

**Elektroanalytische Charakterisierung von  
Mechanismus, Kinetik und Thermodynamik der  
Reduktion von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl in  
Acetonitril-Elektrolyten**

**Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Tamara Arnold  
aus Münsingen

Tübingen  
2023

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

23.02.2024

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Bernd Speiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Udo Weimar

*„If anything can go wrong, it will.“<sup>1</sup>*

---

<sup>1</sup>Murphys Law[1]

Die vorliegende Arbeit wurde von 11/2017 – 02/2023 am Institut für Organische Chemie des Fachbereichs Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Bernd Speiser angefertigt.

# Danksagung

Die Anfertigung der vorliegende Arbeit wurde nur durch die Unterstützung vieler Personen möglich, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Bernd Speiser für die Bereitstellung des Themas, die Betreuung und die Vielzahl anregender und interessanter wissenschaftlicher Diskussionen während meiner Zeit im Arbeitskreis.

Des weiteren möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreis bedanken, die stets für ein angenehmes Arbeitsklima gesorgt haben und mir bei Fragen mit Rat und Tat zur Seite standen. Ein besonderes Dank geht an dieser Stelle an Gabriela Widmann, die mir bei allen bürokratischen Hürden des Universitätslebens stets ihre Unterstützung angeboten hat.

Ein herzliches Dank geht auch an die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Grund, die mir nicht nur bei chemischen Fragestellungen und organisatorischen Problemen stets helfend zur Seite standen, sondern auch gerne als Versuchskaninchen für meine kulinarischen Experimente dienten.

Ich danke allen Mitarbeitern der Chemikalienausgabe, der Sonderabfallentsorgung, des Glasladens, der Glasbläserei und allen Werkstätten für die stets gute und freundliche Zusammenarbeit.

Zudem möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne deren Hilfe mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Schließlich geht ein ganz großes Dank an Pascal, Christine und Werner für die

bedingungslose Unterstützung in jeglicher Hinsicht während meines Studiums und meiner Promotion. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht entstanden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Organische Nitroxylradikale . . . . .	1
1.1.1	Chemie von TEMPO . . . . .	3
1.1.2	Elektrochemie von TEMPO . . . . .	5
1.2	PCET Reaktionen . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen, Konzepte und Messmethoden</b>	<b>15</b>
3.1	Kinetik von Elektronentransfers . . . . .	15
3.1.1	Das BUTLER-VOLMER-Gesetz . . . . .	17
3.1.2	Das MARCUS-HUSH-Model . . . . .	19
3.1.3	Dissoziativer Elektronentransfer . . . . .	22
3.2	Die Thermodynamik von Elektronentransfers . . . . .	24
3.2.1	Die Thermodynamik von PCET-Reaktionen . . . . .	24
3.3	Elektroanalytische Charakterisierung . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Elektrochemische Charakterisierung von TEMPO und TEMPOH in Elektrolyten auf Basis von Acetonitril</b>	<b>45</b>
4.1	Redoxreaktionen von TEMPO: Qualitative Analyse der CVs . . . . .	45
4.2	Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammo- gramme . . . . .	55
4.3	Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionspa- rameter . . . . .	66
4.3.1	Bestimmung der Protonen- und Elektronenstöchiometrie der Reduktion . . . . .	66
4.3.2	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten . . . . .	73

4.3.3	Bestimmung des Transferkoeffizienten und der intrinsischen Barriere . . . . .	79
4.3.4	Bestimmung des Formalpotentials . . . . .	89
4.3.5	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten . . . . .	93
4.4	Reduktion von TEMPO in ungepuffertem Elektrolyt . . . . .	95
4.5	Oxidation von TEMPOH . . . . .	99
4.6	Redoxreaktionen von TEMPO in Acetonitril in Gegenwart von Säuren	103
4.6.1	Mechanistische Überlegungen . . . . .	106
4.7	Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen	112
4.7.1	Simulation der Reduktion von TEMPO in Pufferlösungen . .	115
4.7.2	Simulation der Reduktion von TEMPO in ungepuffertem Acetonitril . . . . .	129
4.7.3	Sensitivitätsanalyse . . . . .	134
4.7.4	Bedeutung der Simulation . . . . .	138
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>141</b>
6.1	Lösemittel und Chemikalien . . . . .	141
6.1.1	Aufreinigung . . . . .	141
6.1.2	Analytik . . . . .	142
6.1.3	Synthese von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol . . . . .	142
6.2	Elektrochemische Methoden . . . . .	143
6.2.1	Aufbau und Apparatives . . . . .	143
6.2.2	Experimentelles Vorgehen, Auswertung und Referenzierung .	144
<b>A</b>	<b>Spektrenanhang</b>	<b>147</b>
<b>B</b>	<b>Programme</b>	<b>151</b>
B.1	Importieren von Dateien aus GPES . . . . .	152
B.2	Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration . . . . .	155
B.3	Simulation der Reduktion von TEMPO . . . . .	174
<b>Literatur</b>		<b>187</b>

# Abkürzungsverzeichnis

A <sup>-</sup>	deprotonierte Säure HA
AcOH	Essigsäure
BDFE	freie Bindungsdissoziationsenthalpie
CPE	constant potential electrolysis
CPET	concerted proton-electron transfer (konzertierter Protonen- und Elektronentransfer)
CV	Cyclovoltammogramm
DSSC	dye-sensitized solar cells
DET	dissoziativer Elektronentransfer
EI	Elektronenstoßionisation
ET	Elektronentransfer
Fc	Ferrocen
Fc <sup>+</sup>	Ferriciniumion
HA	Säure
OCP	open circuit potential (Ruhezellspannung)
ME	Mikroelektrode
MeCN	Acetonitril
MS	Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
O	oxidierte Form eines Teilchens
PCET	proton-coupled electron transfer (Protonen gekoppelter Elektronentransfer)
PhCOOH	Benzoessäure
PhOHCOOH	Salicylsäure
PT	Protonentransfer
R	reduzierte Form eines Teilchens
RFB	redox flow battery
ROS	reaktive Sauerstoffspezies
SCE	gesättigte Kalomelektrode
TBA <sup>+</sup>	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumkation
TBA <sup>+</sup> -AcO <sup>-</sup>	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumacetat

## *Inhaltsverzeichnis*

TBAHFP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
TBA <sup>+</sup> -PhCOO <sup>-</sup>	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbenzoat
TBA <sup>+</sup> -PHOHCOO <sup>-</sup>	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumsalicylat
TBA <sup>+</sup> -TosO <sup>-</sup>	Tetra- <i>n</i> -butylammonium- <i>p</i> -toluolsulfonat
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (auch: TO•)
TEMPO <sup>+</sup>	2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxopiperidin-1-ium (auch: TO <sup>+</sup> )
TEMPO <sup>-</sup>	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-olat (auch: TO <sup>-</sup> )
TEMPOH	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol (auch: TOH)
TosOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure

# Symbole

$A$	elektroaktive Oberfläche der Arbeitselektrode
$\alpha$	Transferkoeffizient
$\alpha_p$	Transferkoeffizient am Redoxpeak
$c^0$	Substratkonzentration
$C(x, t)$	Konzentration beim Elektrodenabstand $x$ zum Zeitpunkt $t$
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_{ME}$	mittels voltammetrischer Messungen an einer Mikroelektrode bestimmter Diffusionskoeffizient
$D_{R.S.}$	über die RANDLES-ŠEVČÍK-Gleichung ermittelter Diffusionskoeffizient
$D_{SIox}$	mittels Semiintegration der Oxidation bestimmter Wert für den Diffusionskoeffizienten
$D_{SIred}$	mittels Semiintegration der Reduktion bestimmter Wert für den Diffusionskoeffizienten
$\delta$	Dicke der Diffusionsschicht
$\Delta E_p$	Peakpotentialdifferenz
$\Delta G^0$	Triebkraft
$\Delta G_0^\ddagger$	intrinsische Barriere
$\Delta G_b^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie der Rückreaktion
$\Delta G_f^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie der Hinreaktion
$E^0$	Formalpotential
$E_{BDE}$	Bindungsdissoziationsenergie
$E_\lambda / E_{\lambda_i}$	Umschaltpotential
$E_p$	Peakpotential
$E_{p/2}$	Halbstufenpotential
$E_p^{hin}$	Peakpotential der Hinreaktion
$E_p^{rück}$	Peakpotential der Rückreaktion
$\eta$	Exponent im Geschwindigkeitsgesetz
$F$	FARADAY-Konstante
$g$	Konzentrationsgradient
$\gamma$	excess Factor (Überschussfaktor)
$I$	Semiintegral des FARADAY'SCHEN Stroms
$i$	Strom

## Inhaltsverzeichnis

$i_c$	kapazitiver Strom
$i_f$	FARADAY'SCHER Strom
$I_1$	Grenzwert des Semiintegrals $I$
$i_\lambda$	Strom am Umschaltpotential
$i_{\max}$	Grenzstrom
$i_p$	Peakstrom
$i_p^{\text{hin}}$	Peakstrom der Hinreaktion
$i_p^{\text{rück}}$	Peakstrom der Rückreaktion
$\left(i_p^{\text{rück}}\right)_0$	Peakstrom der Rückreaktion bezogen auf die Stromnulllinie
$i_{\text{ss}}$	Steady-State-Strom
$j$	Stromfluss
$K$	Gleichgewichtskonstante
$k_b$	Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion des Elektronentransfers
$k_e$	Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion des Elektronentransfers
$k_f$	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion des Elektronentransfers
$k_s$	Standardgeschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers
$k_\infty$	maximale Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers
$\kappa$	Transmissionskoeffizient
$\lambda$	Reorganisationsenergie kinetischer Parameter
$\lambda_0^{\text{el}}$	äußere Reorganisationsenergie
$\lambda_i$	innere Reorganisationsenergie
$m$	Anzahl der übertragenen Protonen
$n$	Anzahl der übertragenen Elektronen
$\mathbb{N}$	Menge der natürlichen Zahlen ohne 0
$\xi$	Exponent im Geschwindigkeitsgesetz
$P_e$	Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons
$\text{pH}$	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenaktivität
$\text{p}K_s$	negativer dekadischer Logarithmus der Säuredissoziationskonstanten
$\mathbb{Q}$	Menge der rationalen Zahlen
$R$	universelle Gaskonstante
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$\mathbb{R}$	Menge der reellen Zahlen
$r$	Elektrodenradius
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$t_\lambda$	Zeit bis zum Umschaltpotential
$v$	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
$\mathbb{Z}$	Menge der ganzen Zahlen

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Organische Nitroxylradikale

Nitroxylradikale sind N,N-disubstituierte NO-Radikale, die ein zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom delokalisiertes ungepaartes Elektron aufweisen. Diese Verbindungsklasse, die auch als Nitroxide bezeichnet wird, kann mithilfe dreier Resonanzstrukturen beschrieben werden (Abb.1.1). [2, 3]

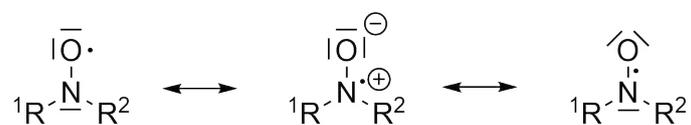


Abb. 1.1: Resonanzstrukturen der Nitroxide

Die ersten Berichte zu stabilen Aminoxy-Radikalen wurden Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt.[4, 5] Die Radikale zeigten sich als vielseitig einsetzbare Reagenzien, weshalb das Interesse an dieser Verbindungsklasse in der wissenschaftlichen Forschung in den folgenden Jahren stark zunahm. Drei  $\pi$ -Elektronen sind über zwei Atomzentren verteilt, was die einzigartige Stabilität dieser Radikale erklärt.<sup>1</sup> Aufgrund der Delokalisationsenergie treten Dimerisierungsreaktionen der Nitroxide durch Bildung einer O-O-Bindung nicht auf.[2] Zusätzlich kann die Stabilität der Radikale erhöht werden, wenn die zur N-oxyl-Gruppe angrenzenden Gruppen

---

<sup>1</sup>Der Begriff *stabil* wird hier im Sinne von GRILLER und INGOLD verwendet. Ein Radikal ist demnach stabil, wenn es aufgrund seiner Persistenz und Unreaktivität gegen Luft und Feuchtigkeit ohne weitere Maßnahmen in reiner Form gehandhabt oder gelagert werden kann.[6] Persistenz beschreibt hierbei eine kinetische Eigenschaft des Radikals.[7, 8]

vollständig substituiert sind, was eine Disproportionierung zu dem entsprechenden Nitron und Hydroxylamin unterbindet.[9]

Neben ihrer Stabilität besitzen diese organischen Radikale eine Vielzahl einzigartiger Eigenschaften, wie beispielsweise ihre Redoxchemie. Viele Aminoxyradikale können über einen reversiblen 1-Elektronentransfer zu ihrer korrespondierenden Oxoammoniumform oxidiert werden, welche wiederum selbst starke Oxidantien sind. Weiterhin können einige Nitroxide mittels eines quasireversiblen  $1 e^- / 1 H^+$

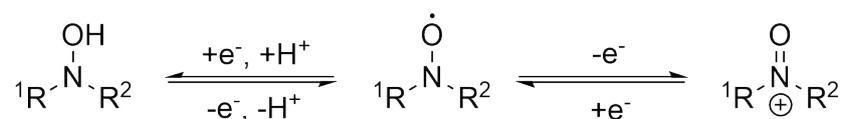


Abb. 1.2: Redoxstufen der Nitroxide

Transfers zum Hydroxylamin reduziert werden.[10] Eine vereinfachte Darstellung der Redoxstufen ist in Abb. 1.2 abgebildet.

Die Redoxchemie der Nitroxide bildet die Grundlage verschiedener Anwendungen in Biologie, Medizin, Chemie und Materialwissenschaften. Beispielsweise spielen freie Radikale wie reaktive Sauerstoffspezies (ROS) eine schädliche Rolle in biologischen Systemen. Die ROS tragen nachweislich zur Alterung, zu Durchblutungsstörungen, Entzündungs- und Autoimmunkrankheiten, sowie Arteriosklerose bei.[11, 12] Der generelle Terminus, unter den solche Reaktionen fallen, lautet *oxidativer Stress* und bezieht sich auf die Schädigung von Zellen durch die Anreicherung von ROS.[13] Diese Sauerstoffspezies werden unentwegt im menschlichen Körper als Teil des normalen Metabolismus gebildet. Trotzdem führt ein Überschuss an ROS zu Gewebeschäden und sogar zum Zelltod. Nitroxide wurden bereits als potentielle Antioxidantien gegen oxidativen Stress untersucht.[12, 14, 15]

Weiterhin kommen Nitroxylradikale neben ihrer Verwendung als *spin labels* in der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie[16] vielfach als Katalysatoren in chemischen und elektrochemischen Oxidationen von Alkoholen[3, 17–22], Aminen[23], Hydroxid-Ionen[24], Benzylethern[25], Wasserstoffperoxid[12, 26] und Hydrazin[27] zum Einsatz. Zudem finden Nitroxylradikale zur Erhöhung des Wirkungsgrads von

*dye-sensitized solar cells* (DSSC) Verwendung. DSSCs sind in ihrer Herstellung ökologisch und ökonomisch günstiger als die herkömmlichen auf Silizium basierenden Solarzellen. Sie verwenden ein farbstoffsensibles nanokristallines poröses Halbleitermetalloxid, welches mit einer Ionen transportierenden Matrix oder einem flüssigen Elektrolyten durchsetzt ist. Die Lichtabsorption des Sensibilisators führt zur Abgabe eines Elektrons in das Leitungsband des Oxids. Der Farbstoff wird dann aus dem oxidierten Zustand durch die Elektronenübertragung aus einem Redoxmediator im Elektrolyt wieder regeneriert und Nitroxyle können als solche Mediatoren eingesetzt werden.[28, 29] Weiterhin werden Nitroxidpolymere bereits erfolgreich als Aktivmaterial der Kathode in Lithiumionenakkumulatoren oder in sogenannten *organic radical batteries* genutzt (Für weitere Details siehe Abschnitt 1.1.1).[30–32]

### 1.1.1 Chemie von TEMPO

Einer der prominentesten Vertreter dieser Verbindungsklasse ist 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO,  $\text{TO}^\bullet$ ). In der medizinischen Chemie dient TEMPO als Antioxidans und Arzneistoffträger,[33, 34] in der Polymerchemie als Initiator bei der Nitroxid-vermittelten Polymerisation zur Synthese komplexer makromolekularer Stoffe[3, 35, 36] und im Bereich der nachhaltigen Chemie als Katalysator zur Veränderung funktioneller Gruppen. Dabei stellt das 1-Elektronenoxidationsprodukt von TEMPO, das Oxoammoniumkation ( $\text{TO}^+$ ), ein Oxidationsmittel dar. Der katalytische Zyklus verläuft unter Bildung des Hydroxylamins (TOH), aus dem  $\text{TO}^+$  regeneriert wird.[37, 38] Bei der katalytischen Oxidation primärer und sekundärer Alkohole werden oft stöchiometrische Mengen anorganischer Oxidationsmittel, insbesondere Chrom(VI)-Verbindungen, verwendet. Sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht sind TEMPO und dessen Derivate eine sinnvolle Alternative zu diesen giftigen und gefährlichen Substanzen.[39–41] So wurde TEMPO bei der Arzneistoffsynthese oder der Konversion von Biomasse genutzt.[38] Die TEMPO-katalysierte Oxidation verläuft mit Natriumhypochlorid und Bromid als Co-Katalysator (vgl. Abb. 1.3). [42] Wenngleich bei dieser Art der Oxidation stöchiometrische Mengen Natriumchlorid als Nebenprodukt anfallen, so ist die damit einhergehende Vermeidung des Einsatzes stöchiometrischer Mengen Chrom(VI)-Reagenzien ein bedeutender Vorteil. Weiterhin kommt TEMPO bei der Oxidation

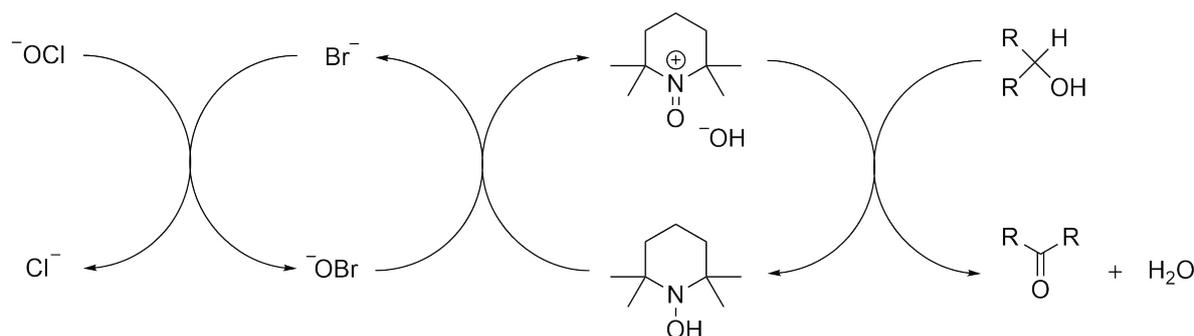


Abb. 1.3: TEMPO-katalysierte Oxidation von Alkoholen (Mit Änderungen übernommen aus [40]).

von Enolaten,[43] Enamimen[44] und der oxidativen C-C-Bindungsknüpfung beispielsweise von Phenolen[45] oder verschiedener Grignard-Reagentien[46] zum Einsatz.

Zusätzlich werden TEMPO und seine Derivate aufgrund ihrer elektrochemischen Eigenschaften wie beispielsweise Stabilität und schnelle Kinetik der Redoxreaktion als Kandidaten bei der Speicherung elektrischer Energie verwendet.[47, 48] Die Zunahme der weltweiten Nachfrage nach elektrischer Energie sowie steigende  $\text{CO}_2$ -Emissionen lenken den Fokus der Energiegewinnung weg von fossilen Brennstoffen hin zu erneuerbaren Quellen wie Solarenergie oder Windkraft.[49] Diese unterliegen aber nicht nur witterungsbedingt starken Schwankungen in ihrer Leistung sondern sind häufig auch lokal begrenzt, weshalb zu deren Nutzung eine kostengünstige Speicherung elektrischer Energie erforderlich ist.[49] Die hierfür diskutierten *redox flow batteries* (RFB) sind Akkumulatoren, welche sich die Redoxchemie von zwei Redoxpaaren, die in flüssiger Phase gelöst sind, für die Umwandlung zwischen chemischer und elektrischer Energie zunutze machen. Hierbei werden die Elektrolyten, welche jeweils die oxidierte bzw. reduzierte Form der beiden Redoxpaare enthalten, in zwei getrennten Behältern gelagert und zur Energieumwandlung durch die Zellbestandteile gepumpt.[49–51] Aufgrund ihrer Zellarchitektur haben RFBs mehrere Vorteile gegenüber traditionellen Batterien, bei welchen die redoxaktiven Materialien auf den festen Zustand in Elektroden begrenzt sind. Nicht nur die Kapazität bezüglich der Leistung und Energie können bei *redox flow batteries* unabhängig voneinander entwickelt werden, auch das flexible Design, die hohe Energieeffizienz

sowie der Sicherheitsaspekt (Vermeidung des *thermal runaway*<sup>2</sup>) machen diese Art der Akkumulatoren zu attraktiven Energiespeichern.[50] Bei einem Großteil der kommerziell erhältlichen RFBs kommen Elektrolyte aus Lösungen von Vanadiumionen zum Einsatz. Diese Elektrolyte sind nicht nur kostenintensiv in der Produktion sondern auch begrenzt in der Löslichkeit ihrer Komponenten, was wiederum einen negativen Einfluss auf die Energiedichte des Akkumulators hat. TEMPO und seine Derivate sind nicht nur kostengünstige Alternativen, sondern ermöglichen aufgrund ihrer guten Löslichkeit auch die Steigerung der Energiedichte um das 5-fache verglichen mit *all-vanadium flow batteries*. [50, 51]

### 1.1.2 Elektrochemie von TEMPO

Ein bedeutender Aspekt vieler Anwendungen insbesondere im Batteriebereich ist das elektrochemische Verhalten von TEMPO. Hierbei spielt die Stabilität der Redoxstufen von TEMPO, wie sie in Abb. 1.4 dargestellt sind, eine zentrale Rolle. Als

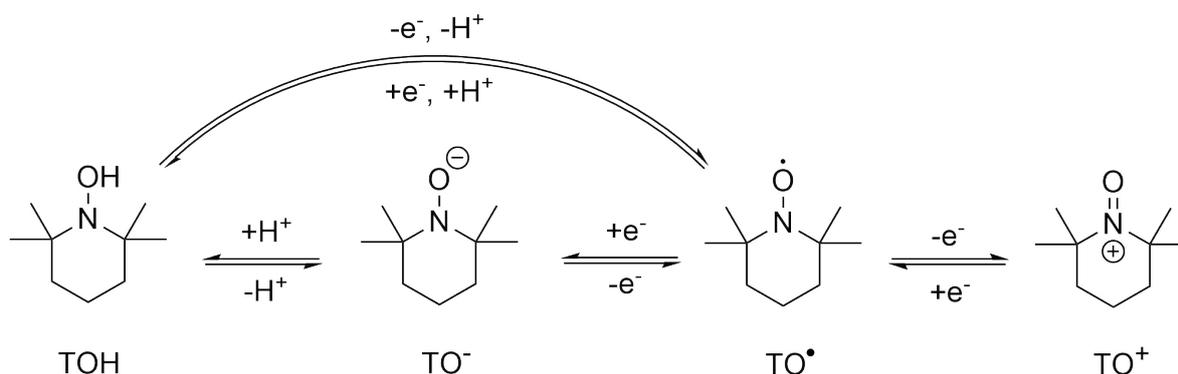


Abb. 1.4: Redoxstufen von TEMPO.

geeignete Methode zeichnet sich die Cyclovoltammetrie zur mechanistischen Untersuchung der Oxidation und Reduktion aus. Die ersten cyclovoltammetrischen Untersuchungen von TEMPO fanden in den 70er Jahren statt. TSUNAGA et al. postulieren einen chemisch sowie elektrochemisch reversiblen Oxidationspeak von TEMPO in MeCN/0.4 M LiClO<sub>4</sub> an einer Pt-Elektrode bei einem Potential von

<sup>2</sup>Unter *thermal runaway* versteht man eine Kettenreaktion in Lithiumionenakkumulatoren, welche zur Zersetzung der Batteriekomponenten führt. Die Folgen dieses Mechanismus reichen von Rauchbildung bis zum Brand und zur Explosion des Akkumulators.[52]

$E^0 = +0.283 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Die vorschubgeschwindigkeitsunabhängige Peakpotentialdifferenz von  $\Delta E_p = 0.065 \text{ V}$  sowie das Peakstromverhältnis von eins unterstreichen diese Annahme. Die Elektrolyse von TEMPO bei konstantem Potential (*constant potential electrolysis*, CPE) sowie die Elektronenspinresonanzspektren der Edukte und Produkte zeigten, dass es sich bei der Oxidation von TEMPO zu 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxopiperidin-1-ium ( $\text{TEMPO}^+$ ,  $\text{TO}^+$ ) um Reaktion (1.1) handelt.[53]



In den darauffolgenden Jahren folgten viele weitere elektrochemische Untersuchungen, wobei sich die Autoren überwiegend auf das Redoxverhalten von TEMPO in wässrigen Lösungen beschränkten. Mit der Intention, die Reaktion von DNA-Radikalen mit Nitroxiden besser zu verstehen, untersuchte die Gruppe von MALINSKI 1988 die Redox Eigenschaften von TEMPO in wässrigen Tetraethylammoniumperchloratlösungen an Pt-Elektroden. Bei  $\text{pH} = 7$  zeigte das Cyclovoltammogramm (CV) einen reversiblen 1-Elektronentransfer bei einem Halbstufenpotential  $E_{1/2} = 0.49 \text{ V}$  vs. SCE. Coulometrie und CPE-Messungen mit *in situ*-spektroelektrochemischen Methoden unterstützen die Vermutung, dass es sich bei der Oxidation von TEMPO in wässrigen Lösungen bei neutralen Bedingungen ebenfalls um Reaktion (1.1) handelt, wobei das Oxidationsprodukt über einen längeren Zeitraum (3 h) stabil ist.[54]

Beim Durchfahren negativer Potentiale in wässriger Lösung zeigt TEMPO einen irreversiblen Reduktionspeak bei  $E_p = -0.62 \text{ V}$  vs. SCE.[54] CPE von TEMPO bei  $-0.8 \text{ V}$  vs. SCE ergab deutliche Änderungen im Absorptionsspektrum, wobei Versuche, TEMPO durch das Anlegen von Potentialen positiver als das Reduktionspeakpotential zu regenerieren, fehlschlagen. Diese Beobachtung, sowie coulometrische Messungen veranlassten MALINSKI und Mitarbeiter zu der Hypothese, dass es sich bei der Reduktion um einen 1-Elektronentransfer handelt, bei dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-olat ( $\text{TEMPO}^-$ ,  $\text{TO}^-$ ) gebildet wird. Dem schließt sich eine irreversible Folgereaktion in Form einer Protonierung von  $\text{TEMPO}^-$  zu 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol ( $\text{TEMPOH}$ ,  $\text{TOH}$ ) an (vgl. Gleichungen (1.2))

und (1.3)).[54]



KATO et al. untersuchten die Reduktion von TEMPO und fünf Derivaten in wässrigen Pufferlösungen.[55] Durch die Änderung des Arbeitselektrodenmaterials von Platin zu Glaskohle im Vergleich zu MALINSKI konnte die Oxidation der bei der Reduktion entstehenden Hydroxylamine detektiert werden. Hierbei zeigte sich einerseits, dass die Peakseparation zwischen der TEMPO-Reduktion zur Hydroxylamin-Oxidation einen sehr großen Wert aufweist und andererseits, dass die Oxidationspotentiale deutlich vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig sind. Das Oxidationspeakpotential ist teilweise sogar höher als das zur TEMPO-Oxidation gehörige Formalpotential  $E^0(\text{TO}^\bullet/\text{TO}^+)$ . Der Mittelwert<sup>3</sup> aus dem Oxidations- und Reduktionspeakpotential ergibt für TEMPO ein  $E_{1/2} = -0.037 \text{ V vs. SCE}$  bei neutralen Bedingungen.[55] Weitere Studien zur pH-Abhängigkeit untersuchten das Oxidationspeakpotential von  $\text{TO}^\bullet/\text{TO}^+$  relativ zum Oxidationspeakpotential des Redoxpaares  $\text{TOH}/\text{TO}^\bullet$ , wobei ein Abwärtstrend von positiven zu negativen Potentialdifferenzen  $E_p^{\text{ox}}(\text{TOH}/\text{TO}^\bullet) - E_p^{\text{ox}}(\text{TO}^\bullet/\text{TO}^+)$  mit steigendem pH-Wert beobachtet werden konnte.[56]

Zusätzlich bildet sich unter sauren Bedingungen bevorzugt das Hydroxylammoniumion ( $\text{TOH}_2^+$ ). Die Gruppe von STAHL deckte bei ihren voltametrischen Untersuchungen an einer GC-Elektrode durch Variation der Pufferidentität einen weiten pH-Bereich ab und entwickelte so ein Pourbaix-Diagramm für das TEMPO-Redoxsystem.[57] JANISZEWSKA et al. untersuchten die thermodynamischen und kinetischen Parameter der pH-abhängigen Dis- und Komproportionierung von TEMPO. Hierbei postulierten sie neben der Dimerisierung von TEMPO und seinem Hydroxylamin über Wasserstoffbrücken, die Disproportionierung von TEMPO unter

---

<sup>3</sup>Bei der hier bestimmten Größe handelt es sich nicht um ein Halbstufenpotential sondern um ein Mittelwertpotential  $\bar{E}$ , weshalb die Vergleichbarkeit mit anderen Potentialwerten nicht gegeben ist.

sauren Bedingungen (1.4).[58]



KISHIOKA weitete diese Überlegungen auf organische Lösemittel aus und zeigte durch Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure zu *steady-state*-Messungen, dass sich bei Anwesenheit der Säure die äquivalente Menge an Oxoammoniumionen bildet.[59] Die berechnete Gleichgewichtskonstante für (1.4) beträgt  $K = 5.6 \times 10^8 \text{ mol dm}^{-3}$  in Acetonitril.[59] Untersuchungen der Disproportionierung von TEMPO durch Zugabe von Trifluoressigsäure mit Hilfe von UV-Vis-Spektren bestätigten die Hypothese.[60]

## 1.2 PCET Reaktionen

Viele Redoxreaktionen sind mit einem Protonentransfer gekoppelt. Deshalb hat die Verknüpfung zwischen einem Elektronentransfer (ET) und einem Protonentransfer (PT) eine lange experimentelle und theoretische Geschichte sowohl in der Chemie als auch in der Biochemie. Unter den Ausdruck *proton-coupled electron transfer* (PCET) fallen alle Redoxprozesse, bei denen die Geschwindigkeit oder Energie durch ein oder mehrere Protonen beeinflusst wird. Hierzu zählen neben Prozessen, bei denen Elektronen und Protonen zwischen einem oder mehreren Reaktanden schrittweise oder konzertiert übertragen werden, auch Reaktionen, bei denen Protonen den Elektronentransfer regulieren, auch wenn sie selbst nicht übertragen werden.[61] PCET Reaktionen können thermisch[62], photochemisch[63], und elektrochemisch[61] ausgelöst werden. Protonengekoppelte Elektronentransferreaktionen finden sich im Zusammenhang mit einer Vielzahl von Enzymen (DNA-Photolyase, Superoxid-Dismutase, Ribonukleotidreduktase uvm.).[62, 64–66] Das wohl prominenteste Beispiel ist die Oxidation von Tyrosin im Photosystem II.[67, 68]

Durch den gekoppelten Transfer von Protonen und Elektronen können thermodynamisch und kinetisch anspruchsvolle Reaktionen katalysiert werden, welche unter normalen Bedingungen nicht möglich wären. Dies führt zu einer Effizienzsteigerung der Enzyme.[65, 69] Cytochrom P450 und Peroxidasen sind Beispiele von

Enzymen, bei denen Elektronen über einen großen Abstand übertragen werden, während Protonen entlang von Molekülketten hin zu oder weg vom aktiven Zentrum wandern.[70, 71] Ein Einsatzgebiet mit großem Potential unter Beteiligung von PCET-Reaktionen ist die Entwicklung effizienter Möglichkeiten Solarenergie zu nutzen, indem stabile Moleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$  in speicherbare Kraftstoffe oder chemische Rohmaterialien umgewandelt werden.[69] In der organischen Synthese werden PCET-Reaktionen zur homolytischen Aktivierung von X-H Bindungen ( $\text{X} = \text{H}, \text{N}, \text{O}, \text{C}$ ) eingesetzt. Über den gekoppelten Transfer von Protonen und Elektronen von unterschiedlichen Stellen im Molekül werden thermodynamische Beschränkungen umgangen, welche bei der Verwendung eines H-Atom-Akzeptors (Übertragung von  $\text{H}^\bullet$ ) auftreten.[72] Weiterhin ermöglicht der Einsatz einer PCET-Strategie in Reaktionen eine hohe Ausbeute und Enantioselektivität in asymmetrischen Kupplungsreaktionen.[72] Auch die katalytischen Reaktionen von TEMPO werden über PCET-Prozesse formuliert.[37]

Ursprünglich definierte der Terminus PCET die konzertierte Übertragung eines Elektrons und eines Protons.[73] Aufgrund der mechanistischen Fülle an Redoxreaktionen bei denen Protonen involviert sind, wurde der Begriff später weiter gefasst, sodass er alle gekoppelten Prozesse beinhaltet, und das Akronym CPET - *concerted proton-electron transfer* - von SAVÉANT und seinen Mitarbeitern eingeführt, um den mechanistischen Vorgang eines konzentrierten Prozesses zu verdeutlichen.[74] In der Literatur gibt es leider keinen eindeutigen Konsens bezüglich der Nomenklatur, weshalb weitere äquivalente Bezeichnungen für CPET-Reaktionen existieren.<sup>4</sup> In dieser Arbeit wird das Akronym PCET allgemein für Reaktionen benutzt, bei denen Elektronen- und Protonenübertragung in irgendeiner Weise gekoppelt sind, während CPET speziell Reaktionen kennzeichnet, bei denen die beiden Transfers konzertiert sind. CPET-Reaktionen stehen in Konkurrenz mit den schrittweisen Mechanismen bei denen entweder erst das Elektron übertragen wird und anschließend der Protonentransfer stattfindet (ET-PT) oder umgekehrt (PT-

---

<sup>4</sup>Weitere Akronyme für konzertierte Protonen-Elektronen-Transferreaktionen sind: ETPT (electron transfer-proton transfer)[75], EPT (electron-proton transfer)[62, 64], CEP (concerted electron-proton)[76], CEPT (concerted electron-proton transfer)[69] und HAT (hydrogen atom transfer),[77]. HAT wird in der Literatur häufig für einen konzertierten Prozess verwendet, bei dem der  $\text{e}^-$ -Donor dem  $\text{H}^+$ -Donor entspricht. Diese Definition ist allerdings nicht unumstritten.[77, 78]

ET) (vgl. Abb. 1.5: X ist die redoxaktive Einheit und HA die beteiligte Säure).

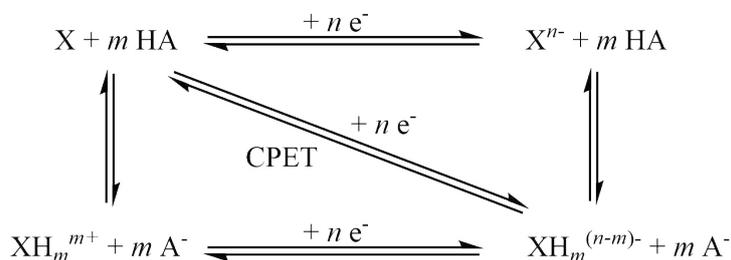


Abb. 1.5: Konzertierte und schrittweise Varianten für den Transfer von  $n$  Elektronen und  $m$  Protonen.

Die Einzelschritte der in Abb. 1.5 dargestellten Prozesse werden über den Zusammenhang der Formalpotentiale  $E^0$  der Redoxreaktionen und der  $\text{p}K_s$ -Werte der beteiligten Spezies charakterisiert. Die gekoppelte Übertragung von Elektronen und Protonen hat einen energetischen Vorteil. Bei einem PCET Reaktanden verschiebt sich das Formalpotential mit der (De-)protonierung, was wiederum zu einer Differenz der  $\text{p}K_s$ -Werte der oxidierten und reduzierten Form führt. Je höher diese Differenz, desto stärker ist die Kopplung der beiden Transferprozesse über einen weiten pH- oder Potentialbereich, d.h. die Wahrscheinlichkeit, Bedingungen zu finden, bei denen die Reaktion konzertiert stattfindet, ist höher. Ein Beitrag kann auf elektrostatische Effekte der Umgebung zurückgeführt werden. Während die Oxidation bzw. Reduktion zu einem geladenen Produkt führt, ist ein PCET-Prozess neutral. Eine neutrale Reaktion wird insbesondere in Lösemitteln mit geringer Polarität energetisch bevorzugt. Ein weiterer Beitrag, welcher zu hohen  $\Delta\text{p}K_s$ -Werten führen kann, ist die elektronische Struktur der Reaktanden. [69]

Das Besondere eines konzertierten Protonen- und Elektronentransfers ist also das Umgehen hochenergetischer Zwischenstufen, welche bei einem schrittweisen Prozess auftreten. Dieser thermodynamische Vorteil hat allerdings einen kinetischen Nachteil.[67, 68, 79, 80] Aufgrund der höheren Masse eines Protons verglichen mit der eines Elektrons sind dessen Schwingungswellenfunktionen lokal beschränkt. Dies führt dazu, dass das Tunneln von  $\text{H}^+$  stärker abstandsabhängig ist als das Tunneln von Elektronen. Im Falle einer CPET-Reaktion, bei der das Tunneln von

Protonen und Elektronen über den selben Übergangszustand verläuft, haben selbst kleine Änderungen im Abstand einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.[69] Deshalb ist die Bevorzugung eines konzertierten gegenüber den schrittweisen Prozessen an zwei Bedingungen gekoppelt. Neben einer günstigeren thermodynamischen Situation bezüglich der Zwischenstufen sind zusätzlich kurze Abstände zwischen Protonendonator und -akzeptor nötig.[81]

Ausgehend von einer CPET-Reaktion, bei der ein Elektron und ein Proton übertragen werden, sind alle wichtigen thermochemischen Parameter, die zur Beschreibung der Reaktion verwendet werden, in Abb. 1.6 dargestellt (hier formuliert für ein radikalisches  $X^\bullet$ ). Hierzu gehören die  $pK_s$ -Werte von  $XH^{\bullet+}$  und  $XH$ , die Formalpotentiale der Redoxpaare  $X^\bullet/X^-$  und  $XH^{\bullet+}/XH$  sowie die freie Bindungsdissoziationsenthalpie BDFE.[61] All diese Parameter entsprechen freien Enthalpieänderungen

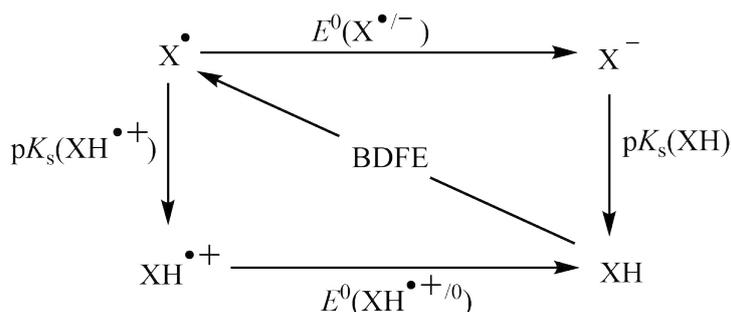


Abb. 1.6: Thermochemische Parameter für die Einzelschritte des Reaktionsschemas in Abb. 1.5.

und die  $pK_s$ -Werte und Formalpotentiale lassen sich gemäß Gleichung (1.5) und (1.6) für  $n = 1$  konvertieren.<sup>5</sup>[61]

$$\Delta G_{\text{PT}}^0 = -RT \ln K_s \quad (1.5)$$

$$\Delta G_{\text{ET}}^0 = -F E^0 \quad (1.6)$$

Die molekulare Elektrochemie beschreibt viele Möglichkeiten der Elektronenübertragung an molekularen Systemen. Mit Methoden wie der Cyclovoltammetrie bie-

<sup>5</sup>An dieser Stelle wird auf den thermodynamischen Kreisprozess hingewiesen, welcher die Begründung für die zuvor angesprochenen Abhängigkeiten der Formalpotentiale und  $pK_s$ -Werte liefert.

## *Kapitel 1 Einleitung*

tet sie nützliche Techniken zur Charakterisierung von Elektronentransferreaktionen sowie von mechanistischen Vorgängen falls gekoppelte chemische Reaktionen, wie beispielsweise PT-Reaktionen, auftreten.[81] Im Kontext von PCET-Reaktionen haben voltammetrische Experimente den Vorteil einer räumlichen Trennung<sup>6</sup> des Elektronen- und Protonentransfers, was die Unterscheidung von CPET-Reaktionen von H-Atom-Transfers ermöglicht.[81] Neben einem einfachen Weg zur Bestimmung des Standardpotentials reversibler Elektronentransferreaktionen bietet die Cyclovoltammetrie die Möglichkeit, die Kinetik der Hin- und Rückreaktion als Funktion der Triebkraft durch Veränderung des Elektrodenpotentials zu beobachten.[67, 68]

---

<sup>6</sup>In diesem Kontext ist unter räumlicher Trennung zu verstehen, dass das Elektron von der Elektrode und das Proton von einem Protonendonator im Elektrolyten bereitgestellt wird.

# Kapitel 2

## Motivation und Zielsetzung

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl ist ein Radikal, das - wie in Kapitel 1 gezeigt - bereits in vielen Anwendungen zum Einsatz kommt. Obwohl die Redoxchemie von TEMPO für eine Vielzahl dieser Anwendungen essentiell ist, wurden über das mechanistische Verhalten bei der Reduktion zwar mehrere Hypothesen aufgestellt, aber Details der Reaktion sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Eine der Hypothesen postuliert den protonengekoppelten 1-Elektronentransfer mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol als Reduktionsprodukt.[54]

Ziel dieser Arbeit ist nun die Charakterisierung des Mechanismus, der Kinetik und der Thermodynamik der Reduktion von TEMPO in Elektrolyten auf Basis von Acetonitril. Hierzu sollen in einem ersten Schritt die Ergebnisse der Literatur bzgl. der Oxidation zu  $\text{TO}^+$  bestätigt werden. Die Optimierung der Messbedingungen ist die Voraussetzung, damit im Anschluss über entsprechende Analysen Aufschluss darüber gegeben werden kann, ob es sich bei der Reduktion von TEMPO in verschiedenen Elektrolytsystemen tatsächlich um einen gekoppelten Elektronen- und Protonentransfer handelt. Wird ein PCET-Prozess nachgewiesen, muss zusätzlich analysiert werden, ob dieser schrittweise oder konzertiert stattfindet. Hierzu sollen elektrochemische Untersuchungstechniken, insbesondere die Cyclovoltammetrie eingesetzt und in einem ersten Schritt verschiedene Puffersysteme, welche einen großen  $\text{p}K_s$ -Bereich abdecken und deren Komponenten als Protonendonoren und -akzeptoren fungieren sollen, als Elektrolytzusatz zum Einsatz kommen. Ruhepotentialmessungen in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis von TEMPO und TEMPOH, welches im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wird, sollen die Identifi-

zierung der Elektronen- und Protonenstöchiometrie ermöglichen. Um das zugrundeliegende kinetische Modell zu identifizieren, sollen die Cyclovoltammogramme zunächst mittels Semiintegration ausgewertet und sowohl wichtige kinetische Parameter wie beispielsweise der Transferkoeffizient, die Geschwindigkeitskonstante und die intrinsische Barriere als auch thermodynamische Parameter wie das Formalpotential der Reduktion extrahiert werden.

Um Aussagen über mechanistische Änderungen bei Anwesenheit eines Protonendonors treffen zu können, sollen Cyclovoltammogramme ausgewertet werden, die in Acetonitrilelektrolyten ohne und mit Zusatz eines Puffers aufgenommen wurden.

Schließlich soll auf Grundlage des ermittelten kinetischen Modells ein Simulationsprogramm implementiert werden. Unter einer Simulation wird die mathematische Nachbildung eines natürlichen Vorgangs durch ein Modell und dessen numerische Lösung verstanden. Die Ergebnisse der Simulation und deren Vergleich mit den experimentellen Daten könnten die aufgestellte Hypothese zur Reduktion von TEMPO in Bezug auf die Kinetik, den Mechanismus und die Thermodynamik bestätigen.

# Kapitel 3

## Grundlagen, Konzepte und Messmethoden

### 3.1 Kinetik von Elektronentransfers

Ausgehend von der Reduktion eines Teilchens O, bei der  $n$  Elektronen übertragen werden, um die reduzierte Form R zu erhalten (Gl. 3.1),



kann die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik wie in Gl. (3.2) beschrieben werden. [82]

$$\frac{i}{nFA} = k_f(E) \cdot C_O(0, t) - k_b(E) \cdot C_R(0, t) \quad (3.2)$$

Der Ladungsfluss an der Phasengrenze von Elektrolyt und Arbeitselektrode und der somit messbare Strom<sup>1</sup>  $i$  bezogen auf die elektroaktive Fläche  $A$  der Elektrode hängt von den Konzentrationen  $C_O(0, t)$  und  $C_R(0, t)$  an der Elektrodenoberfläche sowie von den potentialabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion,  $k_f(E)$  und  $k_b(E)$  ab. Das thermodynamische Gleichgewicht wird

---

<sup>1</sup>Trotz Widerspruch zur IUPAC-Konvention[83] wurde als Formelzeichen für den elektrischen Strom  $i$  gewählt, um eine Verwechslung mit dem später eingeführten Formelzeichen  $I$  für das Faltungintegral zu vermeiden.

