist bislang unbekannt.

Abbildung 4.20: Vergleich von Cyclovoltammogrammen der CME **9** und der freien Ru(II) Komplexe **7** und **8**. a) durchgezogene Linie - CME; gepunktete Linie - **7b**; gestrichelte Linie - **8b**; b) durchgezogene Linie - CME **9c**; gestrichelte Linie - **8c**



(a)



(b)

4.3.3.3 Persistenz der immobilisierten Ru(II)-diamin-Komplexe

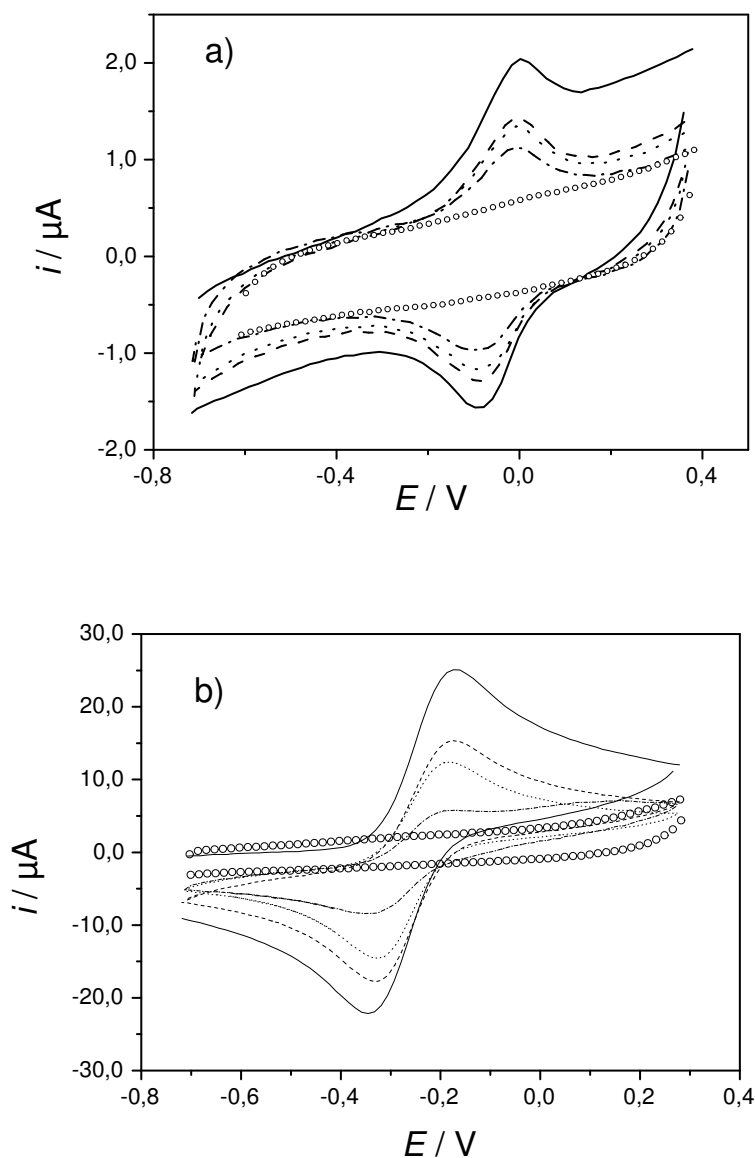
Die kinetischen Eigenschaften der modifizierten Elektroden **9a,c** wurden durch Cyclovoltammetrie untersucht. Aufgrund der sehr schnelleren Reaktion der diaminosiloxan-modifizierten Pt-Elektrode mit den Ru(II)-bis-ether-Komplexen sowie der relativ hohen Labilität von **7** kann das Wachstum der Adsorptionsschicht nicht beobachtet werden.

Stattdessen haben wir uns auf die Beobachtung des Abbaus der Schicht auf den modifizierten Elektroden **9a, c** konzentriert. Der Abbau einer solchen Schicht kann allgemein als Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration von der Zeit dargestellt werden. Um eine solche quantitative Analyse der Zerfallskinetik („decay kinetics“) zu erhalten, können theoretisch zwei verschiedene Methoden eingesetzt werden.²⁵ Die erste Methode basiert auf kontinuierlich durchgeführten CV-Zyklen (multiple CV) mit der modifizierten Elektrode in komplexfreiem Elektrolyt bis kein Redoxsignal ($\Gamma \approx 0 \text{ mol cm}^{-2}$) mehr zu beobachten ist. Hier wird die Zerstörung der redoxaktiven Schicht durch sogenanntes „potential cycling“ kontrolliert. Bei der zweiten Methode wird ein bestimmtes konstantes Potential an der Elektrode im Elektrolyt angelegt, wobei ebenfalls $\Gamma = f(t)$ erhalten wird. Das verwendete Potential muss so liegen, dass die labilere Spezies des Redoxpaares entsteht. Im Fall der Ru(II)-diamin-Komplexe würde es sich um ein Potential größer als E^0 handeln, da die oxidierte Ru(III)-Spezies die labileren Formen der Ru-diamin-Komplexe darstellen.

Obwohl die Informationen aus der zweiten Methode einfacher auszuwerten sind (die Zeit des Abbaus kann unmittelbar erhalten werden), stellt diese Methode keine realen Bedingungen für einen elektrokatalytischen Zyklus dar. Normalerweise unterliegen die katalytisch aktiven Spezies einem Potentialwechsel in einem bestimmten Bereich, um die Elektrokatalyse durchzuführen.²⁶ Die erste Methode ist daher näher an den realen Bedingungen eines katalytischen Prozesses.

Ausschnitte aus der multiplen CV von **9a** und **9c** sind in Abb. 4.21 gezeigt. Man beobachtet eine zeitabhängige Abnahme des Oxidations- sowie des Reduktionspeaks. Dieser CV-Ablauf ist typisch für ein CME-System, in dem eine an einer Elektrodenoberfläche angebundene Spezies labil ist. Im Fall eines Elektronentransfers mit Diffusionscharakteristika kann man eine solche Abnahme nicht beobachten. Es dient damit als Beweis für das Vorliegen einer Adsorption an der Elektrode.

Abbildung 4.21: Multiple Cyclovoltammogramme der CME **9a** und **9c**. Die Kurven stellen die Voltammogramme nach folgenden Zyklen dar: durchgezogene Linien - 1.; gestrichelte Linien - 100.; gepunktete Linien - 200; gestrichelte-gepunktete Linien - 400; Kreise - 1250 (**9a**) bzw. 576 (**9c**).



Die gewonnenen Parameter aus solchen multiplen CV-Untersuchung können nun mit Parametern eines Modell-Experimentes mit an einer Pt-Elektrode angebundenen Ferrocen-Spezies verglichen werden (Tabelle 4.12). In Tabelle 4.12 sind die 4 wichtigste Parameter

Tabelle 4.12: Vergleich der Eigenschaften der CME mit immobilisierten Ru(II)-Komplexen und Fc.

Paramter	9a	9c	Fc
t_{mod}/h	≈ 2	≈ 2	≈ 12
$\Gamma/10^{-10}\text{mol cm}^{-2}$	0.56	0.071	0.96
n ^{a)}	1250	575	860
$\Delta E_{\text{p}}/\text{V}$	0.076	0.178	0.073

^{a)} Die Anzahl der durchgeführten CV-Zyklen bis das Adsorptionssignal verschwunden ist ($\Gamma \approx 0 \text{ mol cm}^{-2}$).

der CME gezeigt: 1) t_{mod} , Zeit der Modifizierung; 2) Γ , Oberflächenkonzentration; 3) n , Zahl der Cv-Zyklen als Maß für die Persistenz der CME und 4) ΔE_{p} , Peakpotentialdifferenz. Nach 2 h der Modifizierung wurde für **9a** und **9c** eine ungefähr gleiche Oberflächenkonzentration Γ ($0.5 \times 10^{-10} < \Gamma < 1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) erhalten, wie bei der Ferrocenmodifizierung nach ca. 12 h.

Daran erkennt man einen Hauptfaktor bei der Herstellung einer mit Siloxan modifizierten CME, der durch die Art der Bindung zwischen der Siloxankette und der redoxaktiven Spezies charakterisiert werden kann. Bei unseren Ru(II)-Komplexen handelt es sich um Koordinationsbindungen zwischen dem Diaminosiloxan und dem Ru(II)-Atom, die in einer sehr schnellen Reaktion gebildet werden.⁴¹ Dies steht im Gegensatz zu der Peptidbindung, die als Bindung zwischen Diaminosiloxan und Ferrocencarbonsäure entsteht. Die Bildung einer solchen Peptidbindung, die sogar mit der Hilfe eines Katalysators Dicyclocarbodiimid (DCC) hergestellt werden muss, ist kinetisch ungünstig und für die längere Modifizierungszeit verantwortlich. Damit zeigen unsere Experimente, dass die Interaktion zwischen der immobilisierten Siloxankette und der redoxaktiven Spezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Oberflächenmodifizierung darstellt.

Ein weiterer vergleichbarer Parameter ist n . Die Anzahl der CV-Zyklen (bis $\Gamma \approx 0 \text{ mol cm}^{-2}$)²⁵ ist größenordnungsmässig in allen Fällen gleich (≈ 1000 Zyklen) und die beiden Systeme weisen damit eine ähnliche Persistenz auf. Auf Grund der Anwendung des

gleichen Siloxans in allen drei Systemen scheint die Lösung der Bindung zwischen der Elektrode und dem Siloxan die Schlüsselrolle für den Abbau der Adsorptionsschicht zu spielen.

Neben diesen Parametern wurde auch ΔE_p für alle CME bestimmt. Die Werte sind jedoch relativ hoch, wie schon oben diskutiert wurde. Sie deuten auf kinetische Komplikationen des Elektronentransfers hin, die beispielweise auf Grund der Anordnung der immobilisierten Ketten oder ihrer Länge eintreten können. Allerdings sind ΔE_p für **9a** und für die mit Fc-modifizierten CME fast identisch.

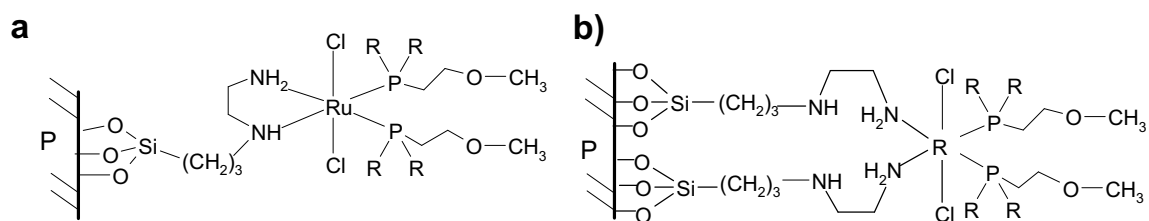
4.3.3.4 Struktur der immobilisierten Ru(II)-diamin-Komplexe **9a** und **9c**

Die Daten aus der CV-Untersuchung von **9a** und **9c** liefern Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften und Oberflächenkonzentrationen der aktiven Spezies. Leider kann die CV wenig zur Aufklärung der Struktur der Adsorptionsschicht beitragen, die natürlich ein ebenso interessanter Faktor für die Anwendung in der Katalyse darstellt.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse betrachten die Reaktion zwischen der Siloxankette und dem Ru(II)-bis-ether-Komplex als eine Reaktion mit 2 Aminogruppen einer Kette. Dadurch wird die CME als ein zweizähnigen Ligand (Abb. 17a) für den Komplex angesehen. In struktureller Hinsicht kann jedoch eine Reaktion mit 2 verschiedenen neben einander liegenden Diaminsiloxanketten nicht ausgeschlossen werden (Abb. 17b). Hier würde der Komplex durch Bindungen zu 2 Aminosiloxanketten an der Elektrodenoberfläche immobilisiert. Eine solche Anordnung würde sicherlich Auswirkungen auf die Mobilität der aktiven Zentren aufweisen und somit auch auf die Eigenschaften in der Katalyse in Interphasen. Daher ist neben der quantitativen Analyse unserer modifizierten Elektroden auch eine Diskussion über die Struktur der CME angebracht.

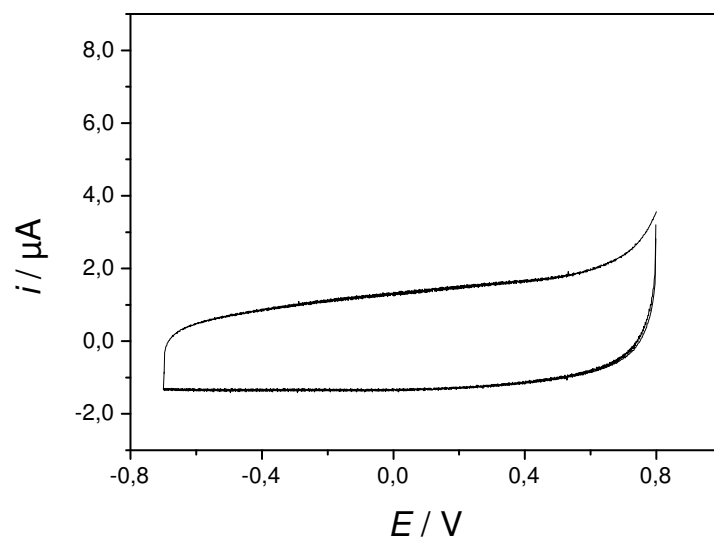
Hierzu gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Wege. Entweder kann eine spektroskopische Methode (z. B. XPS)²⁵ angewandt werden oder man führt nach chemischen Änderungen an der Interphasen weitere CV-Analyse durch. Dadurch können indirekt die strukturellen Eigenschaften bestimmt werden.

Die zweite Möglichkeit zeigte sich als eine sehr günstige Methode für die Untersuchung der Struktur von **9a** und **9c**. Es wurde eine weitere Modifizierung einer Pt-



Schema 17: CME **9** als Ergebnis der Reaktion von **7** mit (a) einer oder (b) zwei Diaminsiloxanketten.

Abbildung 4.22: Cyclovoltammogramm der mit Aminopropyltrimethoxysiloxan und **7a** modifizierten CME in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ bei $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$.



Elektrode durchgeführt, wobei ein Siloxan mit nur *einer* Aminogruppe (3-Aminopropyltriethoxysilan, APS) angewandt wurde. Diese Modifizierung wurde bereits für die Immobilisierung anderer aktiver Zentren benutzt.²⁴ In diesem Fall könnte man eine Reaktion zwischen dem Ru(II)-bis-ether-Komplex **7a** und *zwei* angebundenen Siloxanketten erwarten, wobei qualitativ ähnliche Ergebnisse wie bei **9a** und **9c** auftreten sollten.

Das Voltammogramm der Modifizierung mit APS (Abbildung 4.22) zeigt im Gegenwart von **7a** kein Redoxsignal im untersuchten Bereich. Dies weist darauf hin, dass keine Oberflächenreaktion zwischen der APS-modifizierten Pt-Elektrode und dem Ru(II)-bis-ether-

Komplex **7a** stattfindet. Daraus schließen wir, dass die Modifizierung nur durch Reaktion mit *einer* Siloxankette verläuft und die CME sich tatsächlich wie ein *zweizähniger* Ligand für den Ru(II)-bis-ether-Komplex verhält. Darüber hinaus erscheint die Reaktion mit den zwei Diaminosiloxanketten auf Grund des größeren Abstands zwischen den an der Elektrode angebundenen Ketten für die Ligandensubstitution als sehr unwahrscheinlich.

4.3.4 Zusammenfassung

Wir haben die homogenen Bedingungen der Synthese von **8** durch die Reaktion von **7** mit an einer Pt-Elektrode angebundenen Diaminosiloxan ersetzt, um eine neue Art von chemisch modifizierten Elektroden (CME **9**) herzustellen. Für die Identifizierung dieses Interphasensystems haben wir zuerst die Komplexe **7** und **8** mit cyclischer Voltammetrie in Lösung untersucht (Abbildung 4.15, 4.16; Tabelle 4.7, 4.8, 4.10)), wobei eine reversible Einelektronenoxidation für alle Komplexe (ausser **7c**) charakteristisch ist. Die Formalpotentiale kann man mit der Persistenz der Komplexe vergleichen. Ein niedrigerer Wert von E^0 deutet auf eine höhere Labilität bzw. niedrigere Persistenz des Komplexes. Die Messungen ergeben folgende Reihe von E^0 , die auch der Reihe der Persistenz von **7** und **8** entspricht: **7a** > **7b** > (**7c**); **8a** > **8c** > **8b**. Der Unterschied in den Reihenfolge von **8b** und **8c** gegenüber ihren Bis-ether-Analoga spielt eine entscheidende Rolle für die Immobilisierung in Interphasen.

Nach der Reaktion der Ph-Spezies **7a** mit der diaminosiloxan-modifizierten Pt-Oberfläche wurde ein neues Signal beobachtet (Abbildung 4.18), das Adsorptionscharakteristika für den Elektronentransfers aufweist. Wir gehen davon aus, dass **7a** an der Oberfläche einen strukturell ähnlichen Komplex wie **8a** bildet. Dies zeigt insbesondere ein Vergleich der Potentiallage in den Cyclovoltammogrammen. Somit wurde die CME **9a** hergestellt. Die gleiche Reaktion wurde auch bei dem Komplex **7c** beobachtet, wo ebenso ein Redoxsignal mit Adsorptionscharakteristika erscheint (Abbildung 4.20). Die Werte E^0 sind für die beiden Systeme praktisch identisch (Tabelle 4.11). Die Immobilisierung von **7b** war dagegen nicht erfolgreich, vermutlich wegen der höheren Labilität des resultierenden Komplexes **8b**. Daraus schließen wir, dass die Persistenz von an der Elektrodenoberfläche gebildetem **8** die entscheidende Rolle bei der Immobilisierung der Ru(II)-diamin-Komplexe spielt.

Die kinetischen Eigenschaften der Immobilisierung wurde mit Hilfe der multiplen CV

bestimmt (Abbildung 4.21) und mit einem Ferrocene-Modellsystem verglichen (Tabelle 4.12). Obwohl alle drei Systeme (**9a**, **9c**, und die Fc-modifizierte Elektrode) vergleichbare Oberflächenkonzentration der redoxaktiven Spezies (Γ) sowie Persistenz (Anzahl der Zyklen, n) zeigten, ist die Modifizierungszeit aufgrund der wesentlich schnelleren Reaktion zwischen **7** und dem Diaminosiloxan deutlich kürzer als bei Fc. Somit wurde die Bildung der Bindung zwischen Diaminosiloxanketten und redoxaktiven Zentren als der geschwindigkeitsbestimmte Schritt der Immobilisierung betrachtet. Darüber hinaus wurde zweizähniger Charakter der mit 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan modifizierten Elektrode als Ligand überprüft, wobei keine Reaktion von **7a** mit immobilisiertem 3-Aminopropyltriethoxysilan beobachtet wurde.

4.4 Ferrocen-modifizierte Kieselgelnanopartikel nach Stöber

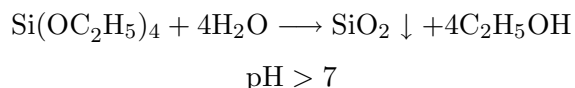
4.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Neben der molekularen Modifizierung einer Elektrodenoberfläche wie bei CME **9** spielt heute auch die Immobilisierung von Nanostrukturen (Dendrimeren, Nanopartikeln) eine sehr wichtige Rolle (siehe Abschnitt Einleitung). Um dieses Konzept zu erweitern, haben wir uns entschieden, das elektrochemische Verhalten der mit Fc (Fc-Nano) und mit Ru(II)-diamin-Komplex (Ru-Nano) modifizierten Kieselgelnanopartikel nach Stöber⁸¹ zu untersuchen. Die elektrochemischen und chemischen Eigenschaften des Modellsystems (Fc-Nano) und des möglicherweise katalytisch aktiven Systems (Ru-Nano) sollten dann verglichen werden, um die Nanopartikel für zukünftige Anwendungen für die Katalyse in Interphasen zu optimieren.

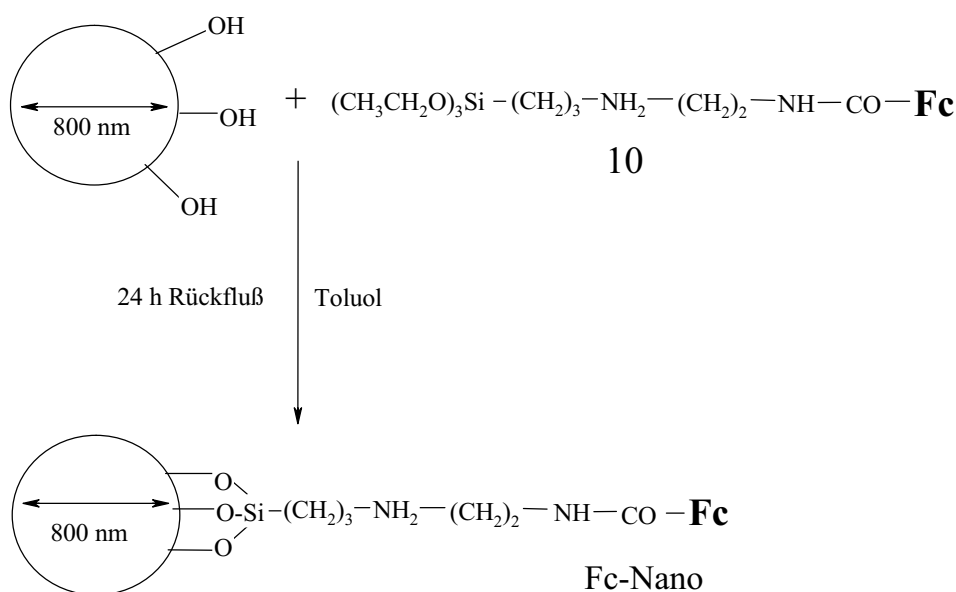
4.4.2 Ferrocen-modifizierte Nanopartikel nach Stöber (Fc-Nano)

4.4.2.1 Synthese von Fc-Nano

Kürzlich wurden von Schetter im Rahmen seiner Diplomarbeit Kieselgelnanopartikel mit einer redoxaktiven Modifikation durch Fc (Fc-Nano) synthetisiert.⁵¹ Im ersten Schritt wurden dabei unbedeckte Kieselgelnanopartikel nach der Prozedur von Stöber et al.⁸¹ hergestellt:



Die Oberflächenmodifizierung erfolgte mit einer von Schetter synthetisierten Fc-Siloxan-Spezies (N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid; **10**), die durch eine Reaktion zwischen Ferrocencarbonsäure und 2-Aminopropyltriethoxysiloxan hergestellt wurde (Schema 18). Die Grösse der Nanopartikel wurde durch SEM zu 800 nm bestimmt.