über die NERNST-Gleichung (3.3) beschrieben.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \quad (3.3)$$

$E^0$  ist das Formalpotential des Redoxpaares O/R und charakterisiert den Zustand, in dem sich die beiden Spezies an der Elektrodenoberfläche im Gleichgewicht befinden und ihre Konzentrationen identisch sind. Die freie Standardenthalpie  $\Delta G^0 = E - E^0$  der Reaktion ist festgelegt, sobald das Elektrodenpotential festgelegt wird.<sup>2</sup> Über die Beziehung  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  ergibt sich der Zusammenhang (3.4) zwischen der Kinetik und Thermodynamik der Reaktion.

$$\exp\left(-\frac{nF}{RT}\Delta G^0\right) \stackrel{(3.3)}{=} \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = K = \frac{k_f(E)}{k_b(E)} \quad (3.4)$$

Gleichung (3.4) erlaubt es,  $k_b(E)$  über die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion auszudrücken, wodurch sich aus Gleichung (3.2) der Ausdruck (3.5) ergibt.

$$\begin{aligned} \frac{i}{nFA} &= k_f(E) \left( C_O(0,t) - \exp\left[-\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right] \cdot C_R(0,t) \right) \\ &= k_f(E) \left( C_O(0,t) - \exp\left[-\frac{nF}{RT}\Delta G^0\right] \cdot C_R(0,t) \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Im Folgenden wird  $-\Delta G^0$  als Triebkraft der Reaktion bezeichnet. Die Vorzeichenkonvention impliziert die Geschwindigkeitszunahme der Reaktion bei einer Erhöhung der Triebkraft. Entsprechend der ARRHENIUS-Gleichung stehen  $k_f(E)$  und  $k_b(E)$  mit den freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_f^\ddagger$  und  $\Delta G_b^\ddagger$  für den Fall  $n = 1$  nach Gl. (3.6) und (3.7) in Beziehung. Der präexponentielle Faktor  $k_\infty$  ist die maximale Geschwindigkeitskonstante, die erreicht wird, wenn  $\Delta G_f^\ddagger$  und  $\Delta G_b^\ddagger$  den Wert

---

<sup>2</sup>Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit - wie bei SAVÉANT[84] - die Definition  $\Delta G^0 = E - E^0$  für die freie Standardenthalpie gewählt. Dies impliziert, dass wenn Potentiale in V angegeben werden, Energien in eV resultieren. In der Literatur (z.B. [82]) findet man auch die Definition  $\Delta G^0 = -nFE^0$ .

Null annehmen.[84]

$$k_f(E) = k_\infty \exp\left(-\frac{F\Delta G_f^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.6)$$

$$k_b(E) = k_\infty \exp\left(-\frac{F\Delta G_b^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.7)$$

Zur detaillierten Analyse der Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird eine neue Größe, der Transferkoeffizient  $\alpha$ , eingeführt. Sie beschreibt jeweils die Änderung der freien Aktivierungsenthalpien mit dem Potential und damit der Triebkraft (vgl. Gl. (3.8),(3.9)).[84]

$$\frac{\partial \Delta G_f^\ddagger}{\partial (E - E^0)} = \alpha \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \Delta G_b^\ddagger}{\partial (E - E^0)} = 1 - \alpha \quad (3.9)$$

Es gibt zwei Theorien, die Aussagen dazu treffen, in welchem Zusammenhang die freien Aktivierungsenthalpien zur Triebkraft und damit zum Potential der Elektrode stehen. Beide sollen im folgenden getrennt betrachtet werden.

### 3.1.1 Das Butler-Volmer-Gesetz

In Abb. 3.1 ist das Reaktionsprofil einer Reduktion, bei der ein Elektron übertragen wird, schematisch dargestellt. Die schwarz dargestellte Kurve auf der Seite der Edukte (oxidierte Form O und Elektron im linken Teil des Diagramms) entspricht dem Fall, dass das Elektrodenpotential gleich dem Formalpotential  $E^0$  ist. Die Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion entsprechen jeweils  $\Delta G_0^\ddagger$ . Eine Änderung des Elektrodenpotentials in Richtung positiverer Potentiale ist beispielhaft in Abb. 3.1 als blaue Kurve dargestellt. Durch die Potentialänderung wird die Aktivierungsenthalpie der Oxidation (Rückreaktion) um einen Bruchteil der freien Standardenthalpie verringert. Dieser Bruchteil wird mit  $1 - \alpha$  bezeichnet (vgl. Gl. (3.11)). Analog lässt sich aus Abb. 3.1 erkennen, dass  $\Delta G_f^\ddagger$  um den verbleibenden

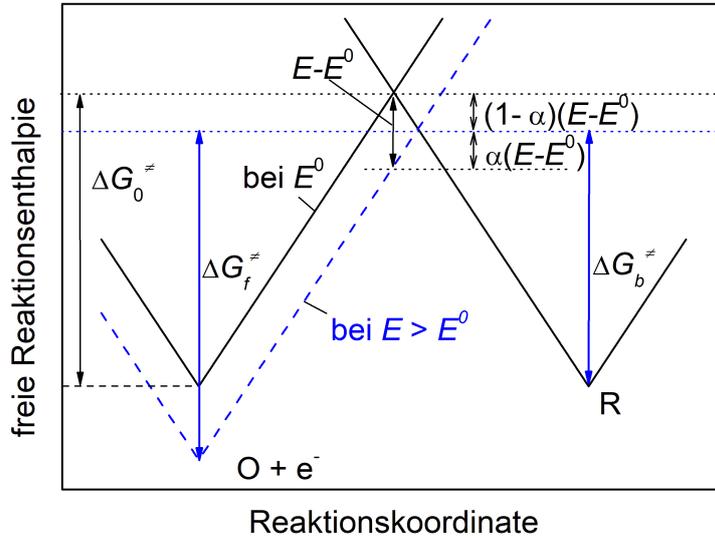


Abb. 3.1: Schematisches Reaktionsprofil einer Reduktion: Effekt des Potentials auf die freie Aktivierungsenthalpie für den Fall  $\alpha = 0.5$  (mit Änderungen übernommen aus [82]).

Bruchteil  $\alpha$  von  $E - E^0$  erhöht wird (vgl. Gl. (3.10)).[82, 84]

$$\Delta G_f^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + \alpha (E - E^0) \quad (3.10)$$

$$\Delta G_b^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - (1 - \alpha) (E - E^0) \quad (3.11)$$

$\alpha$  kann zwischen 0 und 1 variieren und soll zunächst als potentialunabhängig angenommen werden. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.6) und (3.7) ergeben sich für  $k_f(E)$  und  $k_b(E)$  die Ausdrücke (3.12) und (3.13).[84]

$$k_f(E) = k_\infty \exp\left(-\frac{F\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(E - E^0)\right] \quad (3.12)$$

$$k_b(E) = k_\infty \exp\left(-\frac{F\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \cdot \exp\left[\frac{(\alpha - 1)F}{RT}(E - E^0)\right] \quad (3.13)$$

$\Delta G_0^\ddagger$  ist die freie Standardaktivierungsenthalpie. Diese auch als „intrinsische Barriere“ bezeichnete Größe ist der gemeinsame Wert der freien Aktivierungsenthalpi-

en der Hin- und Rückreaktion, für den Fall, dass die Triebkraft gleich Null ist. Im Falle, dass das Elektrodenpotential dem Formalpotential entspricht, herrscht thermodynamisches Gleichgewicht und die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion. Dieser gemeinsame Wert von  $k_f(E)$  und  $k_b(E)$ , wenn  $\Delta G^0$  den Wert Null annimmt, wird als Standardgeschwindigkeitskonstante  $k_s$  bezeichnet (vgl. Gl. (3.14)).[84]

$$k_s = k_\infty \exp\left(-\frac{F\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Durch Einsetzen dieser Beziehungen in Gleichung (3.2) erhält man das von BUTLER und VOLMER entwickelte empirische Gesetz (BUTLER-VOLMER-Gleichung für  $n = 1$ , (3.15)).[84–86]

$$\begin{aligned} \frac{i}{FA} = & C_O(0, t) \cdot k_s \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(E - E^0)\right] \\ & - C_R(0, t) \cdot k_s \exp\left[\frac{(1 - \alpha) F}{RT}(E - E^0)\right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

Obwohl das BUTLER-VOLMER-Gesetz in der Praxis ein nützliches Werkzeug ist, ist es rein empirisch und lässt die molekularen Strukturen der Reaktanden sowie des Reaktionsmediums außer Acht.[84]

### 3.1.2 Das Marcus-Hush-Model

Die zweite Theorie des Elektronentransfers, von MARCUS und HUSH, die den Zusammenhang von Triebkraft und freien Aktivierungsenthalpien darstellt, thematisiert diese Mängel. Das MARCUS-HUSH-Model setzt die Aktivierungsbarriere mit der Reorganisation der Atomkerne, die einen Elektronentransfer begleitet, in Beziehung. Die zugehörige Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Einer entspricht den intramolekularen Faktoren, die beispielsweise die Änderung von Bindungslängen und -winkeln beschreiben. Der zweite Summand bezieht die Änderungen der Solvatisierung mit ein. Im Rahmen einer harmonischen Näherung setzt sich die Energiehyperfläche der Reaktanden und Produkte jeweils aus einem Term, der alle Schwingungskordinaten beinhaltet, und einem Term, der die Änderung der Reor-

ganisationsenergie der Lösung mit einbezieht, zusammen. Über die Schnittmenge der Hyperflächen von Edukten und Produkten erhält man den Übergangszustand als Sattelpunkt und somit unter verschiedenen Voraussetzungen die freien Aktivierungsenthalpien der Hin- (Gl. (3.16)) und Rückreaktion (Gl. (3.17)).[84, 87]

$$\Delta G_{\text{f}}^{\ddagger} = \Delta G_0^{\ddagger} \left( 1 + \frac{E - E^0}{4\Delta G_0^{\ddagger}} \right)^2 \quad (3.16)$$

$$\Delta G_{\text{b}}^{\ddagger} = \Delta G_0^{\ddagger} \left( 1 - \frac{E - E^0}{4\Delta G_0^{\ddagger}} \right)^2 \quad (3.17)$$

Die intrinsische Barriere (Gl. (3.18)) entspricht den Gl. (3.16) und (3.17) für  $E = E^0$ ) reflektiert die innere Reorganisationsenergie  $\lambda_{\text{i}}$  und die Reorganisationsenergie des Solvens  $\lambda_{\text{o}}$ . Dabei gilt

$$\Delta G_0^{\ddagger} = \frac{\lambda}{4} \quad \text{wobei} \quad \lambda = \lambda_{\text{i}} + \lambda_{\text{o}} \quad (3.18)$$

In Abb. 3.2 ist analog zu Abb. 3.1 das Reaktionsprofil einer Reduktion nach der MARCUS-HUSH-Theorie dargestellt. Die Beziehung zwischen der Triebkraft und der Aktivierungsenthalpie ist im Gegensatz zum BUTLER-VOLMER-Fall quadratisch und nicht mehr linear. Dies spiegelt sich auch im Transferkoeffizienten wieder. Entsprechend der Form der Parabeln in Abb. 3.2 hat die Energie der Edukt- und Produktzustände jeweils ein Minimum, welches zu den entsprechenden stabilsten Konfigurationen (Kernanordnungen) gehört. Dementsprechend erhöht sich die Energie mit Abweichungen der Geometrie vom Gleichgewichtszustand. Am Schnittpunkt der Parabeln haben die Edukt- und Produktzustände sowohl dieselbe nukleare Konfiguration als auch dieselbe Energie. Nur an diesem Punkt kann das Elektron übertragen werden. Allerdings muss es selbst dort eine energetische Barriere überwinden. Dies führt dazu, dass das Elektron bei der Übertragung durch eine Potentialbarriere tunneln muss. Diese Barriere ist abhängig von der Kopplung des Anfangs- und Endzustands und ihre Höhe verhält sich reziprok zum Grad der Überlappung der Orbitale des Elektronenakzeptors und -donors, welche den ET beeinflussen.[88] Der Kopplungsgrad hat einen großen Einfluss auf die Tunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons  $P_e$  innerhalb des Zeitintervalls in dem der Anfangs- und Endzustand energetisch identisch sind. Mit zunehmender Kopplung erreicht

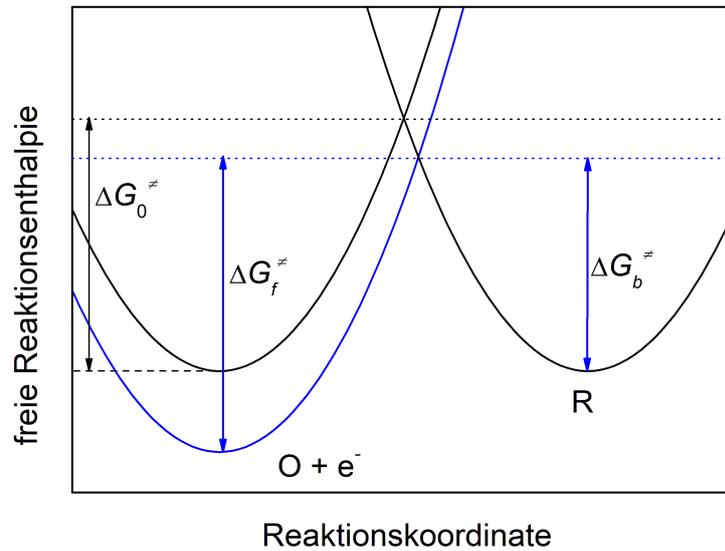


Abb. 3.2: Schematisches Reaktionsprofil einer Reduktion: Effekt des Potentials auf die freie Aktivierungsenthalpie nach der Theorie von MARCUS und HUSH (mit Änderungen übernommen aus [82]).

die Wahrscheinlichkeit den Wert 1 und man spricht von einem adiabatischen Elektronentransfer. Im umgekehrten Fall wird der ET als nichtadiabatisch bezeichnet und  $P_e$  ist deutlich kleiner als 1. Bezogen auf die Kinetik der Reaktion bedeutet dies, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion um den Faktor  $\kappa$  korrigiert werden müssen.[88]

$$k_{f/b} = \kappa (k_{f/b})_{\text{ad}} \quad (3.19)$$

$\kappa$  wird als Transmissionskoeffizient bezeichnet und definiert den Grad der Adiabaticität der Reaktion ( $\kappa = 1$ : adiabatischer ET;  $\kappa \ll 1$ : nichtadiabatischer ET).  $(k_{f/b})_{\text{ad}}$  sind die Geschwindigkeitskonstanten, die für einen adiabatischen Elektronentransfer erhalten werden. Bei einem heterogenen *outer sphere* Elektronentransfer<sup>3</sup> ist die Orbitalvielfalt an einer Elektrodenoberfläche ausreichend groß, so dass günstige Überlappungen auftreten können und die Anforderungen für einen adia-

<sup>3</sup>Unter einem *outer sphere* Elektronentransfer wird die Übertragung eines Elektrons ohne Bindungsbildung oder -bruch innerhalb der Reaktanden verstanden. Das Elektron wird übertragen, wenn sich Orbitale mit geeigneter Geometrie der Reaktanden überlappen.[88]

batischen Prozess für gewöhnlich erfüllt sind.[88]

Im Folgenden soll die Frage der Adiabaticität nicht weiter verfolgt werden, da es sich in dieser Arbeit sowohl bei den experimentell bestimmten, als auch in der späteren Simulation eingesetzten Werte für  $k_s$  um „effektive“ Geschwindigkeitskonstanten handelt, in denen der Vorfaktor  $\kappa$  bereits enthalten ist.

Entsprechend den Gleichungen (3.8) und (3.9) gilt für  $\alpha$  auf Grund des parabelförmigen Verlaufs nach Gl. (3.16) und (3.17) im Model nach MARCUS und HUSH Gleichung (3.20).

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\Delta G^0}{4\Delta G_0^\ddagger} \right) \quad (3.20)$$

Für die messbare Stromdichte der Reaktion, bei der ein Elektron übertragen wird, ergibt sich nach der Definition der Triebkraft  $\Delta G^0$  (vgl. Abschnitt 3.1) Gleichung (3.21).

$$\begin{aligned} \frac{i}{FA} = & C_O(0, t) \cdot k_s \exp \left[ -\frac{\left(\frac{1}{2} + \alpha\right) F}{2RT} (E - E^0) \right] \\ & - C_R(0, t) \cdot k_s \exp \left[ \frac{\left(\frac{3}{2} - \alpha\right) F}{2RT} (E - E^0) \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Aus den Gleichungen (3.18) und (3.20) ist ersichtlich, dass bei einer hohen Reorganisationsenergie der Transferkoeffizient  $\alpha$  nahezu konstant ist und den Wert 0.5 annimmt. Allerdings wird dies bei organischen Molekülen mit eher großen Radien nicht erwartet, da der Beitrag der inneren Reorganisationsenergie zur gesamten Reorganisationsenergie vernachlässigt werden kann ( $\lambda \approx \lambda_o$ ).[88] Tatsächlich ist ein potentialabhängiges  $\alpha$  bereits mehrfach experimentell nachgewiesen worden.[89–96]

### 3.1.3 Dissoziativer Elektronentransfer

Einfache Elektronentransferreaktionen werden häufig von weiteren Reaktionen begleitet, bei denen Bindungsbrüche oder -bildungen auftreten. Ein Beispiel hierfür

ist die reduktive Spaltung eines Moleküls RX an der Bindung zum Substituenten X, wie sie in Abb. 3.3 dargestellt ist. Diese Spaltung kann entweder schrittweise

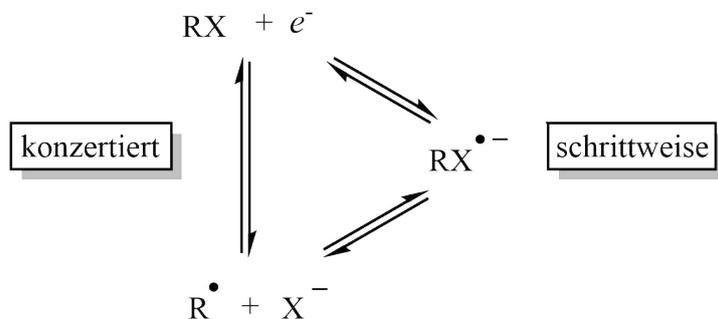


Abb. 3.3: Konzertierte und schrittweise reduktive Spaltung eines Moleküls RX.

oder konzertiert ablaufen. In letzterem Fall spricht man auch von einem *dissoziativen Elektronentransfer* (DET).[84] Bei einem DET wird die Aktivierungsbarriere neben der nuklearen Reorganisation zusätzlich mit einem Term, welcher die energetische Änderung bei der Spaltung der Bindung beschreibt, in Beziehung gesetzt. Die Herleitung des kinetischen Modells für den DET ergibt analog zum Modell nach MARCUS und HUSH einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Triebkraft und den Aktivierungsenthalpien entsprechend Gl. (3.16) und (3.17). Weiterhin wird hieraus wieder ein potentialabhängiger Transferkoeffizient (Gl. (3.20)) erhalten.[84, 97–99] Demnach kann die Kinetik des DET als Spezialfall für die Kinetik eines *outer sphere* ET nach dem MARCUS-HUSH-Modell angesehen werden, bei dem die intrinsische Barriere neben der Reorganisation des Solvens auch von der Bindungsdissoziationsenergie ( $E_{\text{BDE}}$ ) abhängt. Gl. (3.18) wird durch Gl. (3.22) ersetzt.[84, 97–99]

$$\Delta G_0^\ddagger = \frac{E_{\text{BDE}}(\text{R-X}) + \lambda_o}{4} \quad (3.22)$$

Spielt schließlich auch die innere Reorganisation eine Rolle setzt sich  $\Delta G_0^\ddagger$  wie in Gl. (3.23) aus drei Termen zusammen.[100]

$$\Delta G_0^\ddagger = \frac{E_{\text{BDE}}(\text{R-X}) + \lambda_o + \lambda_i}{4} \quad (3.23)$$

Die Rückreaktion eines dissoziativen Elektronentransfers kann als *assoziativer Elektronentransfer* verstanden werden. Dieser sollte wegen der Tatsache, dass es sich ebenfalls um einen Einschrittmechanismus handelt und daher das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität gilt (gleicher Übergangszustand für Hin- und Rückreaktion), nach den gleichen Prinzipien zu behandeln sein.

## 3.2 Die Thermodynamik von Elektronentransfers

Die Thermodynamik einer elektrochemischen Reaktion wird über die NERNST-Gleichung (3.3) definiert. Aufgrund dessen ist das Formalpotential  $E^0$  einer Redoxreaktion die relevante Größe um ihre Thermodynamik zu beschreiben.

### 3.2.1 Die Thermodynamik von PCET-Reaktionen

Im Folgenden wird die für elektrochemische Untersuchungen relevante Thermodynamik von assoziativen Elektronentransfers als Beispiel einer konzertierten Variante der PCET-Reaktion (vgl. Abschnitt 1.2) diskutiert. Von entscheidender Bedeutung dabei ist die Abhängigkeit dieser Reaktionen vom pH der Lösung oder vom  $pK_s$ -Wert des Protonendonors. Ein nützliches Werkzeug, um das fundamentale Verständnis einer PCET-Reaktion in wässrigen Lösungen zu verbessern, ist der Einsatz sogenannter Pourbaix-Diagramme.[81] Diese ursprünglich für die Korrosion von Metallen entwickelten Diagramme sind graphische Darstellungen, bei denen die freie Lösungsenthalpie in Form des pH-Werts an der Abszisse mit Redoxpotentialen an der Ordinate in Beziehung gesetzt werden.[101] Dies ermöglicht eine Identifizierung der thermodynamisch stabilsten Spezies innerhalb des untersuchten Potential-pH-Bereichs. Über pH-ab- bzw. -unabhängige Bereiche lassen sich neben der Protonen- und Elektronenstöchiometrie auch  $pK_s$ -Werte und Reduktionspotentiale der involvierten elektroaktiven Spezies ermitteln. Als nützliches Hilfsmittel ist der Einsatz analoger Diagramme auch unter Verwendung aprotischer Lösungsmittel wünschenswert, da sich das Phänomen konzertierter Elektronen-Protonen-Transferreaktionen nicht nur auf wässrige Lösungen beschränkt. Eine direkte Übertragung der Theorie für Pourbaix-Diagramme auf organische Lösungsmittel ist allerdings problematisch. Das Potential-pH-Diagramm bezieht sich auf

### 3.2 Die Thermodynamik von Elektronentransfers

eine Gleichgewichtssituation und trifft damit eine thermodynamische Aussage, bei der die freie Lösungsenthalpie als unabhängige Variable durch die Protonenaktivität beschrieben wird. Diese Aktivität repräsentiert die effektive Konzentration an solvatisierten Protonen. Das Problem liegt nun in der physikalischen Definition eines solvatisierten Protons in einem organischen Lösemittel.[102] So führt die Anwesenheit einer starken Säure beispielsweise in Acetonitril vor der Bildung eines stabilen protonierten Komplexes zur Zersetzung des Lösemittels.[103] Eine gekoppelte Elektronen-Protonen-Übertragung in einem trockenen, nichtwässrigen Lösemittel wird daher als direkte Interaktion zwischen  $H^+$ -Donor und -Akzeptor betrachtet. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Definitionen des  $pK_s$  für wässrige und nichtwässrige Solventien.[102] Während in wässrigen Lösungen die Säuredissoziationskonstante über die Aktivität des Hydroxonium-Ions  $a(H_3O^+)$  charakterisiert wird (Gl. (3.24)),

$$pK_s = -\log K_s = -\log \frac{a(A^-) \cdot a(H_3O^+)}{a(HA)} \quad (3.24)$$

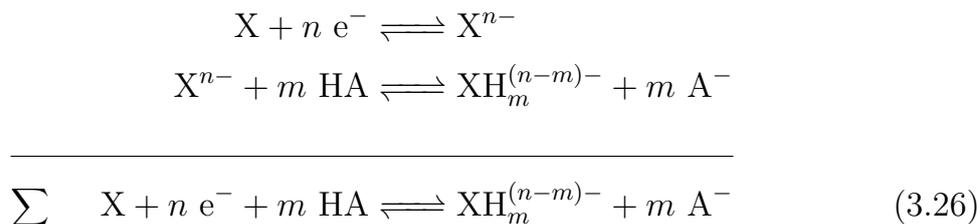
basiert der  $pK_s$ -Wert einer Säure in einem organischen Lösemittel auf deren relativer Acidität gegenüber einer Referenzsubstanz (vgl. Gl. (3.25)).[104, 105]

$$pK_s(HA) = pK_s(\text{ref}) + \Delta pK_s \quad (3.25)$$

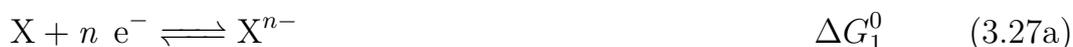
Um eine thermodynamische Beziehung in organischen Lösemitteln analog zu den Potential-pH-Diagrammen in wässrigen Lösungen zu erhalten, haben MCCARTHY et. al ein Pourbaix-Diagramm konstruiert, bei dem die freie Lösungsenthalpie mit dem  $pK_s$  identifiziert wird.[102]

Eine allgemeingültige Formulierung für eine PCET-Reaktion einer Substanz X, bei

der  $m$  Protonen und  $n$  Elektronen übertragen werden, ist Gleichung (3.26)<sup>4</sup>. [102]



Aufgrund der Unabhängigkeit des Reaktionswegs kann nach dem Satz von HESS [106] die Gleichung (3.26) über drei Halbreaktionen beschrieben werden:



Gleichungen (3.27a) und (3.27c) sind für eine bestimmte elektroaktive Spezies  $X$  unabhängig von der Identität des Protonendonors. Sie beschreiben die Reduktion unter Abwesenheit eines Protonendonors sowie den  $pK_s$ -Wert des Reaktionsprodukts. Gl. (3.27b) wird dagegen durch die Art der Säure und den zugehörigen  $pK_s$ -Wert bestimmt. Die freie Aktivierungsenthalpie in Gleichung (3.27a) ist nach Gl. (3.28) mit dem Formalpotential  $X^{0/n-}$  verknüpft.

$$E^0 (X^{0/n-}) = -\frac{\Delta G_1^0}{n \cdot F} \quad (3.28)$$

$\Delta G_2^0$  und  $\Delta G_3^0$  können über die Dissoziationskonstante der jeweilig involvierten

---

<sup>4</sup>Da es sich um thermodynamische Zusammenhänge handelt, ist hierbei die folgende Betrachtung unabhängig davon, in welcher Reihenfolge der ET und PT, oder ob die beiden Prozesse konzertiert stattfinden.

### 3.2 Die Thermodynamik von Elektronentransfers

Säure bestimmt werden.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_2^0 &= -RT \ln K = -RT \ln \frac{[\text{H}^+]^m \cdot [\text{A}^-]^m}{[\text{HA}]^m} \\
 &= -RT \ln \left( \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right)^m = -m \cdot RT \ln \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\
 &= -m \cdot RT \cdot 2.303 \cdot \log \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\
 \Delta G_2^0 &= 2.303 \cdot mRT \cdot \text{p}K_s(\text{HA}) \tag{3.29}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G_3^0 &= -RT \ln K = -RT \ln \frac{[\text{XH}_m^{(n-m)-}]}{[\text{X}^{n-}] \cdot [\text{H}^+]^m} \\
 &= -RT \ln \left( \frac{[\text{XH}_m^{(n-m)-}]^{\frac{1}{m}}}{[\text{X}^{n-}]^{\frac{1}{m}} \cdot [\text{H}^+]^{\frac{1}{m}}} \right)^m \\
 \Delta G_3^0 &= -2.303 \cdot mRT \cdot \text{p}K_s(\text{XH}_m^{(n-m)-}) \tag{3.30}
 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (3.28)-(3.30) erhält man für das Formalpotential  $E^0$  der gesamten PCET-Reaktion Gl. (3.31).

$$\begin{aligned}
 E^0 &= -\frac{\Delta G_{\text{net}}^0}{n \cdot F} = -\frac{\Delta G_1^0}{n \cdot F} - \frac{\Delta G_2^0}{n \cdot F} - \frac{\Delta G_3^0}{n \cdot F} \\
 &= E^0(\text{X}^{0/n-}) - 2.303 \cdot \frac{mRT}{nF} \cdot \text{p}K_s(\text{HA}) \\
 &\quad + 2.303 \cdot \frac{mRT}{nF} \cdot \text{p}K_s(\text{XH}_m^{(n-m)-}) \tag{3.31}
 \end{aligned}$$

Bei einer Änderung der Identität des Protonendonors bleiben der erste sowie der letzte Summand konstant und durch Einsetzen von  $T = 290.15 \text{ K}$  kann Gl. (3.31) umgeschrieben werden zu Gl. (3.32).

$$E^0 = E^0(\text{X}^{0/n-}) + 0.0576 \text{ V} \frac{m}{n} [\text{p}K_s(\text{XH}_m^{(n-m)-}) - \text{p}K_s(\text{HA})] \tag{3.32}$$

Der Plot von  $E^0$  in V gegen  $\text{p}K_s(\text{HA})$  ergibt also eine Gerade der Steigung  $0.0576 \text{ V} \cdot m/n$ , welche somit die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen und

Protonen reflektiert.

In gepufferten Lösungen spielt zusätzlich zum  $pK_s$ -Wert der verwendeten Säure auch die Konzentration des Puffers eine Rolle bei der Bestimmung des Formalpotentials. Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von den Konzentrationen der beteiligten Spezies wird durch die NERNST-Gleichung (3.3) beschrieben. Hieraus ergibt sich durch die Substitution von  $E^0$  durch Gleichung (3.31) und Einsetzen der Konzentrationen der reduzierten sowie oxidierten Spezies aus Gl. (3.26) Zusammenhang (3.33).

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}^0}{c_{\text{red}}^0} \\
 &= E^0 \left( X^{0/n-} \right) - 2.303 \cdot \frac{mRT}{nF} \cdot pK_s(\text{HA}) \\
 &\quad + 2.303 \cdot \frac{mRT}{nF} \cdot pK_s \left( XH_m^{(n-m)-} \right) \\
 &\quad + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[X] [HA]^m}{[XH_m^{(n-m)-}] [A^-]^m} \right) \tag{3.33}
 \end{aligned}$$

Im Spezialfall einer gepufferten Lösung bei der das Konzentrationsverhältnis der Säure und ihrer korrespondierenden Base gleich 1 ist sowie bei  $T = 290.15 \text{ K}$ , vereinfacht sich Gleichung (3.33) zu (3.34) und wir erhalten eine lineare Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses  $[XH_m^{(n-m)-}] : [X]$ . Der Ordinatenabschnitt gibt hierbei das Formalpotential der PCET-Reaktion an und die Steigung ist umgekehrt proportional zur Anzahl der übertragenen Elektronen.

$$E = E^0 - \frac{0.0576 \text{ V}}{n} \log \frac{[XH_m^{(n-m)-}]}{[X]} \tag{3.34}$$

Mit den Gl. (3.32) und (3.34) lassen sich aus Daten, die unter Variation der Pufferidentität *und* Pufferkonzentration gewonnen wurden, nun die Anzahl der übertragenen Elektronen *und* Protonen bestimmen.

### 3.3 Elektroanalytische Charakterisierung

Da die Cyclovoltammetrie in dieser Arbeit zur elektrochemischen Charakterisierung von TEMPO verwendet wird, soll im folgenden kurz die Methode umrissen werden. Weiterhin werden die daraus quantitativ bestimmbaren charakteristischen Größen erläutert. Zur genaueren Charakterisierung sei auf die Literatur verwiesen.[107–110]

Die Cyclovoltammetrie gehört zu den dynamischen elektroanalytischen Methoden. Sie ist gekennzeichnet durch die Messung des Stromflusses über die Phasengrenze zwischen einer stationären Arbeitselektrode und einem ruhenden Elektrolyten als Funktion eines zeitlich variierten Potentials. Der Elektrolyt besteht aus einem wässrigen oder organischen Lösemittel, dem zur Vermeidung von Migrationsströmen ein Leitsalz zugegeben wird. Das Leitsalz hat besonders in organischen Lösemitteln, aufgrund des oft vorherrschenden hohen Widerstands und der damit verbundenen Störung des Stromtransports, eine wichtige Bedeutung. Bei einem cyclovoltammetrischen Experiment wird eine Serie von Spannungsrampen angelegt, wobei diese beim Durchfahren von gewählten Umschaltpotentialen  $E_{\lambda i}$  ihr Vorzeichen wechseln. Die Summe dieser Spannungsrampen ergibt einen oder mehrere Potentialzyklen, deren Anzahl an Minima und Maxima je nach Art des Experiments variiert. Eine wichtige Variable eines cyclovoltammetrischen Experiments ist die Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v = |dE/dt|$ , welche die Zeitabhängigkeit des Potentials definiert. Über sie lässt sich die Zeitskala des Experiments steuern. In der Praxis werden üblicherweise je nach Radius der Arbeitselektrode Geschwindigkeiten innerhalb des Bereichs  $0.001 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 20 \text{ V s}^{-1}$  genutzt. Schnellere Experimente benötigen spezielle apparative Voraussetzungen, die in dieser Arbeit nicht eingesetzt wurden. Als Startpotential wird häufig das Ruhepotential (*open circuit potential*, OCP) der elektroaktiven Substanz in dem gewählten Elektrolyten verwendet. Bei diesem Potential liegen die elektroaktiven Spezies im Gleichgewicht vor. Bei der Verwendung konventioneller Makroelektroden mit einem Radius  $r$  im Millimeterbereich tritt überwiegend planare Diffusion auf (Abb. 3.4(a)). Durch die Verringerung des Elektrodenradius wird die Ausbildung räumlicher Diffusionsfelder bedingt und bei cyclovoltammetrischen Experimenten an Mikroelektroden

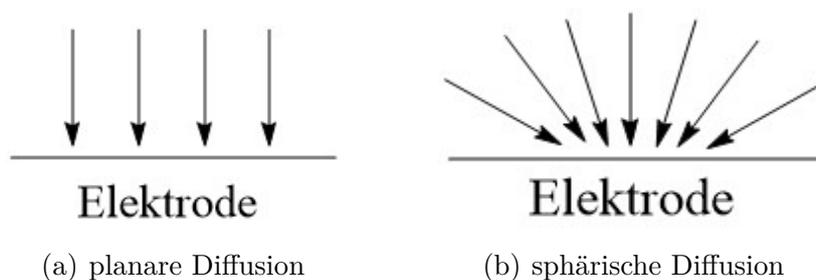


Abb. 3.4: Stofftransport zur Arbeitselektrode bei cyclovoltammetrischen Messungen.

( $r \leq 20 \mu\text{m}$ )<sup>5</sup> findet ein radialer Stofftransport zur Elektrode statt (Abb. 3.4(b)). Beide Fälle sollen im Folgenden separat betrachtet werden.

### Cyclovoltammetrie an Makroelektroden

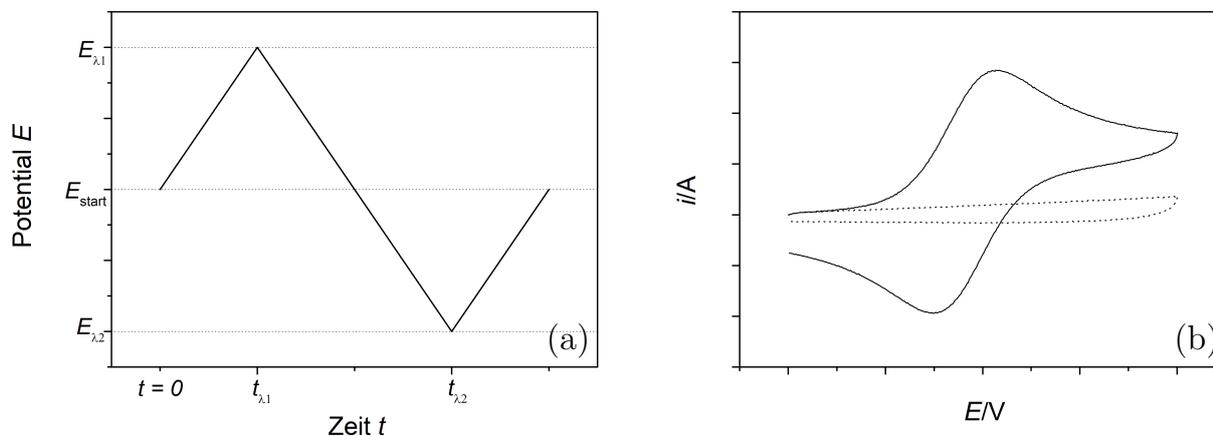


Abb. 3.5: Potentialverlauf und Stromantwort eines cyclovoltammetrischen Experiments. (a) Potentialverlauf bei der Wahl von zwei Umschaltpotentialen (b) nicht grundstromkorrigiertes Cyclovoltammogramm bei Nutzung *eines* Umschaltpotentialen (—) mit und (···) ohne elektroaktiver Substanz.

In Abb. 3.5(a) ist ein Potentialzyklus dargestellt, dessen Ableitung zweimal das Vorzeichen wechselt. Die Wahl von zwei Umschaltpotentialen  $E_{\lambda 1}$  und  $E_{\lambda 2}$  wird

<sup>5</sup>Die Grenze wurde von Heinze[111] angegeben, der die entsprechenden Elektroden aber „Ultramikroelektroden“ nennt. Im Folgenden soll der Begriff „Mikroelektroden“ beibehalten werden.

### 3.3 Elektroanalytische Charakterisierung

häufig verwendet, um eine Übersicht aller Redoxreaktionen einer elektroaktiven Spezies innerhalb des zugänglichen Potentialbereich des Elektrolyten zu erhalten. Häufig erstreckt sich der Zyklus innerhalb eines Experiments aber lediglich vom Start- bis zum ersten Umschaltpotential und wieder zurück. Diese Herangehensweise erleichtert es, quantitative und qualitative Aussagen zu einem einzelnen Elektrodenprozess zu treffen. Die zugehörige Stromantwort wird als Cyclovoltammogramm (CV) bezeichnet und ist beispielhaft in Abb. 3.5(b) dargestellt. Sie setzt sich aus mehreren Teilen zusammen. Der Ladestrom oder kapazitive Strom, der auf der Um- und Aufladung der elektrischen Doppelschicht beruht, ein FARADAY'SCHER Strom, der auf Leitsalzverunreinigungen oder Elektrolytzersetzungen bei Potentialen am Rand des elektrochemisch zugänglichen Bereichs des Lösemittels zurückzuführen ist und ein FARADAY'SCHER Strom, der durch die Elektrodenreaktion der zu untersuchenden Substanz bedingt ist. Erstere zwei werden unter dem Begriff *Grundstrom* zusammengefasst und müssen vor der quantitativen Auswertung von dem Cyclovoltammogramm subtrahiert werden. Das CV mit gestrichelter Linie in Abb. 3.5(b) zeigt beispielhaft den zum Cyclovoltammogramm mit durchgezogener Linie gehörigen Grundstrom.

Die charakteristische Form des Cyclovoltammogramms ist durch zwei gegenläufige Prozesse bedingt. Durch das Anlegen einer Spannung wird das Substrat elektrochemisch umgesetzt. Nach Gl. (3.3) ändert sich die Konzentration an der Elektrodenoberfläche und es entsteht ein Konzentrationsgefälle, das mit der Spannung zunimmt. Der Materialfluss zur Elektrode und damit der Strom ist diesem Gefälle proportional und nimmt daher ebenfalls zu. Gleichzeitig wächst die Dicke der Diffusionsschicht mit  $\sqrt{t}$ , was zu einer Abnahme des Materialflusses führt. Die Summe der beiden Vorgänge führt zu einer Stromzunahme bis zu einem Maximalwert mit einer anschließenden Abnahme.

Weiterhin kann die Form des Cyclovoltammogramms über die Lage der Peakspitzen eingeteilt werden. Hierbei unterscheidet man zwei Grundbegriffe - die *elektrochemische* und *chemische Reversibilität*. Bei der elektrochemischen Reversibilität existieren zwei Grenzfälle welche über die Höhe der Standardgeschwindigkeitskonstanten  $k_s$  (vgl. Gl. (3.14)) definiert sind. Bei einer hohen Geschwindigkeit des

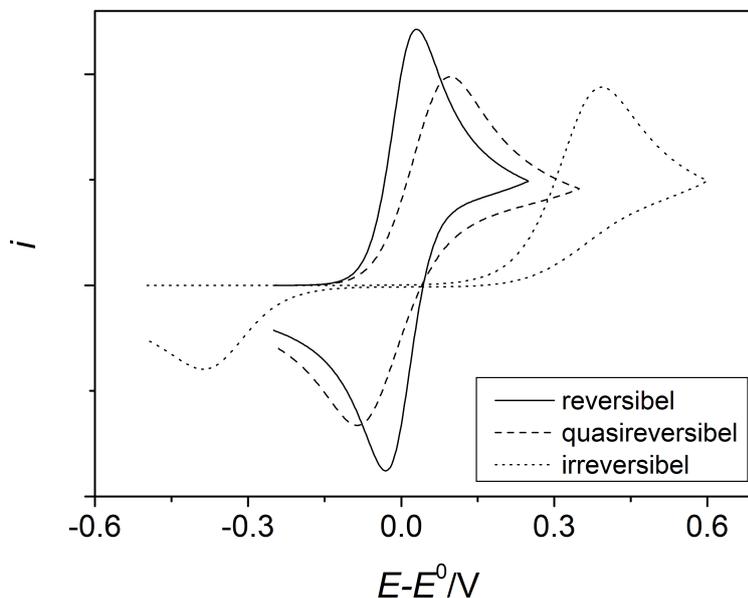


Abb. 3.6: Berechnete Cyclovoltammogramme für einen reversiblen ( $k_s = 1 \text{ cm s}^{-1}$ ), einen quasireversiblen ( $k_s = 2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ) und irreversiblen ( $k_s = 5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ ) Elektronentransfer bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  (BUTLER-VOLMER-Theorie,  $\alpha = 0.5$ ).

heterogenen Ladungstransfers gilt Gl. (3.3). Die Umwandlung von O in R und umgekehrt ist schnell im Vergleich zur Diffusion. Es herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze und die Reaktion wird nicht von kinetischen Effekten beeinflusst. Man spricht von einem diffusionskontrollierten Prozess falls  $k_s > 1 \times 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$  ist.[109] Diese Grenze gilt für typische Diffusionskoeffizienten und Spannungsvorschubgeschwindigkeiten. Falls im Gegensatz dazu der Ladungstransfer an der Elektrode nur sehr langsam stattfindet ( $k_s < 1 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ), kann die NERNST-Gleichung (3.3) nicht mehr angewendet werden und man spricht von einem durchtrittskontrollierten bzw. elektrochemisch irreversiblen Prozess. Befindet sich die Höhe der Geschwindigkeitskonstanten innerhalb des Bereichs, der von den beiden Grenzfällen beschränkt wird ( $1 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1} < k_s < 1 \times 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ ), spricht man von einem quasireversiblen ET.[109] In Abb. 3.6 sind simulierte Cyclovoltammogramme nach dem BUTLER-VOLMER Modell bei unterschiedlicher elektrochemischer Reversibilität mit  $\alpha = 0.5$  dargestellt.

Von der elektrochemischen Reversibilität ist die chemische Reversibilität klar abzugrenzen. Sie trifft eine Aussage darüber, inwieweit eine Folgereaktion des Produkts einen Einfluss auf die Elektrodenreaktion nimmt. Bei einem chemisch irreversiblen ET schließt sich dem heterogenen Ladungstransfer eine chemische Reaktion an, die dem rückwärtigen Ladungstransfers das Edukt entzieht. Der Strom des Rückpeaks nimmt ab. Findet nach einem Elektronentransfer keine Folgereaktion statt, oder ist diese Reaktion schnell und reversibel, so spricht man von chemischer Reversibilität.

### Quantitative Auswertung cyclischer Voltammogramme

Bei der quantitativen Bestimmung wesentlicher physikalischer Parameter gibt es grundsätzlich zwei Herangehensweisen. Neben der Auswertung über Semiintegration ist die Auswertung über punktuelle Daten, die direkt aus dem CV abgelesen werden können, eine, die in der Literatur häufig Verwendung findet. Zu den punktuellen Daten zählen die in Abb. 3.7 dargestellten Peakpotentiale  $E_p^{\text{hin}}$ ,  $E_p^{\text{rück}}$  und Peakströme  $i_p^{\text{hin}}$  und  $(i_p^{\text{rück}})_0$  der Hin- und Rückreaktion sowie der zum Umschaltpotential  $E_\lambda$  gehörige Stromwert  $i_\lambda$ . Unter der Voraussetzung, dass sich die Dif-

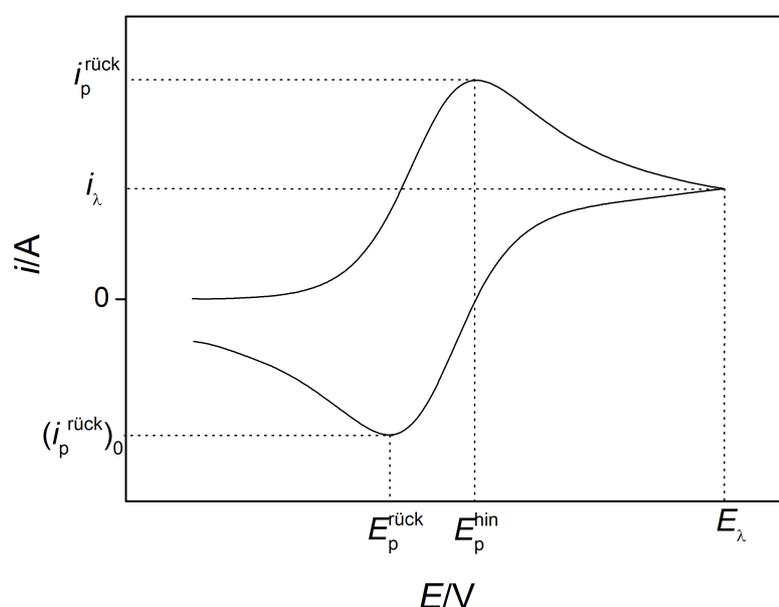


Abb. 3.7: Berechnetes Cyclovoltammogramm eines chemisch und elektrochemisch reversiblen Elektronentransfers mit charakteristischen Messgrößen.

fusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Form nur wenig unterscheiden und wenn das System nicht zu irreversibel ist, errechnet sich das Formalpotential  $E^0$  als arithmetisches Mittel aus den Peakpotentialen (Gl. (3.35), Mittelwertspotential)  $E^0 = \overline{E}$ . [112]

$$E^0 = \overline{E} = \frac{E_p^{\text{hin}} + E_p^{\text{rück}}}{2} \quad (3.35)$$

Da Potentialwerte nicht absolut gemessen werden können und um die Problematik der Inkonsistenz bei verschiedenen Versuchsaufbauten zu umgehen, wird ein Referenz-Redoxsystem gewählt, dessen Formalpotential als Vergleichswert dient. Aufgrund seiner chemischen und elektrochemischen Eigenschaften wird üblicherweise das System  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  gewählt. [113] Das Referenzieren von Potentialwerten gegen das Formalpotential von Ferrocen erlaubt es zusätzlich, die Arbeiten unterschiedlicher Autoren vergleichbar zu machen.