Schema 18: Oberflächenmodifizierung der Kieselgelnanopartikel nach Stöber mit Fc.

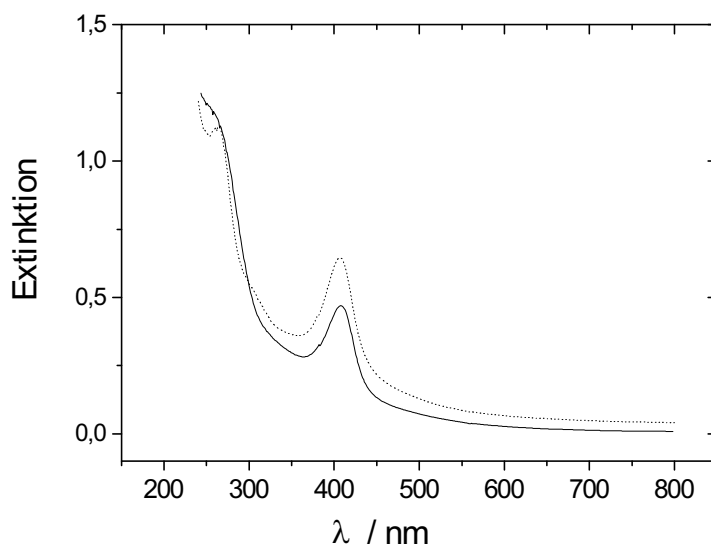
4.4.2.2 Bestimmung der Oberflächenkonzentration von Fc durch UV-VIS Spektrometrie

Die Bestimmung der Oberflächenkonzentration von Fc auf den Nanopartikeln basiert auf der UV-VIS-Untersuchung der suspendierten Fc-modifizierten Nanopartikel und auf dem Vergleich mit den Spektren von **10**. Als Nachteil zeigte sich bei dieser Bestimmung die relativ niedrige Löslichkeit der Kieselgelnanopartikel (im Gegensatz zu **10**) in organischen Lösungsmitteln (z. B. CH_2Cl_2 , CH_3CN). Unter Löslichkeit versteht man im diesen Fall die suspendierte Menge der Nanopartikel in einem Volumen Lösungsmittel, die eine homogene trübe Lösung ohne Sediment bildet. Im diesen Sinn wird auch die Löslichkeit in weiteren Text verwendet.

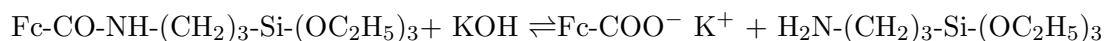
Die Verwendung eines Ultraschallbads kann den Suspensionsprozess von Fc-Nano beschleunigen. Die suspendierte Menge der Nanopartikel ist jedoch gering und ein großer Teil bleibt als ungelöstes Sediment in der Küvette. Dadurch weist das Signal daher relative schwache Intensität ($A \leq 0.1$) auf und ist nur schwer reproduzierbar. Die Verwendung organischer Lösungsmittel ist daher für die quantitative UV-VIS-Analyse der Nanopartikel nicht geeignet.

Um geeignete UV-VIS-Spektren zu gewinnen, wurden die Nanopartikel in 1M-KOH-

Abbildung 4.23: UV-VIS Spektren von N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid **10**, (gepunktete Linie; $c = 0.035$ mM) und mit ihm modifizierten Kieselgelnanopartikeln nach Zersetzung in einer 1M KOH-Lösung (durchgezogene Linie; $c_{\text{init}} = 9.75$ mg ml⁻¹).



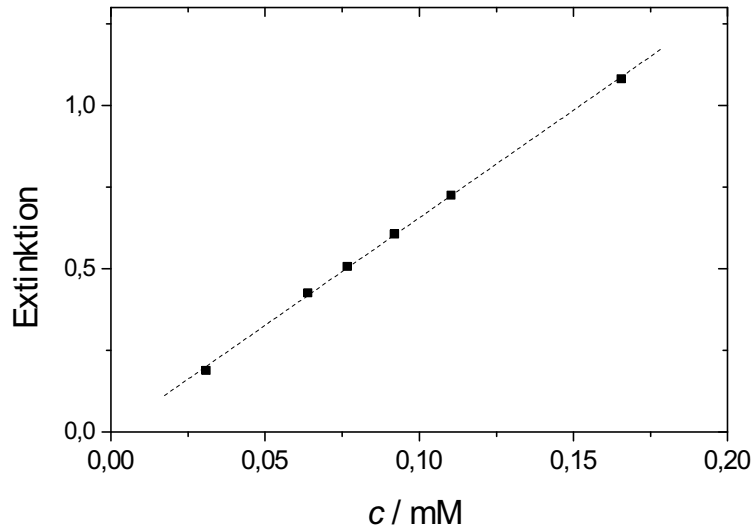
Lösung zersetzt. Die Partikel wurden im Ultraschallbad 2 h lang suspendiert, bis eine gelbe Lösung ohne Sediment erhalten wurde. Die gleiche Prozedur kam auch bei der UV-VIS-Analyse von **10** zum Einsatz. In beiden Fällen handelt sich um die Zerstörung der Peptidbindung zwischen Ferrocencarbonsäure und Siloxan. Dadurch wird das Kaliumsalz der Ferrocencarbonsäure gebildet:



Möglicherweise wird das Siloxan weiter abgebaut, was jedoch auf die hier durchgeführte Analyse keinen Einfluss haben dürfte. Beide Lösungen wurden durch UV-VIS-Spektrometrie charakterisiert. Abbildung 4.23 zeigt den Vergleich zwischen den Spektren der freien (gepunktete Linie) und an den Kieselgelnanopartikeln angebundenen Fc-Zentren (durchgezogene Linie; nach Zersetzung).

Die Spektren der Nanopartikel und von **10** weisen jeweils ein Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 405 \pm 1$ nm auf. Die UV-VIS-Untersuchung von **10** diente zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ), der für die quantitative Analyse der Oberflächenkonzentration verwendet wurde. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption, A , bei λ_{max} (Abbildung 4.24) wurde ϵ nach dem Lambert - Beerschen Gesetz (Gleichung 3.12) zu

Abbildung 4.24: UV-VIS-spektroskopische Analyse von **10**; Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion ($r = 0.9999$).

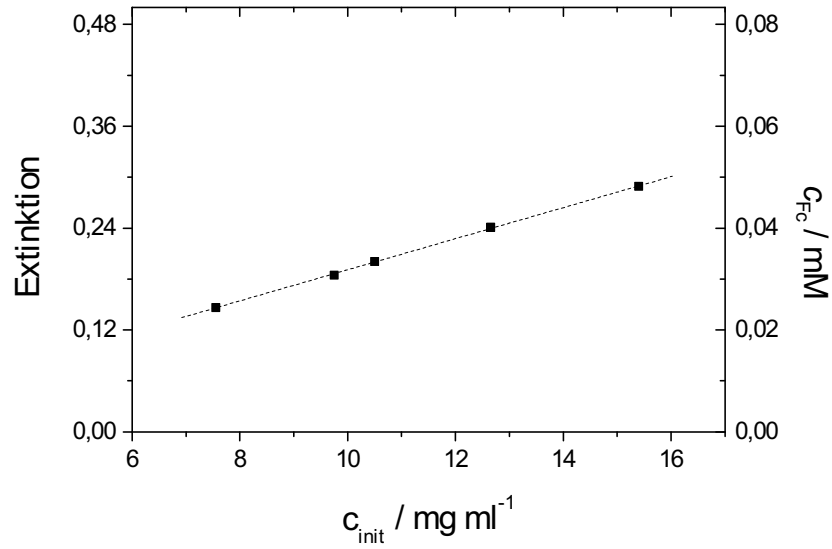


$\epsilon_{405\text{nm}} = 6.586 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Aus einer Reihe von 20 Messungen (5 Proben, 4 Messungen pro Probe) mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen der gelösten Nanopartikel wurde nach der Zersetzung (siehe oben) die gesamte Konzentration an Fc-Spezies in jeder Probe bestimmt. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen, wurden die erhaltenen Werte der Extinktion A gegen die Anfangskonzentrationen c_{init} in mg ml^{-1} aufgetragen (Abbildung 4.25). Die lineare Abhängigkeit ($r = 0.9997$) bestätigt die Reproduzierbarkeit der UV-VIS-Messungen, wobei die Abweichungen vernachlässigbar sind. Dadurch wurde auch überprüft, dass die aus UV-VIS bestimmte Konzentration (c_{Fc}) proportional zu c_{init} ist (Abbildung 4.25). Dies ermöglicht es, die quantitative Analyse für die Bestimmung von Γ zu nutzen.

Die erhaltenen Konzentrationen wurden für die Bestimmung der Konzentration der Fc-Zentren auf der Oberfläche der Nanopartikel, $\Gamma_{\text{UV-VIS}}$, angewandt. Es wird das Verhältnis zwischen der gesamten Anzahl der Fc-Spezies n_{Fc} und der gesamten Nanopartikeloberfläche S_{tot} in einem bekannten Volumen V der Probe bestimmt:

Abbildung 4.25: UV-VIS-spektroskopische Analyse von Fc-nano nach Zersetzung in 1M KOH-Lösung; Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion ($r = 0.9997$)



$$\Gamma_{\text{Fc}} = n_{\text{Fc}}/S_{\text{tot}}, \quad (4.3)$$

wobei

$$n_{\text{Fc}} = c_{\text{Fc}} \cdot V. \quad (4.4)$$

Die Fläche S_{tot} muss aus der Anzahl der Nanopartikel in der Probe, n_i , und der Oberfläche eines einzelnen Nanopartikels S_i berechnet werden :

$$S_{\text{tot}} = n_i \cdot S_i, \quad (4.5)$$

wobei

$$S_i = 4\pi r_i^2. \quad (4.6)$$

Der Radius der Nanopartikel r_i ist bekannt ($r_i = 400 \text{ nm}$). Daher erhalten wir $S_i = 2.01 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$. Die Anzahl der Nanopartikel, n_i , aus der Gleichung (4.5) muss aus der gesamten Masse der Nanopartikel in der Probe m_{nano} und der Masse eines einzelnen Nanopartikels, m_i , berechnet werden:

$$n_i = m_{\text{nano}}/m_i, \quad (4.7)$$

wobei

$$m_i = V_i \cdot \rho_{\text{SiO}_2} = 4/3\pi r_i^3 \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \quad (4.8)$$

In der Literatur⁸² wird $\rho_{\text{SiO}_2} = 1.85 \text{ g cm}^{-3}$ ausgegeben. Damit erhalten wir für eine Probe mit $m_{\text{nano}} = 195 \text{ mg}$ (suspendiert in 20 ml 1M KOH-Lösung) mit $c_{\text{Fc}} = 0.0285 \text{ mM}$ (aus UV-VIS-Messungen, siehe oben) nach Gleichungen (4.4) - (4.8) schließlich die Oberflächenkonzentration der Fc-Spezies $\Gamma_{\text{UV-VIS}} = 4.52 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$.

Um dieses Ergebnis zu bestätigen, wurden zusätzlich noch AAS-Experimente (AAS = Atomic Absorption Spectroscopy) mit weiteren Proben (SINTEF-Forschungszentrum, Trondheim, Norwegen) durchgeführt. Diese Methode ist für die Bestimmung geringer Konzentration von Metallen wie Fe sehr geeignet. Mit ihrer Hilfe wurde die Konzentration von Fe (m_{Fe}) pro kg Nanopartikel bestimmt. Der Wert $m_{\text{Fe}} = 678 \text{ mg kg}^{-1}$ kann ebenso zur Bestimmung von Γ (Γ_{AAS}) dienen, wobei $n_{\text{Fe}} = n_{\text{Fc}}$ angenommen wird:

$$\Gamma_{\text{AAS}} = \frac{n'_{\text{Fe}}}{S'_{\text{tot}}} = \frac{\frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}}}{\frac{1000}{m_i} S_i} = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot m_i}{1000 S_i}. \quad (4.9)$$

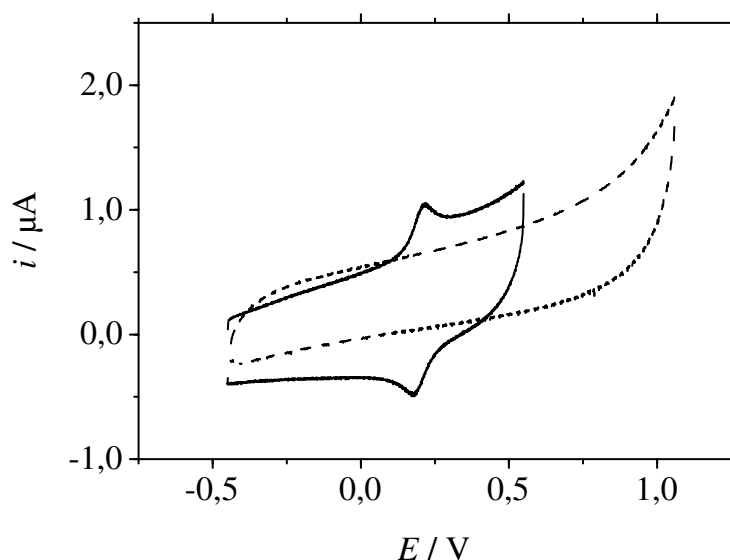
n'_{Fe} stellt die Anzahl von Fe-Spezies pro kg der Nanopartikel dar. Darüber hinaus ist S'_{tot} die gesamte Fläche der Nanopartikel pro kg. Sie kann wieder aus der Anzahl der Nanopartikel pro kg ($1000/m_i$, wenn m_i in g angegeben ist) und der Fläche eines Nanopartikels (S_i) berechnet werden.

Mit Hilfe der bereits bekannten Werte für S_i , m_i (Gleichungen (4.6) und (4.8)) sowie $m_{\text{Fe}} = 678 \text{ mg kg}^{-1}$ erhalten wir $\Gamma_{\text{AAS}} = 3.78 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. Dieser Wert unterscheidet sich um nur ca. 17 % von $\Gamma_{\text{UV-VIS}}$. Da unterschiedliche Proben verwendet wurden, stellt dies ein sehr gutes Ergebnis dar, wenn man mögliche Abweichungen in der Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel berücksichtigt. Die beiden erhaltenen Werte jedoch zeigen, dass die Oberflächenkonzentration der Fc-Zentren ca. 20 % des gesamten Γ der OH-Gruppen an der Nanopartikeloberfläche ($\approx 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$)⁵¹ darstellt.

4.4.2.3 Cyclovoltammetrie von Fc-Nano

Die elektrochemischen Eigenschaften der Fc-modifizierten Nanopartikel wurden durch cyclische Voltammetrie untersucht. Für diese Charakterisierung wurde die Standard-Dreielektroden-Zelle mit Pt-Scheibenelektrode angewandt. Die Nanopartikel wurden in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) direkt in der Zelle suspendiert. Es wurde ein Konzentrati-

Abbildung 4.26: Cyclovoltammogramme ($v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$; nicht grundstromkorrigiert) einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension der Fc-modifizierten Nanopartikel ($c = 5.2 \text{ mg ml}^{-1}$). Gestrichelte Linie - gleich nach Zugabe, durchgezogene Linie - nach 1 h.

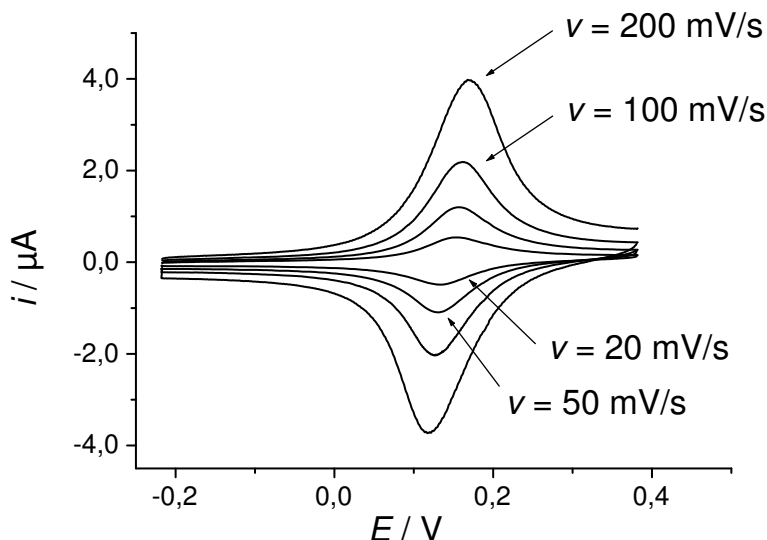


onsbereich zwischen $5 - 10 \text{ mg ml}^{-1}$ ausgewählt. Diese Menge stellt die Löslichkeitgrenze (siehe Kapitel 4.4.2.2) für die Fc-modifizierten Nanopartikel in CH_2Cl_2 dar.

Die CV-Untersuchung zeigt gleich nach der Suspendierung der Nanopartikel in der Zelle überraschenderweise kein charakteristisches Redoxsignal (Abbildung 4.26). Nach ca. 1 h kann ein schwacher Oxidationspeak mit einer zugehörigen Reduktionswelle bei ca. 0.15 V beobachtet werden (Abbildung 4.26). Die Intensität des Redoxsignals nimmt mit steigender Zeit zu und nach ca. 4 - 5 h wird ein Maximum von $i_p^{(\text{ox})}$ erreicht. CV-Experimente nach 5 h weisen Redoxpeaks mit einer nahezu konstanten Höhe auf. An Hand des Vergleichs von E^0 , das aus den Peakpotentialen bestimmt wurde, und E^0 der freien Ferrocencarbonsäure (Tabelle 4.13), handelt sich hier eindeutig um das Redoxsignal der Fc-Gruppen.

Diese Beobachtungen deuteten auf einen langsamen Prozess hin, der in der Messzelle während des CV-Experimentes stattfindet. Die einzige Erklärung scheint die an der Pt-Elektrode ablaufende langsame Adsorption der Fc-modifizierten Nanopartikel. In der

Abbildung 4.27: Grundstromkorrigierte Cyclovoltammogramme von an einer Pt-Scheibenelektrode adsorbierten Fc-modifizierten Nanopartikel nach 4 h (gemessen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M)).



Tat weisen die bei langsameren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten gemessene Voltammogramme eine relativ kleine Peakpotentialdifferenz ($\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ bei $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$) zwischen dem Oxidations- und Reduktionssignal auf. Solche geringen ΔE_p sind charakteristisch für Redoxprozesse, die einem Elektronentransfer der adsorbierten Spezies entsprechen.⁵³

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde zuerst die Pt-Scheibenelektrode in CH_2Cl_2 -Suspension mit den Fc-modifizierten Nanopartikeln ($c_{\text{nano}} = 5 \text{ mg ml}^{-1}$) bedeckt. Nach 4 h wurden mehrere CV-Messungen bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten in einem nanopartikelfreien Lösungsmittel durchgeführt (Abbildung 4.27). Dabei wurde ein Redoxsignal mit gleicher Lage wie bei dem früheren Experiment erhalten. Daraus schließen wir, dass es sich bei der Wechselwirkung der Pt-Elektrode mit den Fc-modifizierten Kieselgelnanopartikeln wirklich um einen Adsorptionsprozess handelt. Aus der Fläche unter dem Oxidationssignal wurde die Oberflächenkonzentration Γ_{CV} berechnet²⁵ (Tabelle 4.13).

Die Voltammogramme bei $v \geq 0.5 \text{ V s}^{-1}$ weisen Werte von ΔE_p auf (Abbildung 4.28a),

Tabelle 4.13: Elektrochemische Parameter von an der Pt-Elektrode adsorbierten Fc-modifizierten Kieselgelnanopartikeln. Alle Potentiale sind in V angegeben.

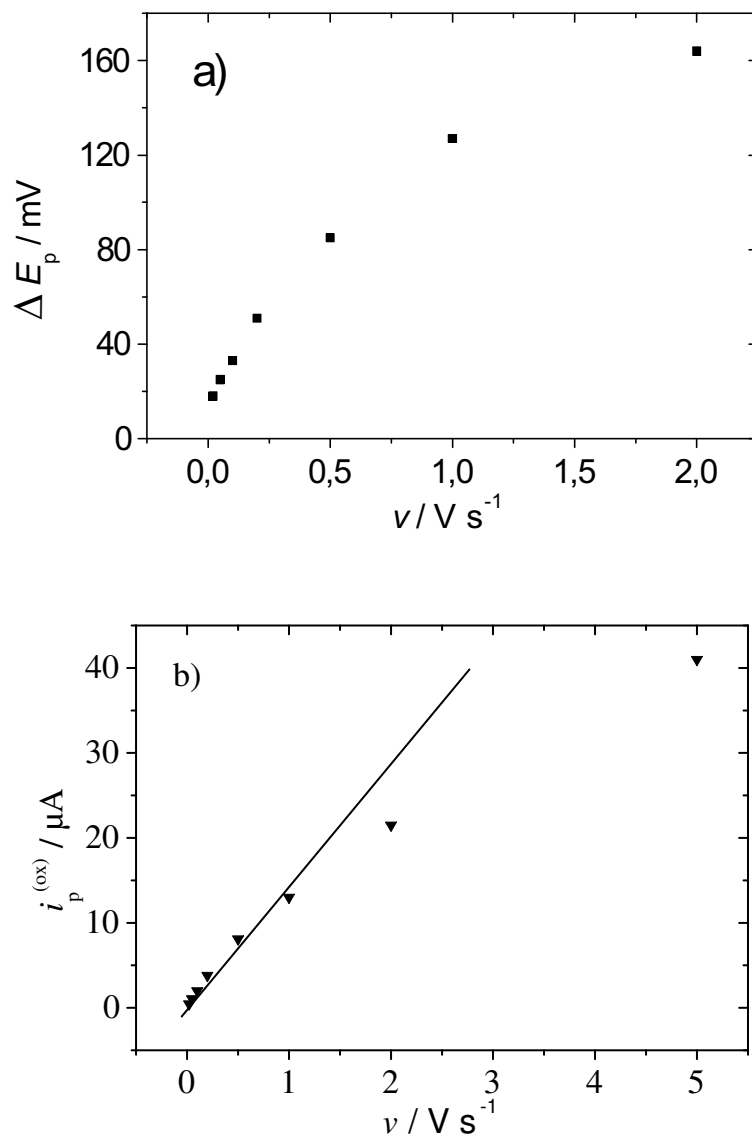
Parameter	Wert
$E^0(\text{Fc-Nano})$	0.152 ± 0.09
ΔE_{nano}^0 ^{a)}	-0.023
ΔE_p (0.02 V s ⁻¹)	0.02
ΔE_p (2 V s ⁻¹)	0.164
Γ_{CV} /mol cm ⁻²	1.24×10^{-10}
$Q_{\text{red}}/Q_{\text{ox}}$	0.98

^{a)} $E^0(\text{Fc} - \text{Nano}) - E^0(\text{Fc} - \text{COOH})$

die größer sind als für einen Redoxprozess erwartet, der durch adsorbierte Spezies kontrolliert wird. ΔE_p steigt mit v an, ähnlich wie z. B. bei einem quasireversiblen Elektronentransferprozess. Die Analyse der Funktion $i_p^{(\text{ox})}/v$ zeigt ebenfalls eine Besonderheit, die für Voltammogramme eines adsorptionskontrollierten Elektronentransfers nicht charakteristisch ist. Wie Abb. 4.28b zeigt, ist die aufgetragene Funktion $i_p^{(\text{ox})}/v$ unter 1 V s⁻¹ proportional zu v wie für eine Adsorption erwartet.⁵³ Mit steigendem v ändert sich jedoch der Verlauf der Funktion deutlich und weist starke Abweichungen von der Linearität auf. Dieser Verlauf deutet im Zusammenhang mit den Werten von ΔE_p auf eine kinetische Komplikation des Elektronentransfers in der Adsorptionsschicht.

Der Wert für die Oberflächenkonzentration Γ_{CV} (Tabelle 4.13) beträgt weniger als 30 % des Werts, der bei der UV-VIS- sowie AAS-Bestimmung ($\Gamma_{\text{UV-VIS}} = 4.52 \times 10^{-10}$ mol cm⁻², $\Gamma_{\text{AAS}} = 3.78 \times 10^{-10}$ mol cm⁻²) gewonnen wurde. Daher läßt sich vermuten, dass nur ein Teil der Fc-Spezies bei dem Elektronentransfer zwischen Elektrode und Nanopartikel redoxaktiv ist. Dies scheint eine logische Konsequenz einer kinetischen Komplikation, die anhand $i_p^{(\text{ox})}/v$ und ΔE_p vermutet wurde und wird weiter in der Arbeit diskutiert. Allerdings kann aus den CV-Experimenten aufgrund des Werts für die übertragene Ladung während der Oxidation und der Rückreduktion von Fc-Nano

Abbildung 4.28: Analyse der Parameter ΔE_p (a) und $i_p^{(\text{ox})}$ (b) aus der cyclischen Voltammetrie von an einer Pt-Scheibenelektrode abdsorbiertem Fc-Nano. Die Linie in (b) stellt die optimierte lineare Funktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für $v \leq 1 \text{ V s}^{-1}$ dar.



($Q_{\text{red}}/Q_{\text{ox}} \approx 1$) irgendeine chemische Reaktion ausgeschlossen werden.

Ähnliche voltammetrische Charakteristika wie oben geschildert (Funktionen $i_p^{(\text{ox})}/v$ und

$\Delta E_p/v$) wurden von Amatore et al.⁴³ für das System Pt-Elektrode und Ru(tpy)₂-Dendrimere erhalten. In dieser Arbeit wurde ein Zusammenhang zwischen den CV-Charakteristika und der Größe der adsorbierten Spezies aufgezeigt. Auf Basis dieser Arbeit wird im nächsten Kapitel eine Erklärung des CV-Verhaltens gegeben.

4.4.2.4 Charakteristika des Elektronentransfers Elektrode-Fc-Nano

In dem Elektronentransfer zwischen der Pt-Elektrode und den adsorbierten Fc-Nano müssen auf Grund der Werte von ΔE_p und der Funktion $i_p^{(ox)}/v$ kinetische Komplikationen des Redoxprozesses einer adsorbierten Spezies angenommen werden. Wie von Amatore et al.⁴³ für an der Pt-Elektrode adsorbierte Ru(tpy)₂-PAMAM-Dendrimere vorgestellt, weisen solche adsorbierten Nanostrukturen eine Art gemischten Elektronentransfers auf, dessen Charakteristika abhängig von v zwischen einem adsorptions- und einem diffusionskontrollierten Redoxprozess variieren können. Dieses Phänomen wurde auch bei unserem System beobachtet, wobei die Abweichungen von der Linearität $i_p^{(ox)}/v$ bei höheren v einen kinetischen Effekt des Elektronentransfers des adsorbierten Fc-Nano anzeigen.

Das elektrochemische Verhalten diskutieren wir in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen der Spannungsvorschubgeschwindigkeit des CV-Experimentes (v) bzw. der Dicke der Diffusionsschicht (δ) und der Größe der Nanopartikel (d_{nano}). In der cyclischen Voltammetrie wird δ durch v kontrolliert, wobei

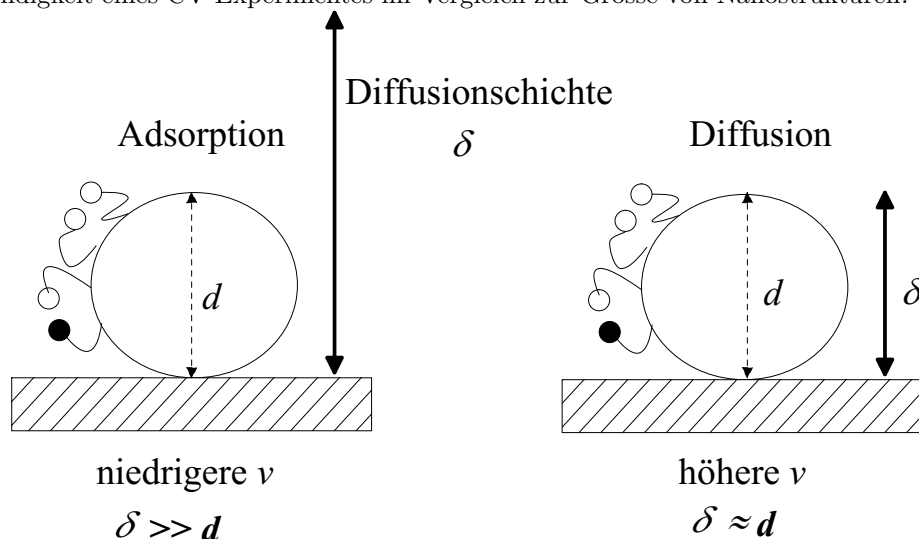
$$\delta \propto (DRT/Fv)^{1/2} \quad (4.10)$$

gilt. In der CV-Untersuchung einer adsorbierten molekularen Schicht ist δ immer deutlich größer als die Größe der untersuchten Spezies (d). Bei Nanopartikeln, wo d_{nano} mehrere 100 nm ist, kann δ jedoch bei Verwendung bestimmter v im gleichen Bereich liegen (Abbildung 4.29).

Ausgehend von Gleichung (4.10) können bei einem CV-Experiment an Nanostrukturen abhängig von δ bzw. v drei Fälle vorkommen:⁴³

- 1) $\delta \gg d_{\text{nano}}$ (niedriges v) – der Elektronentransfer Elektrode-Nanopartikel weist nur Adsorptionscharakteristika auf (Linearität von $i_p^{(ox)}/v$ und kleine ΔE_p)
- 2) $\delta \approx d_{\text{nano}}$ – im diesen Bereich kann ein Übergang zwischen dem adsorptionskontrollierten und diffusionskontrollierten Elektronentransfer stattfinden

Abbildung 4.29: Abhängigkeit der Dicke der Diffusionschichte δ von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit eines CV-Experimentes im Vergleich zur Grösse von Nanostrukturen.



3) $\delta < d_{\text{nano}}$ (hohes v) – das voltammetrische Verhalten zeigt Diffusionscharakteristika des Elektronentransfers Elektrode-Nanopartikel (Abweichung der Linearität von $i_p^{(\text{ox})}/v$ und größeres ΔE_p)

Der oben beschriebene Übergang zwischen dem adsorptionskontrollierten und diffusionskontrollierten Elektronentransferprozess ist eine Konsequenz der Redoxkommunikation zwischen den aktiven Zentren in der Schale der Nanopartikel, die einen Diffusionscharakter aufweist. Diese Redoxkommunikation ist der sogenannte Hopping-Prozess (Abbildung 4.30) und ist z. B. bei leitfähigen Polymeren gut bekannt.³⁴ Auf Grund der Diffusionscharakteristika des Hopping-Prozesses kann der Elektronentransfer zwischen der adsorbierten Spezies und der Elektrode verlangsamt werden, wodurch das voltammetrische Verhalten beeinflusst wird.

Um die Diffusionscharakteristika des Elektronentransfers aufzuzeigen, ist es günstiger, eine durch $v^{1/2}$ normierte Funktion ($i_p^{(\text{ox})}/v^{1/2}$) gegen $v^{1/2}$ aufzutragen (Abbildung 4.31). Diese Abhängigkeit ist nur eine mathematische Umformulierung der bereits bekannten Funktion $i_p^{(\text{ox})}/v$ durch die ein größerer Bereich von v abgebildet werden kann.

Die Abhängigkeit zeigt eine sehr ähnliche Tendenz wie es bei Amatores System⁴³ beobachtet wurde. Bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 1 V s^{-1} treten Abwei-

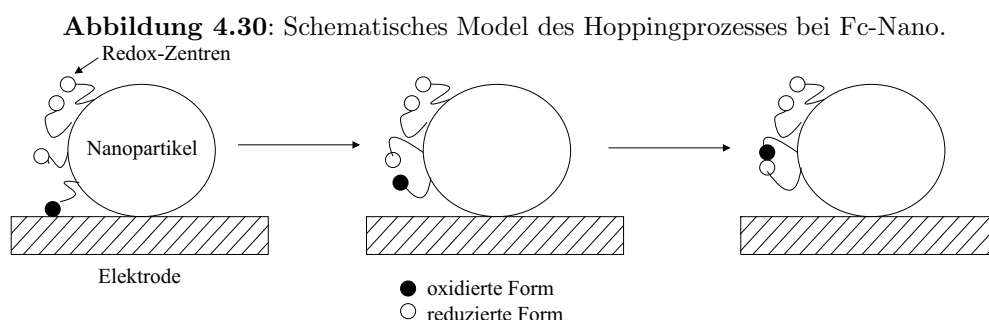
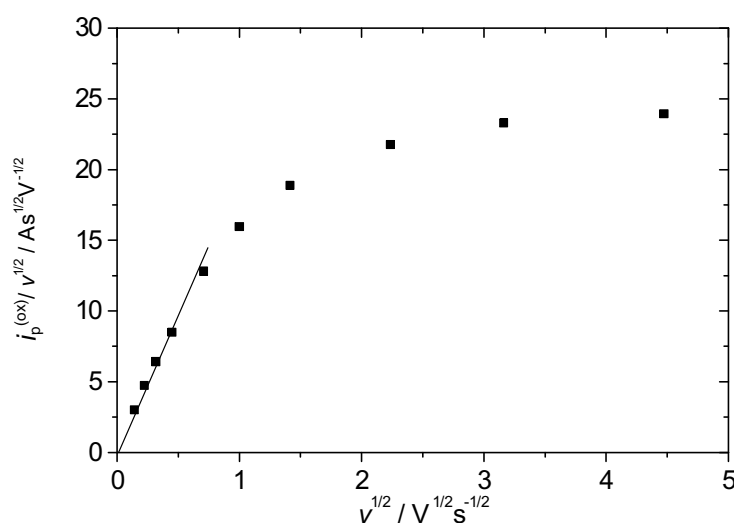


Abbildung 4.31: Stromcharakteristika der Cyclovoltammetrie von Fc-Nano nach Amatore.⁴³ Die Linie stellt die optimierte lineare Funktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für $v \leq 1 \text{ V s}^{-1}$ dar.



chungen von der Linearität auf. Diese deuteten auf den Übergang von einem Elektronentransfer mit Adsorptionscharakteristika (linearer Bereich der Abhängigkeit) zu einem solchen mit Diffusionscharakteristika (nichtlinearer Bereich). Obwohl dieser Übergang nicht exakt in einem Punkt stattfindet, kann man auf der Basis von unseren sowie von Amatores CV-Experimenten eine bestimmte Spannungsvorschubgeschwindigkeit des Übergangs (v') erkennen. Diese ist in unserem Fall $v'_{\text{nano}} \approx 1 \text{ V s}^{-1}$.

Die Übergang bei den $\text{Ru}(\text{tpy})_2$ -PAMAM-Dendrimeren erfolgt bei ca. 10^6 mal höherem v ($v'_{\text{dend}} \approx 1 \text{ MV s}^{-1}$) als es für unseren Fall bestimmt wurde. Um diesen Unterschied

zu erklären, ist es notwendig, zwei entscheidende Parameter für den Elektronentransfer zwischen Elektrode und Nanopartikel quantitativ zu diskutieren:

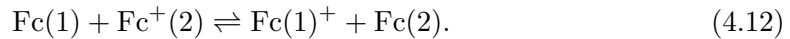
- (i) die Größe der Nanopartikel
- (ii) die Geschwindigkeit des Elektronentransfers in der redoxaktiven Schale der Nanopartikel (Kinetik der Redoxkommunikation innerhalb der Schale).

Zuerst muss man die Größe der Nanopartikel im Vergleich zu den Ru(tpy)₂-PAMAM-Dendrimeren ($d_{\text{dend}} \approx 5 \text{ nm}$) betrachten ($d_{\text{nano}} \approx 100 d_{\text{dend}}$). Über die Größe der Nanopartikel kann jetzt ein δ bzw. v definiert werden, bei dem der Übergang zwischen Adsorptions- und Diffusionscharakteristika erfolgt, wobei $\delta \approx d_{\text{nano}}$ erreicht werden muss. Nach Gleichung (4.10) gilt $\delta \propto v^{-1/2}$. Da $d_{\text{nano}} \approx 100 d_{\text{dend}}$ und $v'_{\text{dend}} \approx 1 \text{ MV s}^{-1}$ ist, sollte nun δ für den Übergang bei $v \approx 100 \text{ V s}^{-1}$ erreicht werden. Das ist immer noch zwei Größenordnung höher als bei unserem System mit $v'_{\text{nano}} = 1 \text{ V s}^{-1}$. Daher scheint hier auch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers in der redoxaktiven Schale auf Grund der unterschiedlichen Redoxzentren (Fc vs. Ru(tpy)₂) eine Rolle zu spielen.

Diese kinetische Eigenschaften werden durch den Diffusionskoeffizienten D in Gleichung 4.10 definiert. Der Diffusionskoeffizient kann in diesem Fall jedoch nicht im Sinn einer auf der molekularen Ebene verlaufenden Diffusion betrachtet werden. Für den Hopping-Prozess, der zwischen den Redoxzentren in der Schale stattfindet, wird ein eigener Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{hop}} = (2/3\pi d N_A) k_{\text{act}} \quad (4.11)$$

eingeführt.⁴³ Dabei ist k_{act} die Geschwindigkeitskonstante einer „Self-exchange“-Reaktion. Sie wird als eine Redoxreaktion zwischen der oxidierten und reduzierten Form des Redoxzentrums in Lösung definiert. Für die Fc-Spezies handelt sich dabei um die Reaktion:



wobei (1) und (2) zwei miteinander wechselwirkende Fc-Zentren darstellen. Gennett⁸³ bestimmte experimentell $k_{\text{act}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 4.6 \times 10^6 \text{ M s}^{-1}$. Dieser Wert ist etwa 10^3 mal kleiner als k_{act} von Ru(tpy)₃ ($1.4 \times 10^9 \text{ M s}^{-1}$).⁴³ Der Wert von D_{hop} ist daher in unserem Fall ($D_{\text{hop}}(\text{nano})$) erheblich geringer als in den Dendrimeren ($D_{\text{hop}}(\text{dend})$) von Amatore et al.

Das Verhältnis zwischen D_{hop} beider Spezies hilft nun beim Vergleich von v'_{nano} in Hinblick auf die Ergebnisse. Unter Berücksichtigung von Gleichung 4.10 ist v :

$$v \propto \frac{D_{\text{hop}} RT}{F \delta^2} \quad (4.13)$$

oder einfach

$$v \propto \frac{D_{\text{hop}}}{\delta^2} \quad (4.14)$$

Falls der Übergang bei $\delta \approx d$ erfolgt, kann man die Spannungsvorschubgeschwindigkeit in diesem Punkt v' berechnen:

$$v' \propto \frac{D_{\text{hop}}}{d^2} \quad (4.15)$$

Auf dieser Basis wird Verhältnis zwischen v'_{nano} und v'_{dend} formuliert:

$$\frac{v'_{\text{nano}}}{v'_{\text{dend}}} \approx \frac{\frac{D_{\text{hop}}(\text{nano})}{d_{\text{nano}}^2}}{\frac{D_{\text{hop}}(\text{dend})}{d_{\text{dend}}^2}} \quad (4.16)$$

Wenn $D_{\text{hop}}(\text{nano}) = 3.3 \times 10^{-3} D_{\text{hop}}(\text{dend})$ und $d_{\text{nano}} = 100 d_{\text{dend}}$, folgt:

$$\frac{v'_{\text{nano}}}{v'_{\text{dend}}} \approx \frac{\frac{3.2 \times 10^{-3} D_{\text{hop}}(\text{dend})}{(100 d_{\text{dend}})^2}}{\frac{D_{\text{hop}}(\text{dend})}{d_{\text{dend}}^2}} \quad (4.17)$$

Schließlich ergibt sich

$$\frac{v'_{\text{nano}}}{v'_{\text{dend}}} \approx 0.36 \times 10^{-6} \quad (4.18)$$

Nach dieser quantitativer Analyse sollte nun die $v'_{\text{nano}} \approx 0.4 \text{ V s}^{-1}$ sein. Dies stellt im Vergleich mit unseren experimentellen Wert ein gutes Ergebniss dar, wenn man die möglicherweise unterschiedliche Anordnung der Redoxzentren an den Nanopartikel und an den Dendrimeren berücksichtigt. Darüber hinaus muss man auch extrem niedrige Deformation von Fc-Nano im Vergleich zu den Dendrimeren betrachten. Damit liefern nach unseren Experimenten die mathematischen Approximationen von Amtore⁴³ eine logische Erklärung für das komplizierte voltammetrische Verhalten (Adsorption/Diffusion) von Fc-Nano.

Darüber hinaus zeigt diese Analyse, dass die oben beschriebenen Diffusionseigenschaften des Hopping-Prozesses (in der redoxaktiven Schale von Fc-Nano) bei der Diskussion über den Elektronentransfer Elektrode-Nanopartikel beachtet werden müssen. Dieser wird

nicht nur von der Redoxkommunikation sondern auch von der Mobilität der katalytisch aktiven Zentren kontrolliert. In dieser Hinsicht ist unsere voltammetrische Untersuchung ein Beispiel dafür, wie die Mobilität in Interphasen-Systemen durch elektrochemische Methoden charakterisiert werden könnte.

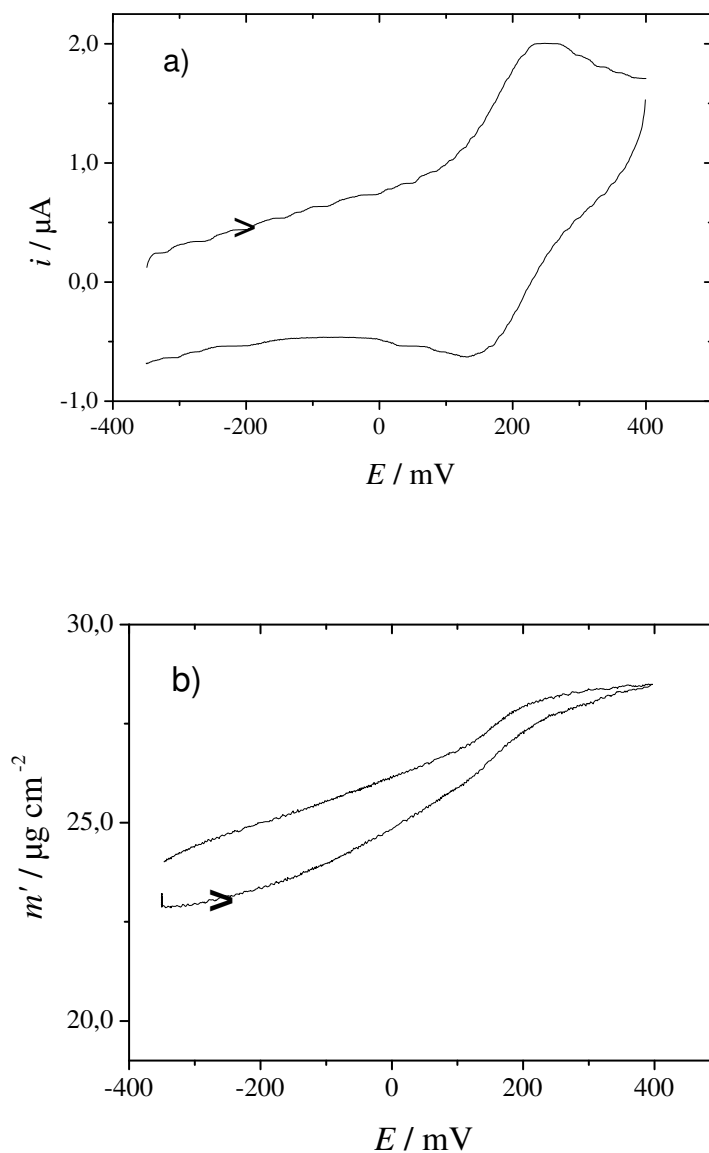
4.4.2.5 Zeitabhängigkeit der Adsorption von Fc-Nano

Um die Kinetik der Adsorption von Fc-Nano zu untersuchen, kam die Technik der elektrochemischen Quarzkristall-Nanowaage (EQCN) zum Einsatz. Diese Technik liefert in Kombination mit der CV viele Informationen über die Bildung einer Adsorptionsschicht an einer Elektrodenoberfläche.⁵³ Sie basiert auf der gleichzeitig durchgeführten Verfolgung der Masse (m) und des Stroms (i), jeweils als Funktion des Potentials. Die Masse wird durch das Frequenzsignal des Kristalls erhalten (siehe Teil Methoden). Ein Vergleich der beiden Funktionen dient zur Analyse der Adsorption an der Elektrodenoberfläche.⁸⁴

Ein typisches EQCN/CV-Signal der an der Pt-Elektrodenoberfläche adsorbierten Fc-modifizierten Nanopartikel ist in Abb. 4.32 gezeigt. Die Experimente wurden in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension mit einer Konzentrationen der Nanopartikel im Bereich 2 - 8 mg ml^{-1} durchgeführt. Nach dem Start des Experimentes läßt man E zu positiveren Werten anwachsen, um die Fc-Spezies zu oxidieren. In der Nähe des Oxidationspotentials der Fc-Spezies beobachtet man parallel eine ansteigende Intensität des Stroms (Abbildung 4.32a) sowie der detektierten Masse (Abbildung 4.32b) am Kristall. Nach der Umschaltung des Potentialverlaufs in die negative Richtung findet die Reduktion der Fc^+ -Spezies gemeinsam mit einer Massenabnahme im System statt.