Eine weitere physikalische Größe, mithilfe derer sich auch eine Aussage zur chemischen Reversibilität treffen lässt, ist das Peakstromverhältnis, das sich mittels einer von NICHOLSON empirisch hergeleiteten Formel (Gl. (3.36)) bestimmen lässt. [114]

$$\frac{|i_p^{\text{rück}}|}{|i_p^{\text{hin}}|} = \frac{|(i_p^{\text{rück}})_0|}{|i_p^{\text{hin}}|} + \frac{0.485 \cdot |i_\lambda|}{|i_p^{\text{hin}}|} + 0.086 \quad (3.36)$$

Im Falle eines chemisch und elektrochemisch reversiblen Elektronentransfers nimmt das Peakstromverhältnis den Wert eins an. Negative Abweichungen können insbesondere bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten auf eine dem Elektronentransfer angeschlossene Folgereaktion hindeuten. Um Rückschlüsse auf die elektrochemische Reversibilität zu treffen, ist die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  (Gl. (3.37)) ein guter Indikator.

$$\Delta E_p = |E_p^{\text{hin}} - E_p^{\text{rück}}| \quad (3.37)$$

Bei einer Temperatur von 290.15 K sollte sie unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit für einen reversiblen Prozess  $\Delta E_p = 0.058 \text{ V}/n$  betragen (umgerechnet aus [112]). Abweichungen, die lediglich bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten

auftreten, können durch Konvektion oder den sogenannten Kanteneffekt bedingt sein.[115, 116] Ein konzentrationsunabhängiges Auseinanderdriften der Peaks bei hohen  $v$  ist ein Indiz für den Übergang eines reversiblen zu einem quasireversiblen Elektronentransfer. Erhöhte Werte für Delta  $\Delta E_p$  erhält man auch durch den Messartefakt des  $iR$ -Drops. Dieser entsteht durch den Stromfluss und den elektrischen Widerstand der Lösung.[111] Er ist proportional zu  $i$  und nimmt daher mit der Elektrodenoberfläche und der Konzentration zu. Der  $iR$ -Drop kann durch geeignete Kompensation verringert werden.[111]

Eine Formel für die Intensität der Signale (Peakströme  $i_p$ ) wurde unabhängig voneinander von RANGLES und ŠEVČÍK erstmals empirisch durch Methoden an einer Quecksilbertropfelektrode hergeleitet.[117, 118] Die Signalintensität ist proportional zur Konzentration und zur Wurzel aus der Vorschubgeschwindigkeit. Sie konnte rechnerisch von NICHOLSON und SHAIN für die Cyclovoltammetrie bestätigt werden und ist in Gl. (3.38) wiedergegeben.[112]

$$i_p = 0.4463 \cdot \sqrt{\frac{F^3}{RT}} \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot c^0 \cdot \sqrt{v} \quad (3.38)$$

Da die elektroaktive ( $A$ ) von der geometrischen Oberfläche der Arbeitselektrode abweichen kann, bietet Gleichung (3.38) ein nützliches Hilfsmittel zur Bestimmung von  $A$  bei bekanntem Diffusionskoeffizient  $D$  und bekannter Substratkonzentration  $c^0$ . In dieser Arbeit wurde dazu das Referenzsystem  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  verwendet ( $D_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [119] bei Raumtemperatur).

Da bei elektrochemisch *irreversiblen* Prozessen die Kinetik des heterogenen Ladungstransfers eine Rolle spielt, unterscheiden sich sowohl die Peaklage als auch die Peakhöhe im Vergleich zu reversiblen Signalen. DELAHAY erweiterte die Theorie von RANGLES und ŠEVČÍK auf irreversible Elektronentransferreaktionen[120]. NICHOLSON und SHAIN verallgemeinerten diese Theorie. Gl. (3.39) ist die zu (3.38) analoge Gleichung für den irreversiblen Fall.[112]

$$i_p = 0.4958 \cdot \sqrt{\frac{F^3}{RT}} \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\alpha} \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot c^0 \cdot \sqrt{v} \quad (3.39)$$

Neben einer Änderung des Vorfaktors kommt nun auch der Transferkoeffizient in Gleichung (3.39) vor. Durch das Einführen von  $\alpha$  wird deutlich, dass die Kinetik hier eine Rolle spielt. Weiterhin hat die Kinetik Einfluss auf die Lage und Breite des Signals, was durch die Gleichungen (3.40) und (3.41) verdeutlicht wird.[112]

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{\sqrt{D}}{k_s} \right) + \ln \sqrt{\frac{\alpha nFv}{RT}} \right] \quad (3.40)$$

$$E_p - E_{p/2} = -1.857 \frac{RT}{\alpha nF} \quad (3.41)$$

Das Halbstufenpotential  $E_{p/2}$  ist der zur Hälfte des Peakstroms  $i_p$  gehörige Potentialwert des Cyclovoltammogramms zwischen dem Start- und Peakpotential. Obwohl obige Gleichungen in der Literatur häufig angewendet werden, muss hier darauf verwiesen werden, dass die Gleichungen (3.39)-(3.41) auf der Annahme, dass das BUTLER-VOLMER-Modell gilt ( $\alpha$  ist konstant), fußen. Sollte die quadratische Beziehung zwischen den freien Aktivierungsenthalpien und der Triebkraft (vgl. Gl. (3.16) und (3.17)) stärker ausgeprägt sein, so empfiehlt es sich, nicht nur einzelne Datenpunkte, sondern das ganze CV in die Bestimmung physikalisch wichtiger Größen mit einzubeziehen.[84] Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass die durch Auswertung zu gewinnenden Informationen nur durch die Analyse mehrerer Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Messbedingungen (insbesondere bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten) verlässlich erhalten werden können.[121]

## Semiintegration

Als zweite Auswertemethode bieten Semiintegrale und mathematische Faltung in der Voltammetrie einen Ansatz, physikalische Parameter aus den Cyclovoltammogrammen zu extrahieren, ohne der Notwendigkeit ein kinetisches Konzept vorauszusetzen. Während Integrale als Flächen unterhalb und Ableitungen als Steigungen einer Funktion bildlich beschrieben werden können, gibt es für die Semiintegration und -differentiation leider keine anschauliche Darstellung. Mathematisch können

alle über den Differentialoperator (3.42) beschrieben werden.

$$\frac{d^n}{dt^n} : f \mapsto f^{(n)} \quad n \in \mathbb{Q} \quad (3.42)$$

Ist  $n \in \mathbb{N}$  eine natürliche Zahl, so wird die  $n$ -te Ableitung der Funktion  $f$  gebildet. Umgekehrt bildet der Operator die  $n$ -fache Integration von  $f$  ab, falls  $n \in \mathbb{Z} \setminus \mathbb{N}$  eine negative ganze Zahl ist.<sup>6</sup> Eine Erweiterung auf die Menge der rationalen Zahlen ermöglicht die Einführung der fraktionalen Infinitesimalrechnung. Ist  $n = \frac{1}{2}$  oder  $n = -\frac{1}{2}$ , so spricht man jeweils von Semidifferentiation und Semiintegration.[122] Eine mathematische Definition des Differentialoperators liefert das RIEMANN-LIOVILLE Integral.[123, 124]

**Definition 1** Sei  $f \in L^1([a, b], \mathbb{R}_+)$  eine einfache Lebesgue-integrierbare Funktion,  $\Gamma(n)$  die Euler'sche Gammafunktion und  $\beta \in \mathbb{R}_+$ . Dann nennen wir

$$I_a^\beta f(t) = \frac{1}{\Gamma(\beta)} \int_a^t (t-s)^{\beta-1} f(s) ds$$

das **Riemann-Liouville fraktionale Integral von  $f$  mit Ordnung  $\beta$** .

Das Semiintegral  $I_0^{1/2} f(t)$  ist das Riemann-Liouville fraktionale Integral von  $f$  mit der Ordnung  $\beta = 0.5$ . Die EULER'SCHE Gammafunktion an der Stelle  $\beta = 0.5$  nimmt den Wert  $\sqrt{\pi}$  an und wir erhalten (für  $a = 0$  und  $s = \tau$ ) nach Def. 1 für das Semiintegral die Faltung (*Konvolution*) der Funktionen  $f(t)$  und  $1/\sqrt{\pi \cdot t}$  (vgl. Gl. 3.43).[125]

$$\frac{d^{-\frac{1}{2}}}{dt^{-\frac{1}{2}}} f(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (3.43)$$

Für den Fall, dass es sich bei der Funktion  $f$  um  $i(t)$  handelt, so lassen sich aus der Faltung mit  $1/\sqrt{\pi \cdot t}$  die Konzentration der involvierten redoxaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche über die folgenden Überlegungen berechnen.[84]

In der Elektrochemie spielt Diffusion eine entscheidende Rolle. Ausgehend von

---

<sup>6</sup>Die Notation  $\mathbb{Z} \setminus \mathbb{N}$  bedeutet die Menge aller ganzen Zahlen ohne die Menge der natürlichen Zahlen

Reaktion (3.1) wird sie durch die FICK'SCHEN Gesetze beschrieben.

$$j(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} C_O(x, t) \quad (3.44)$$

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_O(x, t) = \frac{\partial}{\partial t} C_O(x, t) \quad (3.45)$$

Das erste FICK'SCHE Gesetz (3.44) konstatiert die Proportionalität des Massenflusses  $j(x, t)$  zum Konzentrationsgradient, während das zweite FICK'SCHE Gesetz (3.45) die zeitliche Konzentrationsänderung mit der ortsabhängigen Änderung in Beziehung setzt.[82] Die fraktionale Infinitesimalrechnung ermöglicht es, die Gleichungen (3.44) und (3.45) in ein Gesetz (3.46) umzuformulieren.<sup>7</sup>

$$C_O(x, t) - C_O(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{D}} \frac{d^{-\frac{1}{2}}}{dt^{-\frac{1}{2}}} j(x, t) \quad (3.46)$$

Nach dem Gesetz von FARADAY gilt für den Strom, falls jedes zur Elektrode diffundierende Molekül  $n$  Elektronen aufnimmt

$$i(t) = -nFA \cdot j(0, t) \quad (3.47)$$

Durch die Kombination von (3.43),(3.46) und (3.47) wird Gleichung (3.48) erhalten.[126–129] Hierbei entspricht die Substratkonzentration  $c^0$ , d.h. die Konzentration im Inneren der Elektrolytlösung ( $x \gg 0$ ), welche als konstant angenommen werden kann, der Anfangsbedingung  $C_O(x, 0)$ .

$$C_O(0, t) - c^0 = -\frac{1}{nFA\sqrt{D}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(u)}{\sqrt{t-u}} du \right] \quad (3.48)$$

Aufgrund seiner Bedeutsamkeit hat das Semiintegral des FARADAY'SCHEN Stroms ein eigenes Symbol  $I(t)$ <sup>8</sup>. Mit dieser Definition ergibt sich der vereinfachte Ausdruck

<sup>7</sup>Die Herleitung der Gleichung (3.46) sei an dieser Stelle dem interessierten Leser unter Anwendung der Literatur [126] überlassen.

<sup>8</sup>In der Literatur findet man auch das Symbol  $M(t)$  um alphabetisch zu verdeutlichen, dass sich das Semiintegral durch fraktionale Infinitesimalrechnung auf halber Strecke zwischen der Ladung  $Q(t)$  und dem Strom  $i(t)$  befindet.[122, 130, 131] Hierzu existieren graphische Darstellungen.[122, 129]

(3.49).

$$C_{\text{O}}(0, t) = c^0 - \frac{I(t)}{nFA\sqrt{D}} \quad (3.49)$$

Die Bestimmung des Semiintegrals  $I(t)$  erfolgt über numerische Integration. Für den verwendeten Algorithmus müssen erst die  $i$ - $t$ -Daten des Experiments entsprechend aufbereitet werden. Die Daten entlang einer Spannungsrampe, die von Beginn des Experiments ( $t = 0$ ) bis  $t = t_\lambda$  dauert, werden in  $N$  äquidistante Intervalle der Größe  $\Delta t$  aufgeteilt. Aus  $I(t)$  wird dann  $I(k\Delta t)$  mit

$$\Delta t = \frac{t_\lambda}{N} \quad (3.50)$$

$k$  variiert zwischen 0 und  $N$ , was jeweils  $t = 0$  und  $t = t_\lambda$  entspricht (siehe Abb. 3.8). Ein Algorithmus (3.51) zur numerischen Bestimmung des Integrals stammt

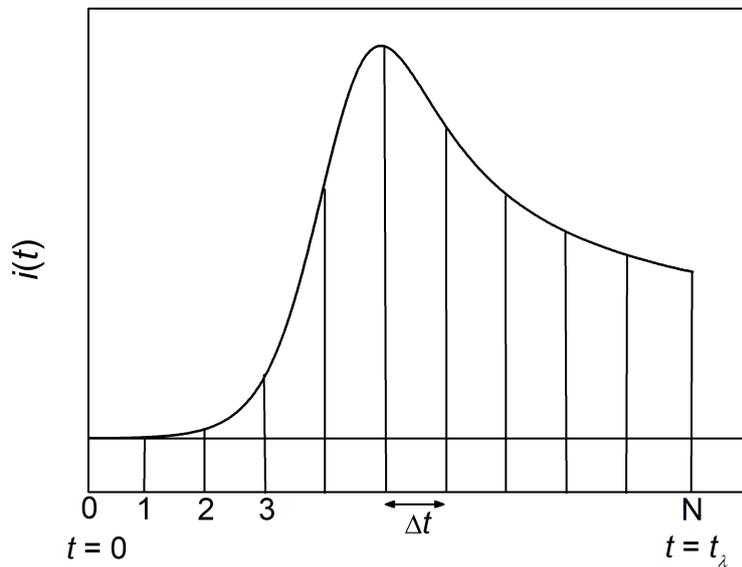


Abb. 3.8: Diskretisierung der Zeitachse für die Berechnung des Semiintegrals.

von LAWSON und MALOY.[131]

$$\begin{aligned}
 I(k\Delta t) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{j=k} \frac{i(j\Delta t) \cdot \Delta t}{\sqrt{k\Delta t - j\Delta t + 0.5\Delta t}} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{j=k} \frac{i(j\Delta t)}{\sqrt{k - j + 0.5}}
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Wird das Potential an der Elektrode groß genug gewählt, ist die Konzentration der elektroaktiven Spezies O an der Elektrode gleich Null und  $I(t)$  erreicht einen Grenzwert  $I_1$

$$I_1 = n \cdot F \cdot A \cdot c^0 \cdot \sqrt{D} \tag{3.52}$$

Der wesentliche Unterschied zwischen der RANDLES-ŠEVČÍK-Gleichung (3.38) oder Gleichung (3.39) einerseits und Gleichung (3.52) andererseits ist, dass für die Herleitung von  $I_1$  keine Aussagen über die Kinetik des Elektronentransfers getroffen wurden. Sie gilt unabhängig von der elektrochemischen Reversibilität sowohl bei einem linearen als auch einem quadratischen Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie und der Triebkraft. Dies ermöglicht die Berechnung des Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Substanz über Gl. (3.53) unabhängig von der elektrochemischen Reversibilität des ET.

$$D = \left( \frac{I_1}{n \cdot F \cdot A \cdot c^0} \right)^2 \tag{3.53}$$

Ein Zusammenfassen der Gleichungen (3.49) und (3.52) führt zu Gleichung (3.54).

$$C_O(0, t) = c^0 \cdot \left( 1 - \frac{I(t)}{I_1} \right) \tag{3.54}$$

Aufgrund der Massenerhaltung entspricht die Summe der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche der Substratkonzentration  $C_O(0, t) + C_R(0, t) = c^0$ . Dies ermöglicht es, die Konzentration der reduzierten Spezies über  $C_O(0, t)$  und  $c^0$  auszudrücken, wodurch sich für einen quasireversibler Elektronentransfer durch Kombination der Gl. (3.5),(3.49) und (3.54) die Gleichung (3.55)

ergibt.

$$\frac{i(t)}{nFAc^0} = k_f(E) \left( 1 - \frac{I(t)}{I_1} - \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right) \frac{I(t)}{nFA\sqrt{Dc^0}} \right) \quad (3.55)$$

Und schließlich lässt sich bei bekanntem  $D$  und Formalpotential der Reduktion über das Semiintegral die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bzw. deren natürlicher Logarithmus (3.56) bestimmen.

$$\ln k_f(E) = \ln \sqrt{D} - \ln \frac{I_1 - I(t) \cdot \left(1 + \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E^0)\right)\right)}{i(t)} \quad (3.56)$$

Handelt es sich um einen elektrochemisch irreversiblen Elektronentransfer und/oder wird die Vorschubgeschwindigkeit groß genug gewählt, so kann bei der Kinetik der Reaktion der zweite Summand in Gleichung (3.2) vernachlässigt werden und die Berechnung von  $\ln k_f(E)$  vereinfacht sich zu Gleichung (3.57). [89]

$$\ln k_f(E) = \ln \sqrt{D} - \ln \frac{I_1 - I(t)}{i(t)} \quad (3.57)$$

In den Gleichungen (3.56) und (3.57) muss darauf geachtet werden, die einzelnen Größen in den richtigen Einheiten anzugeben. Diese sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Durch Logarithmieren und Differenzieren von Gleichung (3.6) nach der freien Standardenthalpie  $\Delta G^0 = E - E^0$  erhält man die Beziehung (3.58).

$$\frac{\partial \ln k_f(E)}{\partial (E - E^0)} = \frac{\partial \ln k_\infty}{\partial (E - E^0)} - \frac{F}{RT} \frac{\partial \Delta G_f^\ddagger}{\partial (E - E^0)} \quad (3.58)$$

wobei  $\ln k_\infty$  eine potentialunabhängige Konstante ist. Nach Gleichung (3.8) erhält man schließlich  $\alpha$  aus der Änderung von  $\ln k_f(E)$  (vgl. Gl. (3.59)).

$$\alpha = - \frac{RT}{F} \frac{\partial \ln k_f(E)}{\partial (E - E^0)} \quad (3.59)$$

Über die so berechneten Werte des Transferkoeffizienten lassen sich Rückschlüsse auf das zugrundeliegende kinetische Verhalten der Reaktion ziehen. Erhält man bei der Auftragung der Werte für  $\alpha$  gegen die Potentiale eine Gerade mit einer Stei-

Tabelle 3.1: Maßeinheiten zu den physikalischen Größen in Gleichung (3.56) und (3.57).

Symbol	physikalische Größe	Maßeinheit
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$I_1$	Grenzwert des Semiintegrals	$\text{A}\sqrt{\text{s}}$
$I(t)$	Semiintegral	$\text{A}\sqrt{\text{s}}$
$i(t)$	Strom	A
$F$	Faraday-Konstante	$\text{C mol}^{-1}$
$R$	ideale Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$E$	Potential	V
$E^0$	Formalpotential	V
$T$	Temperatur	K

gung ungleich Null, so muss für weitere kinetische Betrachtungen das Modell nach MARCUS und HUSH herangezogen werden (Abschnitt 3.1.2). Verläuft die Gerade jedoch parallel zur Potentialachse, so ist der quadratische Charakter der Beziehung zwischen  $\Delta G_f^\ddagger$  und  $\Delta G^0$  nur geringfügig ausgeprägt und zur Beschreibung der Kinetik genügt das BUTLER-VOLMER-Gesetz (vgl. Abschnitt 3.1.1). In ersterem Fall lässt sich aus den Daten mittels der Gleichungen (3.18) und (3.20) die intrinsische Barriere berechnen. Nach Gleichung (3.20) gilt für den Transferkoeffizient beim Formalpotential  $\alpha(E = E^0) = 0.5$ . Diese Auswertemethode hat somit zusätzlich den Vorteil, dass auch bei irreversiblen Cyclovoltammogrammen unter Verwendung von Gleichung (3.57) zur Berechnung der Semiintegrale, eine Bestimmung des Formalpotentials der Redoxgleichung möglich ist. Eine Bestimmung von  $E^0$  bei quasireversiblen Voltammogrammen ist ebenfalls möglich. Hierauf wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.[89]

### Cyclovoltammetrie an Mikroelektroden

Die Versuchsdurchführung cyclovoltammetrischer Experimente an einer Mikroelektrode (ME) unterscheidet sich nur unwesentlich von Messungen mit konventionellen Makroelektroden. Hier wird ebenfalls einer stationären Elektrode ein sich zeitlich änderndes Potential aufgeprägt, wie es in Abbildung 3.5(a) dargestellt ist. Während bei Messungen mit einer Makroelektrode der radiale Stofftransport möglichst

### 3.3 Elektroanalytische Charakterisierung

vermieden werden soll und der Stofftransport entlang dem Konzentrationsgefälle orthogonal zur Elektrodenoberfläche stattfindet, erhält man bei Messungen an Mikroelektroden aufgrund des Stofftransports über sphärische Diffusion sogenannte *Steady-State-Strom-Spannungskurven* (vgl. Abb. 3.9 für das Beispiel des Redoxpaares  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Diese sigmoidalen Kurven ähneln der Form, die bei klassischen Polarogrammen beobachtet wird.[111] Bei geeigneter Wahl von  $v$  (typischerweise im Bereich von wenigen  $\text{mV s}^{-1}$ ) findet ein Übergang zu einem stationären Zustand statt, bei dem die Ströme zeit- und vorschubgeschwindigkeitsunabhängig werden und sich ein Grenzstrom  $i_{\text{max}}$  ausbildet. Im Grenzstrombereich erreicht der Kon-

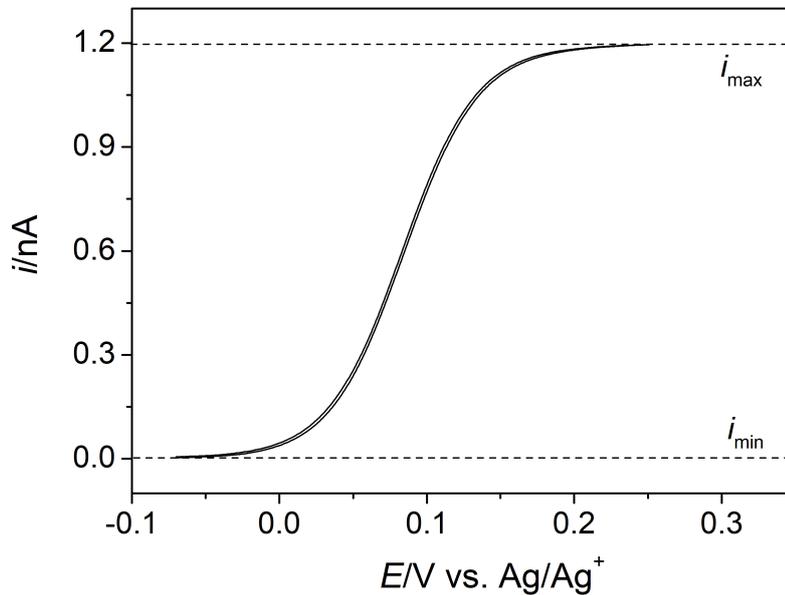


Abb. 3.9: Cyclovoltammogramm von Fc in MeCN/0.1 M TBAHFP bei  $v = 0.002 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 0.182 \text{ mM}$  an einer Kohlefaser-mikroelektrode ( $r_{\text{nom}} = 7.5 \mu\text{m}$ ).

zentrationsgradient seinen Maximalwert, da alle an der Elektrode ankommenden elektroaktiven Teilchen direkt umgesetzt werden. Der *Steady-State-Strom*  $i_{\text{ss}}$  ist die Differenz der Asymptoten, denen sich das Cyclovoltammogramm im Minimum und Maximum annähert. Er ist proportional zur Konzentration der elektroaktiven Spezies (vgl. Gl. (3.60)).[119]

$$i_{\text{ss}} = |i_{\text{max}} - i_{\text{min}}| = 4 \cdot r \cdot n \cdot F \cdot D \cdot c^0 \quad (3.60)$$

Gegenüber Messungen mit einer Makroelektrode besitzen Messungen an Mikroelektroden zwei entscheidende Vorteile. Bei cyclovoltammetrischen Experimenten müssen zwei Stromanteile berücksichtigt werden. Einerseits tritt ein FARADAY'SCHER Strom  $i_f$  auf, der auf die Umsetzung elektroaktiver Substanzen an der Elektrode zurückzuführen ist und welcher gemessen werden soll. Parallel tritt ein kapazitiver Strom  $i_c$  auf, der aus der Umladung der elektrischen Doppelschicht resultiert und welcher möglichst minimiert werden soll. Das Verhältnis des FARADAY'SCHEN zum kapazitiven Anteil des Stroms hängt entsprechend Gleichung (3.61) antiproportional mit dem Elektrodenradius zusammen, wird also für kleine Radien groß.

$$\frac{i_f}{i_c} = \frac{1}{r \cdot v} \quad (3.61)$$

Neben der Optimierung des Verhältnisses von  $i_f$  und  $i_c$  kann bei Mikroelektrodenmessungen zusätzlich der  $iR$ -Drop (vgl. S. 35) vernachlässigt werden,[111] da der Strom wegen der verringerten Fläche viel kleiner als an Makroelektroden ist.

# Kapitel 4

## Elektrochemische Charakterisierung von TEMPO und TEMPOH in Elektrolyten auf Basis von Acetonitril

### 4.1 Redoxreaktionen von TEMPO: Qualitative Analyse der Cyclovoltammogramme

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) wurde in dieser Arbeit in Acetonitril-basierten Elektrolyten sowohl in ungepuffertter Lösung als auch unter Zugabe verschiedener Puffersysteme untersucht. Das Übersichtscyclovoltammogramm (Abb. 4.1) von TEMPO in ungepuffertem Acetonitril (MeCN) zeigt alle innerhalb des zugänglichen Potentialbereichs von MeCN erhaltenen Peaksignale. Der Pfeil symbolisiert das Startpotential, welches sich in der Nähe des Ruhepotentials<sup>1</sup> ( $-0.28\text{ V}$ ) befindet, und die Richtung des Potentialdurchlaufs.

---

<sup>1</sup>Soweit nicht anders angegeben sind in dieser Arbeit Potentiale gegen  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in  $\text{MeCN}/0.1\text{ M}$  TBAHFP referenziert.

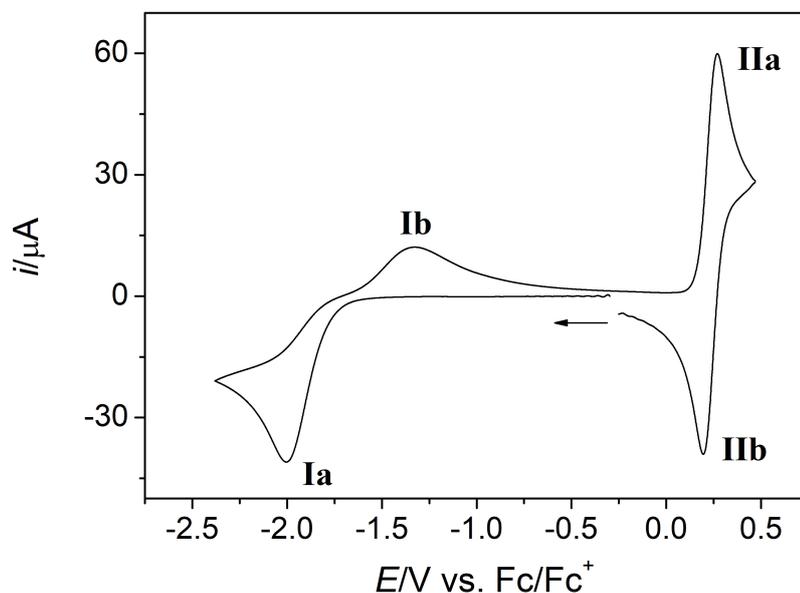


Abb. 4.1: Cyclovoltammogramm von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 2.3 \text{ mM}$  an einer GC Elektrode.

Die zu dem Redoxprozess **II** gehörige *Oxidation* von TEMPO (Peaks **IIa/b**; die Redoxprozesse werden in der Reihenfolge ihres Auftretens bei diesem Experiment nummeriert, zusammengehörige Peaks in den Cyclovoltammogrammen werden mit **a** und **b** benannt) wurde bereits in mehreren Elektrolytsystemen (MeCN[12, 60, 132], wässrige Pufferlösungen[14, 133, 134],  $\text{H}_2\text{O}$ [54, 58], Propylencarbonat[135], Dichlormethan[136]) untersucht. Hierbei handelt es sich bei Experimenten in organischen Lösemitteln um einen chemisch und elektrochemisch reversiblen Prozess. Diese Literaturergebnisse konnten in der vorliegenden Arbeit mittels Cyclovoltammetrie über das Peakstromverhältnis sowie die Peakpotentialdifferenz des Oxidations- und Rereduktionspeaks von TEMPO in MeCN bestätigt werden (vgl. Abschnitt 4.2).

Im Gegensatz dazu findet sich nur wenig Literatur, die sich mit der *Reduktion* von TEMPO (Redoxprozess **I**) beschäftigt. Ein auffälliges Merkmal des in Abb. 4.1 dargestellten CVs ist die Abweichung der Peakintensitäten von **IIa** und **Ia** von

#### 4.1 Redoxreaktionen von TEMPO: Qualitative Analyse der CVs

einem Verhältnis von eins, wobei entweder **IIa** zu intensiv oder **Ia** abgeschwächt sein könnte. Eine mögliche Erklärung für den erhöhten Peakstrom von **IIa** verglichen mit **Ia** könnte die Übertragung von mehr als einem Elektron bei der Oxidation von TEMPO sein. Diese Annahme konnte in eigenen früheren Arbeiten - auch im Einklang mit der Literatur - mittels kombinierter chronoamperometrischer und cyclovoltammetrischer Experimente an einer Mikroelektrode bereits ausgeschlossen werden: die Oxidation ist ein 1-Elektronenprozess.[137] Die ausgesprochen hohe Peakpotentialdifferenz des Peakpaares **Ia** und **Ib**, welche bei Vorschubgeschwindigkeiten von  $0.02 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 9.889 \text{ V s}^{-1}$  zwischen 0.6 V und 1.2 V beträgt, deutet dagegen auf einen elektrochemisch irreversiblen Prozess hin, bei dem TEMPO reduziert wird. Bei irreversiblen Vorgängen wird bei einem Transferkoeffizient  $\alpha$ , welcher stark von 0.5 abweicht, sowohl eine Abweichung der Peakintensität als auch der Peakform gegenüber reversiblen Prozessen beobachtet.[138–141] Im Cyclovoltammogramm von TEMPO sind diese beiden Merkmale zu finden, weshalb ein Transferkoeffizient von  $\alpha < 0.5$  eine Erklärung für die unterschiedlichen Peakintensitäten sein könnte, wobei **Ia** eine verringerte Peakintensität hätte.

Bezüglich der mechanistischen Vorgänge bei der TEMPO Reduktion gibt es in der Literatur mehrere Hypothesen. AHN et al. postulieren einen einfachen ET bei Messungen an TEMPO in wässrigen Carbonatpufferlösungen. Im Gegensatz dazu konnte die Arbeitsgruppe von MALINSKI mittels UV/Vis-Spektroskopie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol (TEMPOH) als Produkt der Reduktion von TEMPO in wässrigem Elektrolyten nachweisen.[54] Die Hypothese eines *protonen-gekoppelten Elektronentransfers* (PCET) (vgl. Gl. (1.2),(1.3)) konnte von GERKEN et al. durch pH-abhängige elektrochemische Messungen in verschiedenen, ebenfalls wässrigen Puffersystemen bestätigt werden.[57] Hierbei wurde lediglich die Thermodynamik, nicht aber die Kinetik der Reaktion betrachtet. Für eine detaillierte mechanistische Analyse der Reduktion von TEMPO wurden in dieser Arbeit auch transiente elektrochemische Experimente, die den zeitlichen Verlauf der Reaktion berücksichtigen, in einem auf Acetonitril basierenden Elektrolytssystem durchgeführt. Insbesondere erfolgte die Untersuchung des PCET-Prozesses unter Zugabe verschiedener Puffersysteme, die einerseits die Protonenkonzentration innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht konstant halten und andererseits als Protonendonoren für die Re-

duktion von TEMPO fungieren sollen.

### Pufferidentitäten

Anders als in wässrigen Lösungen wird der  $pK_s$ -Wert einer Säure in organischen Lösemitteln nicht über die Aktivität des Hydroxonium-Ions definiert, sondern als Differenz zu dem  $pK_s$ -Wert einer Referenzsubstanz (vgl. Abschnitt 3.2.1). Um bei elektrochemischen Experimenten die Fehlerquellen zu minimieren, insbesondere da in dieser Arbeit der Puffer in großem Überschuss verglichen zu den zu untersuchenden Substanzen vorliegt, müssen unterschiedliche Voraussetzungen erfüllt sein. Einerseits muss eine gute Löslichkeit der Säure und der korrespondierenden Base in Acetonitril gegeben sein. Zudem sollten die Reduktions- und Oxidationssignale der Puffersysteme außerhalb des elektroaktiven Potentialbereichs von TEMPO liegen. Zur Optimierung der Validität empfiehlt es sich, einen möglichst großen  $pK_s$ -Bereich bei Variation der Pufferidentität abzudecken. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurden in der vorliegenden Arbeit die in Tabelle 4.1 gelisteten Puffersysteme verwendet. Neben einer guten Löslichkeit aller korrespondierenden Säuren und

Tabelle 4.1: Verwendete Puffersysteme.

	Säure	Base
System A	Essigsäure	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumacetat
System B	Benzoessäure	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumbenzoat
System C	Salicylsäure	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumsalicylat
System D	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Tetra- <i>n</i> -butylammonium- <i>p</i> -toluolsulfonat

Basen in Acetonitril hat das Tetra-*n*-butylammoniumkation der Basen zusätzlich den Vorteil, dass es dem Kation des Leitsalzes im Elektrolyt entspricht. Verfälschende Redoxsignale können so minimiert werden. In Abb. 4.2 sind die ungeglätteten und grundstromkorrigierten Cyclovoltammogramme der zu den Puffern gehörigen Säuren dargestellt. Zudem sind die Kurven bezüglich der Konzentration  $c^0$  (und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $\sqrt{v}$ ) normiert. In Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit zeigen die CVs Reduktionspeaks, die näherungsweise mit den Literaturwerten übereinstimmen.[103] Mit sinkendem  $pK_s$ -Wert der Säure (vgl. Tabelle 4.10) nehmen die Intensitäten der Oxidations- und Reduktionssignale zu.

#### 4.1 Redoxreaktionen von TEMPO: Qualitative Analyse der CVs

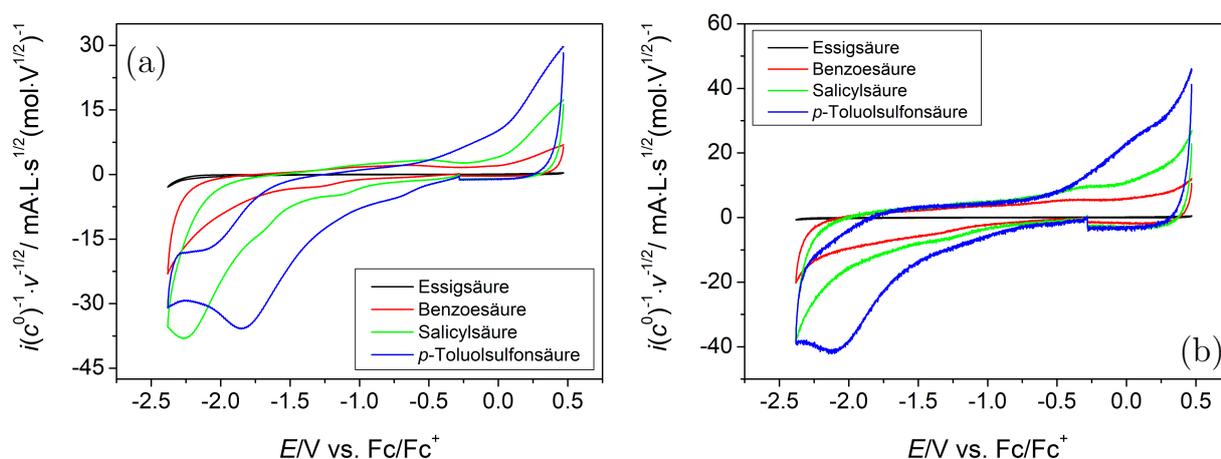


Abb. 4.2: Normierte Cyclovoltammogramme der als Pufferkomponenten verwendeten Säuren in MeCN/0.1 M TBAHFP bei (a)  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$  und (b)  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$  an einer GC-Elektrode.

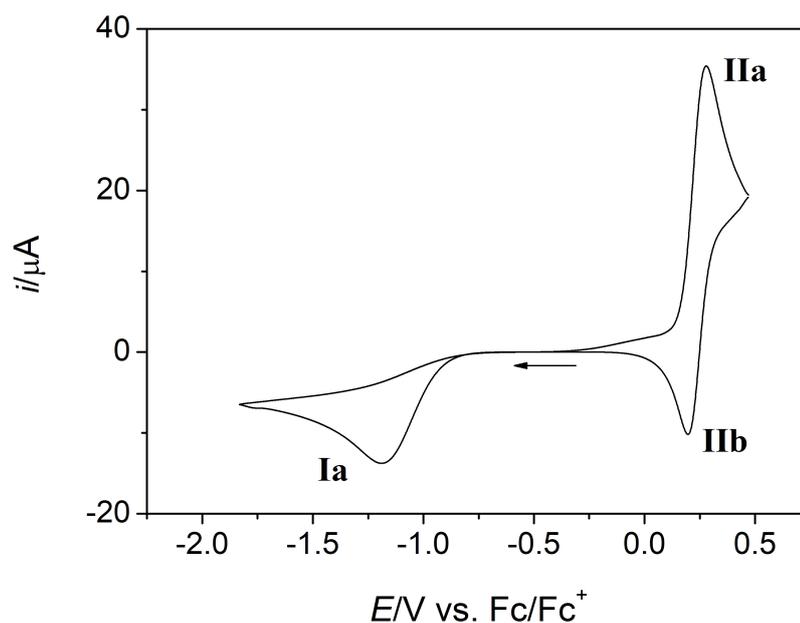


Abb. 4.3: Cyclovoltammogramm von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 0.8 \text{ mM}$  an einer GC Elektrode.

Weiterhin ist eine Verschiebung des Reduktionspeaks in Richtung positiver Potentiale mit zunehmender Säurestärke und abnehmender Vorschubgeschwindigkeit

zu beobachten. Dies könnte besonders bei geringen  $v$  zu Überlagerungen der Redoxsignale von Puffersystem D mit der besonders aciden  $p$ -Toluolsulfonsäure und TEMPO führen. Diese Beobachtung sollte bei den folgenden Untersuchungen stets mitberücksichtigt werden. In Abb. 4.3 ist das Übersichtscyclovoltammogramm von TEMPO in Acetonitril in Anwesenheit eines Acetatpuffers dargestellt. Während sich die Potentiallage der zum Redoxprozess **II** von TEMPO gehörigen Peaks nicht ändert, bedingt die Zugabe eines Puffersystems im Vergleich zu den Verhältnissen in Abb. 4.1 die Verschiebung des Reduktionspeaks **Ia** in Richtung positiverer Potentiale. Das Reoxidationssignal **Ib** ist nicht mehr zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für sein Verschwinden wäre die Überlagerung der Signale **Ib** und **IIa**, was durch die Schulter des Oxidationspeaks im Bereich des Stromanstiegs zu **IIa** angedeutet werden könnte.

### Redoxprozess II

In Abb. 4.4 sind die normierten Cyclovoltammogramme des Redoxprozesses **II** von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP unter Zugabe verschiedener Puffersysteme bei  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$  und  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$  gegenübergestellt. Die Oxidation von TEMPO

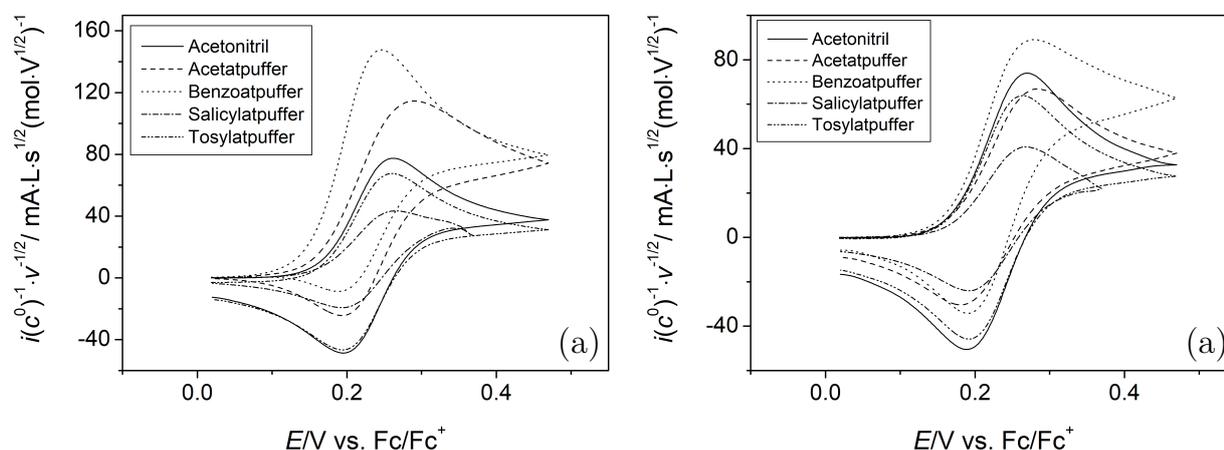


Abb. 4.4: Normierte Cyclovoltammogramme von TEMPO im positiven Potentialbereich in verschiedenen Elektrolytsystemen bei (a)  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$  (b) und  $v = 1 \text{ V s}^{-1}$  (MeCN/0.1 M TBAHFP mit und ohne 0.04 M  $\text{TBA}^+ \text{A}^-$ , 0.04 M HA).

in dem ungepufferten MeCN-Elektrolyt ist - wie auch schon in der Literatur [12]

#### 4.1 Redoxreaktionen von TEMPO: Qualitative Analyse der CVs

beschrieben - ein reversibler 1-Elektronentransfer gemäß Gleichung (4.1) (siehe auch S. 46).



Das in dieser Arbeit bestimmte Formalpotential  $E^0 = (0.229 \pm 0.001)$  V stimmt mit dem Literaturwert [60] überein. Bei Anwesenheit von Acetat- oder Benzoatpuffer weicht das Peakstromverhältnis aber besonders bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten deutlich von dem bei einem reversiblen Prozess erwarteten Wert von 1 ab: Das Peakstromverhältnis wird größer als 1. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung könnte eine sich an die Oxidation anschließende katalytische Folgereaktion sein. Andererseits sind die normierten Ströme von TEMPO in Salicylat- und Tosylatpuffer deutlich kleiner als jene von TEMPO in Acetonitril. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein Vergleich der normierten Peakströme nur bei gleichbleibendem Diffusionskoeffizienten möglich ist, welcher durch Zugabe der Säuren variieren kann. Neben einer Veränderung von  $D$  könnte die protoneninduzierte Disproportionierung nach Gl. (4.2), welche aufgrund der geringen  $\text{p}K_s$ -Werte dieser Säuren vermehrt auftritt, ursächlich für die Verringerung der Peakintensität sein.[59]



Als Folge von Reaktion (4.2) werden TEMPO-Radikale „verbraucht“ und stehen somit nicht mehr zur Oxidation zur Verfügung. Dieser Effekt macht sich besonders bei hohen TEMPO-Konzentrationen bemerkbar. Weiterhin treten bei diesen Puffersystemen Überlagerungen des Oxidationssignals des Puffers und der Oxidation von TEMPO auf, was weitere Artefakte verursachen kann.