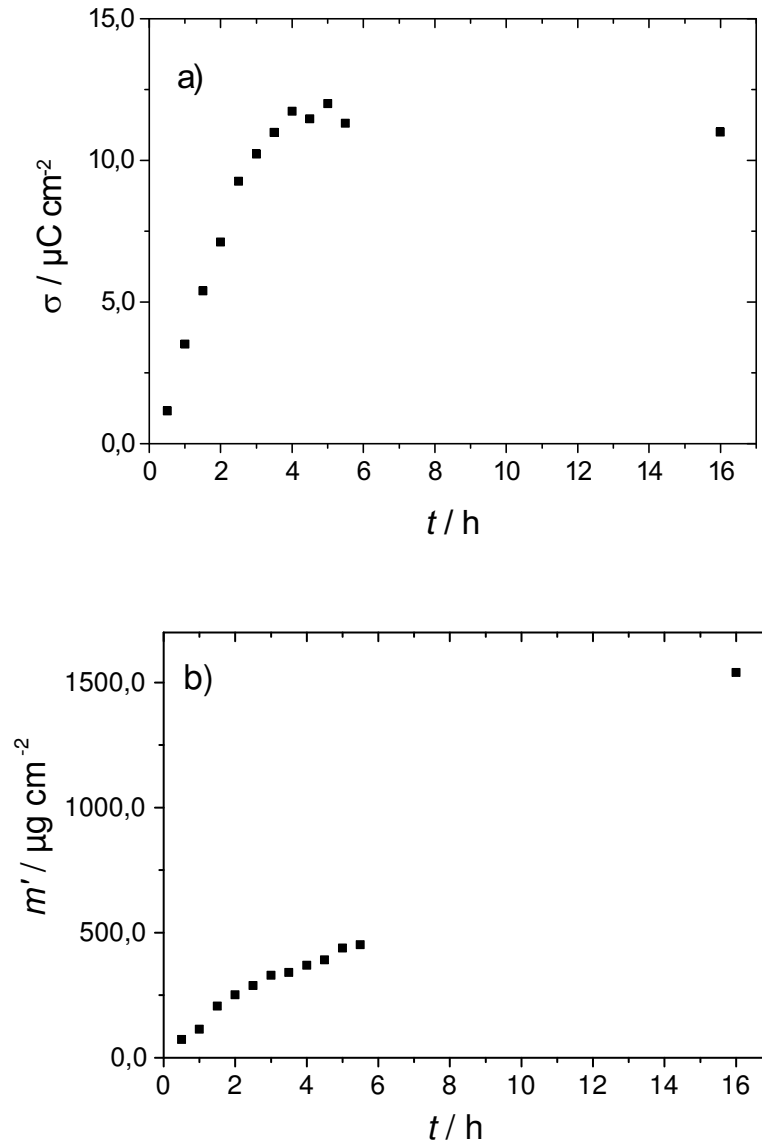
Dieses EQCN/CV-Verhalten wurde in der Literatur auch für andere Systeme mit adsorbierten Fc-Spezies beschrieben.^{85,86} Ähnliche Charakteristika wurden zudem bei mit einem Biferrocen-Derivat modifizierten Au-Nanopartikeln⁸⁵ sowie bei Fc-modifizierten SiO_2 -Polymerfilmen⁸⁶ erhalten. In beiden Fällen wurde der reversible Prozess (Massenzunahme/ Massenabnahme während der Oxidation/Reduktion) als eine Wechselwirkung zwischen der oxidierten Form Fc^+ und den Gegenionen des Elektrolyten (wie z.B. PF_6^-) interpretiert. Nach der Oxidation von Fc bildet sich ein Ionenpaar an der Elektrode, das zurück reduziert werden kann und anschließend zerfällt. Das Einwandern der Gegenionen führt bei der Oxidation zur Massenzunahme, welche von der Abnahme durch Auswandern der Anionen bei der Reduktion gefolgt wird.

Abbildung 4.32: Cyclovoltammogramm (a) ($v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$, nicht grundstromkorrigiert) und EQCN-Signal (b) eines Pt-beschichteten Quarzkristalls ($A = 0.013 \text{ cm}^2$) nach 4 h in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c = 5.6 \text{ mg ml}^{-1}$). Die Pfeile zeigen die Richtung des Experiments.



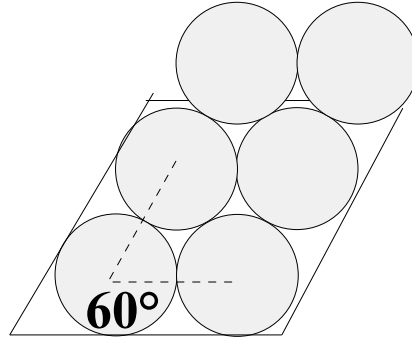
Um die Bildung der Adsorptionsschicht quantitativ zu charakterisieren, wurden Ladungsdichte (σ) und Masse (berechnet pro cm^{-2} ; m') auf dem Kristall als Funktion der

Abbildung 4.33: Zeitanalyse des EQCN-Signals (Ladungsdichte σ (a) und Masse m' (b)) eines Pt-beschichteten Quarzkristalls (5 MHz, $A = 0.013 \text{ cm}^2$) in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c = 5.6 \text{ mg ml}^{-1}$).



Zeit beobachtet. Dabei ist σ die Ladung, die im Cyclovoltammogramm pro Quadratzen-timeter Partikeloberfläche übertragen wird. Abbildung 4.33 zeigt die Zeitabhängigkeit von σ und m' für die untersuchten Partikelschicht. Der Verlauf der beiden Kurven ist

Abbildung 4.34: Schematisches Modell der Anordnung von Fc-Nano an einer Elektrodenoberfläche (dichteste Packung).



sehr unterschiedlich. In einer ersten Phase (0 - 4 h) erfolgt die parallele Zunahme von σ/t sowie von m'/t . Der Unterschied beider Zeitabhängigkeiten zeigt sich jedoch nach ca. 4 h. Dabei erreicht σ ein Plateau (σ_{pl}) und in weiterem Verlauf ändern sich die Werte nur noch um maximal $\pm 10\%$. Das steht im Gegensatz zur Zeitabhängigkeit von m' , dessen Wert weiter zunimmt. Diese Zunahme setzt sich während der nächsten 12 h fort. Nach 16 h wird ein Wert erreicht, der den bei 6 h um mehr als das Doppelte übertrifft.

Diese EQCN/CV-Resultate deuten auf die Bildung weiterer Schichten (Multilagen) auf der Kristalloberfläche hin, die kein Redoxsignal mehr aufweisen. Dabei scheint wieder die Dicke der Diffusionsschicht δ in Abhängigkeit von v eine Rolle zu spielen. Um die Anwesenheit einer Multilagenschicht zu beweisen, kann ein einfaches theoretisches Modell verwendet werden. Das Modell basiert auf der Bestimmung der einer Monolage entsprechenden Masse mit der maximal möglichen Anzahl der Nanopartikel an der Oberfläche. Bei der Anwendung des Modells muss jedoch (i) eine mögliche Deformierung der Nanopartikel vernachlässigt werden und (ii) eine gleiche Größe der Nanopartikel angenommen werden, was schon durch SEM überprüft wurde.⁵¹

Wir nehmen dazu eine dichteste Anordnung⁸⁷ der Nanopartikel auf der Elektrodenoberfläche an (Abbildung 4.34). Dann ist die mit den Nanopartikeln bedeckte Fläche (A_{nano}) ein bestimmter Anteil der Gesamtoberfläche der Elektrode A_{el} .⁸⁷

$$A_{\text{nano}} = 0.907 A_{\text{el}} \quad (4.19)$$

wobei A_{el} die bekannte elektroaktive Fläche des Kristalls (0.013 cm^2) ist. Nun kann die Anzahl der Nanopartikel einer Monolage (N_{mono}) definiert werden:

$$N_{\text{mono}} = A_{\text{nano}}/A_i, \quad (4.20)$$

wo $A_i = \pi r_i^2$ die Oberflächenprojektion eines Nanopartikels mit $r_i = 400$ nm auf die Elektrodenoberfläche ist. Beide Werte der Gleichung (4.20) sind bekannt. Somit erhalten wir $N_{\text{mono}} = 2.6 \times 10^6$. Mit diesem Wert kann die Masse der Monolage (m_{mono}) als gesamte Masse von N_{mono} berechnet werden:

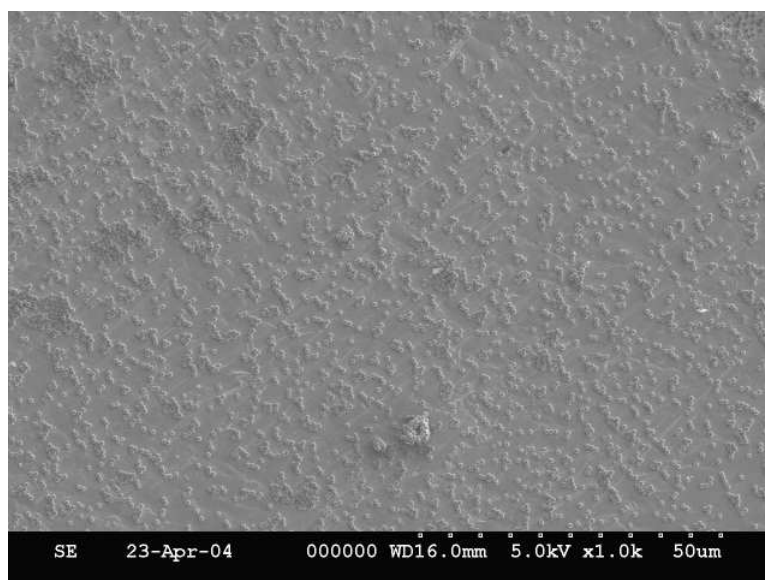
$$m_{\text{mono}} = N_{\text{mono}} \cdot m_i = N_{\text{mono}} \cdot V_i \cdot \rho_{\text{SiO}_2}. \quad (4.21)$$

Dabei ist m_i die Masse bzw. V_i das Volumen eines Nanopartikels und ρ_{SiO_2} ist die Dichte von Kieselgel. V_i sowie ρ_{SiO_2} wurden bereits bei der UV-VIS-Bestimmung von Γ angewandt. Nach Gleichung (4.21) entspricht die Masse der Monolagenbedeckung für den benutzten Kristall ($A = 0.013 \text{ cm}^2$) $m_{\text{mono}} = 1.5 \text{ } \mu\text{g}$ oder $m'_{\text{mono}} = 115 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$. Somit zeigt $m' \approx 1500 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ nach 16 h Dauer die Bildung eines Multilagensystems. Im Durchschnitt werden unter diesen Bedingungen also ca. 13 Lagen an Nanopartikeln aufeinander geschichtet.

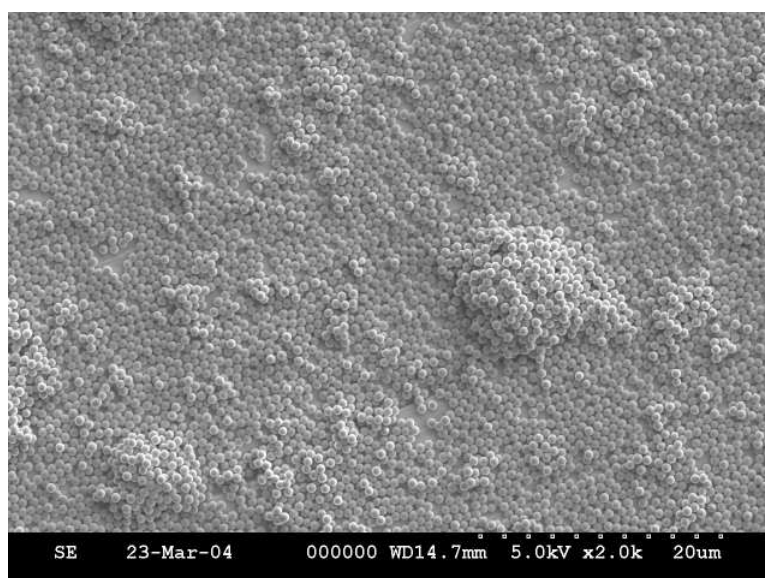
Der Wert von m_{mono} kann ebenso bei der Erklärung der Eigenschaften der Redoxkommunikation in Zusammenhang mit der Abhängigkeit $\sigma = f(t)$ helfen. Wie Abb. 4.33a zeigt, wurde das Plateau von σ bereits bei ca. $380 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$ nach 4.5 h erreicht. Nach dieser Zeit wurde kein Anstieg von σ im System mehr beobachtet. Der Grenzwert von m' ist 3 mal größer als der entsprechende Wert für die Monolage (m'_{mono}). Somit deutet das Experiment auf eine Multilagenbedeckung der Elektrode hin, die eine begrenzte Redoxkommunikation Elektrode-Nanopartikel auf Grund von δ bzw. v aufweist. Es ist also nur ein Teil der Adsorptionsschicht redoxaktiv. Diese Schlussfolgerung stimmt mit den Ergebnissen der cyclischen Voltammetrie von Fc-Nano überein. Dabei wurde ebenfalls durch den Vergleich von $\Gamma_{\text{UV-VIS}}$ und Γ_{CV} bestimmt, dass nur ein Teil der Fc-Zentren während des CV-Experimentes redoxaktiv ist.

Um den Charakter der Adsorptionsschicht zu überprüfen, wurden SEM-Abbildungen der mit Fc-Nano modifizierten Pt-Folien erzeugt (Abbildung 4.35). SEM-Bilder nach 2 h Adsorption (Abbildung 4.35a) zeigen noch eine wachsende Schicht der Nanopartikel auf der Elektrode mit vielen freien Bereichen, wobei die Nanopartikel relativ homogen verteilt sind. Die Experimente nach 4 h deuten eher auf eine Monolagen-Bedeckung mit einer hoher Anzahl von Clustern an der Pt-Oberfläche als eine kompakte Multilagen-Bedeckung. Eine qualitative Abschätzung an Hand der SEM-Bilder ergibt, dass diese

Abbildung 4.35: SEM-Bilder einer Pt-Folie nach einer 2 h (a) und 4 h (b) dauernden Immobilisierung in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c_{\text{init}} = 5 \text{ mg ml}^{-1}$). Für die experimentellen Details, siehe Experimenteller Teil.



(a)



(b)

Cluster ca. 5 - 20 Schichten enthalten, die unregelmäßig verteilt sind. Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um eine zufällige Clusterbildung an der Oberfläche, wie mehrere unabhängige SEM-Experimente zeigten. Wir gehen davon aus, dass der Anstieg der Masse, der in den EQCN/CV-Messungen detektiert wurde, durch die zufällige Clusterbildung und nicht durch die Bildung einer wohldefinierten Multilage verursacht wird.

4.4.2.6 Elektrochemische Abscheidung von Fc-Nano an der Pt-Elektrode

Die elektrochemischen Eigenschaften, die in den Abschnitten 4.4.2.4 und 4.4.2.3 diskutiert wurden, bieten eine Möglichkeit den Adsorptionsprozess durch Verwendung eines Potentials positiver als E^0 zu kontrollieren.⁸⁸ Die potentialkontrollierte Adsorption (*elektrochemische Abscheidung*) wurde bereits bei mehreren Systemen mit Fc als redox-aktivem Zentrum beobachtet.^{85,89} Ein solcher Prozess kann leicht mit den gleichen experimentellen Techniken wie bei einer spontanen Adsorption charakterisiert werden.^{84,85,88}

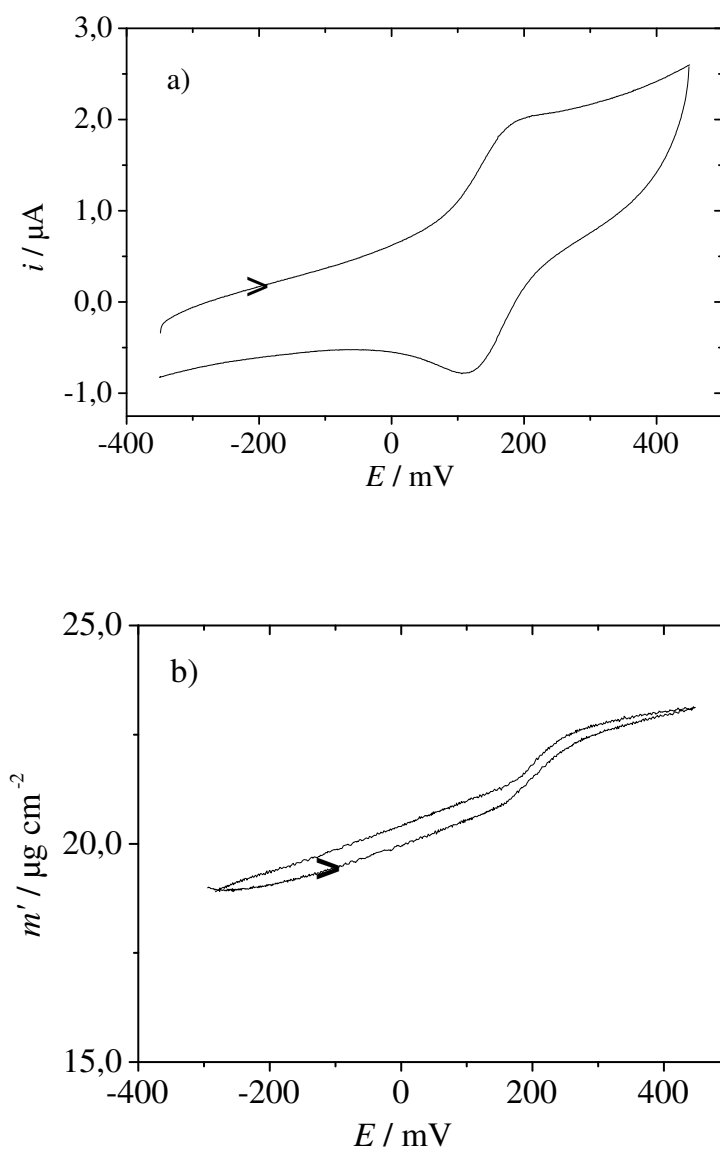
Unter Berücksichtigung unserer bisherigen Experimente und anderer Arbeiten^{85,89} wurde ein Potential $E = +0.220$ V für die elektrochemische Abscheidung angewandt. Dieses Potential ist um ca. 30 mV positiver als das Formalpotential der Oxidation von Fc-Nano. Das erhaltene voltammetrische Signal nach einer 2 h dauernden Abscheidung unter diesen Bedingungen und das entsprechende EQCN-Signal ist in Abb. 4.36 gezeigt.

Die Lage der Redoxpeaks ist im Vergleich zu Ferrocencarbonsäure leicht verschoben, wie es auch beim CV-Signal von adsorbierten Fc-Nano beobachtet wurde. Der Unterschied der Formalpotentiale ist jedoch nur 4 mV (Tabelle 4.14). Das Massensignal (Abbildung 4.36b) weist die gleiche Charakteristika des Gegenioneneffekts auf, wie es bei den EQCN-Messungen mit spontaner Adsorption diskutiert wurde. Daher ist der Gegenioneneffekt unabhängig von der Art der Immobilisierung von Fc-Nano an die Elektrode.

Um die elektrochemische Abscheidung der Nanopartikel genauer zu charakterisieren, wurde die an der Elektrodenoberfläche deponierte Masse als eine Funktion des angewandten Potentials untersucht. Hierzu wurden zwei Experimente durchgeführt, in denen der Potentialverlauf in die positive Richtung (positiver Scan) bzw. in die negative Richtung (negativer Scan) geführt wurde.

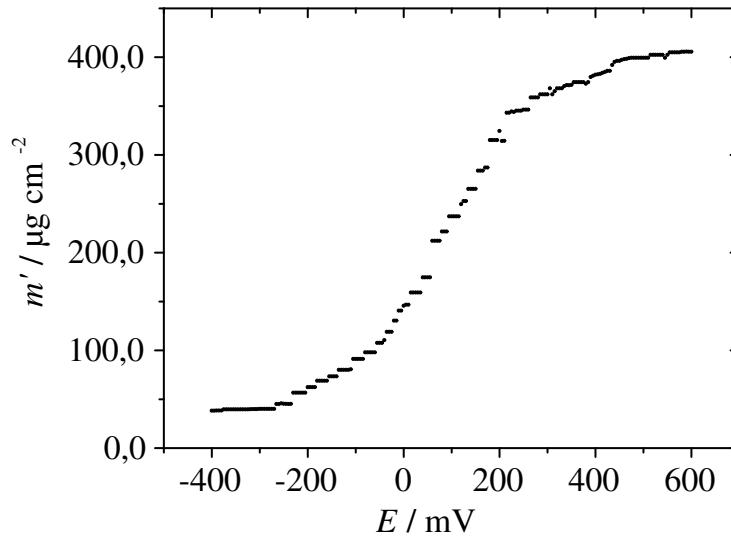
Im ersten Experiment (Abbildung 4.37) ist die Richtung des Potentialverlaufs positiv und ein Potential ($E = -0.4$ V) unter dem "open circuit" Potential ≈ -0.22 V wurde

Abbildung 4.36: Cyclovoltammogramm (nicht grundstromkorrigiert) und EQCN-Signal eines Pt-beschichteten Quarzkristalls ($A = 0.0105 \text{ cm}^2$) nach 2 h elektrochemischer Abscheidung bei 0.22 V in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c = 2 \text{ mg ml}^{-1}$). Pfeile zeigen Richtung des Potentialscans.



als Startpunkt des Experimentes benutzt. Die Veränderung des Potentials in positive Richtung ermöglicht es, das Wachstum der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht zu beobachten. In der Tat wurde nach dem Start des Experimentes eine Massenzunahme an

Abbildung 4.37: Potentialkontrollierte Abscheidung von Fc-Nano, positiver Scan; abgeschiedene Masse (m') in $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c = 2 \text{ mg ml}^{-1}$); m' als Funktion des Potentials des Pt-beschichteten Quarzkristalls ($A = 0.0105 \text{ cm}^2$). Geschwindigkeit des Scans 0.3 V h^{-1} .

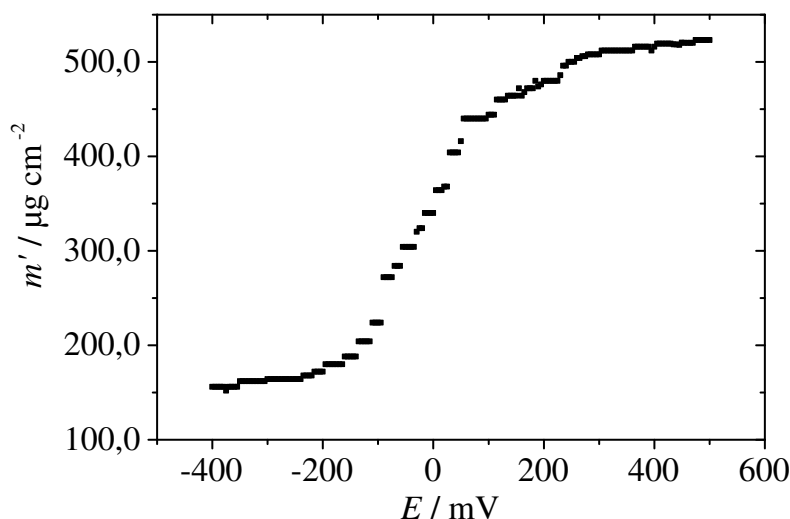


dem Pt-beschichteten Quarzkristall abhängig vom Potential detektiert. Diese Massenzunahme zeigt eindeutig die Bildung einer Adsorptionsschicht der Fc-modifizierten Nanopartikel. Das beobachtete Wachstum wurde abgeschwächt, wenn das Potential höhere Werte von E als das Formalpotential der Oxidation von Fc-Nano erreichte ($E > 0.4 \text{ V}$). Nach diesem Punkt ändert sich der Verlauf der Abhängigkeit zu einem Plateau. Die Zeitdauer des Experimentes war in diesem Fall ca. 3 h und der erhaltene Wert $m' = 411 \mu\text{g cm}^{-2}$ ist nahezu dem Wert von σ der spontanen Adsorption nach 4.5 h ($380 \mu\text{g cm}^{-2}$, Tabelle 4.14).

Das zweite Experiment (Abbildung 4.38) erfolgt nach einer 2 h dauernden Abscheidung von Fc-Nano an dem Pt-beschichteten Quarzkristall bei $E = +0.220 \text{ V}$. Nach der Abscheidung wurde ein Potentialscan in negative Richtung ($0.6 \text{ V} \rightarrow -0.4 \text{ V}$) durchgeführt. Das Ziel war die Untersuchung der elektrochemisch induzierten Desorption von immobilisierten Fc-Spezies^{85,88}.

Der Anfangswert von m' ist um $+115 \mu\text{g cm}^{-2}$ höher als m' am Ende des ersten Expe-

Abbildung 4.38: Potentialkontrollierte Ablösung von abgeschiedenem Fc-Nano (nach 2 h bei $E = 0.22$ V in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c = 2$ mg ml^{-1}), negativer Scan; Masse (m') als Funktion des Potentials. Geschwindigkeit des Scans 0.3 V h^{-1} .



rimentes war. Dies deutet darauf hin, dass die Anwendung eines konstanten Potentials bei 0.22 V über 2 h eine größere Masse immobilisierter Nanopartikel liefern kann als der zeitabhängige Verlauf des Potentials in positiven Scan. Die S-förmige Kurve von m'/E ist jedoch sehr ähnlich zu der, die bei dem positiven Scan aufgenommen wurde. Beide zeigen zwei Plateaus am Anfang sowie am Ende des Experimentes. Darüber hinaus ist die Massendifferenz zwischen beiden Plateaus nahezu gleich (ca. $350 \mu\text{g cm}^{-2}$) unabhängig von der Richtung des Scans. Daher deutet die gemessene Funktion m'/E auf eine durch den gleichen Prozess kontrollierte Abscheidung (positiver scan) bzw. Ablösung (negativer scan) in beiden Experimenten hin. Dieser Prozess ist durch die elektrochemisch induzierte Adsorption (positiver scan) bzw. Desorption (negativer scan) der Fc-Spezies kontrolliert.

Beim zweiten Experiment erreicht m' am Ende des negativen Scans jedoch nicht die Null-Linie. Auf der Elektrode verbleibt sogar bei negativeren Potentialen als dem "open circuit"-Potential eine Restbedeckung. Dies könnte den Fc-modifizierten Nanopartikeln zugeordnet werden, die durch freie Si-OH Gruppen an der Elektrodenoberfläche immobilisiert wurden. Die kovalente Bindung zwischen Si-OH und Pt-Oberfläche ist im

Potentialbereich zwischen -1 V und 1 V relativ stabil.⁹⁰ Aufgrund der Restbedeckung könnte die Immobilisierung der Nanopartikel als Ergebnis der Adsorption über die Fc-Zentren sowie der Wechselwirkung der Si-OH Gruppen mit der Elektrodenoberfläche interpretiert werden.

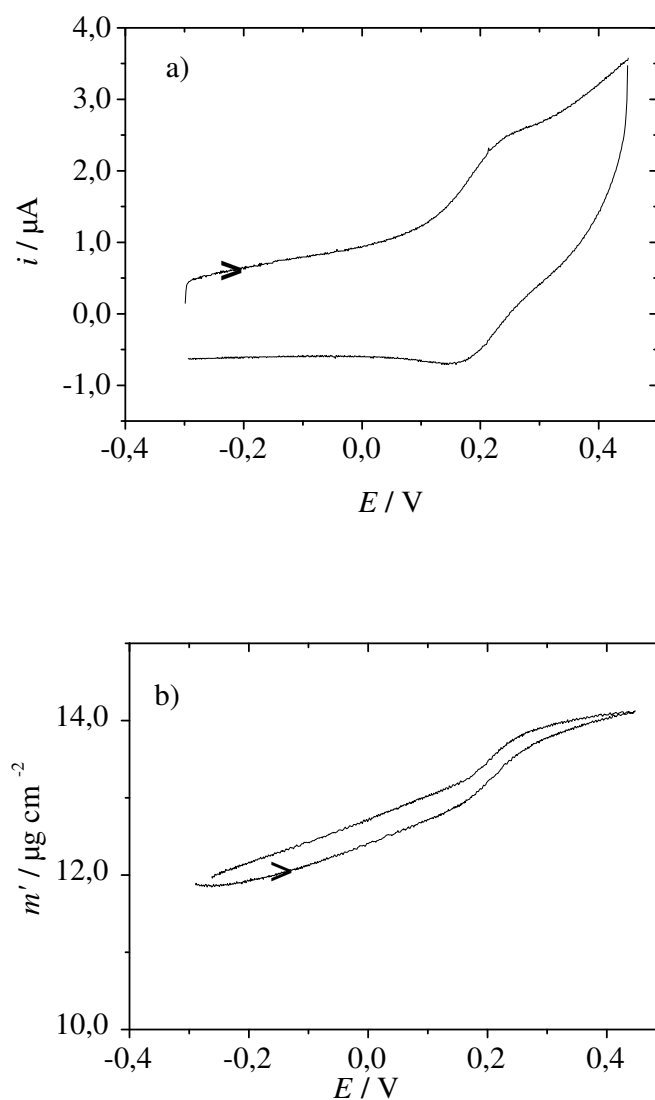
4.4.2.7 Zeitabhängigkeit der Adsorption von Fc-Nano an einer Au-Elektrode

Ein vergleichbare spontane Adsorption wie an einer Pt-Elektrode wurde für Fc-Nano ebenfalls an einer Au-Elektrodenoberfläche beobachtet. Ein Au-beschichteter Quarzkristall ($A = 0.0115 \text{ cm}^2$) wurde für die elektrochemische Charakterisierung dieses Prozesses in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension der Fc-modifizierten Nanopartikel verwendet.

Ein typisches Voltammogramm ist in Abb. 4.39 zusammen mit dem entsprechenden Massensignal des Quarzkristalls gezeigt. Das Formalpotential der Oxidation der Fc-Zentren ($E^0 = 0.201 \text{ V}$) an der Au-Elektrodenoberfläche ist den Formalpotentialen, die bereits bei der spontanen Adsorption oder bei der elektrochemischen Abscheidung an der Pt-Elektrode bestimmt wurden (Tabelle 4.14), sehr ähnlich. Das beobachtete EQCN-Signal deutet auf die gleiche Wechselwirkung zwischen adsorbierten Fc-Spezies und Gegenionen des Elektrolyten hin, wie es bereits bei der Adsorption an dem Pt-beschichteten Quarzkristall beschrieben wurde (siehe Abschnitt 4.4.2.5). Daher ist die Wechselwirkung mit Gegenionen nicht nur von der Art der Immobilisierung sondern auch vom Material der Elektrode weitgehend unabhängig.

Die kinetische Charakterisierung (Abbildung 4.40) des Systems zeigt aber, dass diese Adsorption im Vergleich zur Adsorption an der Pt-Elektrode schneller verläuft. Das Plateau wurde bereits nach 2.5 h erreicht. Die Ladungsdichte σ_{pl} ist allerdings nach 2.5 h der Immobilisierung um ca. 20 % kleiner als bei der Adsorption an der Pt-Elektrode. Im Gegensatz zu σ_{pl} entspricht jedoch die beobachtete Massenzunahme m'_{pl} beinahe dem Wert der Messungen an der Pt-Elektrode (Tabelle 4.14). Es wurde ebenfalls ein kontinuierlicher Anstieg von m' bis zu einer Zeit von 16 h detektiert (Abbildung 4.40). Dies kann höchstwahrscheinlich durch eine schnellere Bildung der Cluster an der Au-Elektrode erklärt werden, obwohl die Monolage noch nicht vollständig gebildet wurde. Die Bildung der Cluster anstatt einer Monolage kann anschließend zu einer niedrigeren elektrochemischen Aktivität führen. Durch begrenzte Redoxkommunikation weisen dann

Abbildung 4.39: Cyclovoltammogramm (a) ($v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$, nicht grundstromkorrigiert) und entsprechendes EQCN-Signal (b) eines Au-beschichteten Quarzkristalls ($A = 0.0115 \text{ cm}^2$) nach 4 h in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c = 5.8 \text{ mg ml}^{-1}$). Die Pfeile zeigen die Richtung des Experiments.



die Cluster niedrigere Werten von σ auf.

In der Tat zeigen die SEM-Bilder einer polierten Au-Elektrodoberfläche, die 2,5 h mit den Nanopartikel modifiziert wurde, deutlich die Anwesenheit relativ großer Clusterbe-

Tabelle 4.14: Vergleich von Parametern der CV/EQCN-Untersuchung von an einer Pt-Elektrode (spontane Adsorption– Pt-Fc(Ads), elektrochemische Abscheidung – Pt-Fc(Edepo)) und einer der Au-Elektrode (Au-Fc) adsorbierten Fc-Nano. Alle Potentiale sind in V angegeben.

System	Pt-Fc(Ads)	Pt-Fc(Edepo)	Au-Fc
E^0	0.192	0.200	0.201
$\Delta E_{\text{nano}}^{\text{a)}}$	-0.023	-0.015	-0.014
$t_{\text{pl}}^{\text{b)}}$ / h	4.5	2	2.5
$\sigma_{\text{pl}}^{\text{c)}}$ / $\mu\text{C cm}^{-2}$	11.85	8.65	9.43
$m'_{\text{pl}}^{\text{d)}}$ / $\mu\text{g cm}^{-2}$	380	469	406
$m'_{16\text{h}}^{\text{e)}}$ / $\mu\text{g cm}^{-2}$	1560	-	1320

^{a)} Differenz zwischen E^0 des adsorbierten Fc-Nano und E^0 von Fc-COOH: $E^0(\text{Fc-Nano}) - E^0(\text{Fc-COOH})$. Alle E^0 -Werte sind gegen Fc/Fc⁺ reskaliert

^{b)} Zeitraum des kontinuierlichen Wachstums von σ und m' , bis das Plateau von σ erreicht wird

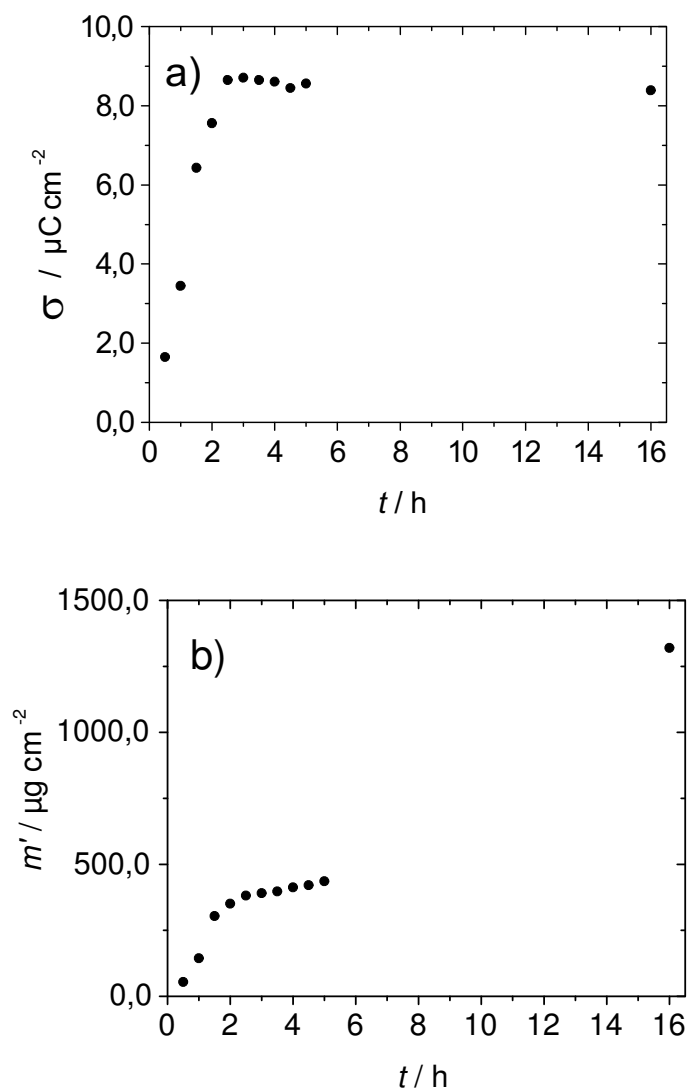
^{c)} Grenzwert von σ

^{d)} Wert von m' bestimmt bei σ_{pl}

^{e)} Wert von m' bestimmt nach ca. 16 h (für elektrochemische Abscheidung nicht bestimmt)

reiche (Abbildung 4.41). Darüber hinaus wurden zahlreiche unbedeckte (freie) Bereiche der Elektrodenoberfläche abgebildet, die im Vergleich zu Pt einen größeren Anteil der gesamten Fläche darstellen. Wie müssen also davon ausgehen, dass die Clusterbildung an der Au-Elektrode höchstwahrscheinlich kinetisch günstiger verläuft als die Ausbildung einer Monolage.

Abbildung 4.40: Zeitanalyse des EQCN-Signals (Ladungsdichte σ (a) und Masse m' (b)) eines Au-beschichteten Quarzkristalls (5 MHz, $A = 0.0115 \text{ cm}^2$) in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Fc-Nano ($c = 5.8 \text{ mg ml}^{-1}$).

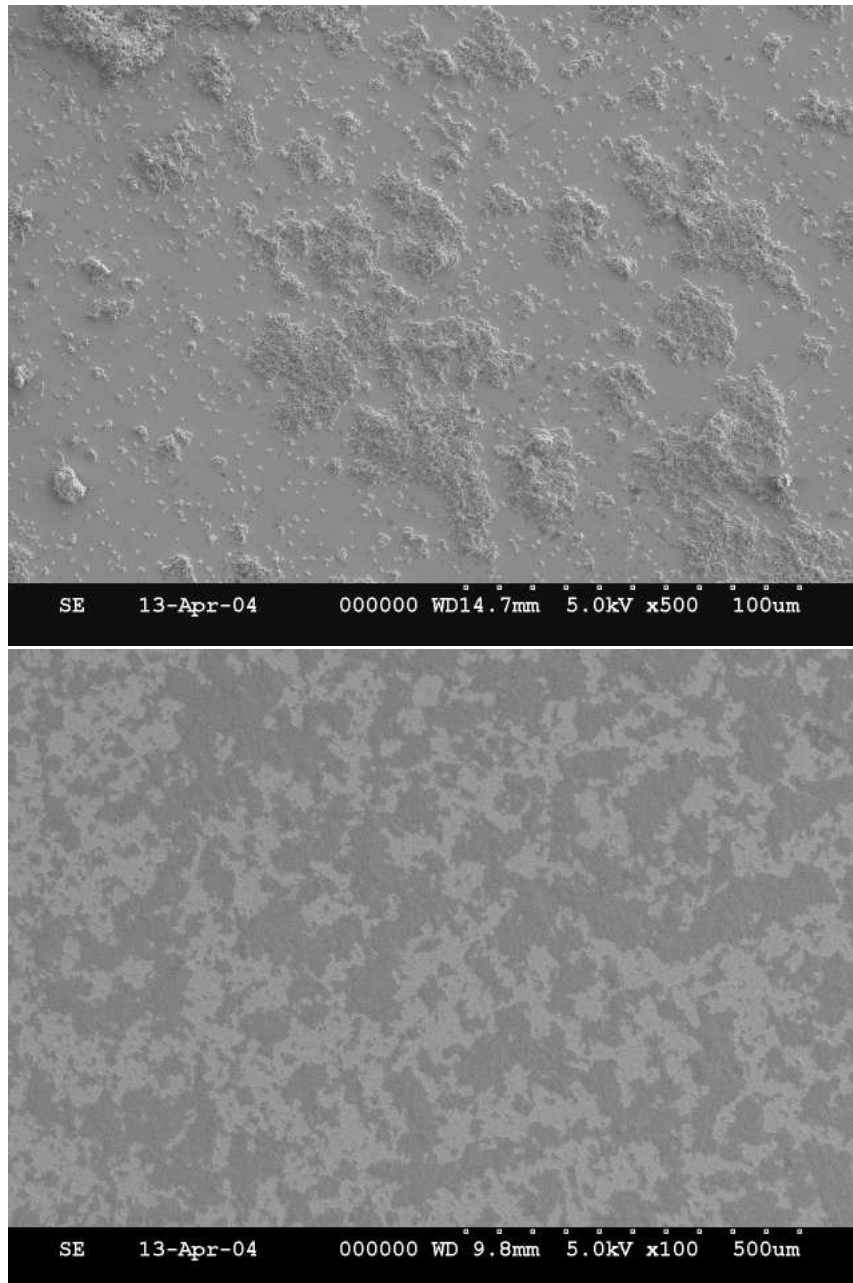


4.4.3 Kieselgelnanopartikel nach Stöber modifiziert mit einem Ru(II)-diamin-Komplex (Ru-Nano)

4.4.3.1 Synthese von Ru-Nano

Die Synthese der mit einem $\text{Bis}(\eta^1-P\text{-ether-phosphan})(\text{diamin})\text{ruthenium(II)}$ -Komplex modifizierten Kieselgelnanopartikel nach Stöber (Ru-Nano) entsprechend der Vorschrift

Abbildung 4.41: SEM-Bilder nach einer 2.5 h dauernden Immobilisierung von Fc-Nano ($c_{\text{init}} = 5 \text{ mg ml}^{-1}$). (für die experimentellen Details – siehe Experimenteller Teil)

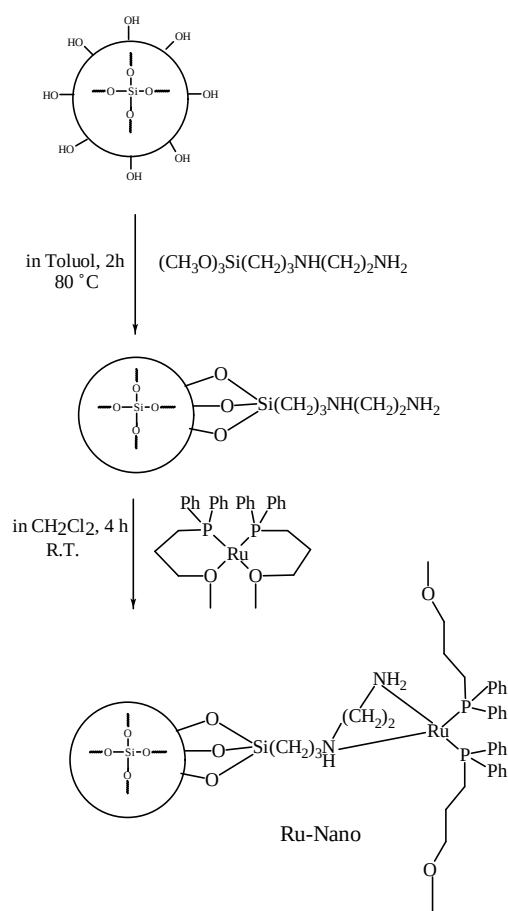


von Straub (Abbildung 19) schließt 3 Schritte ein:⁵²

- (i) Herstellung der Nanopartikel nach Stöber,⁸¹
- (ii) Anbindung von (3-(2-Aminoethyl)aminopropyl)trimethoxysilan an der Nanoparti-

keloberfläche

(iii) Reaktion zwischen immobilisiertem Diamin und einem hemilabilen Ru(II)-bis-ether-Komplex **7a** wie es auch bei der Herstellung der CME in Kapitel 4.3.3.2 beschrieben wurde. Dadurch entsteht an den Nanopartikeln der immobilisierte Komplex **8a** (Abbildung 19).



Schema 19: Synthese der mit Ru(II)-diamin-Komplex modifizierten Nanopartikel (Ru-Nano) nach Straub.⁵²

Die nach diesem Synthesenweg hergestellten Nanopartikel wurden anschließend durch ^{31}P -Festkörper-NMR- und ^1H -Suspension-NMR-Experimente charakterisiert.⁵² Zusätzlich zu dieser qualitativen NMR-Analyse haben wir in Zusammenarbeit mit dem SINTEF-Forschungszentrum (Trondheim, Norwegen) die Konzentration von Ru auf den Nanopartikel (1103 mg kg^{-1}) durch ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass

Spectroscopy) bestimmt. Aus diesem Wert wurde dann nach Gleichung (4.9) die Oberflächenkonzentration $\Gamma_{\text{ICP-MS}}(\text{Ru} - \text{Nano})$ berechnet ($2.57 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$). Somit ist der Wert von $\Gamma_{\text{ICP-MS}}(\text{Ru} - \text{Nano})$ um ca. 30 % niedriger als $\Gamma_{\text{AAS}}(\text{Fc} - \text{Nano})$. Darüber hinaus zeigt $\Gamma_{\text{ICP-MS}}(\text{Ru} - \text{Nano})$, dass die Oberflächenkonzentration der Ru(II)-Zentren ca. 15 % des gesamten Γ der OH-Gruppen an der Nanopartikeloberfläche ($\approx 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$)⁵¹ darstellt.