### Redoxprozess I

In Abb. 4.5(a) ist die Reduktion von TEMPO in Acetonitril sowie nach Zugabe verschiedener Puffersysteme dargestellt. Bei Anwesenheit eines Puffers ist das Reoxidationssignal **Ib** nicht zu beobachten. Zusätzlich verschiebt sich der Reduktionspeak mit sinkendem  $\text{p}K_s$ -Wert der korrespondierenden Säure in Richtung posi-

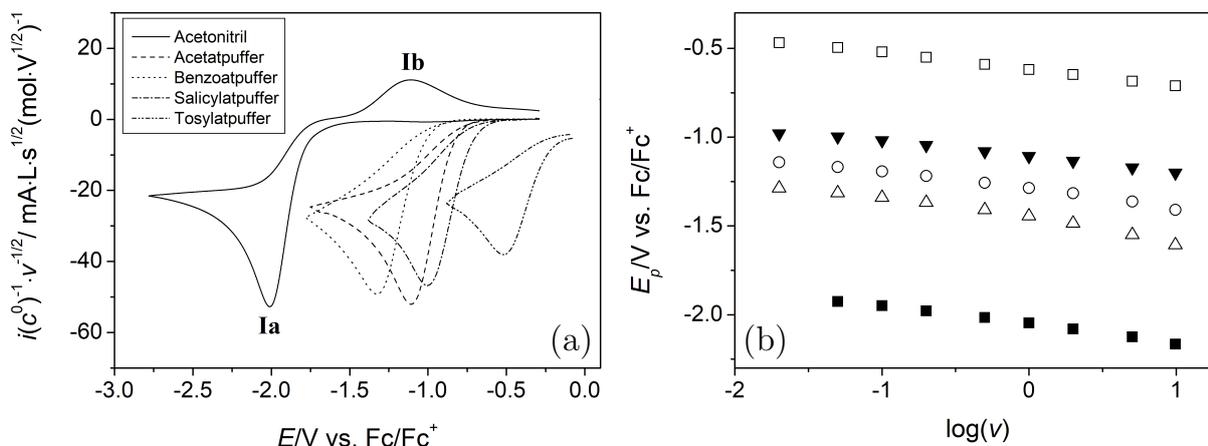


Abb. 4.5: Reduktion von TEMPO in verschiedenen Elektrolytsystemen. (a) Normierte Cyclovoltammogramme bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  an einer GC-Elektrode (b) Peakpotentiale der Reduktion von TEMPO in (■) Acetonitril, (○) System A, (△) System B, (▼) System C und (□) System D in Abhängigkeit von  $\log(v)$  (MeCN/0.1 M TBAHFP mit und ohne 0.04 M  $\text{TBA}^+\text{-A}^-$ , 0.04 M HA).

tiver Potentiale. Lediglich die Voltammogramme in System B folgen diesem Trend nicht. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann zunächst noch nicht postuliert werden. Weiterhin sind die Reduktionspeakpotentiale abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. Dies lässt sich sehr deutlich in Abb. 4.5(b) erkennen, in der  $E_p$  über  $\log(v)$  aufgetragen ist. Mit zunehmendem  $v$  verschiebt sich das Peakpotential innerhalb eines Systems in Richtung negativer Potentiale. Aufgrund des Protonenüberschusses kann die Vermutung aufgestellt werden, dass das Reduktionsprodukt von TEMPO in allen Puffersystemen das korrespondierende Hydroxylamin TEMPOH ist.

### Einfluss des Elektrodenmaterials

Die experimentell erhaltenen Cyclovoltammogramme der Reduktion von TEMPO sind abhängig von dem verwendeten Elektrodenmaterial der Arbeitselektrode.[57, 142–145] Bei Messungen in dieser Arbeit an Platin in Acetonitril zeigte sich ein deutlich verringerter elektrochemisch zugänglicher Potentialbereich verglichen mit Glaskohle (GC) (vgl. Abb. 4.6(a)). In Abb. 4.6(b) sind die nicht grundstromkorri-

#### 4.1 Redoxreaktionen von TEMPO: Qualitative Analyse der CVs

gierten, normierten Cyclovoltammogramme der Reduktion von TEMPO in Acetonitril an Pt und GC als Elektrodenmaterial abgebildet. Das Reduktionspeakpotential

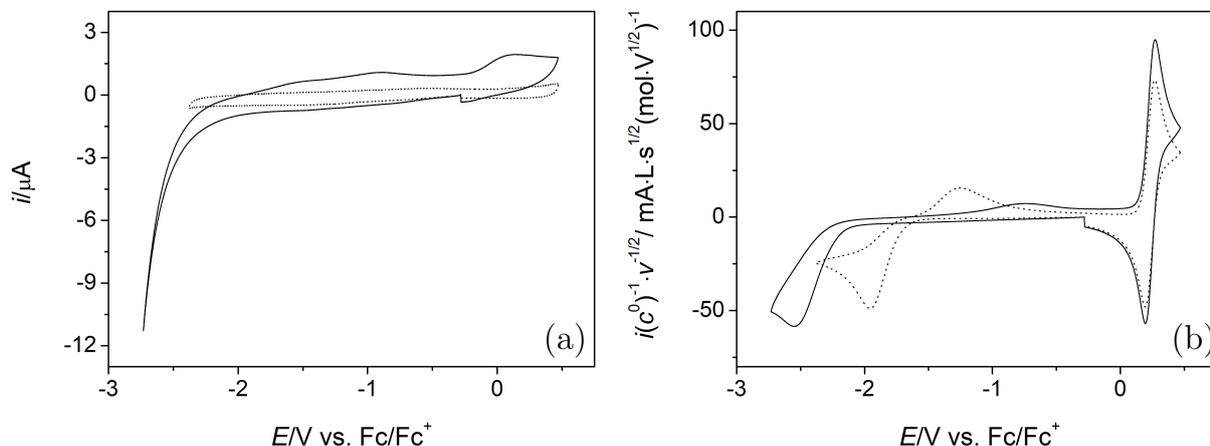


Abb. 4.6: Vergleich von Voltammogrammen an Pt (—) und GC (···) in MeCN/0.1 M TBAHFP bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . (a) Elektrolyt ohne Zusatz einer elektroaktiven Substanz, (b) TEMPO (normiert, nicht grundstromkorrigiert, Pt:  $c^0(\text{TEMPO}) = 2.21 \text{ mM}$ , GC:  $c^0(\text{TEMPO}) = 2.63 \text{ mM}$ ).

tial von TEMPO an GC ist um mehrere 100 mV in Richtung positiver Potentiale verschoben. Weiterhin ist der Reoxidationspeak bei Messungen an Platin weniger ausgeprägt, sowie die Peakpotentialdifferenz des Reduktions- und Reoxidationspeaks im Vergleich zu GC als Elektrodenmaterial erhöht. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Kinetik der Reduktion von TEMPO abhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial ist. Das verringerte Reduktionspeakpotential bei Experimenten an einer GC-Makroelektrode führt dazu, dass Überlagerungen und Veränderungen im Grundstrom wie sie an Pt zu beobachten sind, deutlich weniger ins Gewicht fallen. In Abb. 4.7(a) und 4.8(a) sind die Ströme nach Zugabe von Essig- oder Benzoesäure an Pt und GC gegenübergestellt. Im Falle von Platin lassen sich eindeutige Reduktionssignale den jeweiligen Säuren zuordnen, während bei GC als Elektrodenmaterial die Reduktion der Säuren nahezu außerhalb des für die Messungen an TEMPO benötigten Potentialbereichs stattfindet (vgl. Abb. 4.7(b) und 4.8(b)). Diese Beobachtungen wurden bereits in der Literatur beschrieben.[146] Aufgrund dessen wurden in dieser Arbeit nur jene Experimente an einer *Makroelektrode* ausgewertet, bei denen GC als Elektrodenmaterial verwendet wurde. Die

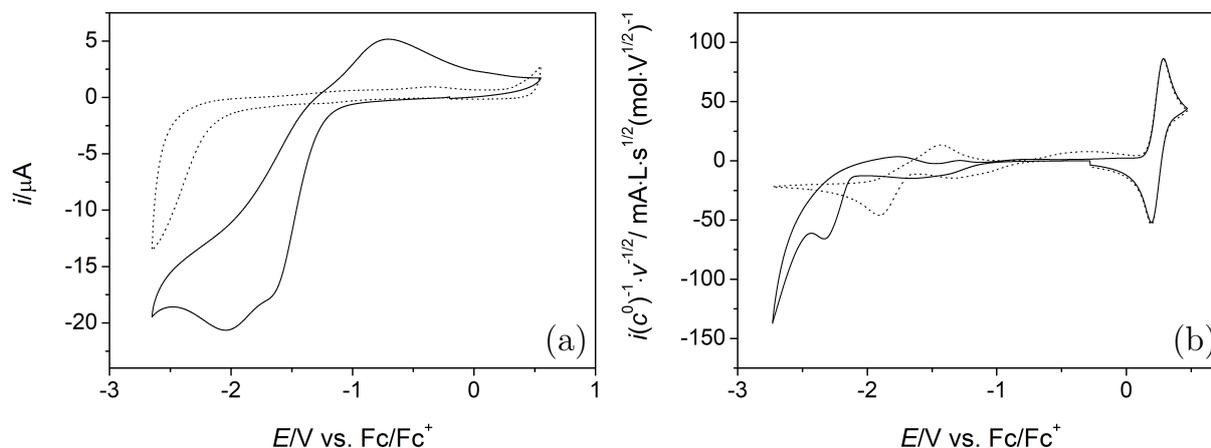


Abb. 4.7: Vergleich von Voltammogrammen (nicht grundstromkorrigiert) an Pt (—) und GC (···) in MeCN/0.1 M TBAHFP nach Zugabe von Essigsäure bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . (a) Elektrolyt ohne Zusatz einer elektroaktiven Substanz ( $c^0(\text{AcOH}) = 1.71 \text{ mM}$ ), (b) TEMPO (normiert,  $c^0(\text{AcOH}) = 1.59 \text{ mM}$ ,  $c^0(\text{TEMPO}) = 5.13 \text{ mM}$ ).

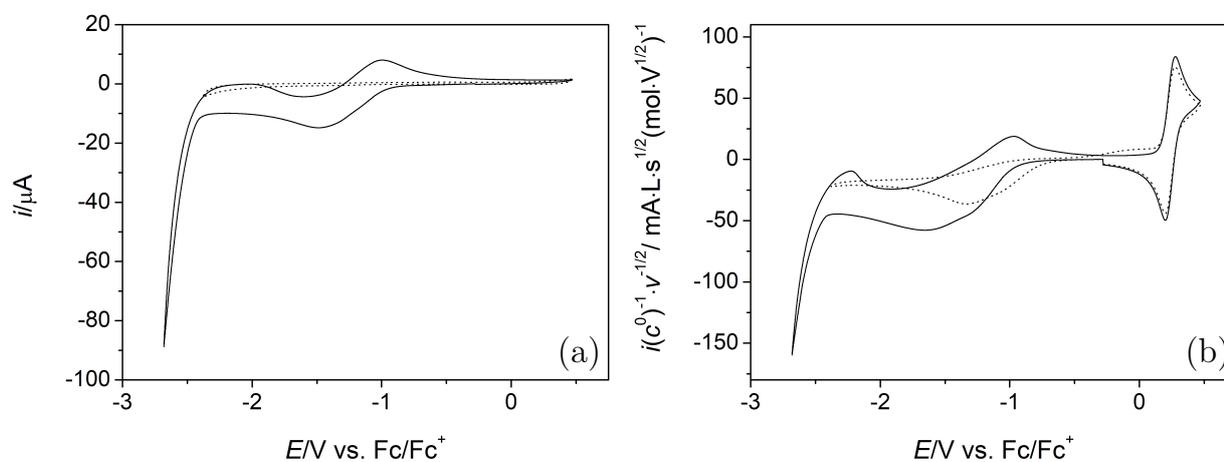


Abb. 4.8: Vergleich von Voltammogrammen (nicht grundstromkorrigiert) an Pt (—) und GC (···) in MeCN/0.1 M TBAHFP nach Zugabe von Benzoesäure bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . (a) Elektrolyt ohne Zusatz einer elektroaktiven Substanz (Pt:  $c^0(\text{PhCOOH}) = 1.10 \text{ mM}$ , GC:  $c^0(\text{PhCOOH}) = 0.67 \text{ mM}$ ), (b) TEMPO (normiert, Pt:  $c^0(\text{PhCOOH}) = 3.77 \text{ mM}$ ,  $c^0(\text{TEMPO}) = 2.37 \text{ mM}$ ; GC:  $c^0(\text{PhCOOH}) = 3.54 \text{ mM}$ ,  $c^0(\text{TEMPO}) = 2.17 \text{ mM}$ ).

## 4.2 Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammogramme

Verarbeitbarkeit von Glaskohle verhindert den Einsatz von diesem Werkstoff als Elektrodenmaterial bei Mikroelektroden. Um jedoch ein ebenfalls aus Kohlenstoff bestehendes Elektrodenmaterial zu verwenden, wurde in dieser Arbeit auf eine Kohlefasermikroelektrode zurückgegriffen.

## 4.2 Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammogramme

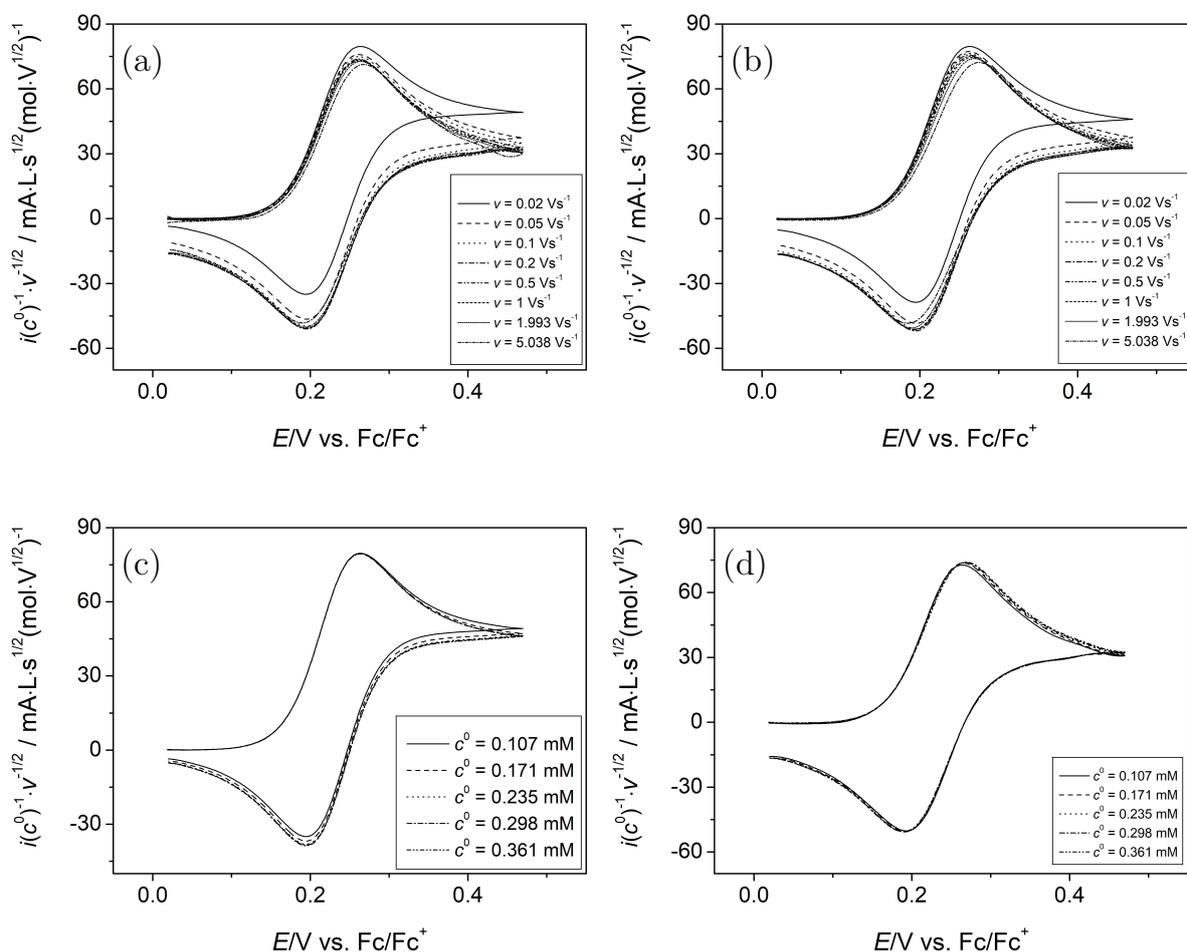


Abb. 4.9: Vergleich von normierten Cyclovoltammogrammen von TEMPO im positiven Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP bei (a)  $c^0 = 0.107 \text{ mM}$ , (b)  $c^0 = 0.361 \text{ mM}$ , (c)  $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$  und (d)  $v = 1.993 \text{ V s}^{-1}$ .

Innerhalb eines Bereichs von  $0.05 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 1 \text{ V s}^{-1}$  sind die Formen der Cy-

clovoltammogramme von TEMPO im Acetonitrilelektrolyt ohne Pufferzugabe im positiven Potentialbereich von der Vorschubgeschwindigkeit unabhängig (normierte Daten einer exemplarischen Messreihe in Abb. 4.9). Die Kurven sind zudem konzentrationsunabhängig, was sich in den Tabellen 4.2 und 4.3 in den Werten für die Peakpotentialdifferenzen und Peakstromverhältnisse widerspiegelt. Innerhalb des oben genannten Vorschubgeschwindigkeitsbereichs erhält man für die gemittelten Werte der Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p = (0.068 \pm 0.003) \text{ V}$  und Peakstromverhältnisse  $i_p^{\text{IIb}}/i_p^{\text{IIa}} = 0.98 \pm 0.02$ . Dies liegt nahe bei den für einen chemisch und elektrochemisch reversiblen 1-Elektronentransfer und bei einer Temperatur von 290.15 K theoretisch erwarteten Werte von  $\Delta E_p = 0.055 \text{ V}$  und  $i_p^{\text{IIb}}/i_p^{\text{IIa}} = 1$ . Diese Ergebnisse bestätigen die in der Literatur aufgestellte Hypothese, dass es sich bei Redoxprozess **II** um einen reversiblen Prozess mit TEMPO<sup>+</sup> als Oxidationsprodukt handelt.[60] Erst bei Vorschubgeschwindigkeiten von  $v \geq 1.993 \text{ V s}^{-1}$  ist eine deutliche Erhöhung der Peakpotentialdifferenz zu beobachten, was auf den Übergang zu einem quasireversiblen Elektronentransfer zurückgeführt werden kann. Die leichte Zunahme der  $\Delta E_p$ -Werte mit steigender Konzentration kann auf das Auftreten eines geringen  $iR$ -Drops zurückgeführt werden.

Ursächlich für die deutliche Abweichung des Peakstromverhältnisses von 1 bei  $v < 0.05 \text{ V s}^{-1}$  ist neben der Konvektion zusätzlich der sogenannte *Kanteneffekt*.

Tabelle 4.2: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP: Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p(\text{IIa/IIb})$  in V aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{V s}^{-1}$	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$				
	0.107	0.171	0.235	0.298	0.361
0.02	0.070	0.070	0.070	0.069	0.070
0.05	0.066	0.066	0.067	0.067	0.067
0.1	0.066	0.066	0.066	0.067	0.067
0.2	0.066	0.066	0.066	0.067	0.068
0.5	0.067	0.067	0.069	0.070	0.071
1	0.066	0.070	0.070	0.074	0.074
1.993	0.072	0.074	0.076	0.078	0.080
5.038	0.078	0.080	0.084	0.088	0.090

## 4.2 Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammogramme

Tabelle 4.3: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP: Peakstromverhältnisse  $i_p^{\text{IIb}}/i_p^{\text{IIa}}$  aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{V s}^{-1}$	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$				
	0.107	0.171	0.235	0.298	0.361
0.02	0.82	0.84	0.85	0.85	0.85
0.05	0.94	0.94	0.95	0.95	0.95
0.1	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
0.2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
0.5	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98
1	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99
1.993	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
5.038	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97

Der Kanteneffekt beschreibt die Beobachtung, dass neben planarer Diffusion, die im Fall von cyclovoltammetrischen Messungen an einer Makroelektrode gewünscht ist, zusätzlich radiale Diffusion an den Kanten der Arbeitselektrode auftritt. Die daraus resultierenden CVs unterscheiden sich in ihrer Form von theoretisch bei rein planarer Diffusion zu erwartenden Voltammogrammen. Es tritt sowohl eine Änderung der Peakintensität als auch des Peakpotentials auf, wobei das Signal der Hinreaktion in einem anderen Ausmaß betroffen ist, als das der Rückreaktion.[115, 116] Die CVs bei  $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$  in den Abb. 4.9(a) und (b) zeigen dies deutlich. Während die Signalintensität im Rückscan (Rereduktion) deutlich kleiner ist verglichen mit den normierten CVs bei Vorschubgeschwindigkeiten größer als  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ , nimmt der Strom am Umschaltpotential zu. Weiterhin zeigt sich der Kanteneffekt in den Werten für die Peakpotentialdifferenzen, welche bei besonders kleinen Vorschubgeschwindigkeiten abweichen (vgl. Tabelle 4.2).

### Oxidation von TEMPO in Anwesenheit eines Puffers

Während das Formalpotential der Oxidation von TEMPO durch Pufferzugabe unverändert bleibt (vgl. Tabelle 4.4), so zeigen sich in Abhängigkeit von dem gewählten Puffersystem deutliche kinetische Effekte sowie mechanistische Änderungen.

Die Form der Cyclovoltammogramme von TEMPO im positiven Potentialbereich

in **Puffersystem A** zeigt eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Vorschubgeschwindigkeit als auch von der Konzentration (vgl. Abb. 4.10). Insbesondere bei

Tabelle 4.4: Cyclovoltammetrie von TEMPO in Acetonitril mit und ohne Pufferzugabe: Gemittelte Formalpotentiale  $E^0$  der Oxidation aus Mittelwertpotentialen.

Puffersystem	$E^0/V$
-	$0.229 \pm 0.001$
Acetatpuffer	$0.235 \pm 0.002$
Benzoatpuffer	$0.231 \pm 0.002$
Salicylatpuffer	$0.230 \pm 0.001$
Tosylatpuffer	$0.228 \pm 0.001$

geringen  $v$  und  $c^0$  ist die Intensität des Oxidationspeaks deutlich größer als die des Rereduktionspeaks. Dies führt zu einem Peakströmverhältnis deutlich kleiner als 1 (vgl. Tabelle 4.5). Eine mögliche Erklärung für die Peakform ist das Auf-

Tabelle 4.5: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH: Peakstromverhältnisse  $i_p^{IIb}/i_p^{IIa}$  aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/V s^{-1}$	$c^0(TO^\bullet)/mM$						
	0.564	0.773	0.981	1.188	1.530	1.869	2.204
0.02	0.41	0.47	0.52	0.56	0.62	0.66	0.69
0.05	0.58	0.61	0.64	0.67	0.71	0.75	0.77
0.1	0.71	0.73	0.74	0.75	0.77	0.79	0.81
0.2	0.77	0.82	0.83	0.84	0.84	0.85	0.86
0.5	0.75	0.82	0.87	0.90	0.92	0.93	0.93
1	0.76	0.81	0.86	0.89	0.92	0.94	0.95
1.993	0.80	0.83	0.86	0.88	0.91	0.94	0.95
5.038	0.88	0.90	0.91	0.92	0.94	0.95	0.96

treten eines katalytischen Prozesses, bei dem das Kation eine Folgereaktion gemäß

## 4.2 Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammogramme

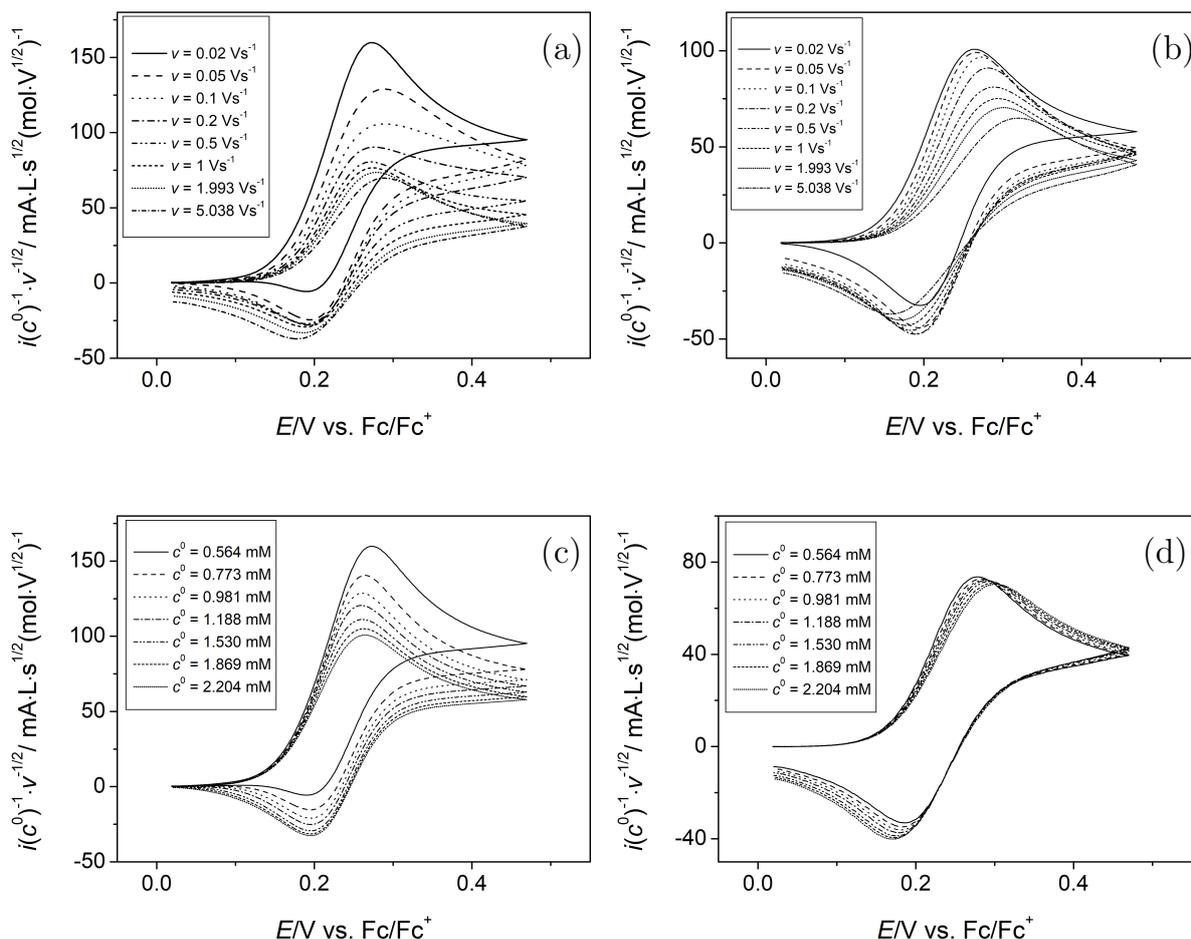
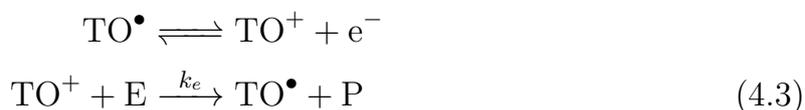


Abb. 4.10: Vergleich von normierten Cyclovoltammogrammen von TEMPO im positiven Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei (a)  $c^0 = 0.564$  mM, (b)  $c^0 = 2.204$  mM, (c)  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup> und (d)  $v = 1.993$  V s<sup>-1</sup>.

Mechanismus (4.3) eingeht.



Die Form der daraus resultierenden Cyclovoltammogramme ist einerseits abhängig von einem kinetischen Parameter  $\lambda$ , in den das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion zur Vorschubgeschwindigkeit eingeht und andererseits von einem *excess Faktor*  $\gamma$ , der das Konzentrationsverhältnis des Edukts E der

Tabelle 4.6: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH: Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p$ (IIa/IIb) in V aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{V s}^{-1}$	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$						
	0.564	0.773	0.981	1.188	1.530	1.869	2.204
0.02	0.083	0.069	0.065	0.064	0.065	0.067	0.070
0.05	0.095	0.083	0.078	0.075	0.072	0.072	0.072
0.1	0.096	0.091	0.088	0.084	0.082	0.080	0.081
0.2	0.084	0.088	0.090	0.091	0.091	0.092	0.092
0.5	0.081	0.086	0.088	0.094	0.097	0.102	0.105
1	0.086	0.090	0.095	0.101	0.105	0.112	0.118
1.993	0.092	0.101	0.106	0.110	0.118	0.125	0.131
5.038	0.111	0.121	0.127	0.135	0.144	0.153	0.161

katalytischen Reaktion zur Substratkonzentration von TEMPO beschreibt. Über das Verhältnis dieser beiden Parameter lässt sich ein kinetisches Zonendiagramm erstellen.[147, 148] Eine Peakform mit einem geringen Peakstromverhältnis, wie es bei geringen  $v$  und  $c^0(\text{TO}^\bullet)$  erhalten wird, entspricht einer kinetischen Zone, welche durch die Substratdiffusion limitiert ist. Je langsamer die gewählte Vorschubgeschwindigkeit, desto mehr Zeit haben die TEMPO-Moleküle, oxidiert und in der Folgereaktion wieder reduziert zu werden. Danach stehen sie zur „erneuten“ Oxidation zur Verfügung. Aufgrund dieses katalytischen Zyklus ist die Intensität des Hinpeaks deutlich erhöht (man beachte die Skalierung der Achsen in Abb. 4.10(c) und (d)). Bei zunehmender Vorschubgeschwindigkeit und/oder TEMPO-Konzentration verringern sich die Parameter  $\lambda$  und  $\gamma$  und es findet ein Übergang in eine Zone statt, in der keine katalytische Folgereaktion mehr stattfindet. Dies ist einerseits der Fall, wenn die Substratkonzentration der TEMPO-Moleküle so hoch ist, dass die Menge der durch die Folgereaktion reduzierten Kationen vernachlässigt werden kann. Andererseits wird bei der Erhöhung von  $v$  die Zeitspanne verkürzt, in der die Oxoammoniumionen die Möglichkeit haben, die Folgereaktion einzugehen. Je geringer die Geschwindigkeitskonstante  $k_e$ , desto früher macht sich dieser Effekt bei zunehmendem  $v$  bemerkbar.

## 4.2 Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammogramme

Neben der mechanistischen Änderung des Redoxprozess **II** in Acetonitril durch Zugabe von Puffersystem A treten ebenfalls Änderungen der Kinetik der Oxidation auf. Entsprechend der  $\Delta E_p$ -Werte aus den Tabellen 4.2 und 4.6, findet der Übergang von einem elektrochemisch reversiblen zu einem quasireversiblen Prozess bereits bei deutlich geringeren Vorschubgeschwindigkeiten statt. Diese Beobachtung deutet auf eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$  durch die Zugabe von Acetat-Puffer hin.

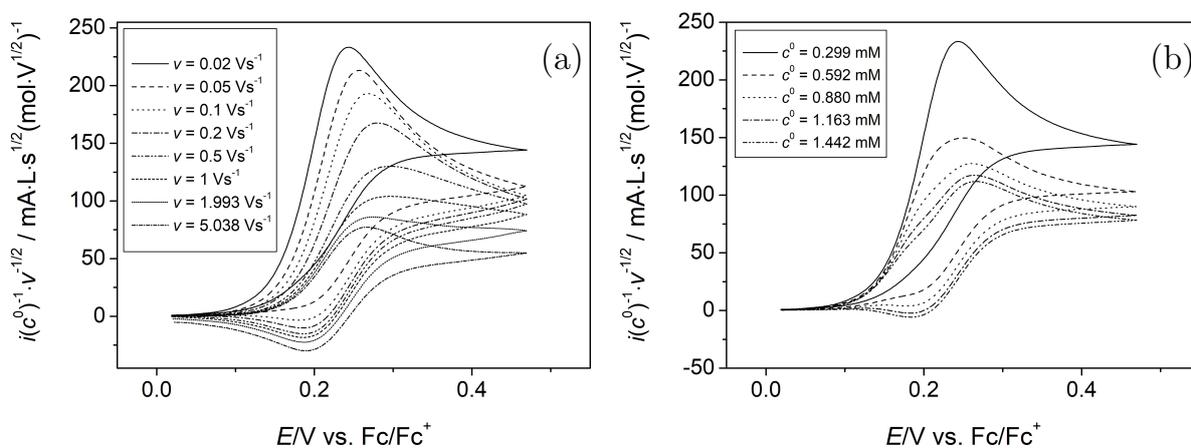


Abb. 4.11: Vergleich von normierten Cyclovoltammogrammen von TEMPO im positiven Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-PhCOO<sup>-</sup>, 0.04 M PhCOOH bei (a)  $c^0 = 0.299$  mM und (b)  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup>.

Wird das System A durch das **Puffersystem B** ersetzt, so ergeben sich die in Abb. 4.11 dargestellten Cyclovoltammogramme. Hier lässt sich anhand der  $v$ - und  $c^0$ -abhängigen Peakformen sowie  $\Delta E_p$ - und  $i_p^{\text{IIb}}/i_p^{\text{IIa}}$ -Werte (vgl. Tabelle 4.7) ebenfalls eine katalytische Folgereaktion vermuten. Im direkten Vergleich ähnlicher Substratkonzentrationen bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit ( $c^0 = 0.564$  mM in Abb. 4.10(c) und  $c^0 = 0.592$  mM in Abb. 4.11(b)) tritt der Effekt in System B gegenüber System A verstärkt auf (höheres  $k_e$ ). Dies bestätigt sich durch die Peakstromverhältnisse (vgl. Tabelle 4.5 und 4.7). Der Einfluss der Folgereaktion macht sich besonders bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten und Konzentrationen bemerkbar und nimmt mit steigendem  $v$  und  $c^0$  ab. Anders als in Acetatpuffer hat die Zugabe von Benzoesäurepuffer nur einen geringen Einfluss auf die Kinetik der Reak-

Tabelle 4.7: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-PhCOO<sup>-</sup>, 0.04 M PhCOOH: Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p(\mathbf{IIa}/\mathbf{IIb})$  in V und Peakstromverhältnisse  $i_p^{\mathbf{IIb}}/i_p^{\mathbf{IIa}}$  aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{V s}^{-1}$	$\Delta E_p/\text{V}$					$i_p^{\mathbf{IIb}}/i_p^{\mathbf{IIa}}$				
	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$					$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$				
	0.299	0.592	0.880	1.163	1.442	0.299	0.592	0.880	1.163	1.442
0.02	-	-	-	0.083	0.083	-	-	-	0.45	0.48
0.05	-	0.057	0.062	0.067	0.069	-	0.41	0.50	0.55	0.59
0.1	0.088	0.062	0.060	0.062	0.065	0.37	0.46	0.55	0.61	0.65
0.2	0.096	0.071	0.065	0.065	0.066	0.44	0.52	0.59	0.65	0.69
0.5	0.110	0.084	0.079	0.078	0.073	0.57	0.61	0.66	0.70	0.73
1	-	0.095	0.090	0.083	0.083	-	0.71	0.74	0.76	0.79
1.993	0.088	0.089	0.089	0.088	0.088	0.77	0.81	0.83	0.84	0.85
5.038	0.078	0.084	0.089	0.092	0.097	0.82	0.88	0.91	0.93	0.94

tion. Der Übergang zu einem quasireversiblen Elektronentransfer findet erst bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten statt. Dies lässt vermuten, dass  $k_s$  der Oxidation in Puffersystem A kleiner als  $k_s$  in System B ist.

In Abb. 4.12 sind die normierten Cyclovoltammogramme einer exemplarischen Messreihe für den Redoxprozess **II** von TEMPO in **Puffersystem C** abgebildet. Insbesondere bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten kommt es zu einem Stromabfall nahe des Umschaltpotentials, was auf Änderungen des Grundstroms innerhalb der Messreihe hindeutet und eine quantitative Auswertung der Cyclovoltammogramme erschwert. Dementsprechend wurde das Umschaltpotential zu geringeren Werten hin verschoben. Aufgrund der verfälschten Werte für  $i_\lambda$  ist eine Bestimmung des Peakstromverhältnisses nicht möglich. Über das Auftreten einer katalytischen Folgereaktion, wie sie in den Puffersystemen A und B beobachtet wird, kann deshalb nur eine qualitative Aussage getroffen werden. Da in Abb. 4.12(b) nur eine geringfügige Konzentrationsabhängigkeit der CVs zu beobachten ist, kann der Einfluss einer Folgereaktion im System C vernachlässigt werden.

Bei der Oxidation von TEMPO in **Puffersystem D** werden schließlich die in Abb.

## 4.2 Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammogramme

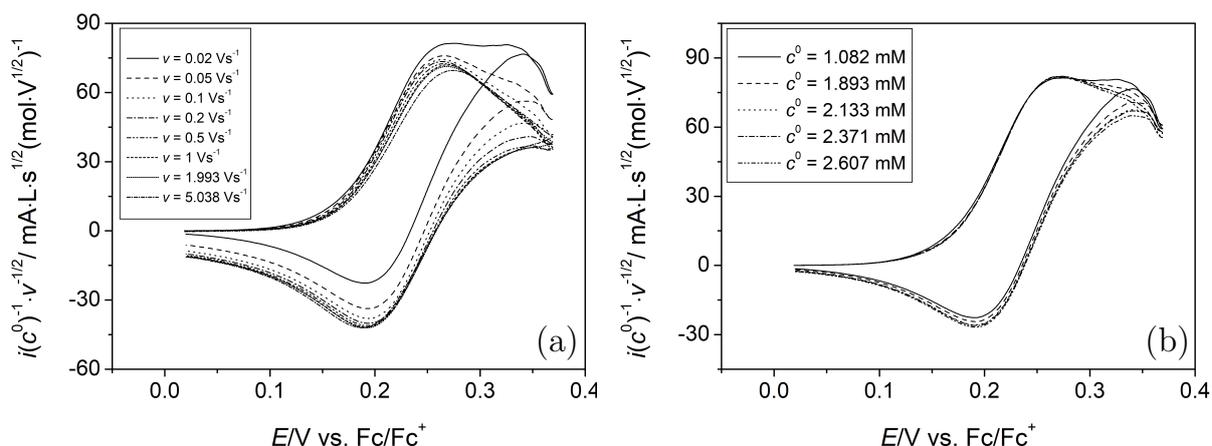


Abb. 4.12: Vergleich normierter Cyclovoltammogramme von TEMPO im positiven Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-PhOHCOO<sup>-</sup>, 0.04 M PhOHCOOH bei (a)  $c^0 = 1.082$  mM und (b)  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup>.

4.13 dargestellten Voltammogramme erhalten. Beim Vergleich der Peakpotentialdifferenzen der Oxidation in System D (Tabelle 4.8) und in dem reinen Acetonitrilelektrolyt (Tabelle 4.2) fällt auf, dass die Zugabe des Tosylatpuffers keinen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion hat. Der über den Bereich  $0.05 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 1 \text{ V s}^{-1}$  gemittelte Wert für  $\Delta E_p = (0.068 \pm 0.003) \text{ V}$  entspricht dem gemittelten Wert für die Peakpotentialdifferenzen bei Messungen an TEMPO ohne Pufferzugabe. Allerdings zeigen sich bei Messungen in Puffersystem D auffällige Merkmale, die bei Experimenten in keinem anderen Elektrolyt beobachtet werden. Bei nahezu gleichbleibendem Peakstromverhältnis nehmen die normierten Intensitäten des Oxidations- und Rereduktionspeaks mit steigender Konzentration ab (vgl. Abb. 4.13(b)). Dementsprechend stehen mit steigender Konzentration verhältnismäßig weniger TEMPO-Moleküle für die Oxidation zur Verfügung. Weiterhin steigt das Peakstromverhältnis insbesondere bei hohen TEMPO-Konzentrationen auf Werte oberhalb von 1. Demnach stehen mehr Oxoammoniumkationen zur Reduktion zur Verfügung, als zuvor TEMPO-Moleküle oxidiert wurden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die protoneninduzierte Disproportionierung von TEMPO (4.4).[59]



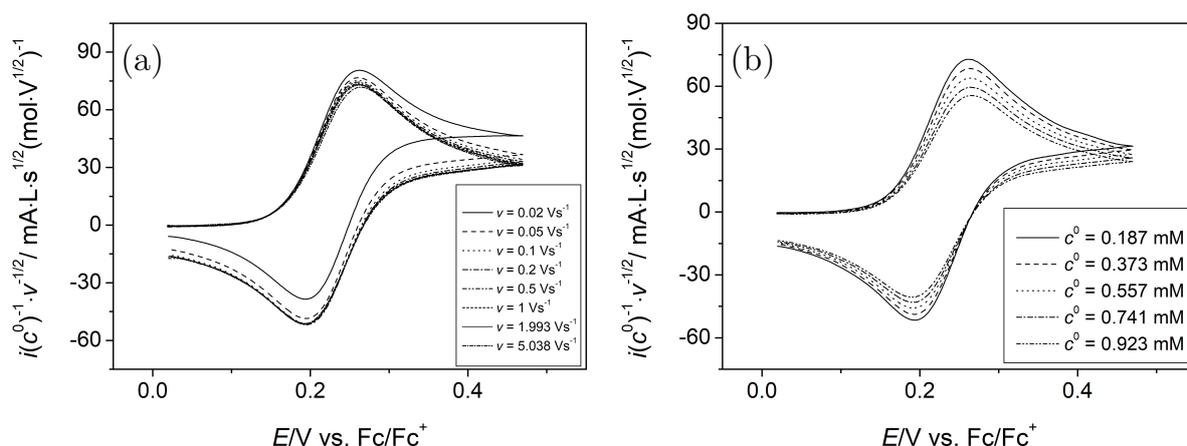


Abb. 4.13: Vergleich normierter Cyclovoltammogramme von TEMPO im positiven Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-TosO<sup>-</sup>, 0.04 M TosOH bei (a)  $c^0 = 0.187$  mM und (b)  $v = 1.663$  V s<sup>-1</sup>.

Tabelle 4.8: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-TosO<sup>-</sup>, 0.04 M TosOH: Peakstromverhältnisse  $i_p^{IIb}/i_p^{IIa}$  und Peakpotentialdifferenzen  $\Delta E_p(\text{IIa/IIb})$  in V aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{V s}^{-1}$	$\Delta E_p/\text{V}$					$i_p^{IIb}/i_p^{IIa}$				
	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$					$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$				
	0.187	0.373	0.557	0.741	0.923	0.187	0.373	0.557	0.741	0.923
0.02	0.068	0.068	0.068	0.068	0.068	0.84	0.87	0.91	0.96	1.00
0.05	0.067	0.066	0.066	0.067	0.067	0.95	0.97	1.00	1.03	1.06
0.1	0.065	0.065	0.066	0.067	0.066	0.99	1.00	1.02	1.05	1.07
0.2	0.066	0.066	0.067	0.067	0.068	1.00	1.01	1.02	1.04	1.06
0.5	0.067	0.067	0.069	0.072	0.072	0.99	1.01	1.02	1.03	1.04
1	0.069	0.069	0.069	0.074	0.074	1.00	1.01	1.01	1.02	1.03
1.993	0.067	0.072	0.072	0.074	0.076	1.00	1.01	1.01	1.02	1.03
5.038	0.072	0.076	0.078	0.082	0.083	1.01	1.01	1.01	1.02	1.02

Mit zunehmender TEMPO-Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht von Reaktion (4.4) entsprechend dem Prinzip von LE CHATELIER in Richtung der Produkte. Einerseits stehen somit verhältnismäßig weniger TEMPO-Moleküle zur Oxidation zur Verfügung, was die Verringerung der konzentrationsnormierten Peakströ-

## 4.2 Oxidation von TEMPO: Quantitative Analyse der Cyclovoltammogramme

me bedingt. Andererseits werden durch die Gleichgewichtsverschiebung mehr Oxoammoniumionen gebildet als dies bei der Oxidation von TEMPO in dem Elektrolyten ohne Puffer der Fall wäre. Dies führt zu einer größeren Menge TEMPO<sup>+</sup>-Ionen, die *rereduziert* werden können, was sich in der höheren Intensität des Rückpeaks und somit in einem Peakstromverhältnis größer als 1 niederschlägt. In den Puffersystemen A-C sind einerseits Säuren mit geringerer Acidität vorhanden und andererseits kann es zu einer Überlagerung der Ströme mit dem katalytischen Zyklus kommen, weshalb dieser Effekt in diesen Elektrolytsystemen trotz Anwesenheit von Protonen nicht beobachtet wird.

Obwohl es sich bei dem Redoxprozess **II** in Acetonitril ohne Pufferzugabe um einen reversiblen Elektronentransfer handelt - wie er ebenfalls in der Literatur beschrieben wird - tritt bei Cyclovoltammogrammen von TEMPO im positiven Potentialbereich bei Zugabe verschiedener Puffersystemen ein komplexes Verhalten auf, welches auf Änderungen von  $k_s$ , katalytische Prozesse sowie die protoneninduzierte Disproportionierung von TEMPO zurückgeführt werden könnten.

## 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Bestimmung von Reaktionsparametern

Über das mechanistische Verhalten des Redoxprozesses **I** wurden in der Literatur bereits mehrere Hypothesen aufgestellt. Um den Mechanismus, die Kinetik und die Thermodynamik der Reduktion von TEMPO in auf Acetonitril basierenden Elektrolyten zu charakterisieren ist es zunächst wichtig, die zugehörigen Reaktions- und physikochemischen Parameter wie die Protonen-  $m$  und Elektronenstöchiometrie  $n$ , den Diffusionskoeffizienten  $D$ , den Transferkoeffizienten  $\alpha$ , die intrinsische Barriere  $\Delta G_0^\ddagger$ , das Formalpotential  $E^0$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_s$  zu bestimmen.