4.4.3.2 Elektrochemische Eigenschaften von Ru-Nano

Die Ru(II)-diamin-modifizierten Nanopartikel (Ru-Nano) adsorbieren spontan ohne Anlegen eines Potentials an eine Pt-Elektrodenoberfläche.⁵² Die Nanopartikel selbst zeigen gleich nach der Zugabe in einem Elektrolyt wie z. B. $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M) oder $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1M) *kein* Redoxsignal. Im Verlauf mehrerer Stunden wird jedoch ein zeitabhängiger Anstieg eines Redoxsignals (wie bei Fc-Nano) beobachtet,⁵² der einem Adsorptionsprozess der Nanopartikel an die Elektrode zugeordnet werden kann.

Um diese Adsorption näher zu untersuchen, kam ebenfalls die Kombination der Methoden CV/EQCN zum Einsatz. Typische voltammetrische und EQCN-Signale von auf einem Pt-beschichteten Quarzkristall adsorbiertem Ru-Nano sind in Abb. 4.42 gezeigt. Die Redoxpeaks deuten auf eine Einelektronenoxidation des Ru(II)-Zentralatoms. Das Formalpotential von adsorbiertem Ru-Nano liegt nahe dem E^0 von **8a** (ΔE_{nano}) und der Unterschied beträgt nur -7 mV. Es ist damit sogar kleiner als bei Fc-Nano (Tabelle 4.15). Aufgrund des sehr ähnlichen Formalpotentials der immobilisierten und der freien Spezies wird auch eine ähnliche katalytische Aktivität der immobilisierten Spezies erwartet. Dies würde eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung in der Katalyse in Interphasen darstellen. Entsprechende Versuche sollen außerhalb dieser Arbeit durchgeführt werden.

Hier sollen die elektrochemischen Charakteristika sowie der Adsorptionsprozess von Ru-Nano diskutiert werden. Aus dem Voltammogramm von adsorbiertem Ru-Nano erhält man $\Delta E_p = 124 \text{ mV}$. Dieser Wert ist für den Redoxprozess einer adsorbierten Spezies, wie es oben beschrieben wurde, relativ hoch. Allerdings ist er nahezu gleich dem Wert, der aus der CV-Untersuchung des an einer Pt-Elektrode immobilisierten Ru(II)-Diamin-Komplex **8c** (CME **9c**, siehe Abschnitt 4.3.3.2) sowie aus der EQCN/CV-Untersuchung von Fc-Nano (Tabelle 4.15) erhalten wurde. Darüber hinaus wurde wie bei Fc-Nano aus

Abbildung 4.42: Cyclovoltammogramm (a) ($v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$, nicht grundstromkorrigiert) und entsprechendes EQCN-Signal (b) eines Pt-beschichteten Quarzkristalls ($A = 0.0105 \text{ cm}^2$) nach 6.5 h in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Ru-Nano ($c = 5.4 \text{ mg ml}^{-1}$). Die Pfeile zeigen die Richtung des Experiments.

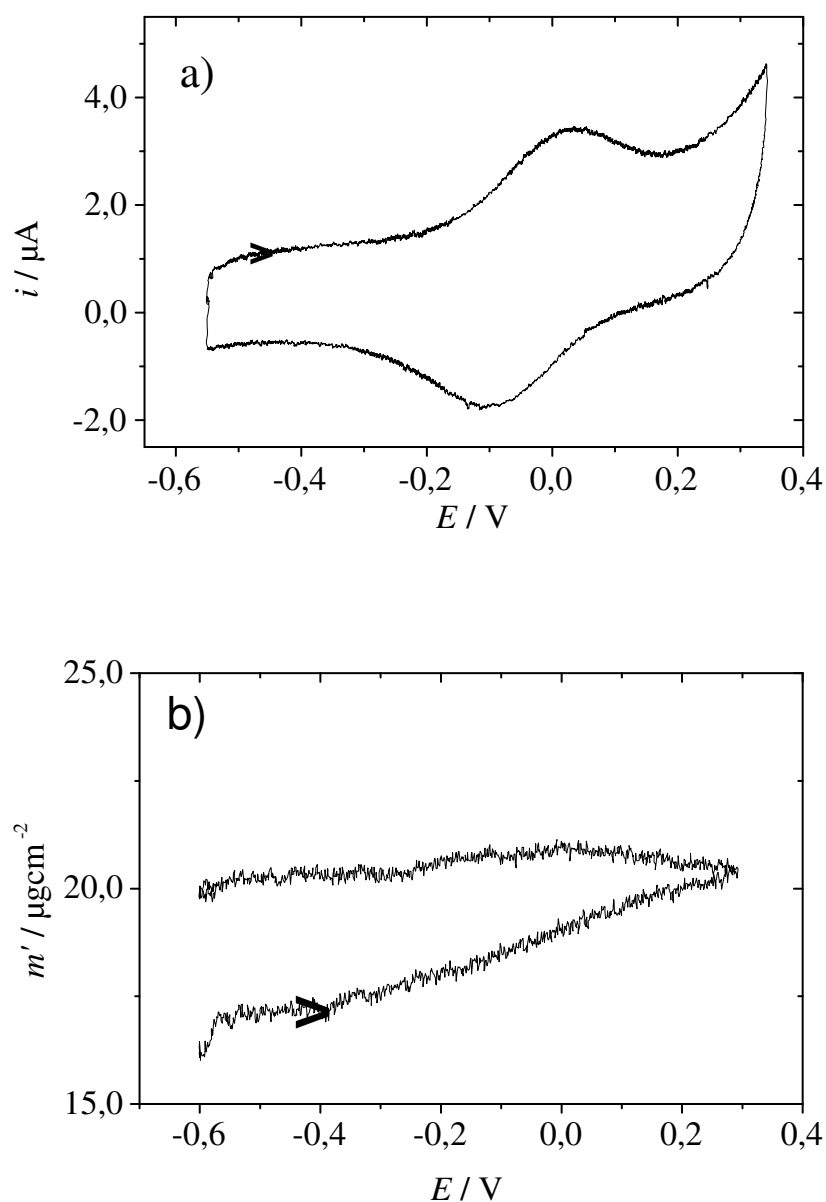
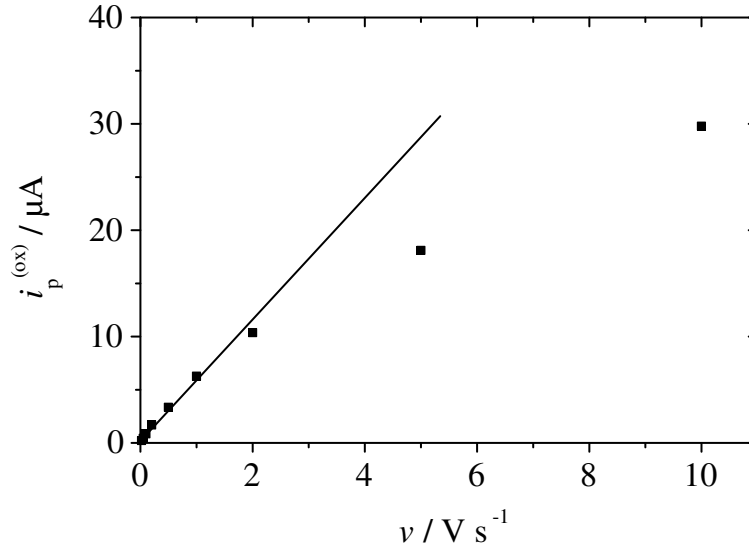


Abbildung 4.43: Analyse des Parametes $i_p^{(\text{ox})}$ aus der cyclischen Voltammetrie von an einer Pt-Scheibenelektrode adsorbierten Ru-Nano (nach 6.5 h). Die Linie stellt die optimierte lineare Funktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für $v \leq 1 \text{ V s}^{-1}$ dar.



CV eine Oberflächenkonzentration (Γ_{CV}) bestimmt, die niedriger ist, als der entsprechende Wert aus der spektroskopischen Methode ($\Gamma_{\text{ICP-MS}}$, Tabelle 4.15). Dies deutet wiederum auf eine kinetische Komplikation des Redoxprozesses der adsorbierten Spezies hin.

Um den Charakter des Redoxprozesses zu überprüfen, wurde Funktion $i_p^{(\text{ox})}/v$ aufgetragen (Abbildung 4.43). Ähnlich wie bei Fc-Nano zeigt $i_p^{(\text{ox})}/v$ Abweichungen von der Linearität. Auf Grund dieser Charakteristika (Γ_{CV} vs. $\Gamma_{\text{ICP-MS}}$ und $i_p^{(\text{ox})}/v$) kann der ablaufende Redoxprozess nicht einfach als ein adsorptionskontrollierter Elektronentransferprozess betrachtet werden, sondern muss wie bei Fc-Nano als ein komplizierter Elektronentransfer mit Adsorptions-/Diffusionscharakter betrachtet werden.

Die EQCN zeigt nur ein schwaches Signal (Abbildung 4.42b). Es deutet wieder auf einen Gegenioneneffekt des Elektrolyten, wie es bei Fc-Nano diskutiert wurde. Er fällt hier aber (höchstwahrscheinlich auf Grund der niedrigeren Oberflächenkonzentration Γ an Ru-Spezies) geringer aus. Darüber hinaus wurde keine elektrochemische Abscheidung

Tabelle 4.15: Vergleich von elektrochemischen Parametern der CV/EQCN-Untersuchung von an der Pt-Elektrode adsorbiertem Fc-Nano (Pt-Fc) und Ru-Nano (Pt-Ru). Alle Potentiale sind in V angegeben.

System	Pt-Fc	Pt-Ru
E^0	0.192	-0.040
$\Delta E_{\text{nano}}^{\text{a)}$	-0.023	-0.007
$\Delta E_{\text{p}}^{\text{b)}$	0.112	0.124
$\Gamma_{\text{CV}}^{\text{c)}$	1.24	0.86
$\Gamma^{\text{c)}$	4.52 (AAS)	2.57 (ICP-MS)

a) Differenz zwischen E^0 von den an der Pt-elektrode adsorbierten Fc-Nano und Ru-Nano und E^0 von Fc bzw. Ru(II)-diamin-Komplex **8a** in Lösung

b) bestimmt aus den EQCN/CV-Experimenten bei $v = 0.02$ V

c) in 10^{-10} mol cm^{-2}

bei EQCN/CV-Experimenten von Ru-Nano beobachtet.

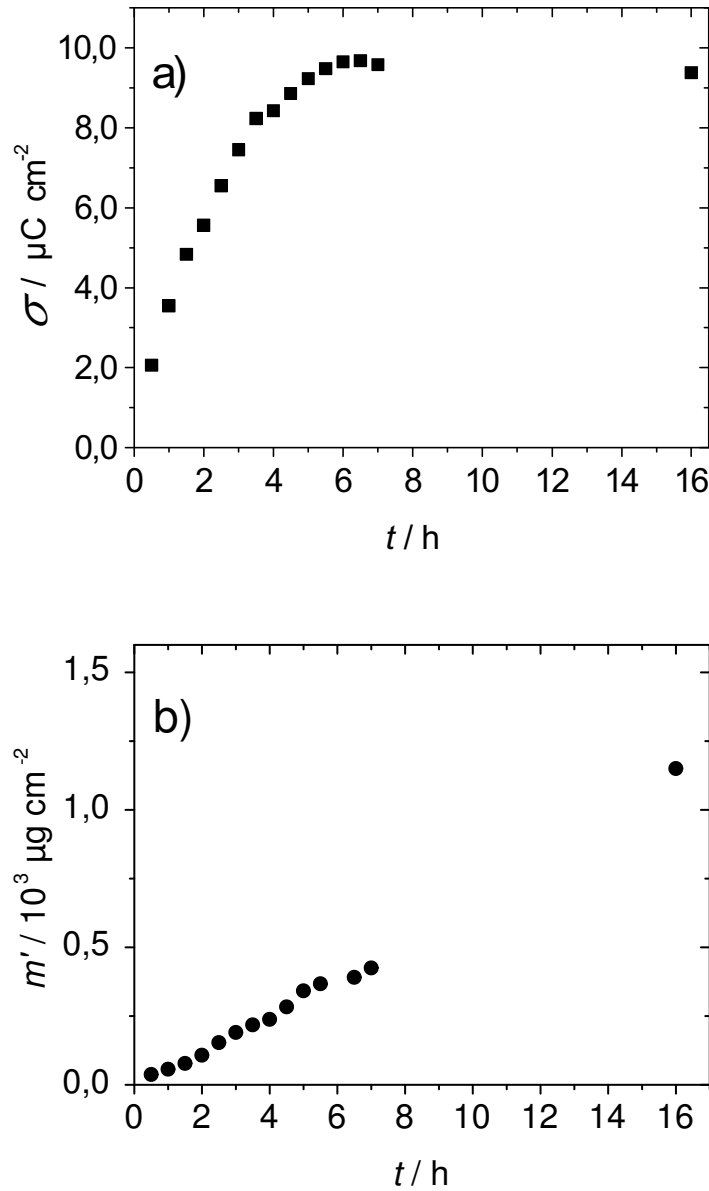
4.4.3.3 Zeitabhängigkeit der Adsorption von Ru-Nano

CV/EQCN-Experimente wurden auch für die Untersuchung der Kinetik der Adsorption der Ru(II)-diamin-modifizierten Nanopartikeln eingesetzt. Dabei wurde wie bei Fc-Nano die Zeitabhängigkeit von σ sowie m' aufgenommen (Abbildung 4.44).

In qualitativer Hinsicht weisen die Abhängigkeiten σ/t und m'/t drei Merkmale auf, die bereits für Fc-Nano diskutiert wurden: (i) einen parallelen Anstieg der beiden Parameter σ und m' in einem ersten Abschnitt; (ii) ein Plateau von σ/t ab einem bestimmten Zeitpunkt (t_{pl}) und schließlich (iii) ein kontinuierlicher Anstieg von m' im weiteren Verlauf ohne Korrelation mit σ .

Die quantitative Analyse der Abhängigkeit deutet jedoch auf eine langsamere Kinetik

Abbildung 4.44: Zeitanalyse des EQCN-Signals (Ladungsdichte σ (a) und Masse m' (b)) eines Pt-beschichteten Quarzkristalls (5 MHz, $A = 0.0105 \text{ cm}^2$) in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Ru-Nano ($c = 5.4 \text{ mg ml}^{-1}$).



der Adsorption von Ru-Nano verglichen mit Fc-Nano hin (Tabelle 4.16). Das Plateau von σ wird nach 6.5 h erreicht. Das nach 6.5 h erhaltene σ ist kleiner als es bei Fc-Nano bestimmt wurde. Wir gehen davon aus, dass der niedrigere Wert von σ_{pl} eine

Tabelle 4.16: Kinetische Parameter aus der CV/EQCN-Untersuchung von an der Pt-Elektrode adsorbierten Fc-Nano (Pt-Fc) und Ru-Nano (Pt-Ru).

System	Pt-Fc	Pt-Ru
$t_{\text{pl}}^{\text{a)}}/h$	4.5	6.5
$\sigma_{\text{pl}}^{\text{b)}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	11.85	8.66
$m'{}^{\text{c)}} / \mu\text{g cm}^{-2}$	380	420
$m'_{16\text{h}}{}^{\text{d)}} / \mu\text{g cm}^{-2}$	1560	1141

^{a)} Zeitraum des kontinuierlichen Wachstums von σ und m' bis das Plateau von σ erreicht wird

^{b)} Grenzwert von σ ,

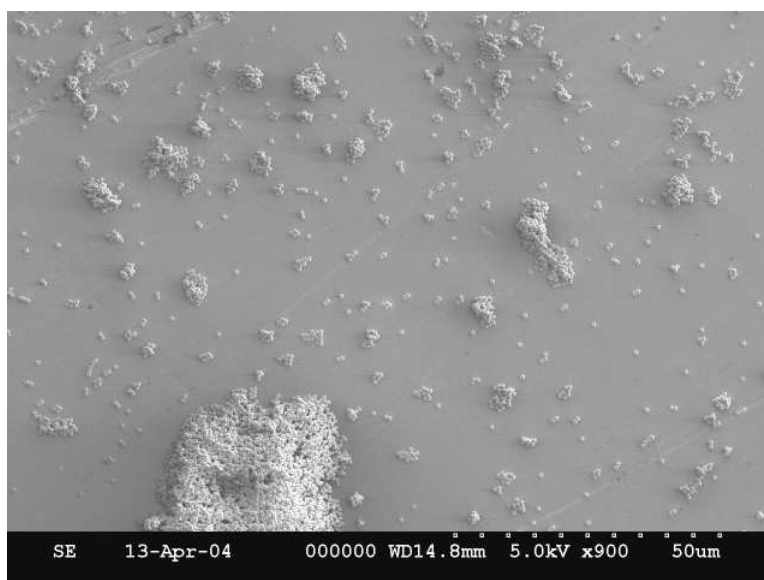
^{c)} Wert von m' bestimmt bei σ_{pl}

^{d)} Wert von m' bestimmt nach ca. 16 h

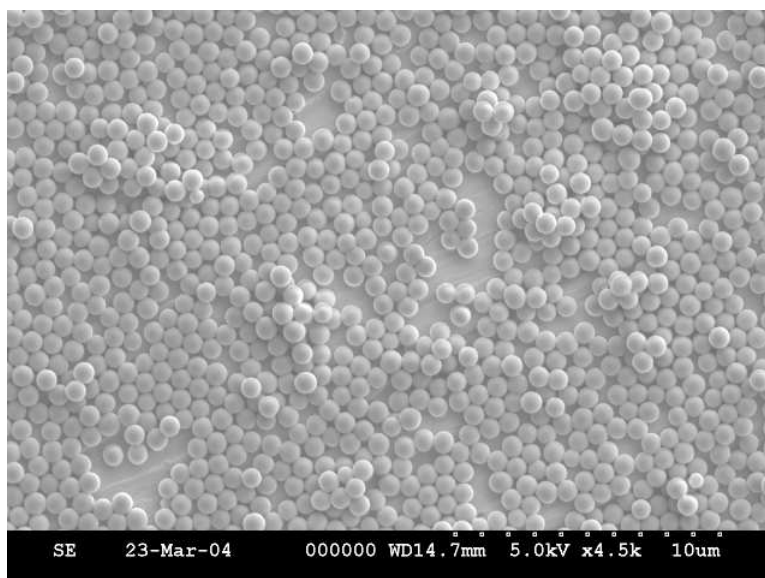
Konsequenz der niedrigeren Γ des elektrochemisch aktiven Ru-Komplexes auf Ru-Nano darstellt. Daher wird ein kleineres elektrochemisches Signal am Kristall beobachtet.

Die Eigenschaften der Adsorptionsschicht wurden wie bei Fc-Nano durch SEM-Aufnahmen charakterisiert. Das Wachstum der Schicht nach 2 h (Abbildung 4.45a) deutet auf die Bildung von Clusterstrukturen hin. Auf Grund der begrenzten experimentellen Möglichkeiten konnten wir leider nicht in mehreren Experimenten überprüfen, ob sich bei Bildung der Adsorptionsschicht um einen zufälligen oder reproduzierbaren Prozess handelt. Wie jedoch die SEM-Bilder (Abbildung 4.45b) nach t_{pl} zeigen, bildet sich wieder eine Monolage, die zahlreiche Clusterbereiche enthält. Somit ist die Struktur der Adsorptionsschicht sehr ähnlich zu der Schicht, die durch die Adsorption von Fc-Nano an der Pt-Elektrodenoberfläche gebildet wurde. Die resultierende Struktur scheint also relativ unabhängig von der immobilisierten Spezies zu sein. Diese Eigenschaft kann für die Immobilisierung an der Elektrodenoberfläche anderer katalytisch aktiven Spezies eine wichtige Rolle spielen.

Abbildung 4.45: SEM-Bilder einer Pt-Folie nach einer 2 h (a) und 6.5 h (b) dauernden Immobilisierung in einer $\text{CH}_3\text{CN}/n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ -Suspension von Ru-Nano ($c_{\text{init}} = 5.2 \text{ mg ml}^{-1}$). Für die experimentellen Details, siehe Experimenteller Teil.



(a)



(b)

4.4.3.4 Zusammenfassung der Charakterisierung von Fc-Nano und Ru-Nano

Für die mit Fc- sowie Ru(II)-Spezies-modifizierten Kieselgelnanopartikel (Fc-Nano, Ru-Nano) wurde mit mehreren spektroskopischen Methoden (UV-VIS-Spektroskopie, AAS und ICP-MS) die Oberflächenkonzentration (Γ) der redoxaktiven Spezies an den Nanopartikeln bestimmt. Das erhaltene Γ entspricht ca. 20% (Fc-Nano) bzw. 15% (Ru-Nano) des Γ der freien OH-Gruppen.

Die elektrochemischen Eigenschaften wurden durch die cyclische Voltammetrie bzw. deren Kombination mit der EQCN-Technik beobachtet. Die modifizierten Nanopartikel Fc-Nano und Ru-Nano weisen erst nach einem Adsorptionsprozess an die Elektrode ein Redoxsignal auf. Beide Spezies unterliegen einer Einelektronenoxidation, wobei die entsprechenden Fc^+ - bzw. Ru(III)-Spezies gebildet werden. Die erhaltene Werte für E^0 der adsorbierten Nanopartikel unterscheiden sich wenig (Tabelle 4.13, 4.15) von Werten, die für entsprechende Spezies (Fc-COOH, **8a**) in Lösung bestimmt wurden. Das voltammetrische Verhalten zeigt jedoch nach Analyse der Funktion $i_p^{(ox)}/v$ und $\Delta E_p/v$ einen komplizierteren Elektronentransfer als es für adsorbierte Spezies erwartet würde.

Dieses voltammetrische Verhalten beider Spezies kann den Diffusionseigenschaften des in der redoxaktiven Schale der Nanopartikel verlaufenden Hopping-Prozesses zugeordnet werden. Durch quantitative Analyse des voltammetrisches Signal nach Amatore⁴³ wurde bestätigt, dass solche Effekte bereits bei $v \approx 1 \text{ V s}^{-1}$ beobachtet werden können.

Fc-Nano wurde auch durch die potentialkontrollierte Adsorption (elektrochemische Abscheidung) an einer Pt-Elektrode sowie spontan an die Au-Elektrode immobilisiert. Die CV- sowie EQCN-Signale sind sehr ähnlich den entsprechenden Kurven der spontanen Adsorption auf die Pt-Elektrode. Dies deutet darauf hin, dass die elektrochemischen Eigenschaften der adsorbierten Schicht von der Art der Immobilisierung nur wenig beeinflusst sind. Die Untersuchung der elektrochemischen Abscheidung zeigt, dass vermutlich eine Restbedeckung auch durch freie OH-Gruppen an der Elektrode stattfindet.