### 4.3.1 Bestimmung der Protonen- und Elektronenstöchiometrie der Reduktion

Während in wässrigen Lösungen die Messungen von Potentialen von PCET-Reaktionen über Cyclovoltammetrie möglich ist, sind in organischen Lösemitteln die Signale von PCET-Reaktionen häufig elektrochemisch irreversibel.[61, 149, 150] Ein Grund hierfür ist die langsame Kinetik des Elektronen- und Protonentransfers, was die Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Zeitskala eines cyclovoltammetrischen Experiments verhindert. Die Bestimmung des Formalpotentials als Mittelwert der Peakpotentiale (Mittelwertspotential) kann deshalb nicht angewendet werden oder ist mit großen Fehlern behaftet. Um dies zu umgehen, wird eine elektrochemische Methode verwendet, die die Gleichgewichtseinstellung über einen längeren Zeitraum registriert. Bei dieser Methode handelt es sich um die Messung des Ruhepotentials. Das Ruhepotential oder open-circuit potential (OCP) ist als dasjenige Potential definiert, bei dem es zu keinem Stromfluss in der Lösung kommt.[82] Bei der OCP-Messung liegen alle elektroaktiven Spezies im Gleichgewicht vor, weshalb das Ruhepotential auch als Gleichgewichtspotential bezeichnet wird. Es wird also eine Situation genutzt, in der sich das OCP in einem Elektrolyten einstellt, der die oxidierte *und* reduzierte Form eines Redoxpaares enthält. Messungen des Ruhepotentials sind unabhängig von mechanistischen und kinetischen Faktoren. Es

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

handelt sich um eine rein thermodynamischen Bestimmung von Potentialen der Lösung.[151, 152]

Die Ruhepotentialmessungen an TEMPO in dieser Arbeit wurden in Acetonitril unter Zugabe der vier Puffersysteme, welche in Tabelle 4.1 gelistet sind, untersucht. Abb. 4.14 zeigt beispielhaft die Ruhepotentialmessungen von TEMPOH/TEMPO

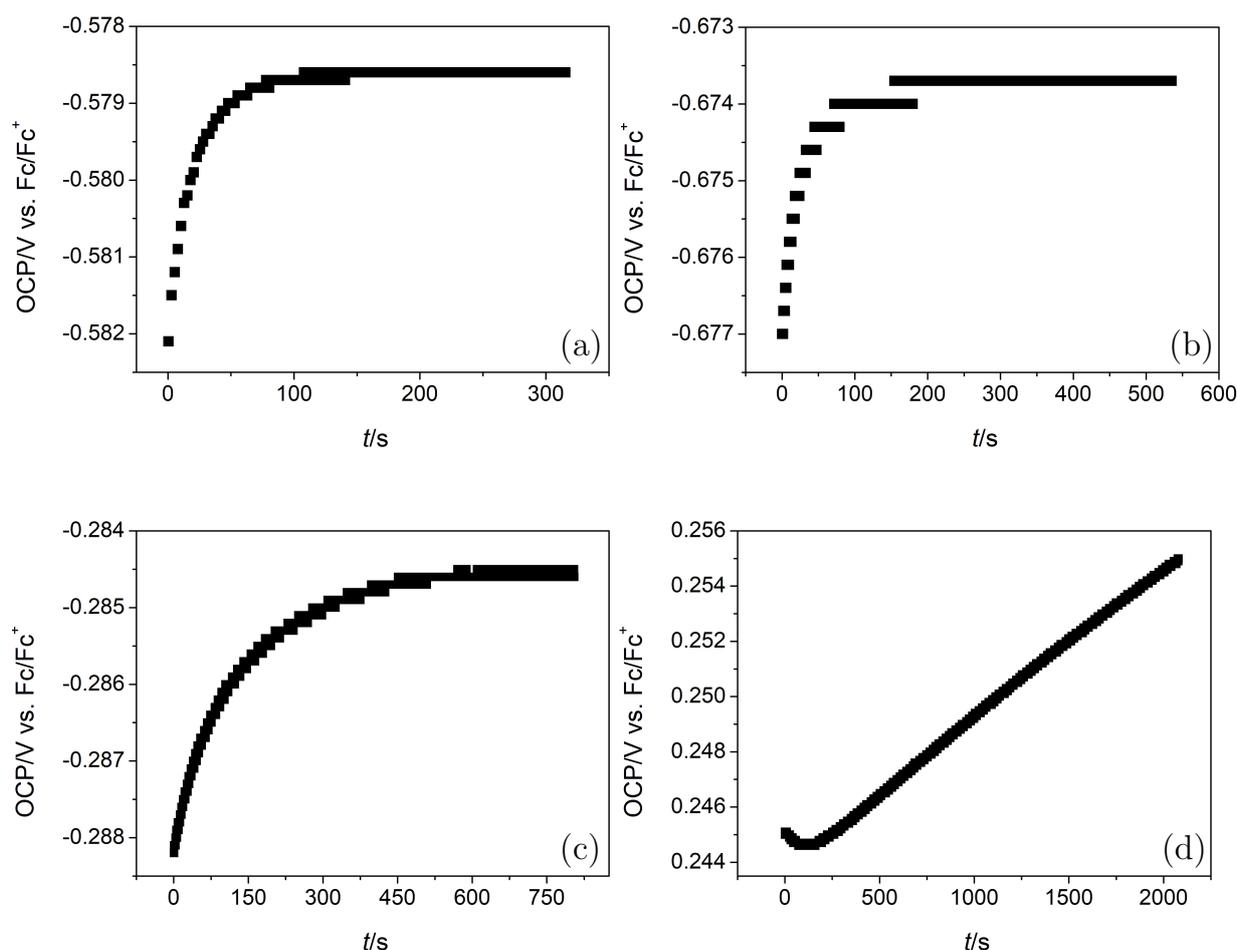


Abb. 4.14: OCP-Messung in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, 0.04 M HA bei  $c^0(\text{TEMPOH}) : c^0(\text{TEMPO}) = 1$  in Puffersystem (a) A, (b) B, (c) C und (d) D.

in MeCN bei Zugabe der Puffersysteme A-D. Bei Messungen im Acetatpuffer (Abb. 4.14(a)) steigt das Ruhepotential zum Beginn der Messung erst stark an, bis es sich langsam einem Grenzwert nähert. Die Achsenskalierung zeigt, dass sich die Ände-

nung des OCP nur über einen kleinen Potentialbereich von wenigen mV erstreckt. Der „punktueller“ Kurvenverlauf ist durch die Auflösung der Zeitskala durch den Potentiostaten (0.5 s) bedingt. Nach einer Zeitspanne von 80 s bleiben die Werte stabil und verändern sich nicht mehr. Dieser Wert ist das Gleichgewichtspotential, also das OCP. Mit abnehmendem  $pK_s$ -Wert der Säure des Puffersystems erhöht sich die benötigte Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts. Insbesondere in Puffersystem D steigt das Ruhepotential linear mit der Zeit und es kommt selbst nach 30 Minuten zu keiner Einstellung eines Plateauwerts und somit auch nicht zur Einstellung eines Gleichgewichtszustands (vgl. Abb. 4.14(d)). Der Anstieg des OCP während der Messzeit beträgt allerdings nur wenige mV. Um dennoch einen Wert für das OCP bei Messungen im Tosylatpuffer zu erhalten, wurden im Folgenden für System D die Potentialwerte am Ende der Messung<sup>2</sup> als Ruhepotential<sup>3</sup> angenommen.

Innerhalb eines OCP Experiments in den Puffersystemen A-C wurden die am Ende einer Messung, d.h. beim Erreichen eines Plateauwerts (vgl. Abschnitt 6.2.2), erhaltenen Ruhepotentiale gegen den logarithmischen Wert der jeweiligen Konzentrationsverhältnisse aufgetragen (Abb. 4.15). Hierbei wurden für Verhältnisse außerhalb des Bereichs  $-0.3 \leq \log(c^0(\text{TEMPOH})/c^0(\text{TEMPO})) \leq 0.3$  Abweichungen des linearen Verhaltens beobachtet. WISE et al. führten diese Diskrepanz auf die langsame Gleichgewichtseinstellung bei einer hohen Differenz zu einem Reaktandenverhältnis von 1 zurück.[151] Um die Zuverlässigkeit der Daten zu gewährleisten, wurde deshalb das Konzentrationsverhältnis auf den Bereich 0.5 bis 2 beschränkt.

Die lineare Regression der Datenpunkte der Einzelmessung in Acetatpuffer in Abb. 4.15(a) liefert eine Gerade mit der Funktionsgleichung (4.5).

$$\text{OCP} = -0.579 \text{ V} - 0.049 \text{ V} \cdot \log \frac{c^0(\text{TEMPOH})}{c^0(\text{TEMPO})} \quad (4.5)$$

<sup>2</sup>Unter *Ende der Messung* wird das Beenden der Aufzeichnung der Potentialwerte verstanden. Die Zeitspanne einer Messung beträgt zwischen  $t = 600 \text{ s}$  und  $t = 2200 \text{ s}$ .

<sup>3</sup>An dieser Stelle sei anzumerken, dass sich bei den Ruhepotentialmessungen in diesem System kein Plateauwert einstellt, weshalb die OCP-Werte abhängig vom Ablesezeitpunkt und somit stark fehlerbehaftet sind.

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

Das Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0.9998$  bestätigt die Güte der Annahme einer linearen Abhängigkeit. Die Steigung von  $-0.049 \text{ V/Dekade}$  liegt nahe bei dem

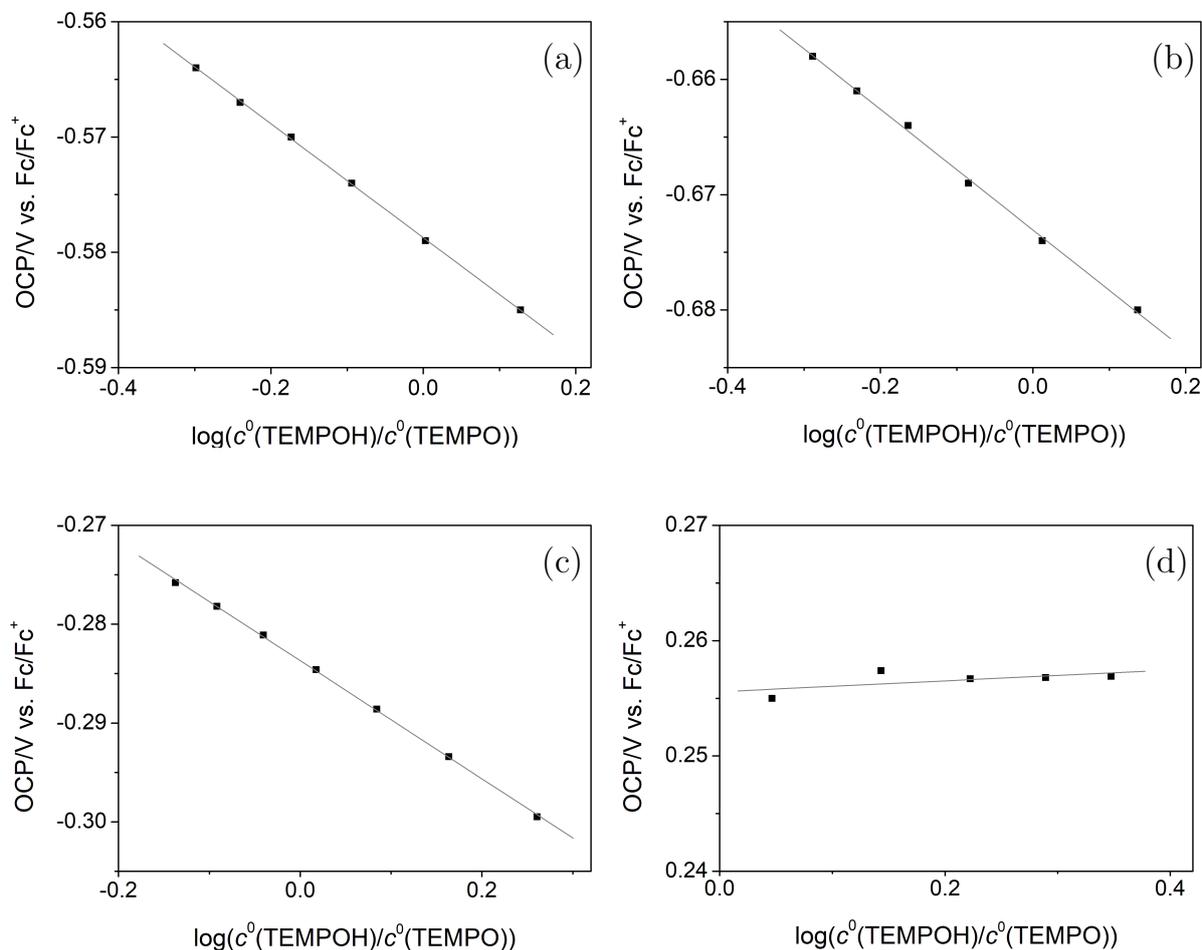


Abb. 4.15: OCP-Messungen in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, 0.04 M HA in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen von TEMPOH/TEMPO in Puffersystem (a) A, (b) B, (c) C und (d) D.

theoretischen Wert von  $-0.0576 \text{ V/Dekade}$ , der entsprechend Gl. (3.34) für einen 1-Elektronentransfer ( $n = 1$ ) erwartet wird. Der Ordinatenabschnitt  $-0.579 \text{ V}$  in Gleichung (4.5) entspricht dem Ruhepotential, bei dem die oxidierte (TEMPO) und reduzierte (TEMPOH) Form des Redoxpaares in gleicher Konzentration vorliegen, und somit dem Formalpotential  $E^0$  der Reduktion von TEMPO zu TEMPOH (vgl. Gl. 3.34).

Analoge Ergebnisse werden bei den OCP-Messungen in den Puffersystemen B (Abb. 4.15(b)) und C (Abb. 4.15(c)) erhalten. Lediglich bei dem Experiment im Tosylatpuffersystem (Abb. 4.15(d)) weicht die Steigung stark vom theoretischen Wert ab. Dies wird auf die Probleme bei der Bestimmung des Plateauwertes zurückgeführt.

Zur Validierung der Daten wurden je Pufferidentität zwischen drei und sieben unabhängige OCP-Experimente unter Variation der Konzentrationen von TEMPOH und TEMPO zwischen 0.26 mM und 3.34 mM durchgeführt. Die Mittelwertbildung der Experimente je Elektrolytsystem erfolgte mithilfe zweier unterschiedlicher Verfahren. Bei Methode 1 wurden einerseits die  $y$ -Achsenabschnitte, andererseits die Steigungen jeder zu einem Experiment gehörigen Ausgleichsgeraden gemittelt, während bei Methode 2 die Datenpunkte aller Experimente je Puffer geplottet und über eine lineare Regression gefittet wurden. Die Ergebnisse der beiden Auswertemethoden sind in Tabelle 4.9 gegenübergestellt. Das Formalpotential ist hierbei

Tabelle 4.9: Mittelwerte aller Formalpotentiale  $E^0$  aus OCP-Messungen in den Puffersystemen A-D unter Verwendung der Auswertemethoden 1 und 2 (Definition der Methoden siehe Text).

Puffer	Methode 1		Methode 2		$R^2$
	$E^0/V$	Steigung/V	$E^0/V$	Steigung/V	
Acetat	$-0.576 \pm 0.003$	$-0.048 \pm 0.003$	-0.576	-0.045	0.9121
Benzoat	$-0.670 \pm 0.005$	$-0.052 \pm 0.004$	-0.669	-0.049	0.7306
Salicylat	$-0.284 \pm 0.000$	$-0.061 \pm 0.002$	-0.284	-0.062	0.9982
Tosylat	$0.250 \pm 0.005$	$0.002 \pm 0.008$	0.250	0.010	0.1176

nahezu unabhängig von der Vorgehensweise der Mittelwertbildung. Es ist eine leichte Varianz der Steigungen abhängig von der Methodenwahl erkennbar, allerdings liegen die Werte von Auswertemethode 2 noch innerhalb der Standardabweichung von Methode 1. Während die ermittelten Steigungen der Geraden der Acetat-, Benzoat- und Salicylat-Puffersysteme annähernd bei dem theoretisch erwarteten Wert von  $-0.0576$  V je Dekade liegen, weicht diese im Fall von Tosylat deutlich ab. Ein möglicher Grund dafür könnte die protoneninduzierte Disproportionierung von TEMPO (Mechanismus (4.4)) sein, welche aufgrund des geringen  $pK_s$ -Werts

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

von *p*-Toluolsulfonsäure in MeCN gegenüber den anderen Puffersystemen verstärkt auftritt.[59, 151] Diese Reaktion führt einerseits dazu, dass eine weitere elektroaktive Spezies gebildet wird, die an der Gleichgewichtseinstellung des Potentials teilnimmt und andererseits zu einer Änderung des Konzentrationsverhältnisses von TEMPOH und TEMPO. Beide Faktoren können die Ursache dafür sein, dass die OCP-Messungen in dem Puffersystem D stark fehlerbehaftet sind. Da jedoch die Variation der OCP-Werte nur wenige mV innerhalb eines Experiments bzw. für ein System beträgt (sowohl zeitlich - Abb 4.14 - wie auch abhängig vom  $pK_s$  - Abb. 4.15) und dies bei System D immer nahe bei +0.25 V liegt, könnte man dies als einen Schätzwert für das Formalpotential der Reduktion von TEMPO in System D annehmen.

Um die Ergebnisse der Einzelmessungen der Puffersysteme A-C jeweils auf Normalverteilung und anschließend auf mögliche Ausreißer zu testen, wurde für jedes Puffersystem ein SHAPIRO-WILK-Test mit dem Signifikanzniveau<sup>4</sup>  $\alpha_{\text{sig}} = 0.05$  durchgeführt. Der SHAPIRO-WILK-Test hat den Vorteil gegenüber anderen Signifikanztests, wie beispielsweise dem häufig verwendete Chi-Quadrat-Test, dass er auch bei kleinem Stichprobenumfang eine hohe Teststärke hat.[153] Der SHAPIRO-WILK-Test konnte die Hypothese, dass die Daten normalverteilt sind, nicht verwerfen und ein Test nach NALIMOV konnte etwaige Ausreißer unter den Werten ausschließen.[154]

Die Auftragung der gemittelten Formalpotentiale für die Puffersysteme A-C nach Methode 1 (Tabelle 4.9) als Funktion des  $pK_s$ -Wertes der jeweiligen Puffersäure ergibt durch lineare Regression eine Ausgleichsgerade (4.6) (siehe auch Abb. 4.16).

$$E^0 = 0.584 \text{ V} - 0.054 \text{ V} \cdot pK_s \quad (4.6)$$

Bei der Regression wurde der Datenpunkt für das Tosylatsystem aus den oben genannten Gründen nicht mit berücksichtigt. Dennoch weicht er nicht auffällig vom linearen Zusammenhang ab. Die  $pK_s$ -Werte wurden der Literatur entnommen, wo sich die experimentell bestimmten Zahlenwerte allerdings teilweise erheblich unter-

---

<sup>4</sup>Das hier gewählte Symbol für das Signifikanzniveau ist eine Varianz zu der üblichen Schreibweise in der Literatur, um Verwechslungen mit dem Transferkoeffizienten zu vermeiden.

scheiden. In Tabelle 4.10 ist eine Auswahl der Werte sowie die Art ihrer Bestimmung angegeben. Aufgrund der hohen Abweichung der von NAG et al. bestimmten

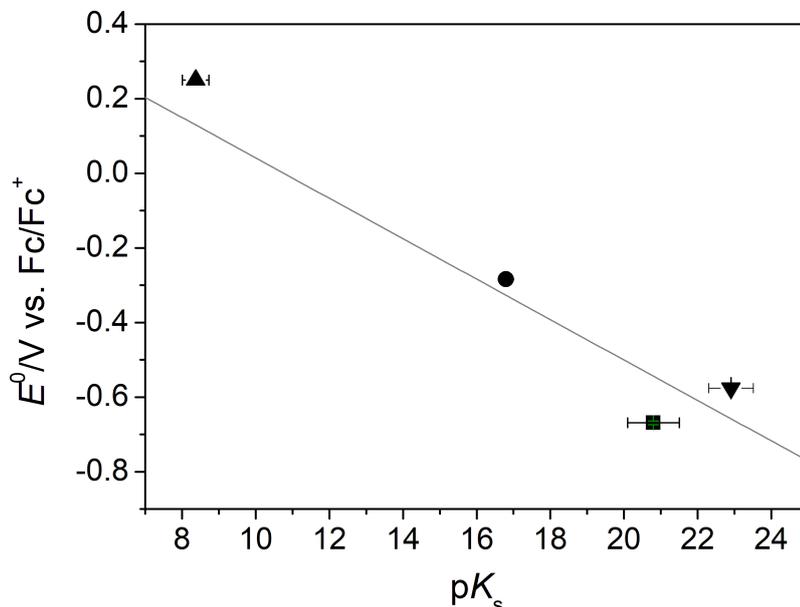


Abb. 4.16: OCP-Messungen in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, 0.04 M HA: Auftragung der gemittelten Formalpotentiale  $E^0$  in Abhängigkeit von dem  $pK_s$  der Säure in System (▼) A, (■) B, (●) C und (▲) D.

Werte im Vergleich zu anderen Arbeiten, wurden diese bei der Auswertung der OCP-Messungen nicht berücksichtigt.[155] Die Differenz zwischen den unterschied-

Tabelle 4.10:  $pK_s$ -Werte unterschiedlicher Brønsted-Säuren in Acetonitril aus der Literatur.

AcOH	PhCOOH	PhOHCOOH	TosOH
7.1[155] <sup>a</sup>	6.5[155] <sup>a</sup>	16.7[156–158] <sup>a,b,c</sup>	8.01[159] <sup>a</sup>
22.3[157] <sup>b</sup>	20.1[158] <sup>a</sup>	16.9[158] <sup>a</sup>	8.5[105] <sup>c</sup>
22.31[160, 161] <sup>b,d</sup>	20.7[156, 157, 161] <sup>a,b,c,d</sup>		8.6[104] <sup>c</sup>
23.5[105] <sup>c</sup>	21.5[104] <sup>c</sup>		8.73[160] <sup>b</sup>
23.51[104] <sup>c</sup>			

<sup>a</sup> konduktometrisch bestimmt

<sup>b</sup> potentiometrisch bestimmt

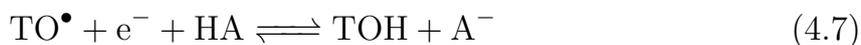
<sup>c</sup> spektrophotometrisch bestimmt

<sup>d</sup> voltametrisch bestimmt

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

lichen  $pK_s$ -Werten einer Säure wird in Abb. 4.16 durch waagerechte Fehlerbalken veranschaulicht. Die vertikalen Fehlerbalken, die die Standardabweichung der Formalpotentiale darstellen sollen, sind kleiner als die Datenpunkte.

Aus Gl. (4.6) folgt mit Gl. (3.32)  $m/n = 1$  und somit  $m = n$  da die Steigung nahe dem theoretisch zu erwartenden Wert von 0.0576 V liegt. Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 4.15(a)-(c) und in Tabelle 4.9 folgt für die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n = 1$  (vgl. Gl. (3.34)), da die Steigung ebenfalls nahe dem theoretisch zu erwartenden Wert liegt. Und schließlich ergibt sich daraus  $m = 1$ . Dies bestätigt die Hypothese, dass es sich bei den bestimmten Formalpotentialen im jeweiligen Puffer  $A^-/HA$  um das zu Reaktion (4.7) gehörige  $E^0$  handelt.



Die OCP-Resultate enthalten reine Gleichgewichtsinformationen, können also keine Aussage darüber machen, ob das Elektron und das Proton konzertiert oder schrittweise übertragen werden. Für eine Unterscheidung müssen Ergebnisse dynamischer Methoden herangezogen werden.

#### 4.3.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Ein wichtiger Parameter für die Auswertung der Cyclovoltammogramme von TEMPO bezüglich der Reaktionsparameter bei der Reduktion ist der Diffusionskoeffizient  $D$  von TEMPO (vgl. Gl. (3.56) und (3.57)). Die Bestimmung von  $D$  in dieser Arbeit erfolgte über vier Methoden. Die konventionelle und in der Literatur häufig angewendete Methode mittels der RANDLES-SĚVČIK-Gleichung (3.38) setzt bei bekannter elektroaktiver Oberfläche der Arbeitselektrode voraus, dass die auszuwertenden Daten zu einem chemisch und elektrochemisch reversiblen Prozess gehören. Weiterhin können die Cyclovoltammogramme der Oxidation und Reduktion mithilfe der Semiintegration ausgewertet werden. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich wegen der Proportionalität des Grenzwertes  $I_1$  und  $D$  aus Gleichung (3.52). Schließlich kann  $D$  aus den *steady-state-Strömen* der Mikroelektrodenmessungen  $i_{ss}$  gemäß Gleichung (3.60) berechnet werden. Im Folgenden soll beispielhaft an dem System TEMPO in Acetatpuffer die Herangehensweise erläutert werden.

Zur Anwendung der RANDLES-SĚVČIK-Gleichung wird ein Stromsignal im Cyclovoltammogramm von TEMPO verwendet. Dies soll zunächst für den Oxidationspeak diskutiert werden. Bei Betrachtung von Abbildung 4.10 ist deutlich zu erkennen, dass die CVs der Oxidation von TEMPO in dem Puffersystem A sowohl von der Vorschubgeschwindigkeit als auch von der Konzentration abhängig sind. Die Peakform in Abbildung 4.10 und das Peakstromverhältnis in Tabelle 4.5 deuten darauf hin, dass bei der Oxidation von TEMPO ein katalytischer Prozess stattfindet, bei dem das Kation eine Folgereaktion eingeht. Dieser kinetische Effekt zeigt sich besonders bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten. Um die RANDLES-SĚVČIK-Gleichung anwenden zu können, muss es sich aber um einen chemisch und elektrochemisch reversiblen Elektronentransfer handeln. Bei TEMPO ist dies auf Basis des Peakstromverhältnisses erst bei  $v \geq 1.993 \text{ V s}^{-1}$  zu beobachten. Daher wurde die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von TEMPO im Acetatpuffer über die RANDLES-SĚVČIK-Gleichung nur bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen  $1.993 \text{ V s}^{-1}$  und  $5.038 \text{ V s}^{-1}$  vorgenommen. Der Mittelwert aus elf Experimenten mit jeweils zwischen fünf und sieben Konzentrationen zwischen  $0.211 \text{ mM}$  und  $2.661 \text{ mM}$  ergab  $D_{\text{R.S.}} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Bei näherer Betrachtung der Peakpotentialdifferenzen der Oxidation von TEMPO in System A (vgl. Tabelle 4.6) deuten die  $\Delta E_p$ -Werte darauf hin, dass der Elektronentransfer bei höheren  $v$  von einem elektrochemisch reversiblen zu einem quasireversiblen ET übergeht. Die damit einhergehende Abnahme des Stroms liefert aufgrund der Proportionalität in der RANDLES-SĚVČIK-Gleichung einen verringerten Diffusionskoeffizienten. Es liegt also ein systematischer Fehler vor. Deshalb wurde bei der Mittelwertberechnung von  $D$  auf die Werte aus der Auswertungsmethode über die RANDLES-SĚVČIK-Gleichung verzichtet. Cyclovoltammogramme der Reduktion von TEMPO erfüllen die Reversibilitätsvoraussetzungen ebenfalls nicht, daher konnte auch daraus kein Wert für  $D$  bestimmt werden.

Wie für die RANDLES-SĚVČIK-Analyse wird die Semiintegral-Auswertung zunächst auf die Oxidation von TEMPO angewandt. In Abb. 4.17 sind die über den Algorithmus (3.51) berechneten Semiintegrale der Oxidation von TEMPO bei zwei verschiedenen Konzentrationen einer exemplarischen Messreihe dargestellt. Der

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

Grenzwert  $I_1$  sollte laut der Theorie unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit sein.[84] Wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist, macht sich bei den Semiin-

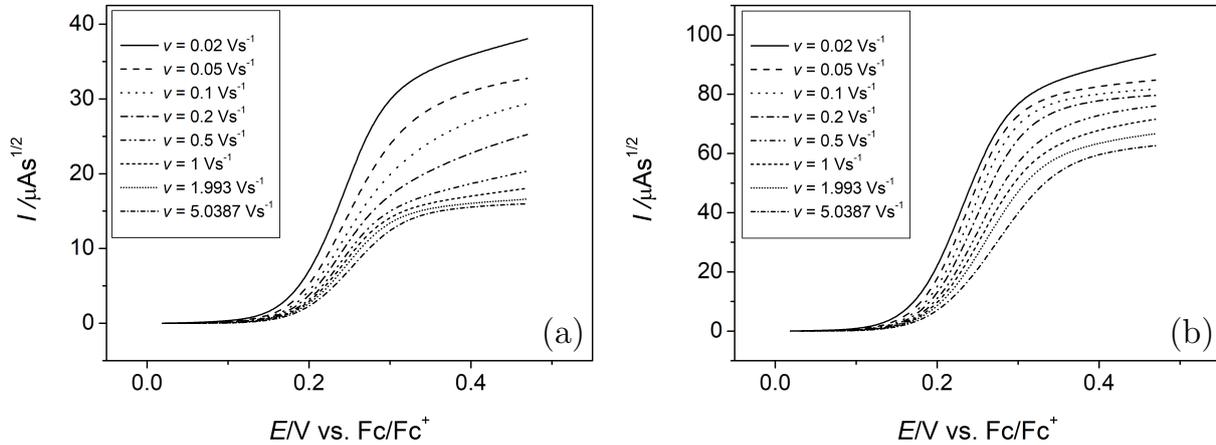


Abb. 4.17: Semiintegrale der Oxidation von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei (a)  $c^0 = 0.564$  mM und (b)  $c^0 = 2.204$  mM.

tegralen aber ebenfalls der Einfluss der katalytischen Folgereaktion bemerkbar. Allerdings ist bei der Auswertung über Semiintegration die elektrochemische Reversibilität unerheblich, weshalb in diesem Fall die Semiintegrale ab einem Bereich von  $v \geq 1.993$  V s<sup>-1</sup> zur Bestimmung von  $D_{\text{SIox}}$  herangezogen werden können. Wie oben ausgeführt, zeigen die Cyclovoltammogramme, dass bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten die Folgereaktion vernachlässigt werden kann. Im Mittel ergab sich ein Wert  $D_{\text{SIox}} = (1.9 \pm 0.2) \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

In Abb. 4.18 sind die Semiintegrale der *Reduktion* von TEMPO in System A abgebildet. Hier ist bei  $v \leq 0.1$  V s<sup>-1</sup> ebenfalls eine deutliche Abweichung des Grenzstroms gegenüber Semiintegralen bei höheren  $v$  zu erkennen. Eine Ursache für die betragsmäßige Erhöhung von  $I_1$  könnte die Überlappung der Reduktionssignale von Essigsäure und TEMPO sein (vgl. Abb. 4.7), welche insbesondere bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten zum Tragen kommt. Daher wurden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten über die Semiintegration der Reduktion nur Daten aus Cyclovoltammogrammen mit  $0.2$  V s<sup>-1</sup>  $\leq v \leq 9.889$  V s<sup>-1</sup> verwendet. Der Mittelwert wurde aus neun Experimenten mit je fünf bis sechs Konzentratio-

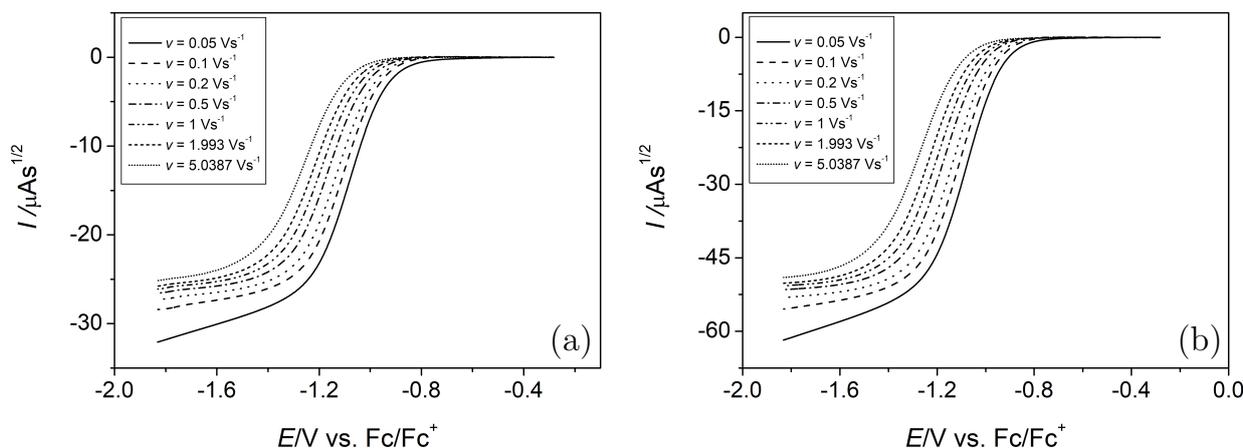


Abb. 4.18: Semiintegrale der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei (a)  $c^0 = 0.868$  mM und (b)  $c^0 = 1.711$  mM.

nen in einem Bereich von 0.354 mM bis 2.661 mM bestimmt. Hieraus ergab sich ein Wert  $D_{\text{SIred}} = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Bei cyclovoltammetrischen Experimenten an einer Kohlefaser-Mikroelektrode, zeigte sich, dass Messungen im positiven Potentialbereich inkonsistente Daten liefern. Sowohl das verwendete Elektrodenmaterial, als auch die Überlagerung der Ströme von TEMPO mit den Puffersignalen könnten ursächlich für dieses Phänomen sein. Cyclovoltammogramme der *Oxidation* von TEMPO an einer ME wurden deshalb nicht ausgewertet.

Bei CVs der *Reduktion* von TEMPO an einer Kohlefaser-Mikroelektrode, wie sie in Abb. 4.19 dargestellt sind, ist zu erkennen, dass die Kurven am Umschaltpotential keinen Grenzwert annehmen sondern betragsmäßig stetig weiter steigen. Ursachen hierfür könnten die beginnende Elektrolytzersetzung oder eine Überlappung mit dem Reduktionssignal von Essigsäure sein. Die Abschätzung von  $i_{\text{ss}}$  wird dadurch erschwert. Weiterhin können geringe Anteile planarer Diffusion (vgl. Abschnitt 3.3, S. 30) sowie kapazitive Stromanteile zu einer Aufspaltung der Kurven des Hin- und Rückscans führen.[111] Es kommt zur Ausbildung einer Hystereseurve. Um die zuvor genannten Fehlerquellen bei der Bestimmung von  $i_{\text{ss}}$  zu minimieren,

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

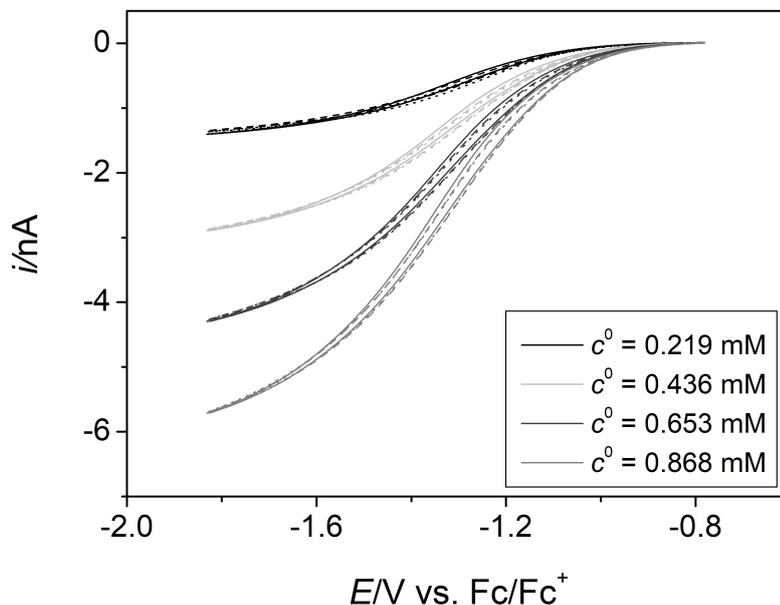


Abb. 4.19: Cyclovoltammogramme von TEMPO an einer Mikroelektrode im Potentialbereich von  $\mathbf{Ia}$  in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH ((—)  $v = 0.002 \text{ V s}^{-1}$ , (--)  $v = 0.004 \text{ V s}^{-1}$  und (···)  $v = 0.006 \text{ V s}^{-1}$ ).

wurde der *Steady-State-Strom* aus dem Mittelwert der Ströme am Halbstufenpotential, d.h. das zu  $i_{ss}/2$  gehörige Potential, bestimmt. Am Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  hat die Kurve einen Wendepunkt. Daher wurde zunächst die Änderung des Stroms in Abhängigkeit vom Potential,  $di/dE$ , mittels der *derivative*-Funktion der GPES-Software bestimmt. Das  $E_{1/2}$  ergibt sich aus den Extremstellen des Hin- und Rückscans. Das verdoppelte arithmetische Mittel aus den zu  $E_{1/2}$  gehörigen Stromwerten wurde dem *Steady-State-Strom* gleichgesetzt und zur Bestimmung von  $D_{ME}$  in Gleichung (3.60) eingesetzt. Hierbei sei anzumerken, dass die Ergebnisse erzielt wurden, indem zunächst das ungeglättete Voltammogramm abgeleitet und vor der Extremwertbestimmung die Ableitung *gesmoothed* wurde. Als Glättungsalgorithmus wurde die Fourier Transformation verwendet, da diese bei sinusförmigem Hintergrundrauschen, wie es in diesem Fall auftritt, die reproduzierbarsten Resultate liefert.[162] Der Diffusionskoeffizient wurde als Mittelwert aus fünf Experimenten mit jeweils vier Konzentrationen in einem Bereich von 0.200 mM bis 1.392 mM bei  $0.002 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 0.006 \text{ V s}^{-1}$  bestimmt. Hieraus ergab sich ein Wert

$$D_{\text{ME}} = (2.0 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

In Tabelle 4.11 sind die Mittelwerte bei Anwendung unterschiedlicher Mess- und Auswertemethoden von  $D$  mit Ausnahme des fehlerbehafteten  $D_{\text{R.S.}}$  aufgelistet. Der Diffusionskoeffizient von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-

Tabelle 4.11: Cyclovoltammetrie von TEMPO in Acetatpuffer: Diffusionskoeffizienten  $D$  in  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Methoden	Symbol	Mittelwert	Standardabweichung
Semiintegration der Oxidation	$D_{\text{Stox}}$	1.9	$\pm 0.2$
Semiintegration der Reduktion	$D_{\text{Sired}}$	2.0	$\pm 0.2$
Mikroelektrodenmessung der Reduktion	$D_{\text{ME}}$	2.0	$\pm 0.1$
Mittelwert: $D = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$			

AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH wurde als gewichteter Mittelwert bestimmt. Ebenso wurde die Standardabweichung von  $D$  als gewichtete Standardabweichung bestimmt.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von TEMPO in Benzoat- und Salicylatpuffer erfolgte analog zu der oben beschriebenen Herangehensweise. Je nach Messmethodik wurde der Mittelwert aus drei bis acht Experimenten bei Konzentrationen von 0.085 mM bis 2.842 mM bestimmt. Im Gegensatz zu Experimenten in Acetat-Puffer handelt es sich bei  $v \geq 5.038 \text{ V s}^{-1}$  bei der Oxidation von TEMPO in Puffersystem B um einen chemisch und elektrochemisch reversiblen Prozess (vgl. Tabelle 4.7), was die Berechnung des Diffusionskoeffizienten auch mittels der RANDLES-ŠEVČÍK-Gleichung ermöglicht. Die Überlagerung der Oxidationssignale von TEMPO einerseits und der korrespondierenden Säuren der Systeme B und C andererseits führt dazu, dass der Grenzwert des Semiintegrals  $I_1$  konzentrationsabhängig ist. Somit war eine Auswertung über die Semiintegration der Oxidation nicht möglich. Weiterhin war bei Messungen an einer Kohlefaser-Mikroelektrode in System C eine massive Überlagerung der Grundströme und des Reduktionssignals von TEMPO zu beobachten. Dies machte die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten über *Steady-State-Ströme* an der ME unmöglich.

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

Neben den hohen Grundströmen bei Zugabe von Toluolsulfonsäure (vgl. Abb. 4.2) spielt wohl auch die protoneninduzierte Disproportionierung von TEMPO eine große Rolle (vgl. Gl. (4.4)). Dies hat zur Folge, dass aufgrund der Antiproportionalität von  $D$  und  $c^0$  in den Gleichungen (3.38) und (3.52) ein deutlich zu hoher Diffusionskoeffizient erhalten wird. Daher wurde auf die Bestimmung von  $D$  für das Puffersystem D verzichtet.

In Tabelle 4.12 sind die gewichteten Mittelwerte und Standardabweichungen der unterschiedlichen Puffersysteme aufgelistet. Der Diffusionskoeffizient zeigt nur geringe Abhängigkeit von der gewählten Pufferidentität, weshalb im Folgenden für alle Puffersysteme ein Wert von  $D = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angenommen wird.

Tabelle 4.12: Cyclovoltammetrie von TEMPO in Pufferlösungen: Diffusionskoeffizienten  $D$  in  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (jeweils gemittelt über alle anwendbaren Methoden und alle Experimente).

System	Mittelwert	Standardabweichung
Acetatpuffer	2.0	$\pm 0.2$
Benzoatpuffer	2.0	$\pm 0.2$
Salicylatpuffer	1.9	$\pm 0.2$

#### 4.3.3 Bestimmung des Transferkoeffizienten und der intrinsischen Barriere

Weitere wichtige physikochemische Parameter der Reduktion von TEMPO sind der Transferkoeffizient  $\alpha$  und die intrinsische Barriere  $\Delta G_0^\ddagger$ . Sie geben Aufschluss darüber, welches kinetische Modell, MARCUS-HUSH oder BUTLER-VOLEMR, für die Analyse des Redoxprozesses zugrunde gelegt werden kann. In Abb. 4.20 sind die normierten Voltammogramme der Reduktion von TEMPO in Acetatpuffer für eine exemplarische Messreihe bei einer Konzentration  $c^0 = 1.208 \text{ mM}$  dargestellt. Die Abweichung des Stroms am Umschaltpotential bei  $v = 0.02 \text{ V s}^{-1}$  kann auf den Kanteneffekt zurückgeführt werden. Die Reduktionspeakpotentiale wandern mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit in Richtung negativer Potentiale. Dies ist auch bei den in Tabelle 4.13 aufgeführten Peakpotentialen ersichtlich. Der Einfluss

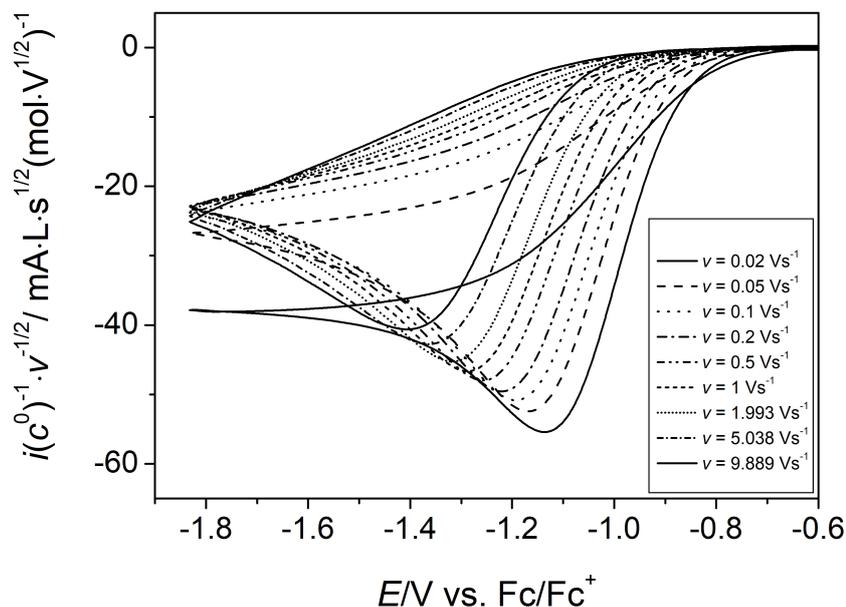


Abb. 4.20: Normierte Cyclovoltammogramme von TEMPO im Potentialbereich von **Ia** in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $c^0 = 1.208$  mM.

Tabelle 4.13: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH: Reduktionspeakpotentiale  $E_p$  in V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{Vs}^{-1}$	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$			
	1.029	1.208	1.385	1.561
0.02	-1.137	-1.137	-1.139	-1.141
0.05	-1.167	-1.169	-1.171	-1.173
0.1	-1.194	-1.192	-1.196	-1.197
0.2	-1.220	-1.220	-1.223	-1.226
0.5	-1.256	-1.256	-1.261	-1.265
1	-1.285	-1.288	-1.293	-1.296
1.993	-1.316	-1.316	-1.321	-1.327
5.038	-1.363	-1.365	-1.372	-1.375
9.889	-1.401	-1.407	-1.415	-1.421

des sogenannten  $iR$ -Drops, d.h. des Spannungsabfalls aufgrund des Widerstands der Elektrolytlösung gemäß dem OHM'SCHEN Gesetz, kann ausgeschlossen wer-

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

den, da die Werte für  $E_p^{\text{red}}$  bei *einer* Vorschubgeschwindigkeit unter Variation der Konzentration innerhalb eines Bereichs von  $\pm 0.002$  V bis  $\pm 0.009$  V liegen, also mit zunehmendem  $c^0$  nur wenig negativer werden. Sowohl die unterschiedlichen Peakintensitäten der Oxidation (**IIa**) und Reduktion (**Ia**) von TEMPO (vgl. Abschnitt 4.1, S. 49) als auch die breite Peakform von **Ia** deuten darauf hin, dass der Transferringkoeffizienten der Reduktion von TEMPO einen Wert  $\alpha \neq 0.5$  hat.