Um die Adsorption von Fc-Nano und Ru-Nano an die Elektrodenoberflächen zu charakterisieren, kam die Kombination EQCN/CV zum Einsatz. Beide Spezies weisen nach der Oxidation eine Wechselwirkung mit den Gegenionen PF_6^- des Elektrolyten auf, die auf Grund des höheren Γ bei Fc-Nano stärker ist. Neben dieser Wechselwirkung wurde auch die Zeitabhängigkeit der Adsorption als Funktion σ/t und m/t beobachtet. Dabei

ergab sich ein unterschiedlicher Verlauf von σ/t und m/t . Während σ/t ein Plateau nach bestimmter Zeitraum (Fc-Nano – 4.5 h; Ru-Nano – 6.5 h) erreicht, wächst die Masse der adsorbierten Schicht kontinuierlich weiter (nach 16 h). Dies deutet auf eine begrenzte Redoxkommunikation in der Schicht, ähnlich wie es bei CV-Experimenten beobachtet wurde. Die SEM-Bilder der adsorbierten Schicht von Fc-Nano und Ru-Nano nach 4.5 bzw. 6.5 Stunden zeigen eine Monolage mit zahlreichen Clusterbereichen. Aus den Experimenten läßt sich zudem schließen, dass die Adsorption von Ru-Nano langsamer verläuft.

Schließlich läßt der Vergleich der Eigenschaften von adsorbierten Fc-Nano und Ru-Nano (Tabelle 4.16) vermuten, dass der Adsorptionsprozess auch von der redoxaktiven Spezies wenig abhängig ist. Diesen beiden Schlußfolgerungen stellen sehr wichtige Punkte für die Anwendungen in der Katalyse in Interphasen dar, da verschiedene Systeme mit verschiedenen aktiven Zentren hergestellt werden sollen.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei sehr unterschiedlichen redoxaktive Systeme in Zusammenhang mit der Katalyse in Interphasen untersucht: (i) Ir-PCP-Komplexe (ii) immobilisierte Ru(II)-diamin-Komplexe und (iii) Kieselgelnanopartikel nach Stöber modifiziert mit Fc- und Ru(II)-Spezies. Um elektrochemische sowie strukturelle Eigenschaften dieser Systeme zu bestimmen, wurden verschiedene elektroanalytische (CV, EQCN) sowie spektroskopische Methoden (NMR, UV-VIS, AAS, ICP-MS, SEM) eingesetzt.

Die Redoxeigenschaften der Ir-PCP-Komplexe **1**, **2** und **3** in Lösung wurden mit Hilfe der Cyclovoltammetrie bestimmt. Obwohl die Strukturen der Komplexe sehr ähnlich sind, zeigt das cyclovoltammetrische Verhalten unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften. Während es sich bei **2** um einen Einelektronentransferprozess $\text{Ir(III)} \rightarrow \text{Ir(IV)}$ handelt, folgt die Oxidation von **1** sowie **3** wesentlich komplizierteren Mechanismen.

Das wichtigste Merkmal der Mechanismen ist die Anwesenheit einer intramolekularen Dehydrierung, die durch C-H-Aktivierung einer *t*Bu-Gruppe verläuft. Gemeinsam mit dem Hydridanion des Komplexes kommt es zur Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls. Dieser Prozess wurde bei **1** sowie **3** beobachtet, wobei **2** bzw. **4** gebildet werden. Die Dehydrierung ist nach der Oxidation thermodynamisch günstiger als im Ir(III)-Redoxzustand und **2**⁺ bzw. **4**⁺ sind stabiler als ihre hydrierten Analoga **1**⁺ bzw. **3**⁺. Dies wurde auch durch chemische Oxidation von **1** mit dem Oxidationsmittel Tris-(4-bromphenyl)ammonium-hexachloroantimonat (TPBA) und anschließende NMR-Analyse gezeigt. Alle diese experimentellen Schlussfolgerungen wurden auch durch Computersimulationen bestätigt.

Für alle Komplexe ist nach dem Einelektronentransferprozess zu Ir(IV) eine Folgereakti-

on charakteristisch. Während sich bei **1** bzw. **2** nach der Oxidation ein elektrochemisch inaktives Produkt bildet, ist bei **3** das Produkt $\mathbf{5}^+$ zu einem weiteren Elektronentransfer fähig und Spezies $\mathbf{5}^{2+}$ im Oxidationszustand Ir(V) wird gebildet. Die Anwesenheit dieser Oxidation ist wichtig für die Diskussion über den Mechanismus der Dehydrierungskatalyse mit Ir-PCP-Komplexen, da eine oxidative Addition eines Alkans bei intermolekularer C-H-Aktivierung im Gegensatz zu einer direkten H₂-Abspaltung realistischer ist. Die intramolekulare C-H-Aktivierung gefolgt von der Bildung einer neuen Spezies wurde auch durch die voltammetrische Untersuchung einer Reaktionsmischung **1** + Cyclooctan überprüft.

Um weitere katalytisch aktiven Komplexe elektrochemisch zu charakterisieren und gleichzeitig die Systeme für die Katalyse in Interphasen zu entwickeln, kam die chemische Modifizierung einer Elektrodenoberfläche unter Bildung von chemisch modifizierten Elektroden (CME) zum Einsatz. Diese Oberflächenmodifizierung basiert auf einer schnellen Reaktion zwischen den hemilabilen *Bis*($\eta^2 - O, P - ether - phosphan$)*ruthenium*(II)-Komplexen **7** und an einer Pt-Scheibenelektrode angebundenen Diaminosiloxan-Einheiten, die zur Bildung von immobilisierten *Bis*($\eta^1 - P - etherphosphan$)(*diamin*)*ruthenium*(II)-Komplexen **8** an der Elektrode (CME **9**) führt. Somit dient die Diaminosiloxan-modifizierte Pt-Elektrode als ein zweizähniger Ligand für die Ru(II)-Komplexe.

Zuerst wurden die Komplexe in Lösung charakterisiert, um Werte für das Formalpotential E^0 zu gewinnen. Alle Komplexe weisen eine Einelektronenoxidation zu Ru(III) auf, wobei **7c** aufgrund seiner extremen Labilität nicht charakterisiert werden konnte. Durch diese cyclovoltammetrische Untersuchung wurde ein Zusammenhang zwischen dem E^0 der Ru(II)-diamin- bzw. Ru(II)-bis-ether-Komplexe (**7a**, **7b**; **8a-c**) und der Persistenz abhängig vom Substituenten an den P-Atomen aufgezeigt: **7a** > **7b** $\gg$ **7c** und **8a** > **8c** > **8b**.

Die Immobilisierung durch Diaminsiloxanbrücken war nur bei den Ph- und Me-Spezies erfolgreich (**9a** und **9c**), obwohl die Persistenz der reagierenden *i*Pr- im Vergleich zu der Me-Spezies höher ist. Dies deutet auf die entscheidende Rolle der chemischen Eigenschaften der an der Elektrode gebildeten Ru(II)-Diamin-Spezies (und nicht der reagierenden Ru(II)-bis-ether-Spezies) für die erfolgreiche Immobilisierung hin. Die Werte des Formalpotentials von **9a** und **9c** sind fast identisch zu denen, die für **8a** und **8b** in der Lösung erhalten wurden. Daraus lässt sich auch eine ähnliche katalytische Aktivität

vermuten. Diese chemisch modifizierten Elektroden weisen eine Stabilität auf, die mit einem Modellsystem mit immobilisierten Ferrocen-Spezies vergleichbar ist. Durch das negative Ergebnis der Reaktion von **7a** mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan wurde auch gezeigt, dass der Ligand an der Elektrode einen zweizähligen Charakter haben muss.

Nanopartikel nach Stöber mit Fc- (Fc-nano) sowie Ru(II)-Spezies (Ru-nano) als modifizierende Zentren wurden bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften der Nanopartikel und ihrer Interaktion mit der Elektrodenoberfläche untersucht. Ein Adsorptionsprozess an einer Pt-Scheibenelektrode wurde sowohl für Fc- sowie Ru-Nano beobachtet. Darüber hinaus wurde Fc-Nano durch Einsatz eines bestimmten Potentials an der Elektrode immobilisiert (elektrochemische Abscheidung). Dieser elektrochemische Prozess wurde für Ru(II)-Nano nicht beobachtet.

Die erhaltenen E^0 von Fc-Nano und Ru-Nano entsprechen den Werten der freien Fc-Siloxan-Spezies bzw. Ru(II)-diamin-Spezies **8a**. Dies deutet auf ähnliche elektrochemische und chemische Eigenschaften der an den Nanopartikeln immobilisierten Redoxspezies hin. Das voltammetrische Signal von Fc-Nano sowie Ru-Nano weist jedoch Abweichungen im Stromverhalten auf, wobei ein Übergang zwischen Adsorptions- und Diffusionscharakteristika des Elektronentransfers beobachtet wurde. Der Elektronentransfer zwischen der Elektrode und den aktiven Zentren der Nanopartikel ist stark abhängig von der Geschwindigkeit der Redoxkommunikation (D_{hop}) in der aktiven Schale der Nanopartikel.

Um den Adsorptionsprozess der Nanopartikel zu charakterisieren, wurde das Wachstum der Nanopartikelschicht an der Pt-Elektrode und Au-Elektrode (für Fc-Nano) mit Hilfe einer EQCN detektiert. Dabei ergab sich eine Zeitabhängigkeit der Ladungsdichte (σ) und der Masse (m'). Nach einer bestimmten Zeit erreicht $\sigma = f(t)$ ein Plateau, während eine weitere Zunahme von m' beobachtet werden kann. Daraus schließen wir, dass es sich um ein Limit der Redoxkommunikation durch die Schicht der Nanopartikel wegen der begrenzten Zeitskala eines EQCN/CV-Experiments handelt. Mit dieser Untersuchung haben wir die erste elektrochemische Charakterisierung der modifizierten Kieselgelnanopartikel nach Stöber erreicht.

SEM-Aufnahmen der an der Elektrode immobilisierten Nanopartikel zeigten die Struktur der Adsorptionsschicht. Während für Fc-Nano an der Pt-Elektrode eine kompakte

te Monolage mit relativ kleinen Clustern charakteristisch ist, bilden sich an der Au-Elektrode deutlich größere Clusterbereiche. Allerdings ist der Adsorptionsprozess an die Pt-Elektrode nur wenig abhängig von der redoxaktiven Spezies, da sowohl Fc-Nano als auch Ru-Nano eine ähnliche Monolagen aufweisen. Dies kann eine sehr wichtige Rolle für die Immobilisierung anderer katalytisch aktiven Spezies in Zukunft spielen.

Die elektrochemische Untersuchungen aller drei Systeme (Ir-PCP-Komplexe, mit dem Ru(II)-Komplex modifizierte Elektrode und Nanopartikel nach Stöber) zeigen verschiedene Wege um ein katalytisch aktives Interphasensystem mit Hilfe der Elektrochemie zu charakterisieren. Dabei können Informationen über den Redoxmechanismus und elektrochemische Aktivierung (Ir-PCP-Komplexe), Eigenschaften vor und nach der Immobilisierung (modifizierte Elektrode) gewonnen oder die Charakterisierung der Redoxkommunikation der aktiven Zentren in Interphasen (Nanopartikel) durchgeführt werden. Die gewonnenen Ergebnisse unserer Charakterisierung, die hier vorgestellt wurden, stellen eine Basis für die Anwendungen in der Katalyse dar. Diese Anwendungen sollen später außerhalb dieser Doktorarbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“ durchgeführt werden.

Kapitel 6

Experimenteller Teil

6.1 Experimentelle Methoden und Verfahren

6.1.1 Cyclische Voltametrie

Meßgerät. Als Meßgerät für die cyclische Voltammetrie diente eine elektrochemische Workstation BAS 100 B/W der Firma BAS (Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN, USA), die an einen Standard Intel Pentium II PC angeschlossen war. Zur Aufnahme und Auswertung der Messdaten wurde das Programm BAS 100W Version 2.0 benutzt. Die Daten werden durch dieses Programm auch in Textdateien ungewandelt und dann für die numerische Simulationen mit dem Programm DigiSim 2.1 (Firma BAS) sowie weiter zur Auswertung mit dem Program Origin 6.0 (ORIGINLAB Corp., Northampton, MA, USA) benutzt.

Messzelle. Für alle CV-Messungen, die mit dem BAS 100 B/W durchgeführt wurden, fand eine gasdichte Dreielektrodenzelle (20 ml) aus Glas Verwendung. Die Zelle wurde vor jedem Experiment 3 mal evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt, um die Anwesenheit von Luft während des Experiments zu vermeiden. Alle Messungen wurde unter Argonatmosphäre durchgeführt.

Arbeitselektrode. Eine Pt-Scheibenelektrode mit Durchmesser 3 mm der Firma METROHM (Filderstadt, D) wurde verwendet. Die elektroaktive Elektrodenoberfläche wurde durch Ferrocen-Messungen bestimmt ($A = 0.064 \text{ cm}^2$). Vor jedem Experiment wurde die Elektrode ca. 3 Minuten mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.3 μm (BUEHLER, Lake Bluff, IL, USA) poliert und schließlich mit H_2O und Acteon abgewaschen. Die getrocknete Elektrode wurde dann in die Zelle eingetaucht.

Gegenelektrode. Als Gegenelektrode kam ein spiralförmig gewundener Pt-Draht ($d = 1$ mm) zum Einsatz. Die Gegenelektrode wurde ca. 2-3 cm in der Zelle eingetaucht.

Referenzelektrode. Es wurde eine Doppelreferenzelektrode nach Garreau et al.⁹¹ eingesetzt, deren Formalpotential dem E^0 von Ag/Ag^+ ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0$) entspricht.⁹²

Potentialstandard. Alle Potentiale in dieser Arbeit sind auf den externen Standard Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) bezogen.⁹³ Zur Bestimmung des Formalpotentials der Oxidation von Fc (ALDRICH, München, D) wurden 3 Reihen mit 4 Konzentrationen bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten zwischen $0.02 - 10 \text{ V s}^{-1}$ aufgenommen. Aus diesen insgesamt 108 CV-Experimenten wurde dann E^0 nach Gleichung (3.2) berechnet. Es wurde $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.218 \text{ V}$ gegen Ag/Ag^+ für CH_2Cl_2 und $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.094 \text{ V}$ gegen Ag/Ag^+ für CH_3CN bestimmt. Alle erhaltene Potentiale wurden mit diesem Wert korrigiert nach:

$$E_{\text{kor}}^0 = E_{\text{gg. Ag/Ag}^+}^0 - E_{\text{Fc/Fc}^+}^0$$

Grundstromkorrektur. Alle Cyclovoltammogramme in dieser Arbeit - wenn nicht anders angegeben - sind grundstromkorrigiert, wobei die Grundstromkurven vor der Zugabe des Substrats aufgenommen und später mit Hilfe des BAS 100 W-Programms subtrahiert wurden. Die korrigierten CV-Kurven können dann für die weitere Auswertung der elektrochemischen Eigenschaften benutzt werden.

***iR*-Kompensation.** Um den *iR*-Drop⁹⁴ zu kompensieren, wurde die elektronische Kompensationsschaltung des BAS 100 B/W verwendet. Jedoch ist die elektronische Kompensation des Widerstands nicht vollständig und bei höheren v und c können die CV-Messungen durch den so genannten unkompensierten Widerstand (R_u) beeinflusst werden. Dadurch verändert sich die Form sowie manche Parameter (ΔE_p) der Cyclovoltammogramme. Um diesen unkompensierten Widerstand zu berechnen, wurde eine numerische Methode von Eichhorn et al.⁶⁹ verwendet. Der erhaltene Wert für R_u diente auch als „Input“-Parameter für die Computersimulationen.

Computersimulationen. Die numerische Simulationen wurde mit Hilfe des kommerziellen Programms DigiSim 2.1 von BAS (Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN, USA) auf einem Athlon 1800+ PC durchgeführt. Das Programm basiert auf dem FIFD-Algorithmus.⁵⁵ Die Werte für die Temperatur $T = 298.5 \text{ K}$ und die Transferkoeffizi-

enten $\alpha = 0.5$ waren festgelegt. Die Simulationen der Voltammogramme wurden unter der Annahme semiinfiniten Diffusion und mit der "Pre-equilibrium" Option nur für chemische Reaktionen durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten blieben konstant für beide Redoxformen der Spezies.

Die simulierten Kurven wurden am Anfang des Prozesses manuell an die experimentellen angepasst und anschließend zur automatischen „Fitting“-Prozedur freigegeben, wenn nicht anderes in der Arbeit angegeben.

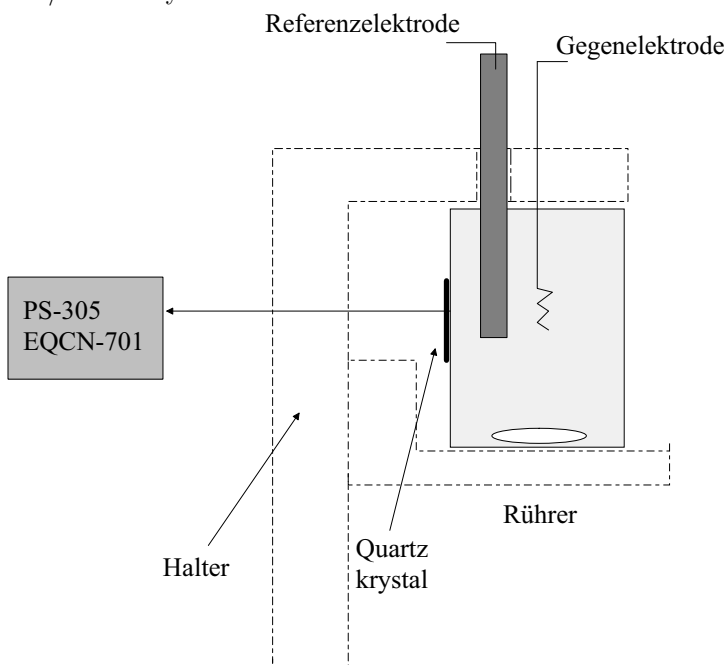
6.1.2 Elektrochemische Quarzkristallnanowaage (EQCN)

Messgerät. Die EQCN-Experimente wurden auf einem ELCHEMA System EQCN-701 mit einem Potentiostat PS-305, (Postdam, NY, USA) durchgeführt. Die gleichzeitig laufende Voltammetrie wurde mit einem EG&G Sweep Generator (Gaithersburg, MD, USA) kontrolliert (ohne iR -Kompensation). Das gesamte System wurde über einem Pentium IV PC (HEWLETT-PACKARD, Palo Alto, CA, USA) gesteuert und gemessene Daten mit den Programmen LabView 4.1 der Firma NATIONAL INSTRUMENTS (Austin, TX, USA) und Origin 6.0 bearbeitet.

Messzelle. Als Messzelle für die EQCN/CV-Messungen diente eine kommerzielle ELCHEMA Glaszelle (40 ml) mit horizontaler Anordnung des Kristalls (Abbildung 6.1). Die Zelle wurde in einem Halter von ELCHEMA angebracht. Die Zelle wurde vor jedem Experiment evakuiert und mit N_2 eingefüllt.

Quarzkristall. Die verwendeten Kristalle waren kommerziell verfügbare polierte Pt-beschichtete 5 MHz "AT-cut" Quarzkristalle (INTERNATIONAL CRYSTAL MANUFACTURING, Oklahoma City, OK, USA) ohne eine adhesive Lage zwischen dem Kristall und der Pt-Schicht. Jeder Kristall wurde an der Wand der Messzelle mit dem 3140 RTV Coating Silicon (DOW CORNING, Midland, MI, USA) befestigt. Nach dieser Prozedur wurde der Kristall mit H_2SO_4/HNO_3 (2:1) für ca. 10 Sekunden und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Vor jeder Messung kam „potential cycling“ zwischen -1.5 V und + 1.5 V gegen Ag/AgCl zum Einsatz. Die Kristalloberfläche wurde über Fc-Messungen charakterisiert und im nächsten Experiment mit 5 mM $CuSO_4$ in 0.5 M H_2SO_4 nach Halseid⁵⁷ kalibriert.

Abbildung 6.1: Schematisches Model eines EQCN-Experiments mit dem ELCHEMA EQCN-701/PS-305 System



Referenz- und Gegenelektrode. Als Referenzelektrode diente eine kommerzielle Ag/AgCl-Elektrode der Firma ELCHEMA. Ähnlich wie bei der Doppelreferenzelektrode wurden die Potentiale auch in diesen Fall gegen Fc/Fc^+ korrigiert. Als Gegenelektrode wurde eine selbst hergestellte Pt-Spirale ($d \approx 1 \text{ mm}$) verwendet. Beide Elektrode wurden in Ringen des Halters befestigt.

6.1.3 UV-VIS Spektrometrie

Messgerät. Die UV-VIS-Spektren wurden auf dem PERKIN-ELMER Lambda 2 (Wellesley, MA, USA) Spektrometer aufgenommen. Die eingebaute polychromatische Hg-Lampe (PERKIN-ELMER) kam in Kombination mit einem monochromatischen Gitter (aktiv in Bereich 300 - 900 nm) zum Einsatz. Es wurde ein „Blank-Reference“-Setup mit einer Referenzprobe (Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben) verwendet. Das Spektrometer wurde von einem Standard-Pentium III PC mit einem kommerziellen Programm UV-VIS Scan von PERKIN-ELMER gesteuert. Die Auswertung der erhaltenen Daten wurde mit Hilfe des Programms Origin 6.0 durchgeführt.

Küvetten. Es wurden SiO_2 -Küvetten ($d = 1 \text{ cm}$) mit einer Teflonkappe verwendet, um UV-VIS Spektren zu erhalten. Die Küvetten wurden vor jedem Experiment wurden mit

H₂O, Aceton und dem entsprechenden Lösungsmittel abgespült.

Lösungsmittel. Für die UV-VIS-Spektrometrie wurden UVA-Sol Grade Lösungsmittel von Merck (Darmstadt, D) eingesetzt: CH₂Cl₂, *i*PrOH und C₂H₅OH. Sie wurden nicht weiter getrocknet oder destilliert. Für wässrige Lösungen wurde destilliertes Wasser ohne weitere spezielle Reinigungsprozedur verwendet. Alle diese Lösungsmittel wiesen kein Signal bei UV-VIS Experimenten im Bereich 300-900 nm auf.