In Abb. 4.21 sind die Mittelwerte der Reduktionspeakpotentiale mit den zugehörigen Standardabweichungen einer exemplarischen Messreihe gegen den dekadischen Logarithmus der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Die errechnete Aus-

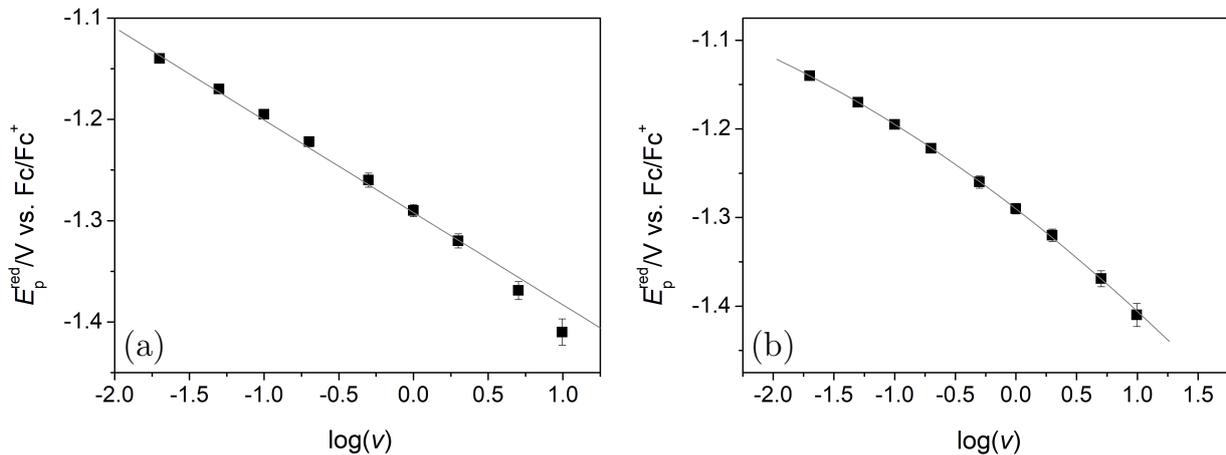


Abb. 4.21: Reduktionspeakpotentiale von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH einer exemplarischen Messreihe mit (a) linearem Fit und (b) polynomialem Fit.

gleichsgerade (Abb. 4.21(a)) besitzt eine Steigung von  $-0.091$  V bei einer Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit um den Faktor 10 mit dem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0.9933$ . Für einen irreversiblen 1-Elektronentransfer folgt aus Gleichung (4.8), dass die Steigung der Geraden bei  $T = 17^\circ\text{C}$  und  $\alpha = 0.5$  einen Wert von  $-0.058$  V betragen müsste. Der beobachtete Wert ist nur mit  $\alpha < 0.5$  zu erklären.

$$\Delta E_p^{\text{red}} = E_p^{\text{red}}(10v) - E_p^{\text{red}}(1v) \stackrel{(3.40)}{=} -1.15 \frac{RT}{\alpha F} \quad (4.8)$$

Es muss daher geschlossen werden, dass der Transferkoeffizient für die Reduktion von TEMPO kleiner als 0.5 ist.

Eine weitere Beobachtung ist die deutliche Verbesserung des Bestimmtheitsmaß auf  $R^2 = 0.9997$  durch die Anpassung der Datenpunkte über einen polynomialen Fit zweiter Ordnung mit der Funktion (4.9) (vgl. Abb. 4.21(b)).

$$E_p^{\text{red}} = -1.290 \text{ V} - 0.106 \text{ V} \cdot \log\left(\frac{v}{1 \text{ V s}^{-1}}\right) - 0.010 \text{ V} \cdot \left[\log\left(\frac{v}{1 \text{ V s}^{-1}}\right)\right]^2 \quad (4.9)$$

Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass der Transferkoeffizient nicht wie in Gleichung (4.8) angenommen nach dem BUTLER-VOLMER-Modell konstant, sondern entsprechend dem MARCUS-HUSH-Modell (Abschnitt 3.1.2) potentialabhängig ist.

Falls diese nichtlineare Beziehung zwischen den freien Aktivierungsenthalpien und der Triebkraft nicht sehr stark ausgeprägt ist, kann der Transferkoeffizient ( $\alpha_p$ ) innerhalb eines kleinen Intervalls  $\Delta E_p$  vor und nach dem Peakpotential dennoch für weitere Überlegungen als konstant angenommen werden. Innerhalb dieses Bereichs folgt die Kinetik des Elektronentransfers näherungsweise dem BUTLER-VOLMER-Gesetz (3.15).[84] Bei einer Temperatur von 17°C und nach Umstellen der Gleichungen (3.39) und (3.41) lässt sich der Transferkoeffizient am Peakpotential  $\alpha_p$  über die Peakströme und -potentiale berechnen:

$$\alpha_{p,i} = 1.093 \times 10^{-5} \cdot \frac{i_p^2}{(A \cdot c^0)^2 \cdot D \cdot v} \quad (4.10)$$

$$\alpha_{p,E} = 4.643 \times 10^{-2} \cdot \frac{1}{n(E_{p/2} - E_p)} \quad (4.11)$$

In den Gleichungen (4.10) und (4.11) muss darauf geachtet werden, die einzelnen Größen in den richtigen Einheiten anzugeben. Diese sind Tabelle 4.14 zu entnehmen.

In Abb. 4.22 sind die Mittelwerte der aus (4.10) und (4.11) erhaltenen Werte für den Transferkoeffizienten in Abhängigkeit vom Reduktionspeakpotential einer exemplarischen Messreihe mit sechs Konzentrationen zwischen 0.850 mM und 1.736 mM bei

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

Tabelle 4.14: Maßeinheiten zu den physikalischen Größen in Gleichung (4.10) und (4.11).

Symbol	physikalische Größe	Maßeinheit
$A$	elektroaktive Oberfläche der Arbeitselektrode	$\text{cm}^2$
$c^0$	Substratkonzentration	$\text{mol L}^{-1}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$E_p$	Peakpotential	V
$E_{p/2}$	Halbstufenpotential	V
$i_p$	Peakstrom	A
$v$	Vorschubgeschwindigkeit	$\text{V s}^{-1}$

Vorschubgeschwindigkeiten von  $0.02 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 9.889 \text{ V s}^{-1}$  aufgetragen. Die hori-

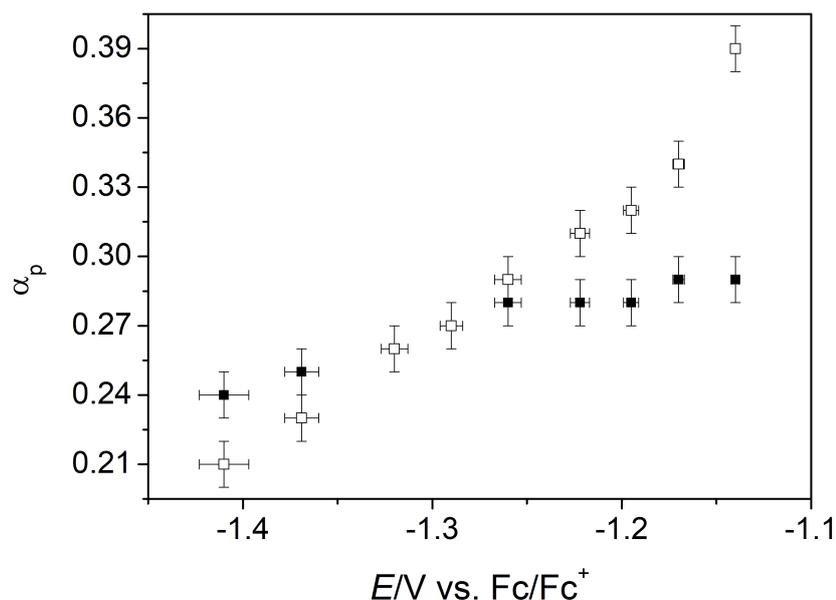


Abb. 4.22: Potentialabhängigkeit des Transferkoeffizienten  $\alpha_p$  der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M  $\text{TBA}^+ - \text{AcO}^-$ , 0.04 M AcOH einer exemplarischen Messreihe. Die Datenpunkte (□) und (■) stehen jeweils für die Berechnung von  $\alpha_p$  über Gl. (4.10) und (4.11).

zontalen und vertikalen Fehlerbalken symbolisieren jeweils die Standardabweichungen von  $E_p$  (aus den experimentellen Daten) und  $\alpha_p$  (nach Berechnung). Während bei den Werten für  $\alpha_p$  bei betragsmäßig hohen Potentialen und dementsprechend

auch hohen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  für beide Rechenwege die Punkte nahezu auf einer Geraden liegen, weichen die Daten bei betragsmäßig kleinen Potentialen (und  $v$ ) bei der Berechnung über den Peakstrom oder über die Peakbreite jeweils positiv oder negativ von einer linearen Regression ab. Neben der Konvektion könnte der Kanteneffekt (vgl. Abschnitt 4.2, 57 f. und [115]) eine Ursache für dieses Verhalten sein. Da sich der Transferkoeffizient laut den Gleichungen (4.10) und (4.11)

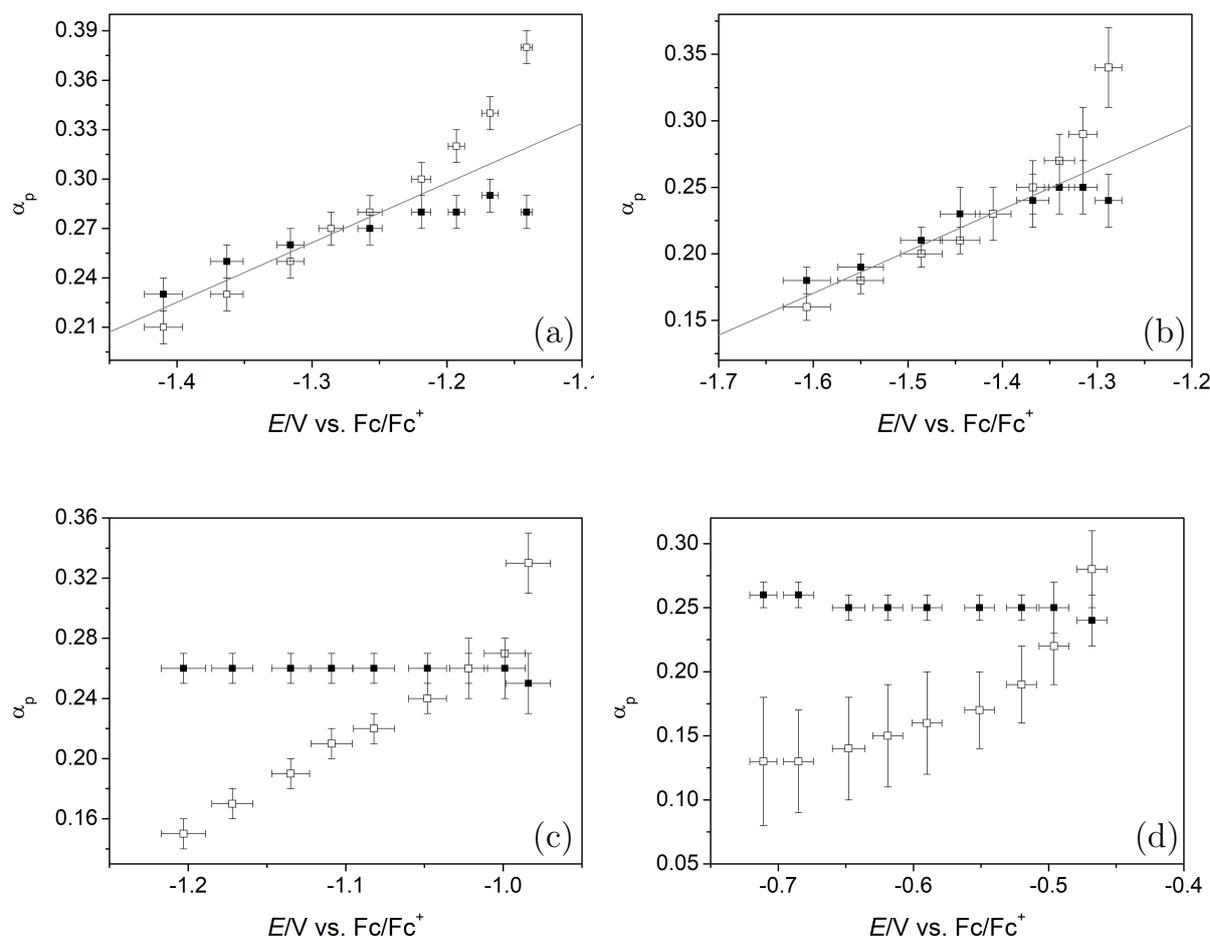


Abb. 4.23: Potentialabhängigkeit des Transferkoeffizienten  $\alpha_p$  der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, 0.04 M HA in System (a) A, (b) B, (c) C und (d) D. Die Datenpunkte (□) und (■) stehen jeweils für die Berechnung von  $\alpha_p$  über Gl. (4.10) und (4.11).

proportional zum Quadrat des Peakstroms sowie antiproportional zur Peakbreite verhält, verursacht die Erhöhung der beiden Parameter die positive und negative

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

Abweichungen, die in Abbildung 4.22 beobachtet werden können.

In Abb. 4.23 sind die aus allen Experimenten bei unterschiedlicher Pufferidentität gemittelten Werte für  $\alpha_p$  als Funktion des Peakpotentials aufgetragen. Die Datenpunkte ( $\square$ ) und ( $\blacksquare$ ) entsprechen jeweils den über Gleichung (4.10) und (4.11) bestimmten Werten. Mit abnehmendem  $pK_s$ -Wert der korrespondierenden Säure des Puffersystems ist ein Erhöhung der Differenz der über die beiden Gleichungen bestimmten Werte des Transferkoeffizienten bei hohen  $v$  zu beobachten. Dieser Effekt kann auf die bereits mehrfach angesprochene Disproportionierung von TEMPO unter Anwesenheit von Protonen (Reaktion (4.4)) zurückgeführt werden. Die damit einhergehende Konzentrationsänderung verursacht eine Verringerung des Peakstroms, was entsprechend Gleichung (4.10) zu einer Verkleinerung von  $\alpha_{p,i}$  führt. Daher wurde eine lineare Regression der Daten nur für die Systeme mit Acetat- und Benzoatpuffer durchgeführt. Hierbei wurden aufgrund der obigen Ausführungen nur die zugehörigen Potentialwerte für  $v \geq 0.2 \text{ V s}^{-1}$  verwendet. Die zu den in Abb. 4.23(a) und (b) dargestellten Ausgleichsgeraden gehörigen Funktionsgleichungen sind in Tabelle 4.15 gelistet.

Bei einer starken Ausprägung des nichtlinearen Charakters der Beziehung zwischen den freien Aktivierungsenthalpien und der Triebkraft empfiehlt es sich, deutlich mehr Datenpunkte als lediglich die Peakströme und Peakbreiten in die Bestimmung des Transferkoeffizienten mit einzubeziehen.[84] Dies erfolgt über die Semiintegra-

Tabelle 4.15: Cyclovoltammetrie von TEMPO in Pufferlösungen: Potentialabhängigkeit der berechneten Werte für  $\alpha_p$  nach Gl. (4.10) und (4.11) für die Systeme A und B (vgl. Abb. 4.23).

System	$\alpha_p(E)$	$R^2$
Acetatpuffer	$0.362 E/V + 0.732$	0.8962
Benzoatpuffer	$0.316 E/V + 0.676$	0.9322

tion der Voltammogramme. Zur weiteren Bestätigung der bisherigen Ergebnisse wird diese Methode in der vorliegenden Arbeit im Folgenden ebenfalls angewandt.

In Abb. 4.24 sind die aus den einzelnen bei der Semiintegration aufeinanderfolgenden Schritten berechneten physikalischen Größen bei der Herangehensweise zur Bestimmung des Transferkoeffizienten dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit beschränkten wir uns hierbei auf eine Konzentration einer exemplarischen Messreihe. Die Bestimmung erfolgte anhand eines in Matlab implementierten Programms

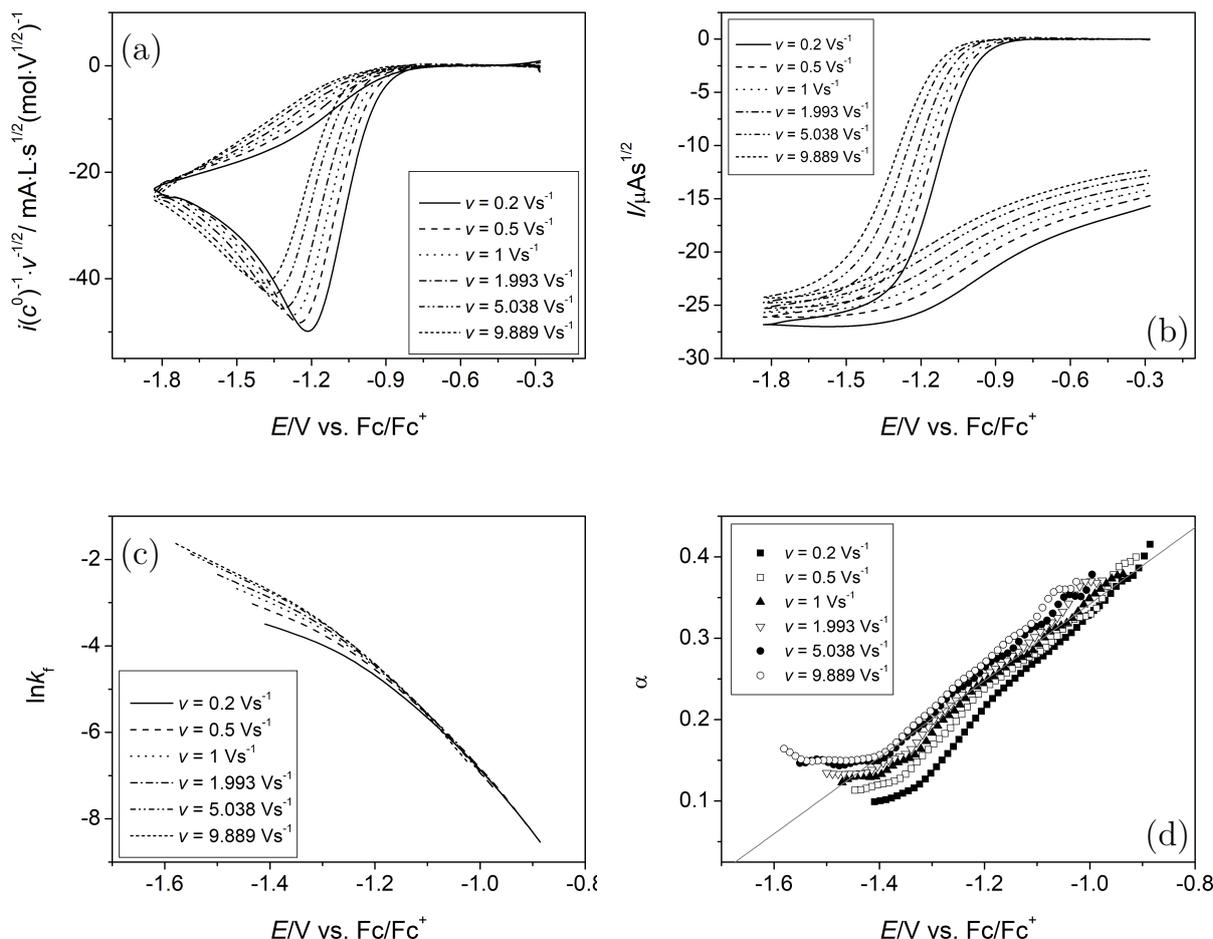


Abb. 4.24: Bestimmung des Transferkoeffizienten  $\alpha$  der Reduktion von TEMPO mittels Semiintegration in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M  $TBA^+AcO^-$ , 0.04 M AcOH bei  $c^0 = 0.850$  mM. (a) Normierte Voltammogramme, (b) Semiintegrale, (c) logarithmierte Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion (Berechnung nach Gl. (3.57)) und (d) aus (c) ermittelte Werte für  $\alpha$  mit Ausgleichsgerade für alle  $v$ .

(vgl. Anhang B). Aufgrund des bereits zuvor beschriebenen Auftretens von Konvektion und des Kanteneffekts, wurde die Auswertung mittels Semiintegration nur

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

bei CVs mit Vorschubgeschwindigkeiten  $v \geq 0.2 \text{ V s}^{-1}$  durchgeführt.

Um die Daten qualitativ miteinander in Beziehung setzen zu können, werden in einem ersten Schritt die normierten Cyclovoltammogramme berechnet (Abb. 4.24(a)). Algorithmus (3.51) ergibt anschließend die Semiintegrale, wie sie in Abb. 4.24(b) dargestellt sind. Der Grenzwert des Semiintegrals wurde für jedes Voltammogramm als Funktionswert am Umschaltpotential bestimmt  $I_1 = I(E_\lambda)$ .

Um starke Abweichungen der im Folgenden zu berechnenden  $\ln k_f(E)$  Werte zu vermeiden, wurde der Auswertebereich durch mehrere Kriterien eingeschränkt. Aufgrund nicht idealer Kurven durch Veränderungen im Grundstrom während der Messreihe, können in den grundstromkorrigierten CVs bei Potentialbereichen zwischen dem Start- und *onset*-Potential<sup>5</sup> auch negative Stromantworten erhalten werden. Dies resultiert in teilweise komplexen Werten für den natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten. Das Phänomen der Bildung komplexer Werte für  $\ln k_f(E)$  konnte ebenfalls beobachtet werden, wenn bei der Auswertung der Rückscan mit einbezogen wurde. Daher wurden nur Werte zu Potentialen des Hinscans in die Berechnung mit einbezogen, bei denen das Semiintegral mindestens 2% des Grenzwertes  $I_1$  beträgt (2 %-Bedingung). Weiterhin werden die Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit negativer werdenden Potentialen vorschubgeschwindigkeitsabhängig. Dies führt zu einer weiteren Einschränkung des Potentialbereichs auf  $|E| \leq |E_p + 0.2 \text{ V}|$ . Ähnliche Einschränkungen sind, auch wenn sie nicht explizit genannt werden, ebenfalls in mehreren Literaturstellen zu beobachten.[89, 94–96, 164]

Die anschließende Berechnung der Werte für die logarithmierte Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion nach oben genannten Einschränkungen erfolgte gemäß Gl. (3.57) für ein irreversibles System und die Resultate sind in Abb. 4.24 (c) abgebildet. Zur Verifizierung dieser Vorgehensweise wurden auch  $\ln k_f$ -Werte über Gl. (3.56) (Formel bei einem (quasi-)reversiblen Prozess) berechnet. Als Formalpotential der Reduktion wurden die aus den OCP Messungen erhaltenen Werte für  $E^0$

---

<sup>5</sup>Das *onset*-Potential ist als das Potential definiert, bei welchem der Strom einer cyclovoltametrischen Messung zu steigen beginnt, das heißt, sich von der Grundlinie entfernt.[163]

verwendet (vgl. Tabelle 4.9). Hierbei konnten keine signifikanten Abweichungen der  $\ln k_f$ -Werte zwischen den Berechnungen über Gl. (3.57) und (3.56) beobachtet werden.

Die Kurven für  $\ln k_f$  sind im Potentialbereich des Anstiegs des Reduktionspeaks von TEMPO vorschubgeschwindigkeitsunabhängig. Da der Stromwert der Cyclovoltammogramme nach dem Durchfahren des Peakpotentials sinkt, kommt es nach Gleichung (3.57) zu einem Abflachen der  $\ln k_f$ -Kurve. Während die Form der Semiintegrale (vgl. Abb. 4.24(b)) unabhängig von  $v$  ist, verschieben sich die Peakpotentiale der Cyclovoltammogramme in Abb. 4.24(a) mit zunehmender  $v$  in Richtung negativer Potentiale. Dies verursacht das Auseinanderdriften der zu unterschiedlichen  $v$  gehörigen  $\ln k_f$ -Kurven bei Potentialen negativer als -1.2 V.

Die Berechnung von  $\alpha$  schließlich erfolgte mittels Gleichung (3.59). Bei der Annäherung der Ableitung durch den Differentenquotienten kann es bei einem zu geringen Abstand der Datenpunkte zu Oszillationen des Ableitungsgraphen kommen. Um diese zu minimieren, wurde zur Bestimmung von  $\partial \ln k_f(E) / \partial (E - E^0)$  bei jedem zehnten Datenpunkt  $p_{10x}$  die Steigung der Geraden über eine lineare Regression der Punkte  $p_{10x \pm 2}$  durchgeführt.[165] Anschließend wurde für jede Konzentration eine Ausgleichsgerade durch die ermittelten Werte aller Vorschubgeschwindigkeiten gelegt (vgl. Abb. 4.24(d)). Das Abbiegen der Kurven für  $\alpha$  bei stark negativen Potentialwerten ist durch das zuvor beschriebene Abflachen der  $\ln k_f$ -Kurven bedingt. Das potentialabhängige  $\alpha$  einer Messreihe wurde schließlich als Mittelwert aller Mittelwerte der Steigungen und Ordinatenabschnitte der Regressionsgeraden zu den jeweiligen Konzentrationen bestimmt. Die Berechnung der intrinsischen Barriere erfolgte mittels Gl. (3.20). Im Falle der Reduktion von TEMPO in Acetatpuffer ergibt sich für den Transferkoeffizienten

$$\alpha = (0.434 \pm 0.021) E/V + (0.765 \pm 0.011) \quad (4.12)$$

und schließlich nach Gl. (3.20) eine intrinsische Barriere von  $\Delta G_0^\ddagger = (0.29 \pm 0.01) \text{ V}$ .

Die Auswertung des Transferkoeffizienten in den weiteren Pufferlösungen erfolg-

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

te analog zu der oben beschriebenen Methode. Mit steigendem  $pK_s$ -Wert musste aufgrund zunehmender Oszillationen der für  $\alpha$  berechneten Werte der Auswertebereich immer weiter verringert werden. Der kleinste Auswertebereich musste für das Puffersystem D gewählt werden. Hier konnten neben der zuvor beschriebenen Einschränkung über die 2 %-Bedingung des Semiintegrals nur Daten innerhalb des Potentialbereichs bis zum Peakpotential  $E_p$  ausgewertet werden. Die erhaltenen Parameter für die verschiedenen Puffersysteme sind in Tabelle 4.16 gelistet. Al-

Tabelle 4.16: Cyclovoltammetrie von TEMPO in Pufferlösungen: Mittelwerte des Transferkoeffizienten und der intrinsischen Barriere.

System	$\alpha(E)$	$\Delta G_0^\ddagger/V$
Acetatpuffer	$(0.434 \pm 0.021) E/V + (0.765 \pm 0.011)$	$0.29 \pm 0.01$
Benzoatpuffer	$(0.388 \pm 0.036) E/V + (0.729 \pm 0.027)$	$0.32 \pm 0.03$
Salicylatpuffer	$(0.345 \pm 0.050) E/V + (0.587 \pm 0.020)$	$0.37 \pm 0.05$
Tosylatpuffer	$(0.326 \pm 0.016) E/V + (0.396 \pm 0.007)$	$0.38 \pm 0.02$

le Parameter wurden zum Test auf Normalverteilung einem SHAPIRO-WILK-Test mit dem Signifikanzniveau  $\alpha_{\text{sig}} = 0.05$  unterzogen und etwaige Ausreißer mit dem Test nach NALIMOV bestimmt und ausgeschlossen. In Tabelle 4.16 ist ersichtlich, dass der Transferkoeffizient der Reduktion von TEMPO in allen Pufferlösung potentialabhängig ist. Während diese Abhängigkeit mit steigendem  $pK_s$ -Wert der korrespondierenden Säure abnimmt, steigt der Wert für die intrinsische Barriere von Puffersystem A nach D.

#### 4.3.4 Bestimmung des Formalpotentials

Aufgrund der elektrochemischen Irreversibilität der Reduktion von TEMPO in allen Puffersystemen war eine Bestimmung des Formalpotentials über die konventionelle Methode der Mittelwertbildung aus den Peakpotentialen (vgl. Gleichung (3.35)) nicht möglich. Daher wurde das  $pK_s$ -abhängige Formalpotential sowohl mittels OCP-Messungen (Abschnitt 4.3.1) als auch über die Potentialabhängigkeit des Transferkoeffizienten (Gleichung (3.20)) bei der Auswertemethode über Semiintegration bestimmt. In Abbildung 4.25 sind die Ergebnisse beider Methoden gegenübergestellt. Entsprechend Gleichung (3.20) mit  $\Delta G^0 = E - E^0$  gilt für

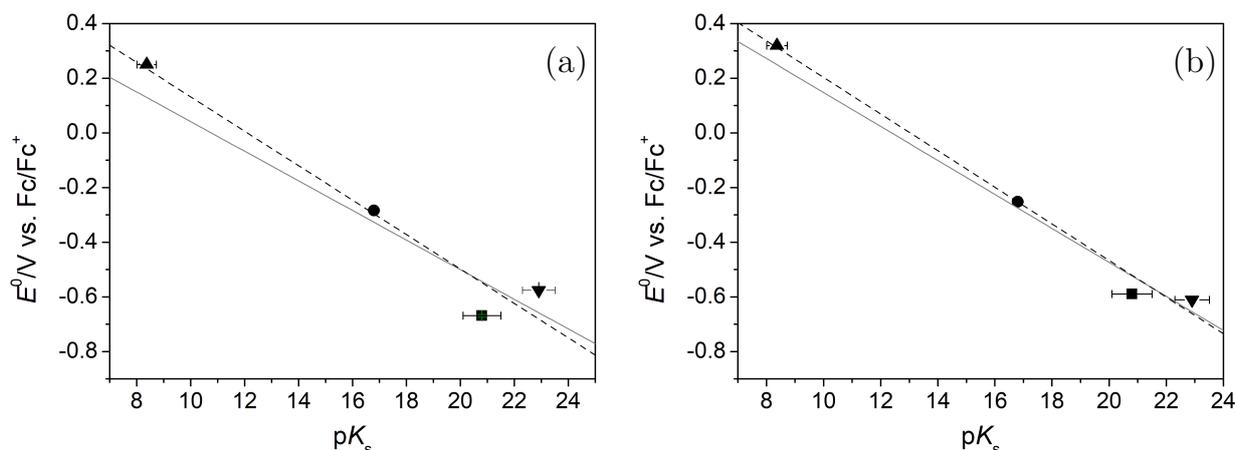


Abb. 4.25:  $pK_s$ -Abhängigkeit des Formalpotentials der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, 0.04 M HA über die Bestimmung mittels (a) OCP-Messungen und (b) Semiintegration. Auftragung der gemittelten Formalpotentiale  $E^0$  bei System (▼) A, (■) B, (●) C und (▲) D in Abhängigkeit von dem  $pK_s$ -Wert der Säure (Ausgleichsgerade (—) mit und (--) ohne Einbeziehung des Werts für System D).

den Transferkoeffizient beim Formalpotential  $\alpha(E = E^0) = 0.5$ . Dies ermöglicht eine Bestimmung des Formalpotentials aus den in Tabelle 4.16 für  $\alpha$  formulierten Geraden.

Die so erhaltenen Werte von  $E^0$  sind in Abb. 4.25 (b) gegen den  $pK_s$ -Wert des Puffersystems aufgetragen und in Tabelle 4.17 aufgeführt. Weiterhin wurden für einen qualitativen Vergleich erneut die aus den OCP-Messungen erhaltenen Formalpotentiale in Abb. 4.25 (a) abgebildet und in Tabelle 4.17 aufgelistet.

### 4.3 Reduktion von TEMPO in gepufferten Elektrolyten: Reaktionsparameter

Tabelle 4.17: Formalpotentiale  $E^0$  in V der Reduktion von TEMPO aus verschiedenen Methoden.

System	OCP-Messungen	Semiintegration	über $\alpha_p$ <sup>a</sup>
Acetatpuffer	-0.576	-0.611	-0.640
Benzoatpuffer	-0.670	-0.590	-0.611
Salicylatpuffer	-0.284	-0.252	- <sup>b</sup>
Tosylatpuffer	0.250	0.319	- <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\alpha_p$  ermittelt über Gleichungen (4.10) und (4.11), vgl. Abb. 4.23

<sup>b</sup> nicht bestimmbar (vgl. Abschnitt 4.3.3, S. 84 f.)

Die Koeffizienten der beiden durchgezogen dargestellten Regressionsgeraden in Abb. 4.25 sind in Tabelle 4.18 gelistet. Aufgrund der hohen Säurestärke von  $p$ -

Tabelle 4.18:  $pK_s$ -Abhängigkeit der Formalpotentiale der Reduktion von TEMPO in den Puffersystemen A-C: Koeffizienten des linearen Fits  $E^0 = a \cdot pK_s + b$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ .

Methode	a	b	$R^2$
OCP-Messungen	$(-0.054 \pm 0.036) \text{ V}$	$(0.584 \pm 0.725) \text{ V}$	0.6979
Semiintegration	$(-0.062 \pm 0.019) \text{ V}$	$(0.770 \pm 0.383) \text{ V}$	0.9159

Toluolsulfonsäure und der daraus resultierenden Disproportionierung von TEMPO, wurden bei *diesem* linearen Fit die Daten des Puffersystems D nicht berücksichtigt. Jedoch zeigen, trotz der möglichen Disproportionierungsreaktion, die zum Tosylatpuffer gehörigen Formalpotentiale in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit der linearen Abhängigkeit. Werden bei dem linearen Fit die Werte *aller* Puffersysteme mit berücksichtigt, so ergeben sich die in Abb. 4.25(a) und (b) dargestellten gestrichelten Geraden mit den in Tabelle 4.19 aufgeführten Funktionsgleichungen. Bei dieser linearen Regression, bei der alle Puffersysteme berücksichtigt werden, nimmt die Standardabweichungen der Koeffizienten um mehr als 70% ab und das Bestimmtheitsmaß bei den OCP-Messungen und der Auswertemethode über die Semiintegration steigt jeweils auf  $R^2 = 0.9491$  und  $R^2 = 0.9869$ .

Im Falle der Systeme mit Acetat- und Salicylatpuffer zeigen die Werte für  $E^0$  bei

Tabelle 4.19:  $pK_s$ -Abhängigkeit der Formalpotentiale der Reduktion von TEMPO in den Puffersystemen A-D: Koeffizienten des linearen Fits  $E^0 = a \cdot pK_s + b$  und Bestimmtheitsmaß  $R^2$ .

Methode	a	b	$R^2$
OCP-Messungen	$(-0.063 \pm 0.001) \text{ V}$	$(0.762 \pm 0.185) \text{ V}$	0.9495
Semiintegration	$(-0.067 \pm 0.001) \text{ V}$	$(0.873 \pm 0.099) \text{ V}$	0.9869

den OCP-Messungen und der Auswertung über Semiintegration eine gute Übereinstimmung, wohingegen die Formalpotentiale bei System B und D stark abweichen (vgl. Tabelle 4.17). Bei den Experimenten, bei denen das Formalpotential über OCP-Messungen ermittelt wird, wird das Potential eines Gleichgewichts gemessen, bei dem alle in der Elektrolytlösung vorhandenen elektroaktiven Spezies beteiligt sind. Weiterhin spielt hierbei das Konzentrationsverhältnis eine entscheidende Rolle. Verunreinigungen des Puffersystems sowie die Disproportionierung von TEMPO können einerseits zu einer Veränderung des Konzentrationsverhältnisses und andererseits zu weiteren, unerwünschten elektroaktiven Substanzen führen, welche die Ruhepotentialmessungen verfälschen, indem sie Mischpotentiale<sup>6</sup> verursachen. Dies zeigt sich besonders im Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgeraden der Formalpotentiale bei den OCP-Messungen.

Weiterhin wurden die Formalpotentiale für die Systeme mit Acetat- und Benzozatpuffer aus den in Abb. 4.23 dargestellten Ausgleichsgeraden (Tabelle 4.15) der Potentialabhängigkeit von  $\alpha_p$  ermittelt. Die dabei erhaltenen Werte für die Formalpotentiale sind ebenfalls in Tabelle 4.17 aufgeführt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus den Semiintegralauswertungen bestimmten Werten für die Formalpotentiale. Aufgrund dessen werden im Folgenden die über Semiintegration bestimmten Werte für  $E^0$  als die Formalpotentiale der Reduktion von TEMPO in den Systemen A-D angenommen.

<sup>6</sup>Das Mischpotential ist definiert als dasjenige Elektrodenpotential, bei dem nicht unmerkliche Beiträge der positiven und negativen Stromanteile von elektroaktiven Spezies von mindestens zwei verschiedenen Redoxpaaren verursacht wird, wobei die Summe dieser Ströme 0 ergibt.[166]

### 4.3.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Ausgehend von Gleichung (3.1) herrscht im Falle, dass das Elektrodenpotential dem Formalpotential entspricht, ein thermodynamisches Gleichgewicht. In diesem Zustand entspricht die Geschwindigkeit der Hin- der Geschwindigkeit der Rückreaktion. Der gemeinsame Wert der Geschwindigkeitskonstanten, wenn die Triebkraft Null ist, wird als Standardgeschwindigkeitskonstante  $k_s$  bezeichnet.

$$k_s = k_f(E = E^0) = k_b(E = E^0) \quad (4.13)$$

Die bisherigen Resultate deuten für die Reduktion von TEMPO wegen der Potentialabhängigkeit von  $\alpha$  auf eine Kinetik nach dem MARCUS-HUSH-Model hin. Damit ist das einfache BUTLER-VOLMER-Modell nicht sinnvoll und die konventionelle Methode nach NICHOLSON zur Bestimmung von  $k_s$  kann nicht angewendet werden, da diese auf der BUTLER-VOLMER-Kinetik beruht.[167] Deshalb wurde die Standardgeschwindigkeitskonstante über Semiintegration ermittelt. Das Vorgehen erfolgt hierbei analog zu der in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Herangehensweise. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.26 abgebildet und entsprechen Abb. 4.24(c) mit einer Reskalierung der Potentialachse. Um  $k_s$  zu erhalten, wurden alle zu einer Konzentration gehörenden Daten mit einem Polynom zweiter Ordnung gefittet. Dieser Fit ist in Abb. 4.26 durch die graue, durchgezogene Kurve dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstante entspricht dem Funktionswert bei  $E = E^0$ . Die so ermittelten

Tabelle 4.20: Standardgeschwindigkeitskonstante  $k_s$  der Reduktion von TEMPO in den Puffersystemen A-D.

System	$k_s$
Acetatpuffer	$(1.33 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$
Benzoatpuffer	$(1.6 \pm 0.9) \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$
Salicylatpuffer	$(8 \pm 2) \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$
Tosylatpuffer	$(2.0 \pm 0.9) \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$

Geschwindigkeitskonstanten für die Puffersysteme A-D sind in Tabelle 4.20 aufgelistet. Entsprechend der Größenordnungen von  $k_s$  handelt es sich bei der Reduktion von TEMPO in den Puffersystemen um einen elektrochemisch irreversiblen Prozess

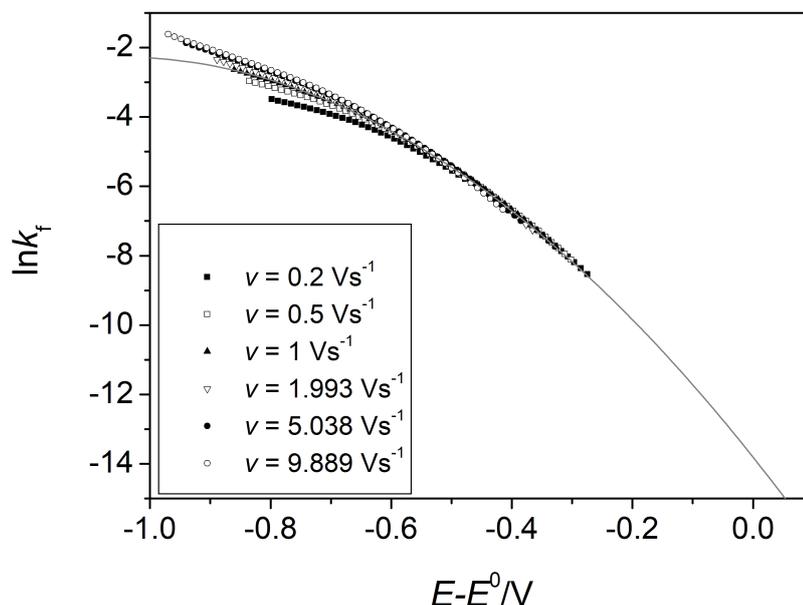


Abb. 4.26: Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $c^0 = 0.850$  mM. Die Potentialwerte werden auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

(vgl. Abschnitt 3.3, S. 32 f.). Außer beim Tosylatpuffer ist mit sinkendem  $pK_s$ -Wert der korrespondierenden Säure des Puffersystems eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$  zu beobachten.

Mit  $k_s$  wurden nun alle relevanten Reaktions- und physikochemischen Parameter wie die Protonen-  $m$  und Elektronenstöchiometrie  $n$ , der Diffusionskoeffizient  $D$ , der Transferkoeffizient  $\alpha$ , die intrinsische Barriere  $\Delta G_0^\ddagger$  und das Formalpotential  $E^0$  bestimmt, wobei sowohl dynamische als auch statische (thermodynamische) elektrochemischen Methoden verwendet wurden. Diese Parameter sollen im weiteren Verlauf zur Charakterisierung des mechanistischen Verhaltens des Redoxprozess **I** in Pufferlösungen herangezogen werden. Abschließend sollen in Abschnitt 4.7 die Cyclovoltammogramme mittels der in Abschnitt 4.3 erhaltenen Größen simuliert werden.

## 4.4 Reduktion von TEMPO in ungepuffertem Elektrolyt

Beim Durchfahren des negativen Potentialbereichs werden bei der Reduktion von TEMPO in Acetonitril ohne Zusatz eines Puffers die in Abb 4.27 dargestellten Cyclovoltammogramme erhalten (vgl. auch S. 45 ff.). Die zugehörigen Reduktions-

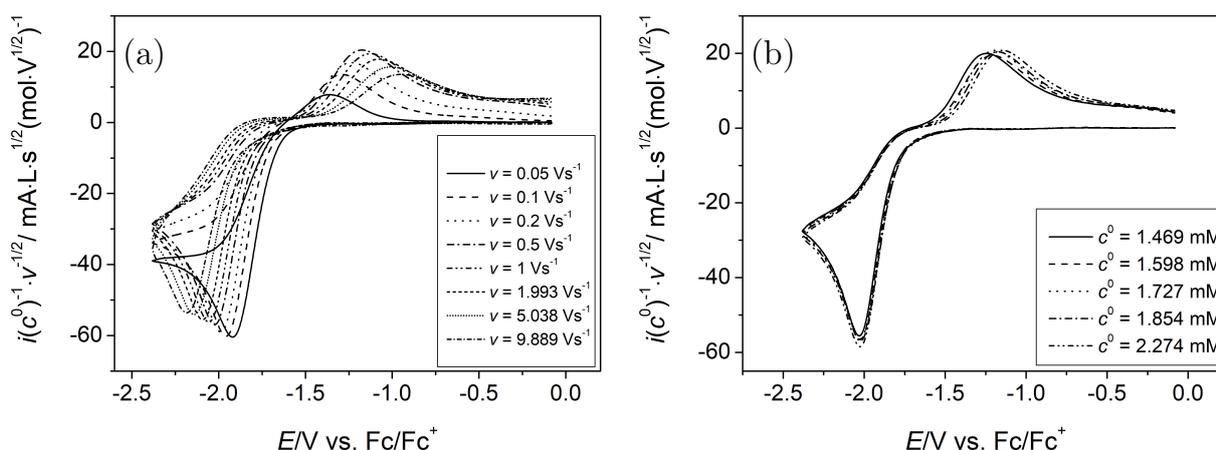


Abb. 4.27: Normierte Cyclovoltammogramme von TEMPO im negativen Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP bei (a)  $c^0 = 1.854 \text{ mM}$  und (b)  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$ .

und Reoxidationspeakpotentiale sind in den Tabellen 4.21 und 4.22 aufgeführt. Das Peakpotential der Reduktion von TEMPO in Acetonitril ist bis auf eine geringe Abweichung innerhalb einer Vorschubgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration (vgl. Standardabweichungen in Tabelle 4.21). Leichte Schwankungen können durch den Einfluss des  $iR$ -Drops oder Verunreinigungen des Elektrolyten erklärt werden. Im Gegensatz zu den Messungen an TEMPO in den Puffersystemen ist ein deutliches Reoxidationssignal zu erkennen, dessen Intensität bei  $v \approx 0.5 \text{ V s}^{-1}$  ein Maximum durchläuft. Die zugehörigen Peakpotentiale sind Tabelle 4.22 zu entnehmen. Es treten starke Schwankungen von  $E_p^{\text{ox}}$  auf, die nicht allein auf den  $iR$ -Drop oder Verunreinigungen zurückgeführt werden können. Da zusätzlich auch starke Schwankungen des Reoxidationspeakpotentials bei unterschiedlichen Messreihen zu beobachten sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Reoxidation sowohl von  $v$  als auch von  $c^0$  abhängig ist. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist ein Indiz

Tabelle 4.21: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP im negativen Potentialbereich: Reduktionspeakpotentiale  $E_p^{\text{red}}$  in V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{V s}^{-1}$	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$					MW
	1.469	1.598	1.726	1.854	2.274	
0.05	-1.929	-1.946	-1.927	-1.920	-1.927	$-1.930 \pm 0.010$
0.1	-1.961	-1.956	-1.957	-1.959	-1.949	$-1.956 \pm 0.005$
0.2	-1.992	-1.987	-1.988	-1.988	-1.981	$-1.987 \pm 0.004$
0.5	-2.030	-2.024	-2.026	-2.024	-2.026	$-2.026 \pm 0.002$
1	-2.061	-2.055	-2.068	-2.057	-2.058	$-2.060 \pm 0.005$
1.993	-2.097	-2.090	-2.099	-2.092	-2.092	$-2.094 \pm 0.004$
5.038	-2.144	-2.139	-2.145	-2.141	-2.139	$-2.142 \pm 0.003$
9.889	-2.188	-2.183	-2.188	-2.184	-2.184	$-2.185 \pm 0.002$

 Tabelle 4.22: Cyclovoltammetrie von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP im negativen Potentialbereich: Reoxidationspeakpotential  $E_p^{\text{ox}}$  in V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> aus einer repräsentativen Messreihe.