Probenvorbereitung. N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocencarboxamid, **10**, (Konzentrationsbereich 0.01 - 0.1 mM) und die mit Fc modifizierten Nanopartikel, Fc-Nano, (4 - 6 mg ml⁻¹) wurden in 20 ml der organischen Lösungsmittel (CH₂Cl₂, *i*PrOH, C₂H₅OH) oder in 20 ml einer 1M KOH-Lösung mit Hilfe eines Ultraschallbads suspendiert. Die Zeitdauer der Prozedur wurde mit 0.5 h für **10** und 2 h für Fc-Nano ausgewählt bis kein Sediment mehr zu beobachten war.

6.1.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Messgerät. Alle SEM-Experimente wurden in einem HITACHI S-4300 SE/N Elektronenmikroskop (Pleasanton, CA, USA) durchgeführt. Das Elektronenmikroskop wurde von einem Pentium IV PC gesteuert und die SEM-Bilder wurden mit einem Programm der Firma HITACHI bearbeitet. Die Initial-Energie der Elektronenquelle war 5 keV für alle Messungen. Kontrast und Auflösung wurden manuell korrigiert.

Probenvorbereitung. Alle Pt- und Au-Folien wurden vor der Immobilisierung der Nanopartikel mehrmals poliert, um Bedingungen zu erhalten, die den polierten Quarzkristallen entsprechen. Dazu wurden Carbonscheiben der Firma PRAKTAL (Holgenmall, Norwegen) mit Partikelgrößen von 4, 2, 1, 0.5, und 0.05 μ m benutzt. Die Folien wurden anschließend mit Wasser und Aceton abgespült und bei 100 °C getrocknet. Dann fand die Immobilisierung der ausgewählten Kieselgelnanopartikel statt.

Alle Proben wurden vor dem SEM-Experiment mit Kohlenstoff beschichtet, um eine bessere Leitfähigkeit zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde ein Gerät Polaron CC 7650 SEM der Firma QUORUM TECHNOLOGIES (New Haven, GB) mit induktiv geheizten Kohlenstoffstäbchen (QUORUM TECHNOLOGIES) im Vakuum (0.01 mBar) verwendet. Bei einer Spannung von 2 kV wurde jede Probe 5 $\times$ 8 s mit Kohlenstoff beschichtet.

6.1.5 Routinemethoden

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

FAB-Massenspektren. FAB-MS wurden an einem Quadrupol-Massenspektrometer TSQ 70 der Firma FINNIGAN Mat (San Diego, CA, USA) mit einer Ionenquellentemperatur von 50 °C in einer NBA-Matrix aufgenommen.

NMR-Experimente. ^1H -, ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren wurden am Spektrometer AMX 400 mit Standardtechniken und Programmen der Firma BRUKER (Ettlingen, D) gemessen. Deutერიertes Lösungsmittel CH_2Cl_2 von der Firma Merck (Darmstadt, D) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die Werte für chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und auf den TMS-Standard bezogen.

6.2 Lösungsmittel und Leitsalz für die Elektronanalytik

6.2.1 Leitsalz $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$.

Tetra- n -butylammoniumhexafluorophosphat in der Konzentration $c = 0.1\text{ M}$ diene als Leitsalz für alle elektrochemischen Experimente. Bei den CV-Messungen am BAS 100 B/W wurde $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ verwendet, das nach der Prozedur von Dümmling et al.⁹⁵ synthetisiert wurde. Nach der Synthese wurde das Leitsalz 3 mal aus Isopropanol umkristallisiert und unter Vakuum 72 h getrocknet. Für die Messungen, die am ELCHEMA EQCN/CV-System durchgeführt wurden, kam kommerziell erhältliches $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ der Firma ALDRICH (München, D) zum Einsatz. Es wurde wie synthetisiertes Leitsalz umkristallisiert und getrocknet.

6.2.2 Dichlormethan

Für alle elektroanalytischen Experimente wurde mit Cyclohexan stabilisiertes CH_2Cl_2 von FLUKA (Neu-Ulm, D) verwendet. Der Stabilisator wurde durch fraktionierte Destillation bei atmosphärischem Druck über eine Füllkörperkolonne ($l = 1\text{ m}$, $d = 5\text{ cm}$) abgetrennt. Das so gereinigte CH_2Cl_2 wurde mit aktiviertem basischem Al_2O_3 (Aktivierung von Al_2O_3 : 4h, Vakuum $\leq 10^{-3}\text{ mbar}$, $T = 400^\circ\text{C}$) 24 Stunden lang getrocknet. Nach Zugabe des Leitsalzes (0.1M) erfolgten drei "freeze-pump-thaw"-Zyklen, um atmosphärischen Sauerstoff zu eliminieren. So vorbereitetes Lösungsmittel wies kein

Oxidations- oder Reduktionssignal im Potentialbereich -2.0 - 1.5 V gg. Ag/Ag⁺ auf.

6.2.3 Acetonitril

Über CaCl₂ vorgetrocknetes Acetonitril wurde 4 h mit P₂O₅ am Rückfluß gekocht und abdestilliert. Dies wurde mit Natriumhydrid (60 % Dispersion in Mineralöl, FLUKA) und nochmals P₂O₅ wiederholt. So gereinigtes Acetonitril wurde 24 h mit aktiviertem Al₂O₃ getrocknet.

6.3 Präparativer Teil

6.3.1 Ir-PCP Komplexe.

Alle verwendeten Ir-PCP-Komplexe wurden von Mohammad (Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen) synthetisiert¹⁴ und durch NMR und MS Analyse charakterisiert. Alle Verbindungen wurden unter Argon aufbewahrt.

6.3.2 Ru(II)-Komplexe.

Bis(η^2 - O, P - ether - posphan)ruthenium(II)- und *Bis*(η^1 - P - ether - posphan) (*diamine*)ruthenium(II)-Komplexe waren Produkte der Synthesen von Dr. Z.-L. Lu und I. Warad (Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen).³⁶ Alle Komplexe wurden vor den Experimenten durch NMR charakterisiert.

6.3.3 Oberflächemodifizierung einer Pt-Scheibenelektrode

Die Pt-Elektrode ($A = 0.064 \text{ cm}^2$) wurde in einem Ultraschallbad 30 min lang gereinigt, mit α -Al₂O₃ (BUEHLER) zum Spiegelglanz poliert, mit Wasser abgespült und in 2M H₂SO₄ oxidiert bis eine charakteristische Welle⁹⁶ zu beobachten war. Dieser Vorbereitungsprozedur folgte eine Silanisierung der Elektrodenoberfläche. Nach Murray et al.²⁵ wurde die oxidierte Pt-Elektrode für ca. 1 h bei Raumtemperatur in einer 15-%igen Lösung von 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan (AVOCADO, Karlsruhe, D) in Toluol getaucht. Dann wurden für die Oberflächenmodifizierung entweder Ferrocencarbonsäure nach Murray et al.²⁵ oder *Bis*(η^2 - O, P - ether-posphan)ruthenium(II)-Komplexe wie unten beschrieben verwendet.

Für die Bis(η^2 - *O,P*- ether-posphan)ruthenium(II)-Komplexe **7** wurden zwei verschiedene Synthesewege verwendet. **7a** wurde vor der Immobilisierung als Feststoff von Lu isoliert³⁶ und unter Argon aufbewahrt. Daraus wurde eine 1 mM Lösung ($V = 20$ ml) in CH_2Cl_2 vorbereitet, um die Oberflächenreaktion mit angebundenem 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan durchzuführen. Die mit diesem Diaminosiloxan modifizierte Elektrode wurde für 2 h in die Lösung von **7a** getaucht. Nach dieser Reaktion wurde die modifizierte Elektrode mit CH_2Cl_2 abgespült und in die CV-Zelle getaucht.

Die Immobilisierung von **7b** und **7c** verlief in ihren frisch hergestellten und unter Argon aufbewahrten ca. 1 mM Lösungen in *i*-Propanol. In diesen Lösungen wurde eine mit dem Diaminosiloxan modifizierte Elektrode getaucht. Die Immobilisierungszeit war ebenso wie bei **7a** 2 h. Danach wurde die Elektrode mit *i*-PrOH und CH_2Cl_2 abgespült und mit der CV in der Messzelle charakterisiert.

Die Reaktion mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS) wurde nach²⁴ durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen der Immobilisierung von **7a** wurden gleich wie bei der mit 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan modifizierten Elektrode ausgewählt.

6.3.4 Ferrocen-modifizierte Kieselgelnanopartikel nach Stöber.

Die Oberflächenmodifizierung der Kieselgelnanopartikel wurde von B. Schetter (Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen) im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt.⁵¹ Durch diese Prozedur können die unporösen monodispersen Kieselgelnanopartikel mit einem Durchmesser zwischen 800 nm erhalten werden. Die Größe der Nanopartikel wurde durch SEM bestimmt.

Nach der Herstellung wurden die Nanopartikel gewaschen (2-mal mit destilliertem Wasser und Isopropanol in Ultraschallbad), getrocknet (24 h, 120 °C in Vakuum) und dann weitere 4 Tage lang bei 600 °C gegläht. Schließlich wurden sie vorsichtig gemörsert und mit HCl und destilliertem Wasser im Ultraschallbad gewaschen. Nach dieser Prozedur ändert sich die Größe der Nanopartikel nicht, wie es von Schetter bewiesen wurde.⁵¹

Die Nanopartikeloberfläche wurde anschließend mit (N-(3-Triethoxysilyl)-propylferrocen-carboxamid; **10**) modifiziert. Durch eine Interaktion zwischen den freien Hydroxyl-

gruppen der Nanopartikel und den Methoxygruppen von **10** findet die Oberflächenmodifizierung statt (Abb. 18). Diese Synthese wurde in getrocknetem Toluol für 24 h am Rückfluß durchgeführt. Nach dem Waschen (2-mal Toluol und 5-mal Dichlormethan) wurden die Nanopartikel im Vakuum bei 100 °C getrocknet. Die modifizierten Nanopartikel wurden dann durch verschiedene analytische Methoden charakterisiert (^1H -, ^{13}C -NMR in Lösung, Festkörper ^1H -, ^{13}C -NMR und FAB-MS).

6.3.5 Ru(II)-Diamin-modifizierte Kieselgelnanopartikel nach Stöber.

Zur Modifizierung der Kieselgelnanopartikel mit *Bis*($\eta^1-P-ether-posphan$)(*diamin*) *ruthenium*(II)-Komplexen diente die Reaktion zwischen 3 – (2 – *Aminoethylamino*) – *propyltrimethoxysilan* und *Bis*($\eta^2-O, P-ether-posphan$)*ruthenium*(II)-Komplexen.⁹⁷ Die Modifizierung wurde als ein Teil der Zulassungsarbeit von D. Straub (Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen) durchgeführt.⁵² Ähnlich wie bei Fc-modifizierten Nanopartikeln wurde das erhaltene Material durch analytischen Methoden (^1H -, ^{13}C -NMR in Lösung, Festkörper ^1H -, ^{13}C -NMR im Festkörper und FAB-MS) charakterisiert.

Literaturverzeichnis

- [1] Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, Germany, 1997.
- [2] Solsona, B.; Blasco, T.; Lopez Nieto, J. M.; Pena, M. L.; Rey, F.; Vidal-Moya, A. *J. Catal.* **2001**, *203*, 443–452.
- [3] Lopez Nieto, J. M. ; Soler, J.; Concepcion, P.; Herguido, J.; Menendez M. Santamaria J. *J. Catal.* **1999**, *185*, 324–332.
- [4] Yoon, Y. S.; Suzuki, K.; Hayakawa, T.; Hamakawa, S.; Shishido, T.; Takehira, K. *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 165–172.
- [5] Macho, V.; Kralik, M.; Jurecekova, E.; Jurecek, L. *Petroleum and Coal* **1997**, *39*, 46–51.
- [6] Williams, B. A.; Miller, J. T.; Snurr, R. Q.; Kung, H. H. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 61–74.
- [7] Vislovskiy, V. P.; Suleimanov, T. E.; Sinev, M. Y.; Tulenin, Y. P.; Margolis, L. Y.; Cortes Corberan, V. *Catal. Tod.* **2000**, *61*, 287–293.
- [8] Denayer, J. F.; Baron, G. V.; Vanbutsele, G.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 3553–3561.
- [9] Narbeshuber, T. F.; Vinek, H.; Lercher, J. A. *J. Catal.* **1995**, *157*, 388–95.
- [10] Lefort, L.; Amariglio, A.; Amariglio, H. *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 125–131.
- [11] Smith, G. V. *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1999.
- [12] Lee, D. W.; Kaska, W. C.; Jensen C. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 5731–5734.

- [13] Crabtree, R. H.; Mihelcic, J. M.; Quirk, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738–7739.
- [14] Mohammad, H. A. Y.; Grimm, J. C.; Eichele, K.; Mack, H.-G.; Speiser, B.; Novak, F.; Quintanilla, M. G.; Kaska, W. C.; Mayer, H. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 5775–5784.
- [15] Krogh-Jespersen, K.; Czerw, M.; Goldman, A. S. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *189*, 95–110.
- [16] Crabtree, H. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437–2450.
- [17] Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1999**, 2443–2449.
- [18] Wei-wei, X.; Rosini, G. P.; Gupta M.; Jensen M. G.; Kaska W. C.; Krogh-Jespersen K.; Goldman A. S. *Chem. Commun.* **1997**, 2273–2274.
- [19] Niu, S.; Hall, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3992–3999.
- [20] Li, S.; Hall, M. B. *Organometallics* **2001**, *20*, 2153–2160.
- [21] Fan, H.-J.; Hall, M. B. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *189*, 111–118.
- [22] Schäfer, H. J. *Organic Electrochemistry*, Marcel Decker, New York:, 2001.
- [23] Moses, P. R.; Wier, L.; Murray, R. W. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1882–1886.
- [24] Lenhard, J.R.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *78*, 195–201.
- [25] Lenhard, J. R.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7870–7875.
- [26] Murray, R. W. *Molecular Design of Electrode Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, USA:, 1992.
- [27] Murray, R. W. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 135–141.
- [28] Snell, K.D.; Keenan, A. G. *Chem. Soc. Rev.* **1979**, 259–281.
- [29] Abruna, H. D.; Meyer, T. J.; Murray R. W. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3233–3240.
- [30] Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst A. R. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 379–390.
- [31] Merz, A.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3222–3223.
- [32] Van de Mark, M. R.; Miller, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3223–3225.

- [33] Oyama, N.; Ohsaka, T.; Okajima, T. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 979–981.
- [34] Anson, F. C.; Ni, C. L.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3442–3450.
- [35] Skladal, P.; Morozova, N. O.; Reshetilov A. N. *Biosens. and Bioelectron.* **2002**, *17*, 867–873.
- [36] Lu, Z.-L.; Eichele, K.; Warad I.; Mayer H. A.; Lindner E.; Jiang Z.-J.; Schurig V. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1308–1315.
- [37] Lindner, E.; Warad, I.; Eichele, K.; Mayer, H. A. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 49–56.
- [38] Lindner, E.; Ghanem, A.; Warad, I.; Eichele, K.; Mayer, H. A.; Schurig, V. *Tetrahedron* **2003**, *14*, 1045–1053.
- [39] Lu, Z.-L.; Eichele, K.; Lindner, E.; Mayer, H. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 365–369.
- [40] Lindner, E.; Al-Gharabli, S.; Warad, I.; Mayer, H. A.; Steinbrecher, S.; Plies, E.; Seiler, M.; Bertagnolli, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 161–171.
- [41] Lindner, E.; Jaeger, A.; Auer, F.; Wegner, P.; Mayer, H. A.; Benez, A.; Auer, D.; Plies, E. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 217–225.
- [42] Takada, K.; Abruna, H. D. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 249–256.
- [43] Amatore, C.; Bouret, Y.; Maisonhaute, E.; Goldsmith, J. I.; Abruna, H. D. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2206–2226.
- [44] Akiyama, T.; Inoue, K.; Kuwahara, Y.; Terasaki, N.; Niidome, Y.; Yamada, S. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *550-551*, 303–307.
- [45] Brankovic, S. R.; Wang, J. X.; Zhu, Y.; Sabatini, R.; McBreen, J.; Adzic, R. R. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524-525*, 231–241.
- [46] Harnisch, J. A.; Pris, A. D.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5829–5830.
- [47] Payne, C. *The Colloid Chemistry of Silica*, American Chemical Society:, 1994.
- [48] Raja, R.T.; Meurig, J *Chem. of Nanostruct. Mater.* **2003**, *13*, 329–357.
- [49] Gupta, M.; Hagen, Ch.; Kaska W. C.; Cramer R. E.; Jensen C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840–841.

- [50] Eichhorn, E.; Speiser, B. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *365*, 207–212.
- [51] Schetter, B. Diplomarbeit , Universität Tübingen, **2003**.
- [52] Straub, D. *Zulassungsarbeit*, Universität Tübingen:, 2004.
- [53] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, John Wiley Sons, New York, NY, USA:, 1980.
- [54] Speiser, B. in A. J. Bard, M. Stratmann und H.J Schäfer (Hrsg.), *Encyclopedia of Electrochemistry, Band 8*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany:, 2004.
- [55] Rudolph, M.; Reddy, D. P.; Feldberg, S. W. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 589–600.
- [56] Kolasinski, K. W. *Surface Science*, John Wiley & Sons:, 2002.
- [57] Halseid, R. Dissertation, NTNU Trondheim, Norwegen, **2004**.
- [58] Borsdorf, R.; Scholz, M. *Spectroscopic Methods (IR, UV/VIS) in Organic Chemistry. 5th Ed.*, VCH, Weinheim, Germany:, 1988.
- [59] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy, Second Edition.*, Springer Verlag, Berlin, Germany:, 1998.
- [60] Ludwig, Kai; Rajendran, Lakshmanan; Speiser, Bernd. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *568*, 203–214.
- [61] McKinlay, K. J.; Scotchford, C. A.; Grant, D. M.; Oliver, J. M.; King, J. R.; Brown, P. D. *Physics Conference Series* **2004**, *179*, 87–90.
- [62] Bennett, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4741–4742.
- [63] Wong-Foy, A. G.; Bhalla, G.; Liu, X. Y.; Periana, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14292–14293.
- [64] Wang, W.-B.; Lu, S.-M.; Yang, P.-Y.; Han, X.-W.; Zhou, Y.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10536–10537.
- [65] Van Senden, J. G.; Van Broekhoven, E. H.; Wreesman, C. T. J.; Ponec, V. *J. Catal.* **1984**, *87*, 468–477.
- [66] Burk, M. J.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8025–8032.
- [67] Moulton, Ch. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.

- [68] Gupta, M.; Kaska, W. C.; Jensen G. H. *Chem. Commun.* **1997**, 461–462.
- [69] Eichhorn, E.; Rieker, A.; Speiser, B. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *256*, 243–249.
- [70] Vallat, A.; Parson, M.; Roullier L.; Laviron E. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2153–2157.
- [71] Evans, D. H. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739–751.
- [72] Luo, W.; Feldberg, S. W.; Rudolph M. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368*, 109–113.
- [73] Gaudiello, J. G.; Wright, T. C.; Jones R. A.; Bard A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 888–897.
- [74] Fitch, A.; Edens; G. J. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *267*, 1–13.
- [75] Edens, G. J.; Fitch, A.; Lavy-Feder A. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*, 139–154.
- [76] Conelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [77] Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 178–190.
- [78] Amatore, C.; Saveant, J.M. *J. Electroanal. chem.* **1977**, *85*, 27–46.
- [79] Amatore, C.; Saveant, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *102*, 21–40.
- [80] Dietrich, M.; Heinze, J.; Krieger C.; Neugebauer F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5020–5030.
- [81] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [82] Okudera, H.; Hozumi, A. *Thin Solid Films* **2003**, *434*, 62–68.
- [83] Gennett, T.; Milner, D. F.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2787–2794.
- [84] Storrier, G. D.; Takada, K.; Abruna, H. D. *Langmuir* **1999**, *15*, 872–884.
- [85] Mine, E.; Yamada, A.; Kobayashi, Y.; Konno, M.; Liz-Marzan, L. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264*, 385–390.
- [86] Ikeda, S.; Oyama, N. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1910–1915.
- [87] Müller, U. *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart:, 1996.
- [88] Takada, K.; Storrier, G. D.; Goldsmith J. I. Abruna H. D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2404–2411.

- [89] Takada, K.; Diaz, D. J.; Abruna, H. D.; Cuadrado, I.; Casado, C.; Alonso, B.; Moran, M.; Losada, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10763–10773.
- [90] Moses, P.R.; Murray, R. W. *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *77*, 393–399.
- [91] Garreau, D.; Saveant, J. M.; Su K. B. *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *89*, 427–430.
- [92] Gollas, B.; Krauß, B.; Speiser B.; Stahl H. *Current Separations* **1994**, *13*, 42–4.
- [93] Gritzner, G.; Kruta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [94] Bard, A. J. *J. Chem. Ed.* **1983**, *60*, 302–304.
- [95] Dümmling, S.; Eichhorn, E.; Schneider, S.; Speiser, B.; Würde, M. *Curr. Sep.* **1996**, *15*, 53–56.
- [96] MacDougall, B.; Conway, B. E.; Kozłowska, H. A.. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, *32*, App. 15–20.
- [97] F. Novak; B. Speiser; E. Lindner; Z.-L. Lu, H. A. Mayer *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2059–2062.

Meine akademischen Lehrer während meines Studiums an der Comenius Universität in Bratislava, Slowakei waren: L. Adamcikova, J. Benko, I. Cernusak, R. Hajossy, V. Kello, P. Schwendt, P. Sevcik, M. Sivak, L. Treindl, M. Urban, I. Valent, D. Velic, R. Zahradnik.

Meine akademischen Lehrer während meiner Doktorarbeit an der Universität Tübingen waren: K. Albert, G. Gauglitz, E. Lindner, M. Maier, H. A. Mayer, B. Speiser.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Filip Novak
Geburtstag und -ort:	22.02.1978, Bratislava
Staatsangehörigkeit:	slowakisch
Familienstand:	ledig

Ausbildung

September 1984 - Juni 1992	Grundschule Riazanska 75, Bratislava, Slowakei
September 1992 - Mai 1996	Gymnasium Hubeneho 23, Bratislava, Slowakei
September 1996 - Juni 2001	Naturwissenschaftliche Fakultät, Comenius Universität, Bratislava, Slowakei
September 2000 - Mai 2001	Diplomarbeit unter der Leitung von Dr.I. Valent
Mai 2001	Diplomprüfung - Analytische Chemie, Physikalische Chemie und Kernchemie
Oktober 2001 - Oktober 2004	Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. B. Speiser am Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, Titel: Redoxaktive metallorganische Ir- und Ru-Komplekxkatalysatoren in Interphasen – elektrochemische und spektroskopische Charakterisierung