$v/\text{V s}^{-1}$	$c^0(\text{TO}^\bullet)/\text{mM}$				
	1.469	1.598	1.726	1.854	2.274
0.05	-1.432	-1.380	-1.378	-1.363	-1.342
0.1	-1.364	-1.332	-1.313	-1.289	-1.276
0.2	-1.308	-1.273	-1.257	-1.235	-1.222
0.5	-1.245	-1.209	-1.196	-1.176	-1.144
1	-1.197	-1.159	-1.118	-1.126	-1.105
1.993	-1.136	-1.103	-1.076	-1.076	-1.052
5.038	-1.076	-1.038	-1.018	-1.008	-0.989
9.889	-1.017	-0.974	-0.950	-0.948	-0.931

dafür, dass sich der Reduktion von TEMPO eine Folgereaktion höherer Ordnung anschließt.

Die Bestimmung der physikalischen Parameter der Reduktion von TEMPO in reinem Acetonitril-Elektrolyt erfolgte analog zu der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Herangehensweise. Hierbei wurden fünf Messreihen mit Vorschubgeschwindigkeiten

#### 4.4 Reduktion von TEMPO in ungepuffertem Elektrolyt

von  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$  bis  $v = 9.889 \text{ V s}^{-1}$  bei Konzentration innerhalb eines Bereichs von  $c^0 = 0.829 \text{ mM}$  bis  $c^0 = 2.274 \text{ mM}$  ausgewertet. Alle Parameter wurden sowohl

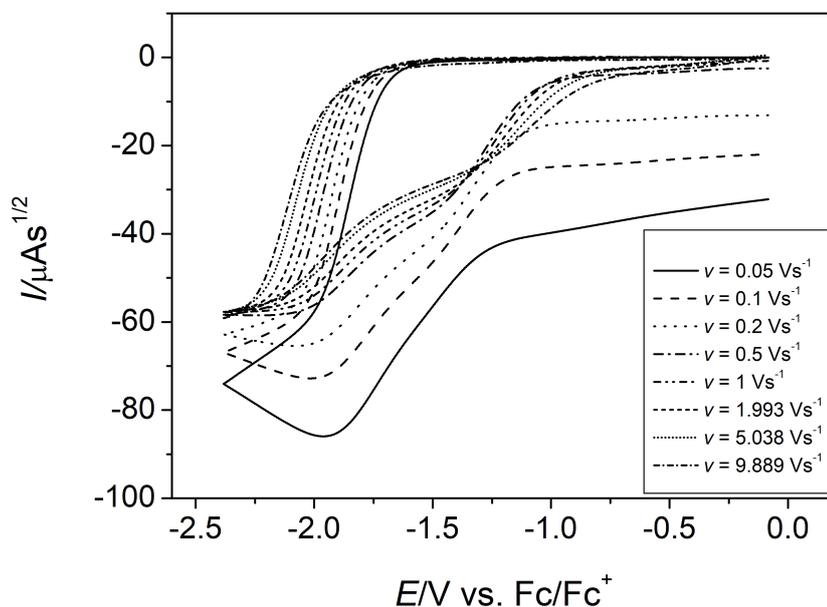


Abb. 4.28: Semiintegrale der Voltammogramme von TEMPO im negativen Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP bei  $c^0 = 1.854 \text{ mM}$ .

einem SHAPIRO-WILK- als auch einem NALIMOV-Test unterzogen, um die Normalverteilung zu gewährleisten und eventuelle Ausreißer zu identifizieren. In Abb. 4.28 sind die Semiintegrale der Reduktion von TEMPO in Acetonitril dargestellt. Während die Form des Semiintegrals des Hinscans der Form der Semiintegrale bei Messungen von TEMPO in gepuffertem Elektrolyt (vgl. Abb. 4.24(b)) entspricht, werden im Rückscan mehrere Wendepunkte erhalten. Diese abweichende Form zu den Experimenten in den Puffersystemen kommt daher, dass bei Messungen von TEMPO in reinem Acetonitrilelektrolyt ein Reoxidationspeak beobachtet wird. Analog zu vorangegangenen Messungen in den Puffersystemen weicht auch hier der Grenzwert  $I_1$  bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten entgegen theoretischer Überlegungen von einem konstanten Wert stark ab, wobei sich sogar ein Maximum im Semiintegral des Rückscans ausbildet. Aufgrund dieses Phänomens, welches durch Kantendiffusion, Konvektion oder Elektrolytzersetzungen zustande kommen könnte, werden bei allen folgenden Auswertungen nur die Cyclovoltammogramme mit

Vorschubgeschwindigkeiten  $v \geq 0.2 \text{ V s}^{-1}$  berücksichtigt. Der Diffusionskoeffizient wurde mittels der RANDLES-SĚVČIK-Gleichung (3.38) und über Semiintegration der Oxidation sowie der Reduktion bestimmt. Der hierbei erhaltene Mittelwert von  $D = (2.3 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  weicht von dem Diffusionskoeffizient von TEMPO in den Puffersystemen A-C ab. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte der Zusatz

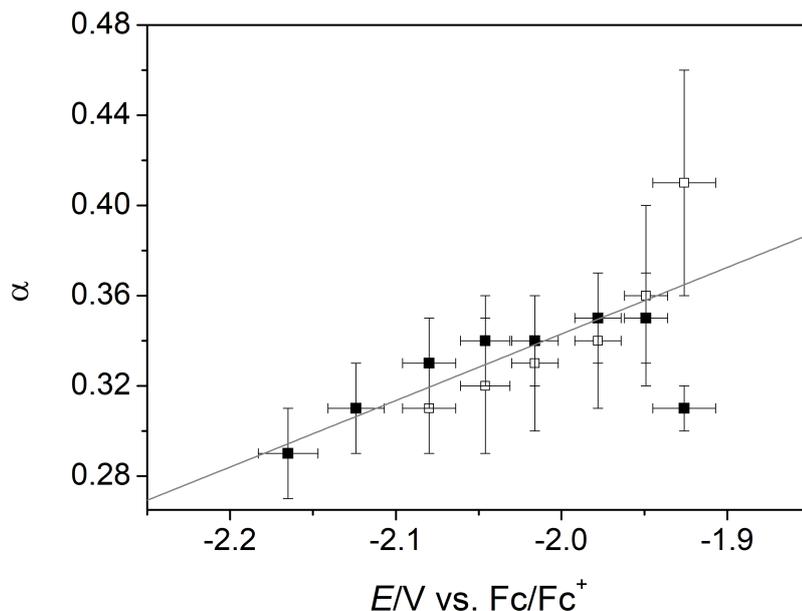


Abb. 4.29: Potentialabhängigkeit des Transferkoeffizienten  $\alpha_p$  der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP einer exemplarischen Messreihe. Die Datenpunkte (□) und (■) stehen jeweils für die Berechnung von  $\alpha_p$  über Gl. (3.39) und (3.41).

von Ionen in nicht unbeträchtlicher Menge bei Messungen in Puffersystemen sein. Dies könnte im gepufferten Elektrolyten eine Erhöhung der Viskosität des Elektrolyten bedingen, weshalb sich der Wert für  $D$  verringern würde. In Abb. 4.29 ist die Potentialabhängigkeit des Transferkoeffizienten  $\alpha_p$  am Reduktionspeak dargestellt. Die Variation des Transferkoeffizienten mit Änderung des Potentials zeigt sich sowohl bei der auf den Peak reduzierten Auswertung, als auch bei der Auswertung mittels Semiintegration. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei der Reduktion von TEMPO in Acetonitril ohne Puffer wie in den gepufferten Elektrolyten um eine Kinetik nach dem MARCUS-HUSH-Modell handelt. Die Bestimmung von  $\Delta G_0^\ddagger$  und  $k_s$  erfolgte analog zu den Herangehensweisen wie sie in den Abschnitten 4.3.3

und 4.3.5 beschrieben sind.

Der  $pK_s$ -Wert von Acetonitril in Acetonitril beträgt  $\geq 32.2$ . [103] Demnach folgen die intrinsische Barriere sowie die Geschwindigkeitskonstante dem Trend einer Verringerung von  $\Delta G_0^\ddagger$  bzw. Erhöhung von  $k_s$  bei steigendem  $pK_s$ -Wert der Säure in der Elektrolytlösung. Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass in reinem Acetonitril-Elektrolyt kein Puffersystem vorliegt. Die Protonenkonzentration in der Diffusionsschicht wird also örtlich und zeitlich variiert. Außerdem kann Homokonjugation nicht ausgeschlossen werden, was einen Einfluss auf die Thermodynamik des Elektronentransfers haben könnte. [168] In Tabelle 4.23 sind die gemittelten physikalischen Parameter der Reduktion von TEMPO in Acetonitril sowie deren Standardabweichungen aufgelistet.

Tabelle 4.23: Physikochemische Parameter der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP.

Diffusionskoeffizient	$D = (2.3 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Formalpotential	$E^0 = -1.597 \text{ V}$
intrinsische Barriere	$\Delta G_0^\ddagger = (0.28 \pm 0.07) \text{ V}$
Geschwindigkeitskonstante	$k_s = (3.38 \pm 1.98) \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$

## 4.5 Oxidation von TEMPOH

In Abb. 4.30 ist das Übersichtscyclovoltammogramm von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol in MeCN/0.1 M TBAHFP ohne Zusatz eines Puffers abgebildet. Der Pfeil symbolisiert das Startpotential und die initiale Richtung des Potentialvorschubs. Hierbei wird ein reversibles (**IIa/b**) und ein irreversibles Peakpaar (**IVa/b**) beobachtet, deren Potentiale näherungsweise mit Literaturwerten für dieses Molekül übereinstimmen. [169] Die Lage der Peaks erlaubt die folgende mechanistische Überlegung: Ausgehend von dem Startpotential findet beim Durchfahren des positiven Potentialbereichs entsprechend Gleichung (4.14) über einen PCET-Prozess

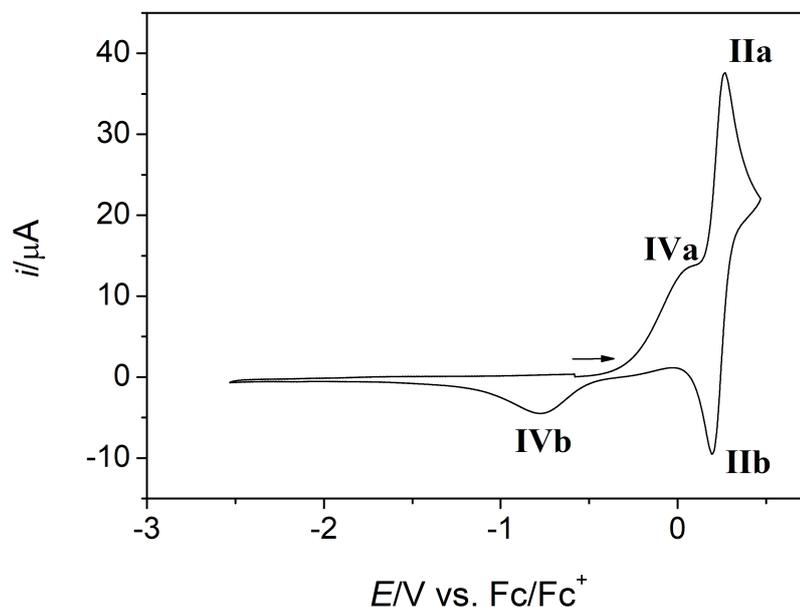


Abb. 4.30: Cyclovoltammogramm von TEMPOH in MeCN/0.1 M TBAHFP bei  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 3.07 \text{ mM}$ .

die Oxidation von TEMPOH zu TEMPO statt (**IVa**).



Die bei dieser Reaktion entstehenden TEMPO-Moleküle können im Anschluss über einen reversiblen Elektronentransfer oxidiert (**IIa**) und nach dem Durchfahren des Umschaltpotentials rereduziert (**IIb**) werden (vgl. Gl. (4.1)). Bei einem Potential von  $E_p^{\text{red}} \approx -0.75 \text{ V}$  findet schließlich die Reduktion der TEMPO-Moleküle (**IVb**) statt. Unklar ist zunächst, ob diese Reduktion unter den gegebenen Bedingungen über einen protonengekoppelten Mechanismus (Rückreaktion von Gl.(4.14)), wie es in der Literatur vermutet wird,[169] oder über einen *einfachen* Elektronentransfer entsprechend Gleichung (4.15) stattfindet.



In Abb. 4.31 sind die Übersichtscyclovoltammogramme von TEMPO und TEMPOH in MeCN/0.1 M TBAHFP abgebildet. Im direkten Vergleich bestätigt sich auf-

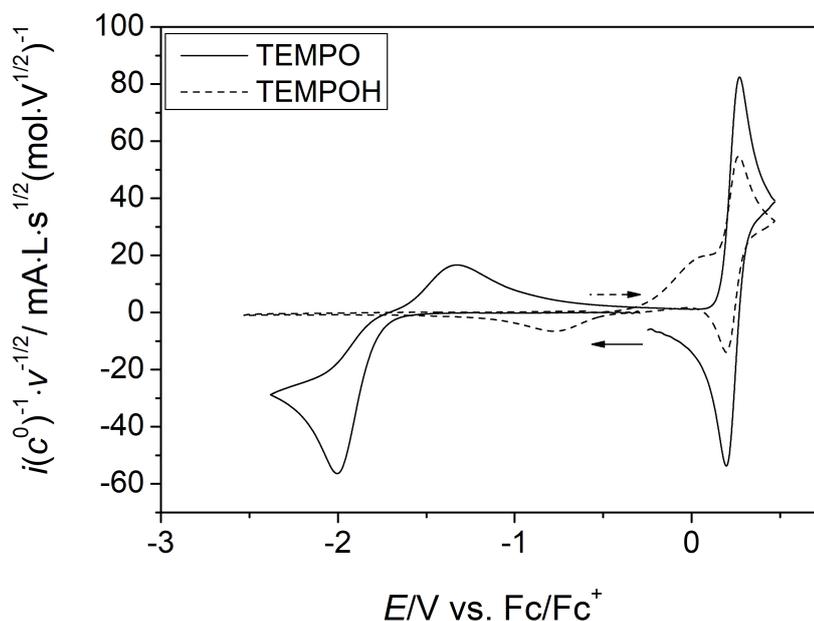


Abb. 4.31: Vergleich der normierten Cyclovoltammogramme von TEMPO und TEMPOH in MeCN/0.1 M TBAHFP (TEMPO:  $c^0(\text{TO}^\bullet) = 2.3 \text{ mM}$ ,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; TEMPOH:  $c^0(\text{TOH}) = 3.1 \text{ mM}$ ,  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$ ) an einer GC Elektrode.

grund der Peaklage die zuvor genannte Vermutung, dass es sich bei dem Peakpaar **IIa/b** um die reversible Oxidation von TEMPO nach Mechanismus (4.1) handelt. Der Reduktionspeak **Ia** von TEMPO in Acetonitril kann bei Experimenten mit TEMPOH bei den Potentialen um  $-2 \text{ V}$  nicht beobachtet werden. Vielmehr erscheint er bei erheblich positiveren Potentialen (ca.  $-0.8 \text{ V}$ ). Ursächlich für diese Beobachtung, könnten die unterschiedlichen Protonenkonzentration innerhalb der Diffusionsschicht sein. Durch die Oxidation von TEMPOH über einen PCET-Prozess werden Protonen gebildet, die für einen lokalen Überschuss an  $\text{H}^+$ -Ionen innerhalb der Diffusionsschicht sorgen. Dies könnte entweder zu einer mechanistischen Änderung der Reduktion von TEMPO führen oder zur Änderung der kinetischen und thermodynamischen Parameter.

Um die Protonenkonzentration konstant zu halten, wurden cyclovoltammetrische Messungen von TEMPOH in den Puffersystemen A-D durchgeführt. Hierbei konnten insbesondere bei geringen Konzentrationen und Vorschubgeschwindigkeiten

$v \geq 0.2 \text{ V s}^{-1}$  Artefakte in den CVs beobachtet werden (starker Anstieg des Grundstrom und Oxidationssignals sowie eine ausgeprägte Verschiebung des Oxidationspeakpotentials in Richtung positiver Potentiale). Da zur Vergleichbarkeit mit den Messungen an TEMPO der Puffer in mindestens 20-fachem Überschuss gegenüber TEMPOH vorliegen muss, konnte bei Experimenten von TEMPOH in Acetonitril unter Zugabe von Puffersystemen nur der Bereich  $0.02 \text{ V s}^{-1} \leq v \leq 0.2 \text{ V s}^{-1}$  überstrichen werden. Weiterhin kam es bei Messungen in den Puffersystemen C

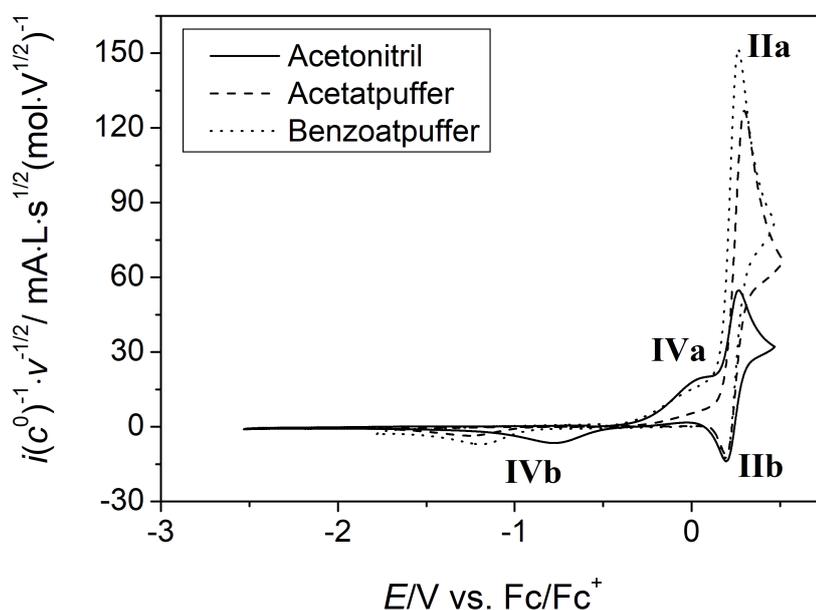


Abb. 4.32: Vergleich der normierten Cyclovoltammogramme von TEMPOH bei  $v = 0.05 \text{ V s}^{-1}$  in verschiedenen Elektrolytsystemen an einer GC Elektrode.

und D zu starken Überlagerungen der Redoxsignale des Puffers und TEMPOH, weshalb lediglich die Experimente in den Systemen A und B zur qualitativen Auswertung herangezogen werden können. In Abb. 4.32 sind die normierten Cyclovoltammogramme von TEMPOH in Acetonitrilelektrolyten mit und ohne Zugabe eines Acetat- oder Benzoatpuffers dargestellt. Während sich sowohl die Intensität, als auch die Lage des Rereduktionspeaks **IIb** durch Zugabe eines Protonendonors nicht ändert, so ist eine deutliche Zunahme des Oxidationspeaks **IIa** zu beobachten. Dies könnte auf eine katalytische Folgereaktion des Oxidationsprodukts mit dem Säureanion hindeuten (vgl. S.57 ff.). Weiterhin nimmt die Intensität des Oxi-

dationssignals **IVa** ab. Aufgrund der Überlagerung der Peaks **IVa** und **IIa** kann nicht beurteilt werden, ob diese qualitative Abnahme durch eine Verschiebung des Peaks in Richtung positiver Potentiale bedingt ist.

Eine weitere Beobachtung ist die Verschiebung des Peakpotentials  $E_p^{IVb}$  in Richtung negativer Potentiale in beiden gepufferten Elektrolyten. Ursächlich hierfür könnte wie bereits zuvor genannt, eine mechanistische Änderung oder eine Änderung kinetischer und thermodynamischer Parameter durch die Anwesenheit eines Protonendonors sein. In diesem Fall wäre die Wahrscheinlichkeit hoch, dass es sich bei der zu **IVb** gehörigen Reaktion um einen PCET-Prozess handelt.

## 4.6 Redoxreaktionen von TEMPO in Acetonitril in Gegenwart von Säuren

Weitere Informationen zum ablaufenden Reaktionsmechanismus liefern CVs von TEMPO in saurem Acetonitril. Cyclovoltammetrischen Messungen der Reduktion von TEMPO in Abhängigkeit von der *Säurekonzentration* sind für das Beispiel HA = Essigsäure in Abb. 4.33 dargestellt. Durch die Zugabe einer Säure verringern sich die Peakintensitäten von **Ia** und **Ib** bis sie bei einem Konzentrationsverhältnis von HA:TEMPO  $\approx 1$  verschwinden. Parallel wächst mit sinkendem pH-Wert der Elektrolytlösung ein neues Peakpaar **IIIa** und **IIIb**, wobei das Peakpotential von **IIIa** erst negativer wird, bei einem Verhältnis von 1 ein Minimum durchläuft und sich anschließend wieder in Richtung positiver Potentiale verschiebt, bis es sich einem Grenzwert  $E_{p,lim}^{IIIa}$  nähert. Hierbei liegt  $E_{p,lim}^{IIIa}$  nahe dem Peakpotential der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH. Durch Veränderung der Säureidentität von Essigsäure zu Benzoe-, Salicyl- oder *p*-Toluolsulfonsäure werden qualitativ ähnliche Cyclovoltammogramme erhalten. In Abb. 4.34 sind die Voltammogramme der Reduktion von TEMPO in Acetonitril bei sukzessiver Zugabe verschiedener Säuren bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  dargestellt. In allen Fällen kommt es bei Zugabe der Säure auf Kosten des Reduktions- sowie des Reoxidationspeaks (**Ia/Ib**) von TEMPO zur Ausbildung eines neuen Peakpaares bei Zugabe einer Säure. Mit steigendem  $pK_s$ -Wert der Säure verschieben sich die

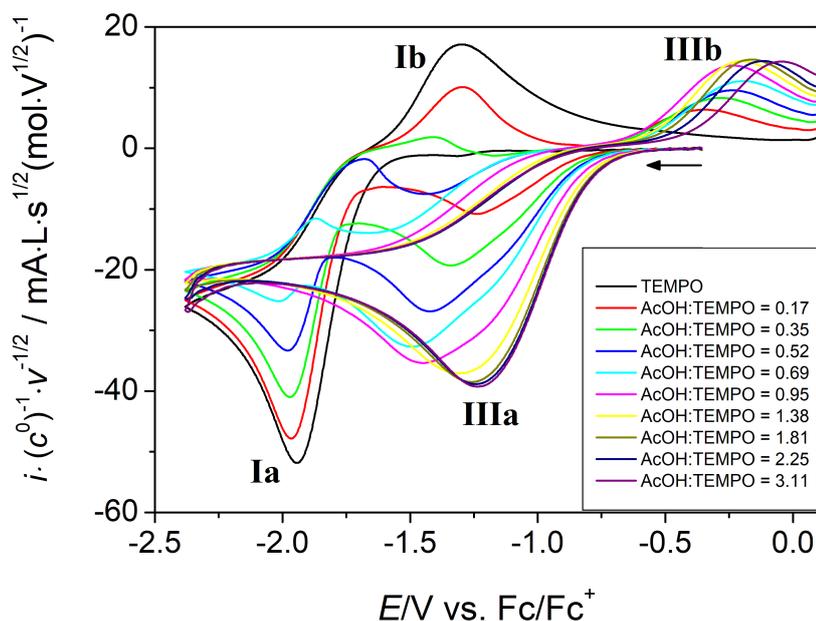


Abb. 4.33: Normierte Cyclovoltammogramme von TEMPO im negativen Potentialbereich in MeCN/0.1 M TBAHFP bei  $c^0 = 1.9 \text{ mM}$  und  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration.

Peakpotentiale des neuen Peakpaars in Richtung positiver Potentiale, was qualitativ in Einklang mit der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Theorie steht. Das Peakpotential des neu entstehenden Reduktionspeaks befindet sich in allen Fällen bei ähnlichen Potentialen wie bei Messungen an TEMPO in Pufferlösungen der entsprechenden Säure. Unabhängig von der Identität der zugegebenen Säure sinkt die Intensität des Reduktionspeaks **Ia**, bis er bei gleicher Konzentration von TEMPO und HA nicht mehr zu beobachten ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass sich durch Zugabe eines Protonendonors der Mechanismus der Reduktion ändert und könnte durch die folgende Erklärung bedingt sein.

In reinem Acetonitril findet bei der Reduktion von TEMPO ein einfacher Elektronentransfer gemäß Mechanismus (4.16) statt.



#### 4.6 Redoxreaktionen von TEMPO in Acetonitril in Gegenwart von Säuren

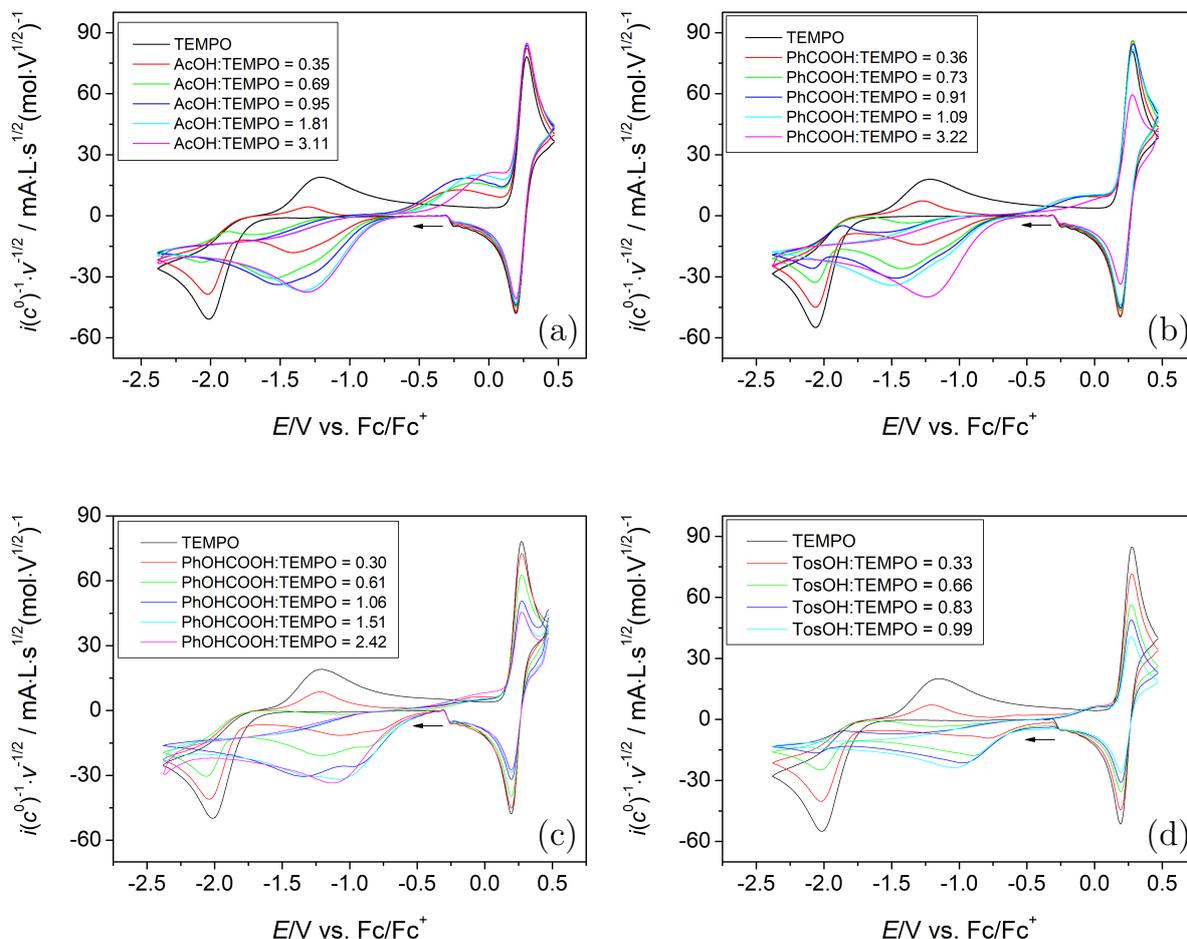


Abb. 4.34: Normierte Cyclovoltammogramme von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  und verschiedenen Konzentrationsverhältnissen TEMPO:HA mit HA = (a) Essigsäure, (b) Benzoesäure, (c) Salicylsäure und (d) *p*-Toluolsulfonsäure.

Durch die Zugabe einer Säure (mit oder ohne korrespondierende Base), stehen dem TEMPO-Anion dagegen Protonen zur Verfügung, was die Reaktion zum Hydroxylamin begünstigt. Hierbei könnten die Reaktionen (4.17) schrittweise oder in einem konzertierten Prozess ablaufen. Das Potential für den Gesamtprozess ist weniger negativ als das für Reaktion (4.16).



Die Reduktion bei Zugabe von Säure verläuft solange über Mechanismus (4.17), bis die in der Lösung befindlichen Protonen aufgebraucht sind. Das verbleibende TEMPO wird dann entsprechend Mechanismus (4.16) über einen einfachen ET reduziert. Sobald ein Konzentrationsverhältnis von TEMPO : HA  $\approx$  1 erreicht ist, stehen ausreichend Protonen für die Reduktion von TEMPO über den PCET-Prozess zur Verfügung und der Peak des einfachen ET bei  $\approx -2$  V verschwindet.

Ähnliche Phänomene wurden bereits bei anderen elektroaktiven Substanzen in der Literatur beobachtet. ALLIGRANT et al. untersuchten den Einfluss von Basen auf die Oxidation von Hydrochinonen in Acetonitril. [170] Hierbei zeigte sich der Einfluss der Basen sowohl auf die Kinetik als auch auf die Thermodynamik der elektrochemischen Reaktion. Mit zunehmendem  $pK_s$  verschiebt sich das Oxidationspeakpotential der Hydrochinone in Richtung negativer Potentiale. Weiterhin kommt es durch Zugabe der Base zu einer Ausbildung eines weiteren Oxidationspeaks auf Kosten des ursprünglichen Peaks.

Eine Bestätigung der Hypothese, dass es sich bei der Reduktion von TEMPO in einem Puffersystem um einen PCET-Prozess handelt, wird durch den Vergleich der Cyclovoltammogramme von TEMPO und TEMPOH in den Puffersystemen A und B, wie sie in Abb. 4.35 dargestellt sind, erhalten. Während ausgehend vom Startpotential bei Messungen an TEMPO erst der negative Potentialbereich durchfahren wird, wird bei Experimenten mit TEMPOH in Richtung des oxidativen Bereichs gestartet. Hierbei ist zu beobachten, dass sich die Peaklagen der Oxidations- und Reduktionspeaks um maximal  $\approx 0.1$  V unterscheiden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich in beiden Fällen um dieselben Redoxstufen von TEMPO handelt, welche reduziert bzw. oxidiert werden.

### 4.6.1 Mechanistische Überlegungen

Im Folgenden soll nun auf Grundlage der elektrochemischen Experimente mit TEMPO und TEMPOH unter Einbezug aller qualitativer Informationen und der zuvor bestimmten physikochemischen Parameter eine Hypothese für den Mechanismus der Reduktion von TEMPO in Acetonitril mit und ohne Pufferzugabe auf-

## 4.6 Redoxreaktionen von TEMPO in Acetonitril in Gegenwart von Säuren

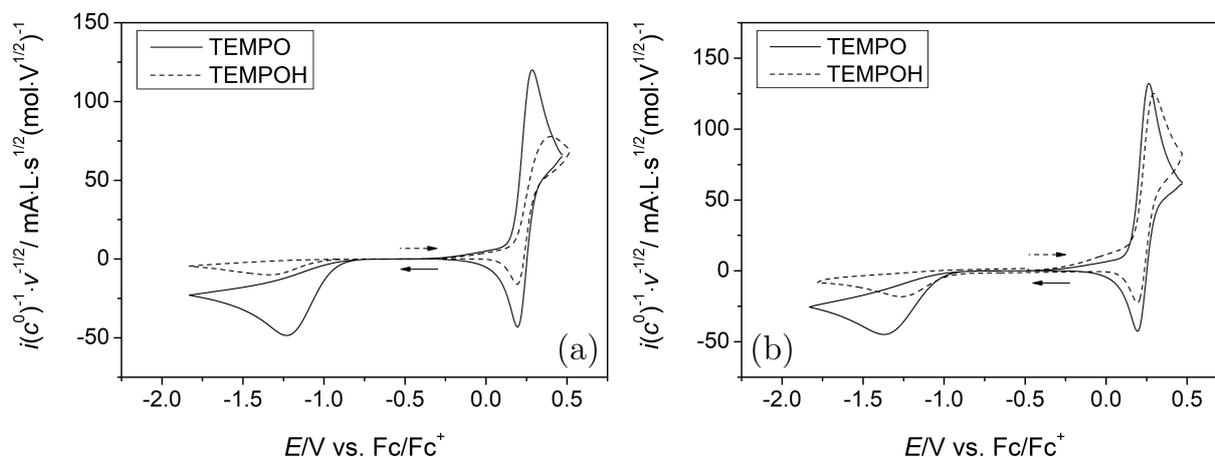


Abb. 4.35: Vergleich normierter Cyclovoltammogramme von TEMPO und TEMPOH bei  $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$  in MeCN/0.1 M TBAHFP (a) 0.04 M  $\text{TBA}^+\text{-AcO}^-$ , 0.04 M AcOH bei  $c^0(\text{TO}^\bullet) = 1.74 \text{ mM}$ ,  $c^0(\text{TOH}) = 1.72 \text{ mM}$  und (b) 0.04 M  $\text{TBA}^+\text{PhCOO}^-$ , 0.04 M PhCOOH bei  $c^0(\text{TO}^\bullet) = 1.52 \text{ mM}$ ,  $c^0(\text{TOH}) = 1.54 \text{ mM}$ .

gestellt werden. In Tabelle 4.24 sind die gemittelten physikochemischen Parameter aller Systeme gelistet. Bis auf die Geschwindigkeitskonstante im Tosylatpuffersys-

Tabelle 4.24: Parameter der Reduktion von TEMPO in verschiedenen Elektrolytsystemen.

System	$\text{p}K_s$	$D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$E^0/\text{V}$	$\Delta G_0^\ddagger/\text{V}$	$k_s/\text{cm s}^{-1}$	$E_p - E^0/\text{V}^a$
Acetonitril	$\geq 32.2$	$2.3 \times 10^{-5}$	-1.597	0.28	$3.4 \times 10^{-5}$	0.419
Acetatpuffer A	22.9	$2.0 \times 10^{-5}$	-0.611	0.29	$1.3 \times 10^{-6}$	0.646
Benzoatpuffer B	20.8	$2.0 \times 10^{-5}$	-0.590	0.32	$1.6 \times 10^{-7}$	0.820
Salicylatpuffer C	16.8	$1.9 \times 10^{-5}$	-0.252	0.37	$7.5 \times 10^{-8}$	0.829
Tosylatpuffer D	8.4	<sup>b</sup>	0.319	0.38	$2.0 \times 10^{-6}$	0.909

<sup>a</sup> Differenz aus Formal- und Reduktionspeakpotential bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$ .

<sup>b</sup> konnte nicht bestimmt werden (vgl. Abschnitt 4.3.2, S. 79)

tem lässt sich für alle Parameter der Reduktion ein  $\text{p}K_s$ -abhängiger Trend beobachten. Während mit sinkendem  $\text{p}K_s$ -Wert des Elektrolytsystems eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$  zu beobachten ist, nehmen das Formalpotential und die intrinsische Barriere mit steigender Säurestärke zu. Mit steigendem  $\text{p}K_s$ -Wert nehmen ebenfalls die Differenzen zwi-

schen dem Peak - und Formalpotential ( $E_p - E^0$ ) zu. Da bei der Auswertung über Semiintegration die  $\ln k_f$ -Kurven lediglich über eine Parabel nahe dem Peakpotential angenähert werden konnten, könnte die ungenaue Fittfunktion ursächlich für die Abweichungen von  $\ln k_s = \ln k_f(E^0)$  bei System D sein.

TEMPO ist in der Lage Wasserstoffbrücken zu Phenolen, Carbonsäuren und Hydroxylaminen auszubilden.[171, 172] Dies könnte, neben der vermutlich erhöhten Viskosität durch Anwesenheit eines Puffers (vgl. S. 98), zusätzlich zu einem geringeren Diffusionskoeffizienten von TEMPO in den Elektrolytsystemen A-D führen.[170]

Weiterhin hat die Anwesenheit eines Protonendonors sowohl Einfluss auf die Thermodynamik als auch auf die Kinetik der Reduktion von TEMPO. Mit zunehmender Säurestärke des Puffersystems im Elektrolyt wandert das Formalpotential in Richtung positiver Potentiale. Die Zugabe und bessere Verfügbarkeit von Protonen bedingt demnach, dass TEMPO leichter reduziert wird. Im Gegensatz dazu sinkt der Wert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_s$  mit zunehmendem  $pK_s$ -Wert des Puffers. Die thermodynamische Favorisierung der Reaktion führt also gleichzeitig zu einer Verlangsamung der Reaktion.

Aufgrund der in Abschnitt 4.3.1 erhaltenen Ergebnisse handelt es sich bei der Reduktion von TEMPO in Puffer um eine PCET-Reaktion, bei der *ein* Proton und *ein* Elektron übertragen werden. Um eine Aussage über die Details der mechanistischen Vorgänge treffen zu können, d.h. ob die Übertragung schrittweise oder konzertiert stattfindet, ist es zunächst wichtig, die thermochemischen Parameter der in Abb. 4.36 dargestellten Reaktionswege zu bestimmen (vgl. S. 11). Entsprechend Gleichung (3.32) gilt für die  $pK_s$ -Abhängigkeit der konzertierten Reduktion von TEMPO in einer Pufferlösung Gl. (4.18), wobei HA die korrespondierende Säure des Puffersystems ist.

$$E^0(\text{TO}^\bullet/\text{TOH}) = E^0(\text{TO}^\bullet/\text{TO}^-) + 0.0576 \text{ V} [\text{p}K_s(\text{TOH}) - \text{p}K_s(\text{HA})] \quad (4.18)$$

#### 4.6 Redoxreaktionen von TEMPO in Acetonitril in Gegenwart von Säuren

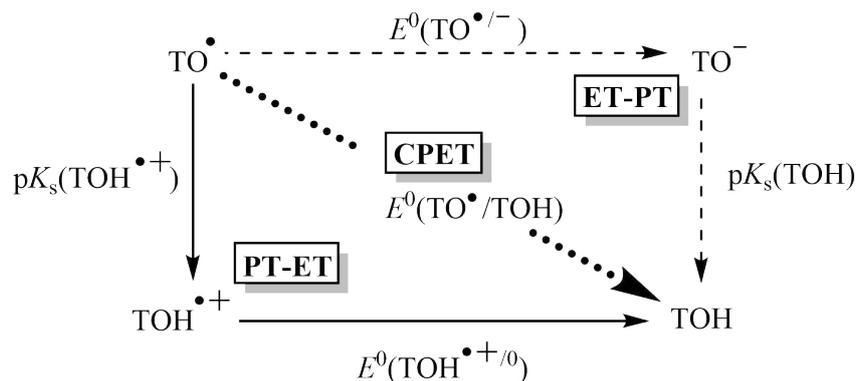


Abb. 4.36: Schematische Darstellung der konzertierten vs. schrittweisen Reduktion von TEMPO (Entspricht Abb. 1.6 für den Fall  $X^{\bullet} = TO^{\bullet}$ ).

Der  $pK_s$ -Wert von TEMPOH wurde von BORDWELL in DMSO zu 31 bestimmt.[173] Dieser Wert lässt sich mittels der von KÜTT generalisierten Methode von CHANTOONI für Acetonitril als Lösemittel umrechnen. Dabei ergibt sich ein Wert von  $pK_s = 41$ . [104, 174–176] Nach Gl. (4.18) lässt sich aus dem Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden für die mittels Semiintegration ermittelte  $pK_s$ -Abhängigkeit des Formalpotentials (vgl. Abb. 4.25(b)) der Wert für  $E^0(TO^{\bullet}/TO^-) = -1.592$  V berechnen.

Entsprechend Abb. 4.36 wird der  $pK_s$ -Wert von TEMPOH $^{\bullet+}$  über einen thermodynamischen Zyklus mithilfe der Gleichungen (1.5) und (1.6) erhalten.[61] Hieraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$2.303RT [pK_s(TOH^{\bullet+}) - pK_s(TOH)] = F [E^0(TO^{\bullet/-}) - E^0(TOH^{\bullet+/0})] \quad (4.19)$$

Der  $pK_s$ -Wert von TEMPOH $^{\bullet+}$  wurde in der Literatur bereits mehrfach rechnerisch bestimmt. In der Literatur wurde in Gleichung (4.19) für TEMPOH ein  $pK_s$ -Wert von 41 angenommen.[61, 169, 175] WARREN ET AL.[61, 176] verwendeten für die Berechnungen den Wert  $E^0(TO^{\bullet/-}) = -1.9$  V vs. Fc/Fc $^+$  (bzw.  $E^0(TO^{\bullet/-}) = -1.95$  V vs. NHE) angelehnt an die von MARX ET AL.[132] ( $E_p^{\text{red}}(TO^{\bullet}) = -1.6$  V vs. SCE ( $-1.98$  V vs. Fc/Fc $^+$ [177]) bei  $v = 0.1$  V s $^{-1}$ ) und MORI ET AL.[178] ( $E_p^{\text{red}}(TO^{\bullet}) = -1.91$  V vs. Fc/Fc $^+$  bei  $v = 0.05$  V s $^{-1}$ ) bestimmten Werte für das

Reduktionspeakpotential von TEMPO in Acetonitril. Als  $E^0(\text{TOH}^{\bullet+}/0)$  wurde von WARREN ET AL. das auf Fc/Fc<sup>+</sup> korrigierte Peakpotential  $E_p^{\text{ox}}(\text{TOH}/\text{TOH}^{\bullet+}) = 0.8 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  von SEMMELHACK[17] verwendet. Hieraus erhielten WARREN ET AL. den Wert  $\text{p}K_s(\text{TOH}^{\bullet+}) = -4$ [61] (bzw. -3 in [176]).

Diese Art der Berechnung ist problematisch, da die Peakpotentiale für eine thermodynamische Aussage benutzt werden. Da es sich bei der Reduktion von TEMPO in Acetonitril nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit sowie der Literatur[132, 178, 179] um einen irreversiblen Prozess handelt, spielen kinetische Anteile in den Peakpotentialen eine große Rolle. Erhebliche Abweichungen des Peak- zum Formalpotential können daher nicht ausgeschlossen werden. Über die Reversibilität wird bei der Oxidation von TEMPOH<sup>•+</sup> keine Aussage getroffen.[17]

Die Bestimmung des  $\text{p}K_s$  von TEMPOH<sup>•+</sup> von MADER ET AL. und ZHAO ET AL. ergab Werte von  $\text{p}K_s(\text{TOH}^{\bullet+}) \approx -3$ [175] und  $\text{p}K_s(\text{TOH}^{\bullet+}) = 10.1$ [169], wobei ebenfalls analog zu den Berechnungen von WARREN ET AL.[176] die Formalpotentiale durch die entsprechenden Peakpotentiale ersetzt wurden. In letzterem Fall wurde außerdem das Oxidationspeakpotential der CPET-Reaktion  $E_p^{\text{ox}}(\text{TOH}/\text{TO}^{\bullet}) = 0 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ [169] verwendet, was die starke Abweichung zu den anderen Literaturwerten erklärt. Aufgrund der offensichtlich in allen Fällen fehlerbehafteten Berechnungen kann keine eindeutige quantitative Aussage über den  $\text{p}K_s$ -Wert von TEMPOH<sup>•+</sup> in Acetonitril getroffen werden. Vermutlich ist es aber als eine starke Säure anzusehen.

Unter wässrigen Bedingungen ergibt sich für TEMPOH<sup>•+</sup> ein  $\text{p}K_s$ -Wert von  $\approx -5.5$ . [180] Demnach ist TEMPO die korrespondierende Base einer starken Säure. Unter der Annahme, dass die Änderung des verwendeten Lösemittels keinen großen Einfluss auf die relative Säurestärke hat, kann davon ausgegangen werden, dass die direkte Protonierung von TEMPO in einem mit Puffer versetzten, auf Acetonitril basierenden Elektrolyten ausgeschlossen werden kann. Diese Beobachtung lässt die Folgerung zu, dass der Reduktionsmechanismus, bei dem erst ein Proton und anschließend ein Elektron übertragen wird (PT-ET; in Abb. 4.36 als durchgezogene Pfeile dargestellt) ausgeschlossen werden kann.[170]

#### 4.6 Redoxreaktionen von TEMPO in Acetonitril in Gegenwart von Säuren

Nun bleibt noch zu unterscheiden, ob es sich um eine konzertierte Reaktion oder einen schrittweisen ET-PT handelt. Die Bevorzugung eines CPET ist an zwei Bedingungen gekoppelt. Einerseits muss eine günstigere thermodynamische Situation erreicht werden, wenn die hochenergetischen Zwischenstufen eines schrittweisen Prozesses umgangen werden und andererseits ist ein geringer Abstand zwischen dem Protonen-Donor und Akzeptor notwendig.[81]

Ausweislich der  $pK_s$ -Werte ist TEMPO eine schwache Base, während TEMPOH eine schwache Säure ist. Weiterhin ist es aufgrund der Formalpotentiale schwierig, TEMPOH zu TEMPOH $\bullet^+$  zu oxidieren, bzw. TEMPO zu TEMPO $^-$  zu reduzieren. Das System ist also bestrebt, diese Zwischenstufen zu umgehen. Zusätzlich ist TEMPO in der Lage, Wasserstoffbrücken auszubilden, wodurch ein geringer Abstand zur Protonenübertragung und ein effizientes Tunneln der Protonen gewährleistet werden kann.[67] Diese beiden Beobachtungen sprechen für den mechanistischen Verlauf über eine CPET-Reaktion.

Der Fall eines ET-PT Mechanismus lässt sich auch mithilfe folgender Überlegung ausschließen. Würde sich dem Elektronentransfer eine langsame Folgereaktion anschließen, so wäre bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ein Rückpeak des Cyclovoltammogramms zu beobachten. Da dies nicht der Fall ist, muss es sich um eine sehr schnelle Folgereaktion handeln. Hierbei ließe sich eine ausgeprägte Verschiebung des Peakpotentials in Richtung positiver Potentiale hin zu  $E^0$  und sogar darüber hinaus beobachten.[181] Mit der Definition  $\Delta G^0 = E - E^0$  würde dies bei  $E = E_p$  einem positiven Wert oder zumindest einem Wert nahe 0 für die Triebkraft ergeben. Nach Gleichung (3.20) würde dies einen Transferkoeffizienten nahe oder größer als 0.5 am Peakpotential entsprechen. Unabhängig von der Auswertemethode gilt aber nach unseren Experimenten für alle Puffersysteme  $\alpha_p \ll 0.5$ . Diese Beobachtungen zusammen mit der sehr geringen Geschwindigkeitskonstanten, welche innerhalb der charakteristischen Größenordnung für eine CPET-Reaktion liegt,[138, 170, 182] lassen den Schluss zu, dass es sich bei der Reduktion von TEMPO in unseren Puffersystemen um einen konzertierten Elektronen- und Protonentransfer

gemäß Gleichung (4.20) handelt.



Aufgrund des Protonenmangels in reinem Acetonitril als aprotischem Medium, stehen für einen gekoppelten Protonen- und Elektronentransfer ohne Zugabe einer Säure nicht genügend  $\text{H}^+$ -Ionen zur Verfügung, was die mechanistische Änderung gegenüber Elektrolyten mit Protonendonoren bedingt. Eine weitere Bestätigung dieser Hypothese ist das über Gleichung (4.18) berechnete  $E^0(\text{TO}^\bullet/\text{TO}^-) = -1.592 \text{ V}$ , welches mit dem experimentell bestimmten Formalpotential der Reduktion von TEMPO in reinem Acetonitril-Elektrolyt (vgl. Tabelle 4.23) übereinstimmt.

Mechanistische Änderungen bei Zugabe unterschiedlicher Protonen-Donoren konnten auch bei der Reduktion von Di-*tert*-butylbenzochinon [182] und Sauerstoff [183] in Acetonitril festgestellt werden. In beiden Fällen wird in der Literatur davon ausgegangen, dass sich durch Säurezugabe Wasserstoffbrücken-Komplexe ausbilden, bei deren Reduktion es sich um einem konzertierten dissoziativen Elektronentransfer handelt.

Im Folgenden sollen nun die beiden mechanistischen Hypothesen, ein CPET-Prozess in Puffersystemen sowie ein einfacher ET in reinem Acetonitril ohne Zusatz von Puffern, mittels Simulation der gemessenen Cyclovoltammogramme bestätigt werden.

## 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltametrische Simulationen

Bei der digitalen Simulation handelt es sich um die Lösung und Berechnung eines einem Prozess zugrundeliegenden Modells. Dieses Modell beschreibt in unserem Fall ein elektrochemisches Experiment und basiert auf einer Reihe mathematischer Gleichungen.[121] Solche Simulationen können es erlauben, den richtigen Mechanismus einer Reaktion zu identifizieren.[184] Bei der Modellierung elektrochemischer Vorgänge spielt die Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentrationen der Reaktan-

den die entscheidende Rolle. Die Konzentrationen werden über Systeme von partiellen Differentialgleichungen 2. Ordnung beschrieben, die Terme für den Transport von und zur Elektrode, den Elektronentransfer und gegebenenfalls chemische Reaktionen beinhalten. Beschränken wir uns auf den Transportprozess der Diffusion und vernachlässigen chemische Reaktionen, gelten das erste (4.21) und das zweite (4.22) FICK'SCHE Gesetz.

$$j(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} C(x, t) \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) \quad (4.22)$$

In Gl. (4.21) wird der Materialfluss  $j$  an einem Ort  $x$  (Entfernung von der Elektrode) und zu einer Zeit  $t$  mit den Konzentrationen  $C(x, t)$  in der Diffusionsschicht vor der Elektrode verknüpft, während Gl. (4.22) den Zusammenhang zwischen der zeitlichen und der örtlichen Konzentrationsänderung beschreibt. Um die Gleichungen numerisch lösen zu können, bedarf es einer Diskretisierung der Konzentration  $C(x, t)$ . Im einfachsten Fall<sup>7</sup> geschieht dies durch die Werte  $C_l^k$  ( $l, k \in \mathbb{N}_0$ ) an endlich vielen Stützstellen  $x_l = h \cdot l$  mit einem definierten Abstand  $h$  zur Elektrodenoberfläche, sowie zu einem definierten Zeitpunkt  $t_k = dt \cdot k$  bei einer zuvor festgelegten Schrittweite  $dt$ .<sup>[187]</sup> Diese Diskretisierung ist in Abb. 4.37 bildhaft dargestellt. Nach der Methode der finiten Differenzen lässt sich die Ableitung einer Funktion  $f(x)$  an der Stelle  $x_0$  über den rechts- (4.23) oder linksseitigen (4.24) Differentialquotienten  $D^+$  bzw.  $D^-$  berechnen.<sup>[188]</sup> Dies bedeutet anschaulich die Steigung der Sekanten durch die Punkte  $f(x_0)$  und  $f(x_0 \pm h)$ .

$$\frac{d}{dx} f(x_0) = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h} =: D^+ f(x_0) \quad (4.23)$$

$$\frac{d}{dx} f(x_0) = \frac{f(x_0) - f(x_0 - h)}{h} =: D^- f(x_0) \quad (4.24)$$

Für  $h \rightarrow 0$  gehen diese Werte in die Steigung der Tangente im Punkt  $f(x_0)$  und somit in die Ableitung über. Um die zweite Ableitung einer Funktion mittels finiter Differenzen darzustellen, betrachtet man den Differentialquotienten der ersten

---

<sup>7</sup>Es gibt auch exponentielle <sup>[185]</sup> oder sich an das Problem adaptierende Gitter (siehe z.B. <sup>[186]</sup>).

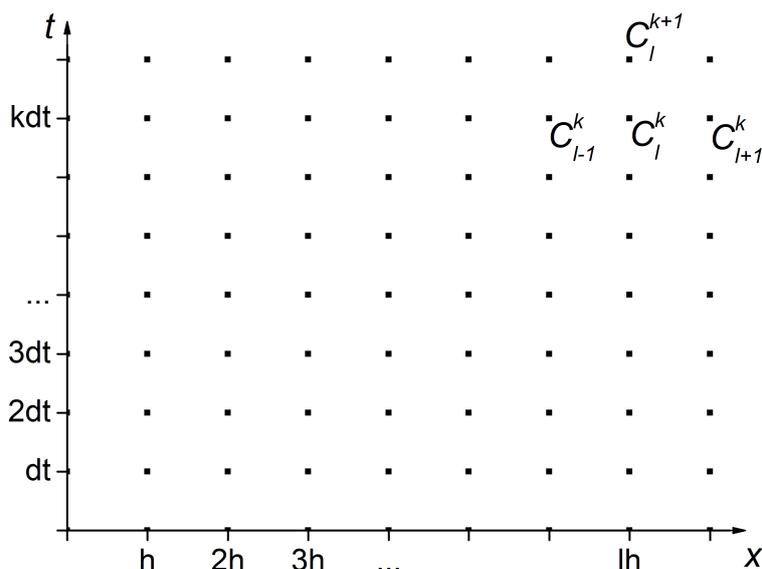


Abb. 4.37: Diskretisierung der Konzentration für die numerische Lösung der FICK'SCHEN Gleichungen.

Ableitung über den rechts- und linksseitigen Differentialquotienten (vgl. Gl. 4.25).

$$\frac{d^2}{dx^2}f(x_0) = \frac{D^+f(x_0) - D^-f(x_0)}{h} = \frac{1}{h^2}(f(x_0 - h) - 2f(x_0) + f(x_0 + h)) \quad (4.25)$$

Über Gleichung (4.23) lässt sich die *linke* Seite des 2. Fick'schen Gesetz (4.22) unter Mitberücksichtigung der in Abb. 4.37 dargestellten, diskretisierten Konzentrationen durch Gleichung (4.26) darstellen.

$$\frac{\partial}{\partial t}C(x, t) = \frac{C_l^{k+1} - C_l^k}{dt} \quad (4.26)$$

Analog erhalten wir aus der *rechten* Seite von (4.22) Gleichung (4.27).

$$D \frac{\partial^2}{\partial x^2}C(x, t) = \frac{D}{h^2}(C_{l-1}^k - 2C_l^k + C_{l+1}^k) \quad (4.27)$$

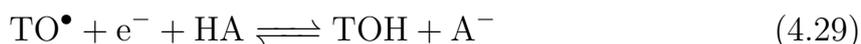
Schließlich lässt sich durch die Kombination der beiden Gleichungen aus drei Punkten ein neuer Punkt zur nächsten Zeit berechnen (vgl. Gl. (4.28)).

$$C_l^{k+1} = C_l^k + \frac{D \cdot dt}{h^2} (C_{l-1}^k - 2C_l^k + C_{l+1}^k) \quad (4.28)$$

Bei dieser Berechnung der Konzentrationen handelt es sich um ein *explizites* finites Differenzenverfahren. Um Oszillationen bei den Werten für die errechneten Konzentrationen zu vermeiden, muss der Vorfaktor  $D \cdot dt/h^2$  so gewählt werden, dass er 0.5 nicht übersteigt.[187]

### 4.7.1 Simulation der Reduktion von TEMPO in Pufferlösungen

Um den Wert der Konzentration an der Elektrodenoberfläche zu berechnen, müssen die Anfangsbedingungen bei  $t = 0$  und die Randbedingungen bei  $x = 0$  sowie  $x = \infty$  für das Gleichungssystem in Betracht gezogen werden. Bei der Reduktion von TEMPO in einer Pufferlösung  $A^-/HA$  modellieren wir einen konzertierten Elektronen- und Protonentransfer entsprechend Gl. (4.29).



Zunächst handelt es sich bei der in (4.29) formulierten Reaktion um eine trimolekulare Reaktion (Elektrode und 2 Moleküle).[80] Die elektrochemische Reaktion hängt sowohl von der Geschwindigkeit des Elektronentransfers als auch von der Geschwindigkeit der Diffusion ab. Da der Puffer in mindestens 20-fachem Überschuss zu TEMPO vorhanden ist, kann die Konzentration der Puffersäure und ihrer korrespondierenden Base als konstant angenommen werden. Aufgrund dessen vereinfacht sich Gleichung (4.29) und es wird für die Hin- und Rückreaktion eine bimolekulare Reaktion (Elektrode und Molekül) entsprechend Gl. (4.30) angenommen.[80]



Dementsprechend gilt nach der Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik (3.2) für die messbare Stromdichte der Reduktion von TEMPO Gleichung (4.31).

$$\frac{i}{FA} = k_f(E) \cdot C_{\text{TO}\cdot}(0, t) - k_b(E) \cdot C_{\text{TOH}}(0, t) \quad (4.31)$$

Unter Annahme des MARCUS-HUSH-Modells zur Beschreibung der Kinetik der Reaktion (4.30) ergibt sich für die Stromdichte der Ausdruck (4.32).

$$\begin{aligned} \frac{i}{FA} = & k_s \cdot \exp\left(-\frac{F}{2RT} \cdot \left[1 + \frac{E - E^0}{8\Delta G_0^\ddagger}\right] (E - E^0)\right) \cdot C_{\text{TO}\cdot}(0, t) \\ & - k_s \cdot \exp\left(\frac{F}{2RT} \cdot \left[1 - \frac{E - E^0}{8\Delta G_0^\ddagger}\right] (E - E^0)\right) \cdot C_{\text{TOH}}(0, t) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Zur einfacheren Darstellung, werden die Exponenten aus Gleichung (4.32) im Folgenden als  $\xi$  (4.33) und  $\eta$  (4.34) definiert.

$$\xi := -\frac{F}{2RT} \cdot \left[1 + \frac{E - E^0}{8\Delta G_0^\ddagger}\right] (E - E^0) \quad (4.33)$$

$$\eta := \frac{F}{2RT} \cdot \left[1 - \frac{E - E^0}{8\Delta G_0^\ddagger}\right] (E - E^0) \quad (4.34)$$

Durch das Anlegen einer Spannung wird während der Reduktion TEMPO laut Gleichung (4.29) zu TEMPOH umgesetzt. Dies bedingt die Änderung der Konzentration  $C$  an der Oberfläche der Elektrode und damit die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten  $g = (\partial C / \partial x)_{x=0}$ . Falls ein Gradient an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt existiert, so besagt das 1. FICK'SCHE Gesetz, dass ein Fluss an Teilchen zur Elektrode stattfindet. Die bei der Reduktion erhaltene Stromantwort ist dem Gradienten proportional (vgl. Gl. (4.35)).[187]

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot g \quad (4.35)$$

Im Falle der konzertierten Reduktion von TEMPO, bei der nach (4.30) *ein* Elektron übertragen wird, entspricht der Fluss der TEMPO-Moleküle zur Elektrodenoberfläche betragsmäßig dem Fluss der gebildeten Hydroxylaminmoleküle, die von der

Elektrode wegdiffundieren.

$$D_{\text{TO}\bullet} \cdot \frac{\partial}{\partial x} C_{\text{TO}\bullet}(0, t) = -D_{\text{TOH}} \cdot \frac{\partial}{\partial x} C_{\text{TOH}}(0, t) \quad (4.36)$$

Weiterhin lässt sich der Konzentrationsgradient  $g$  mit der Methode der finiten Differenzen über die diskretisierten Konzentrationen  $C_0^k$  und  $C_1^k$  (dies entspricht der Konzentration an der Elektrode und an der unmittelbar davor liegenden Stützstelle,  $x = 0$  und  $x = h$ ) über Gl. (4.37) darstellen.

$$g = \frac{1}{h} (C_1^k - C_0^k) \quad (4.37)$$

Unter der Annahme, dass sich die Diffusionskoeffizienten von TEMPO und seiner reduzierten Form nicht signifikant unterscheiden,  $D_{\text{TO}\bullet} = D_{\text{TOH}} = D$ , folgen aus der Randbedingung (4.36) sowie den Gleichungen (4.32), (4.35), und (4.37) die in (4.38) formulierten Bedingungen, um die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche zu berechnen.

$$\begin{aligned} \frac{i}{FA} &= k_s (\xi \cdot C_0^k(\text{TO}\bullet) - \eta \cdot C_0^k(\text{TOH})) \\ \frac{1}{h} (C_0^k(\text{TO}\bullet) - C_1^k(\text{TO}\bullet)) &= -\frac{1}{h} (C_0^k(\text{TOH}) - C_1^k(\text{TOH})) \\ \frac{i}{FA} &= \frac{D}{h} (C_1^k(\text{TO}\bullet) - C_0^k(\text{TO}\bullet)) \end{aligned} \quad (4.38)$$

Durch die Lösung des linearen Gleichungssystems (4.38) erhalten wir schließlich die Konzentrationen von TEMPO (4.39) und TEMPOH (4.40) an der Elektrodenoberfläche für jeden Zeitschritt (und das dafür gültige Potential  $E$ ).

$$C_0^k(\text{TO}\bullet) = \frac{\frac{D}{h} \cdot C_1^k(\text{TO}\bullet) + k_s \cdot \eta \cdot C_1^k(\text{TOH}) + k_s \cdot \eta \cdot C_1^k(\text{TO}\bullet)}{k_s \cdot \xi + k_s \cdot \eta + \frac{D}{h}} \quad (4.39)$$

$$C_0^k(\text{TOH}) = C_1^k(\text{TOH}) + C_1^k(\text{TO}\bullet) - C_0^k(\text{TO}\bullet) \quad (4.40)$$

Ausgehend von den Randkonzentrationen  $C_0^k(\text{TO}\bullet)$  und  $C_0^k(\text{TOH})$  werden die Stromwerte über die Konzentrationsprofile  $(\partial C_{\text{TO}\bullet} / \partial x)_{x=0}$  und  $(\partial C_{\text{TOH}} / \partial x)_{x=0}$  erhalten. Die resultierenden Wertepaare  $i/E$  entsprechen dem CV.

Um den postulierten Mechanismus (4.29) für die experimentell erhaltenen Cyclovoltammogramme der Reduktion von TEMPO zu bestätigen, wurde ein Programm in Matlab implementiert, welches über die Eingabe physikalischer und kinetischer Parameter ( $D$ ,  $E^0$ ,  $k_s$  und  $\Delta G_0^\ddagger$ ) mittels obiger Gleichungen die Stromantwort numerisch berechnet. Zunächst berechnet das Programm alle Konzentrationen  $C_1^k$  bis  $C_{lim}^k$  eines Zeitpunkts  $t = k \cdot dt$ . Hierbei ist  $lim$  der maximale Abstand zur Elektrode, bis zu dem die Konzentrationen berechnet werden sollen. Er ist über die maximale Dicke der Diffusionsschicht  $\delta$  definiert, welche wiederum von der Zeitdauer des elektrochemischen Experiments abhängig ist. Es hat sich gezeigt, dass ab einem Abstand von  $6\delta$  keine signifikanten Änderungen der Konzentration mehr stattfinden,[187] weshalb die Berechnung von  $C(\text{TO}^\bullet)$  und  $C(\text{TOH})$  nur bis  $C_{lim}^k = C_{6\delta}^k$  erfolgt, um unnötige Rechenschritte zu vermeiden. Anschließend werden die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche über (4.39) und (4.40) ermittelt und schließlich erfolgt die Bestimmung des Konzentrationsgradienten  $g$  über eine 5-Punkt-Methode, bevor sich das Verfahren für den nächsten Zeitschritt bei  $t = (k + 1) \cdot dt$  wiederholt.[187]

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der Reduktion von TEMPO in einem *Puffersystem* wurde eine elektroaktive Arbeitselektrodenoberfläche von  $A = 0.066 \text{ cm}^2$ , ein Diffusionskoeffizient von  $D = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und eine Temperatur von  $T = 290.15 \text{ K}$  angenommen. Diese Werte entsprechen den Bedingungen der Experimente bzw. dem experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten.

Bei der explorativen<sup>8</sup> Simulation der Reduktion von TEMPO in verschiedenen Puffersystemen bei einem Startpotential von  $+1.62 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$  werden die in Abb. 4.38 dargestellten normierten Cyclovoltammogramme erhalten. In allen Fällen ist ein Reoxidationspeak zu erkennen, welcher sich mit steigendem  $\text{p}K_s$ -Wert der korrespondierenden Säure des Puffersystems in Richtung positiver Potentiale verschiebt. Bei cyclovoltametrischen Experimenten können die Reoxidationspeaks, welche bei der Simulation vorhanden sind, aufgrund mehrerer Faktoren nicht im-

---

<sup>8</sup>Bei einer explorativen Simulation gibt man Reaktionsparameter vor, beobachtet, wie sich das resultierende CV mit den Parametern ändert und zieht daraus Schlüsse.

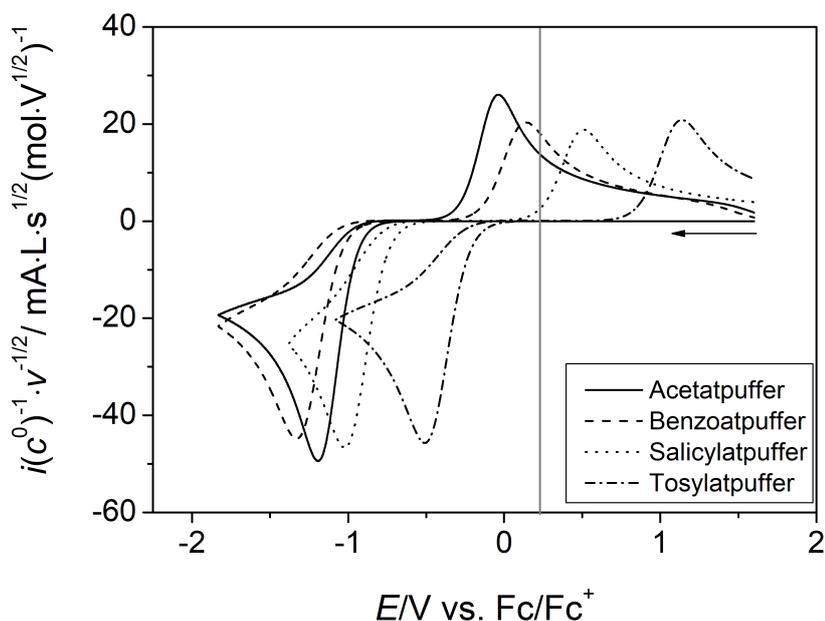


Abb. 4.38: Explorative Simulation der Cyclovoltammetrie von TEMPO im Potentialbereich zu Prozess **Ia/b** in MeCN/0.1 M TBAHFP unter Zugabe verschiedener Puffersysteme bei  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Die vertikale Linie symbolisiert das Formalpotential der Oxidation von TEMPO.

mer beobachtet werden. Einerseits kommt es zur Überlagerung der Oxidation von TEMPO, deren Formalpotential  $E^0(\text{TO}^{\bullet/+}) = +0.229 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$  in Abb. 4.38 als vertikale Linie dargestellt ist. Andererseits ist bei realen Messbedingungen der elektrochemisch zugängliche Potentialbereich durch die Elektrolytzersetzung, sowie durch den Oxidationspeak der korrespondierenden Säure der jeweiligen Puffersysteme (vgl. Abb. 4.2) eingeschränkt. Die explorative Simulation ist ein gutes Hilfsmittel, alle Signale des zugrundeliegenden Mechanismus ohne Störfaktoren zu beobachten, da diese im Modell nicht berücksichtigt und daher bei der Berechnung außer Acht gelassen werden. Um diese Störfaktoren zu minimieren, werden im Folgenden die Simulationen nur innerhalb eines eingeschränkten Potentialbereichs durchgeführt.

In Abb. 4.39, 4.40 und 4.41 sind die Ergebnisse der vergleichenden<sup>9</sup> Simulation für

<sup>9</sup>Bei einer vergleichenden Simulation versucht man, durch Variation der Reaktionsparameter ein Ensemble von experimentell erhaltenen CVs durch simulierte Kurven möglichst gut anzupas-

eine exemplarische Messreihe der Reduktion von TEMPO in einer Acetatpufferlösung bei drei Konzentrationen und Vorschubgeschwindigkeiten zwischen  $0.02 \text{ V s}^{-1}$  bis  $9.889 \text{ V s}^{-1}$  dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Ergebnissen der Simulation, während die Quadrate einzelne Datenpunkte des Experiments symbolisieren. Dabei wurde nur jeder 50-te experimentelle Datenpunkt dargestellt.

Die besten Ergebnisse der Simulation wurden bei der Verwendung der in Tabelle 4.25 (Zeile 1) angegebenen weiteren Daten erhalten. Die Werte der Größen, die in

Tabelle 4.25: Parameter für die Simulation (*best fit*) von TEMPO in MeCN/0.1 M, 0.04 M A<sup>-</sup>, 0.04 M HA.

	$E^0/\text{V}$	$\Delta G_0^\ddagger/\text{V}$	$k_s/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Acetatpuffer	-0.611	0.34	$1.0 \times 10^{-6}$
Benzoatpuffer	-0.590	0.34	$1.7 \times 10^{-7}$
Salicylatpuffer	-0.252	0.39	$8.0 \times 10^{-8}$
Tosylatpuffer	0.319	0.4	$4.0 \times 10^{-8}$

der Simulation eingesetzt wurden, stimmen gut mit den in Tabelle 4.24 aufgeführten experimentell ermittelten Parametern überein. Lediglich bei der Geschwindigkeitskonstanten  $k_s$  der Reduktion von TEMPO in dem Tosylatpuffer ist eine starke Abweichung zum rein experimentell bestimmten Wert (vgl. Tabelle 4.24) zu verzeichnen. Da die in der Simulation eingesetzten  $k_s$ -Werte der Puffersysteme dem zuvor erwähnten  $\text{p}K_s$ -Trend (Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Säurestärke) folgen, kann die Vermutung, dass das fehlerbehaftete  $k_s$  für System D in Tabelle 4.24 auf den bereits diskutierten ungenauen Fit der Parabel bei den Semiintegralauswertungen zurückgeführt werden kann (vgl. S. 108), bestätigt werden.

Mit Ausnahme geringer Abweichungen stimmen die simulierten CVs in den Abbildungen 4.39, 4.40 und 4.41 sehr gut mit den experimentell erhaltenen Kurven überein. Für  $v \geq 0.1 \text{ V s}^{-1}$  wird in den simulierten CVs ein einzelner Redukti-

---

sen. dabei werden für alle Voltammogramme des Ensembles die gleichen Reaktionsparameter verwendet und nur die experimentellen Parameter ( $v$  und  $e^0$ ) verändert.

#### 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen

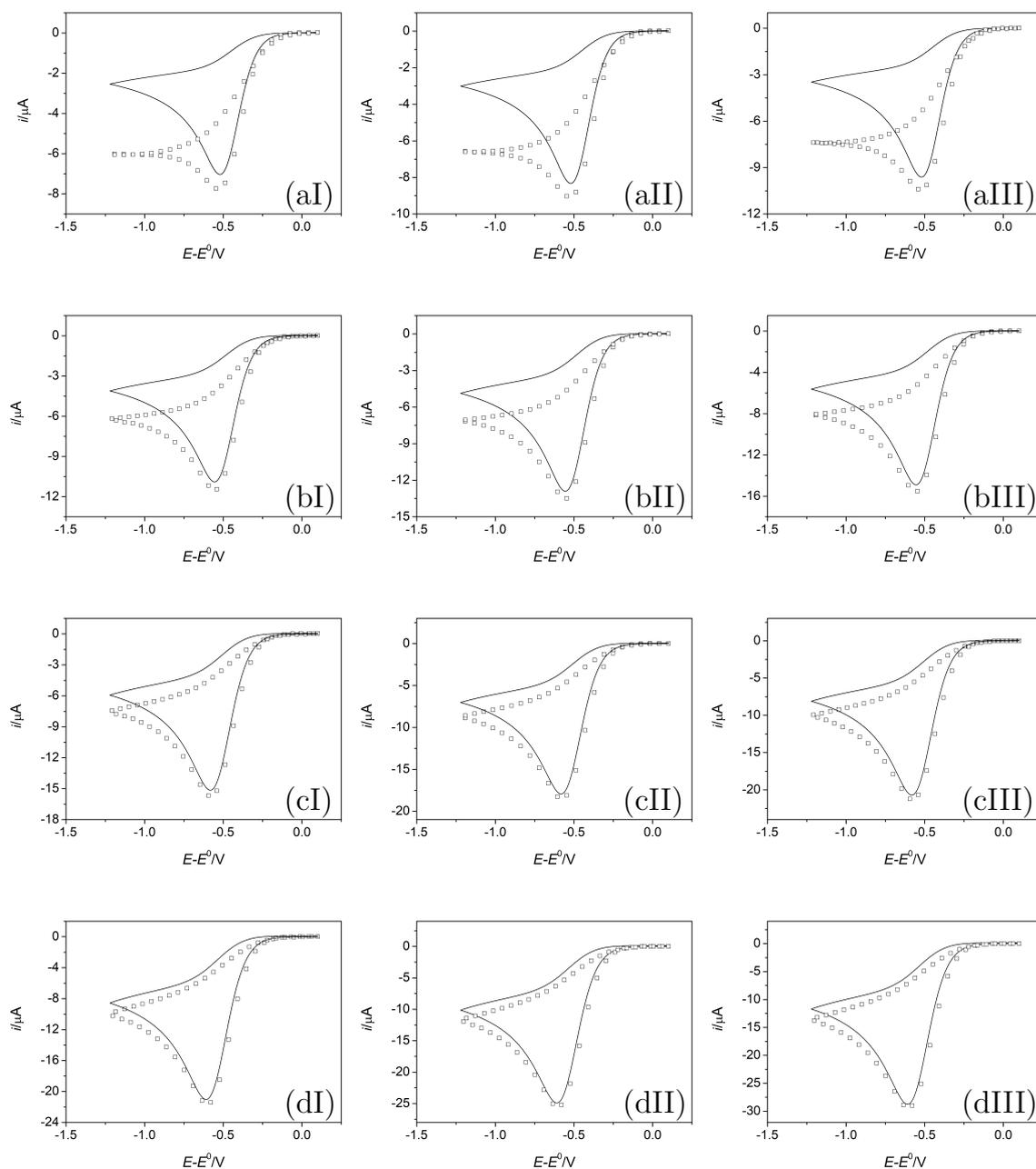


Abb. 4.39: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei (I)  $c^0 = 0.970$  mM, (II)  $c^0 = 1.148$  mM, (III)  $c^0 = 1.326$  mM, (a)  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup>, (b)  $v = 0.05$  V s<sup>-1</sup>, (c)  $v = 0.1$  V s<sup>-1</sup> und (d)  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

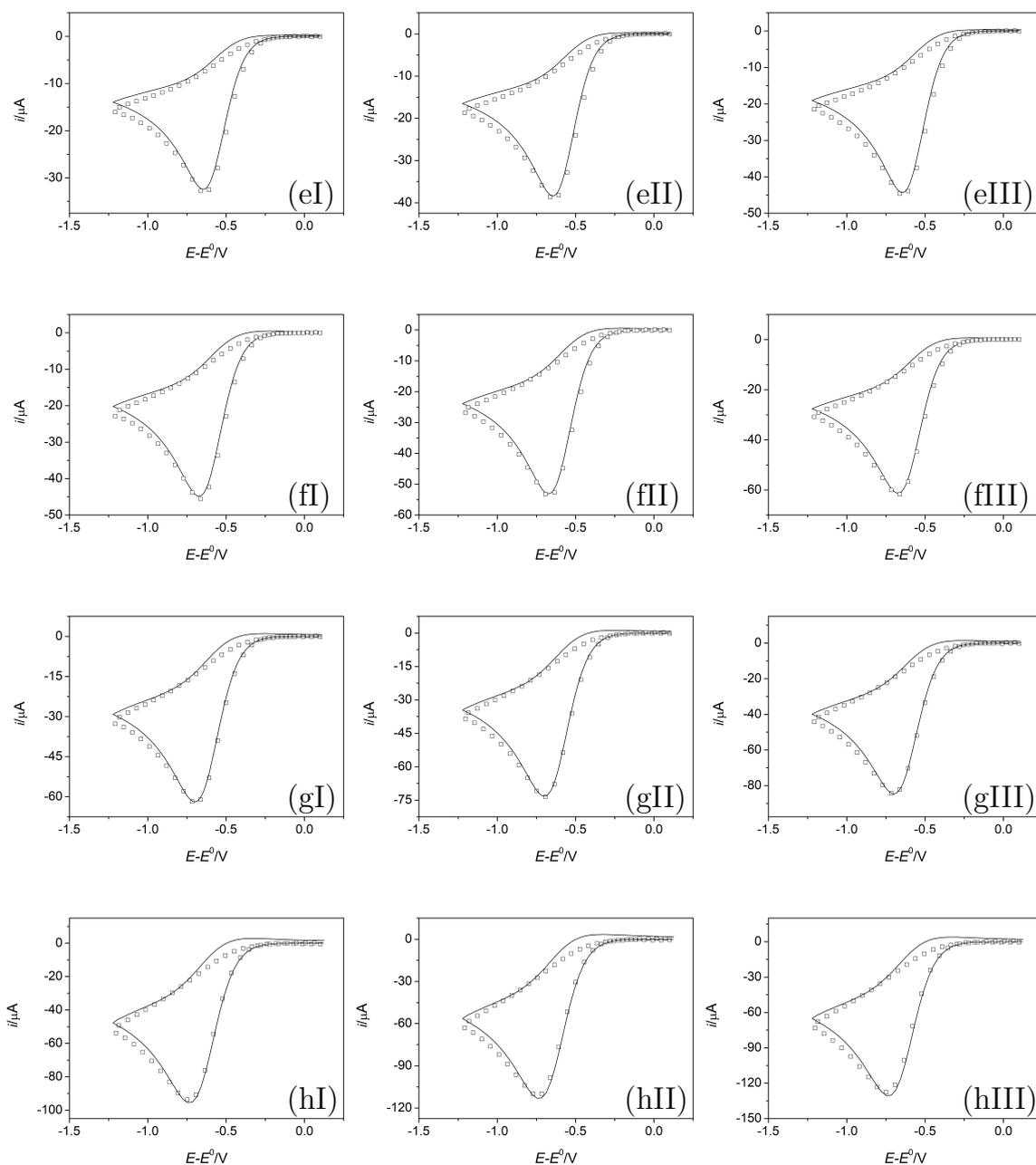


Abb. 4.40: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei (I)  $c^0 = 0.970$  mM, (II)  $c^0 = 1.148$  mM, (III)  $c^0 = 1.326$  mM, (e)  $v = 0.5$  V s<sup>-1</sup>, (f)  $v = 1$  V s<sup>-1</sup>, (g)  $v = 1.993$  V s<sup>-1</sup> und (h)  $v = 5.038$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

#### 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen

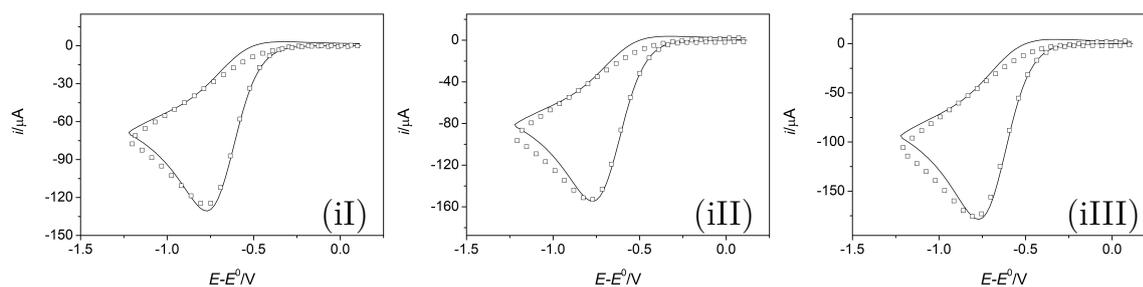


Abb. 4.41: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei (I)  $c^0 = 0.970$  mM, (II)  $c^0 = 1.148$  mM, (III)  $c^0 = 1.326$  mM und (i)  $v = 9.889$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

onspeak erhalten, dessen Lage und Intensität den experimentellen Daten gleicht. Weiterhin wird innerhalb des betrachteten Potentialbereichs kein Rückpeak beobachtet.

Der geringe Stromabfall beim Umschaltpotential der experimentell ermittelten CVs im Vergleich zu den simulierten Cyclovoltammogrammen könnte durch die Überlagerung des Reduktionssignals von Essigsäure oder Grundstromänderungen innerhalb der Messreihe, welche in der Simulation nicht berücksichtigt werden, zustande kommen.

Weiterhin zeigt sich besonders bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten eine deutliche Erhöhung des Peakstroms. Die Ursache hierfür ist der bereits im Vergangenheiten erörterte Kanteneffekt (vgl. S. 57). Zudem lässt sich bei  $v \geq 5.038$  V s<sup>-1</sup> eine konzentrationsabhängige Verschiebung des Reduktionspeakpotentials beobachten. Ursächlich hierfür ist das Auftreten eines geringen  $iR$ -Drops. Ungeachtet dieser geringen Abweichungen, stimmen die experimentellen Daten sehr gut mit den aus den Simulationen erhaltenen Voltammogrammen überein, weshalb die Hypothese des konzertierten Elektronentransfers als bestätigt angenommen werden kann.

Durch Änderung des Endpotentials der gemessenen und simulierten Cyclovoltammogramme, erhält man die in Abbildung 4.42 dargestellten CVs. Bei dem Ex-

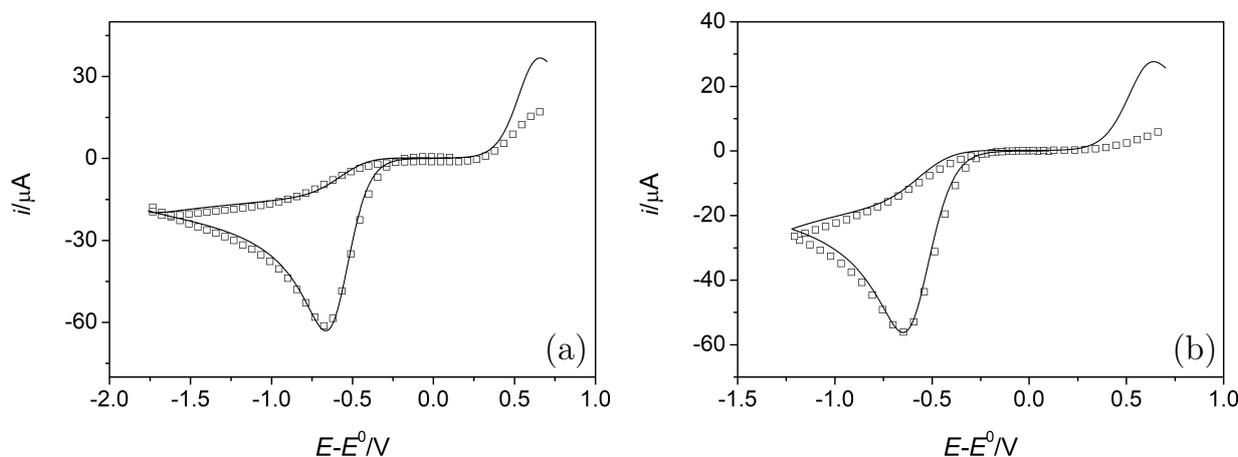


Abb. 4.42: Vergleich der simulierten und experimentell erhaltenen Cyclovoltammogramme von TEMPO im Potentialbereich zu Prozess **Ia/b** bei verschiedenen Messvorbereitungen (Durchleiten von Argon (a) nach und (b) vor Essigsäurezugabe) in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  (a)  $c^0 = 1.923 \text{ mM}$  und (b)  $c^0 = 1.477 \text{ mM}$ . Simulierte CVs sind als durchgezogene Linie, einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen sind als Quadrate dargestellt. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

Experiment, das für Abb. 4.42(a) ausgewertet wurde, wurde vor der Messung drei Minuten mit Acetonitril gesättigtes Argon durch den Elektrolyt geleitet, während das Voltammogramm in Abb. 4.42(b) über die übliche, in Abschnitt 6.2.2 (S. 144) beschriebene Herangehensweise aufgenommen wurde. Demnach wurde bei dem Experiment in Abb. 4.42(a) Argon *nach* und in Abb. 4.42(b) *vor* der Zugabe von Essigsäure durch den Elektrolyten geleitet. Entsprechend der Simulation ist bei der Reduktion von TEMPO in Puffersystem A nach dem Mechanismus (4.29) ein Reoxidationspeak des Hydroxylamins bei  $E - E^0 = 0.63 \text{ V}$  bzw.  $E = 0.02 \text{ V}$  vs. Fc/Fc<sup>+</sup> zu erwarten. Dieser Peak zeigt sich ebenfalls, wenn auch mit verringerter Intensität, in den experimentellen CVs in Abb. 4.42. Hierbei kann die Oxidation von TEMPO ausgeschlossen werden, da diese bei positiveren Potentials ( $E^0 = 0.235 \text{ V}$  vs. Fc/Fc<sup>+</sup> vgl. Tabelle 4.4) auftritt. In den experimentellen Daten von Abb. 4.42 lässt sich ein deutlicher Unterschied bezüglich der Intensität des Reoxidationssignals bei den verschiedenen Messtechniken erkennen. Die Ursache hierfür könnte

#### 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen

die in der Literatur bei geringen pH-Werten beschriebene Protonierung des Hydroxylamins (Abb. 4.43) sein.[57, 142] Durch diese Folgereaktion steht TEMPOH zur

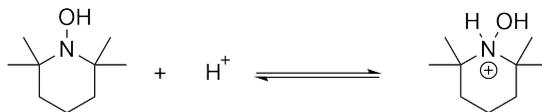


Abb. 4.43: Mechanismus der Protonierung des Hydroxylamins.

Oxidation nicht mehr zur Verfügung, weshalb die Intensität des Reoxidationspeaks geringer als erwartet ausfällt. Weiterhin wird durch das Durchleiten von Argon durch den Elektrolyt ein Teil der Essigsäure aus der Lösung entfernt. Die dadurch verursachte Verringerung der Protonenkonzentration verschiebt das Gleichgewicht der Reaktion in Abb. 4.43 auf die Seite der Edukte und der Peakstrom des Reoxidationssignals nimmt zu (vgl. Abb. 4.42(a)).

In den Abbildungen 4.44, 4.45 und 4.46 sind jeweils die Simulationen der Reduktion von TEMPO in Benzoat-, Salicylat- und Tosylatpuffer entsprechend dem Mechanismus (4.30) mit den in Tabelle 4.25 (Zeilen 2-4) gelisteten physikalischen Parameter dargestellt. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten stimmen die simulierten mit den experimentell ermittelten Cyclovoltammogrammen gut überein. Bei allen Simulationen lässt sich der Kanteneffekt bei besonders geringen Vorschubgeschwindigkeiten beobachten. Mit zunehmendem  $pK_s$  der Säure macht sich die protoneninduzierte Disproportionierung (4.41) bemerkbar. Diese Reaktion ist im Modell nicht berücksichtigt was sich in der Abweichung zwischen Simulation und Experiment zeigt.



Besonders bei den Simulationen in Tosylatpuffer zeigt sich eine konzentrations- und vorschubgeschwindigkeitsabhängige Peakintensität. Durch die Reduktion von TEMPO wird dem Gleichgewicht (4.41) das Edukt entzogen, weshalb sich nach dem Prinzip von LE CHATELIER das Gleichgewichts nach links verschiebt und mehr TEMPO zur Reduktion zur Verfügung steht. Mit zunehmendem  $v$  verringert sich die Zeitskala, in der das Edukt von (4.41) nachgebildet werden kann und

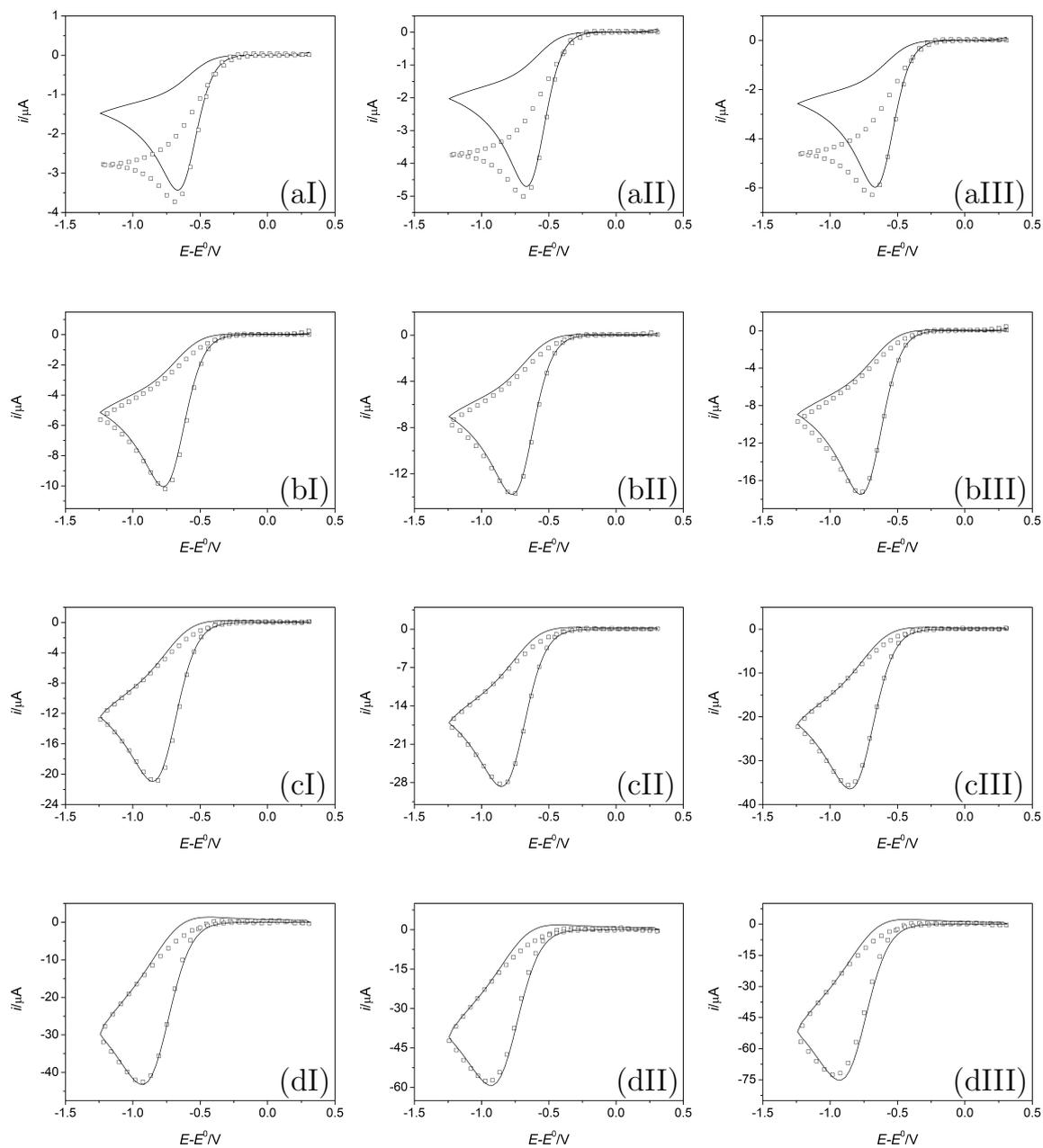


Abb. 4.44: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-PhCOO<sup>-</sup>, 0.04 M PhCOOH bei (I)  $c^0 = 0.514$  mM, (II)  $c^0 = 0.705$  mM, (III)  $c^0 = 0.895$  mM, (a)  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup>, (b)  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>, (c)  $v = 1$  V s<sup>-1</sup> und (d)  $v = 5.038$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

## 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen

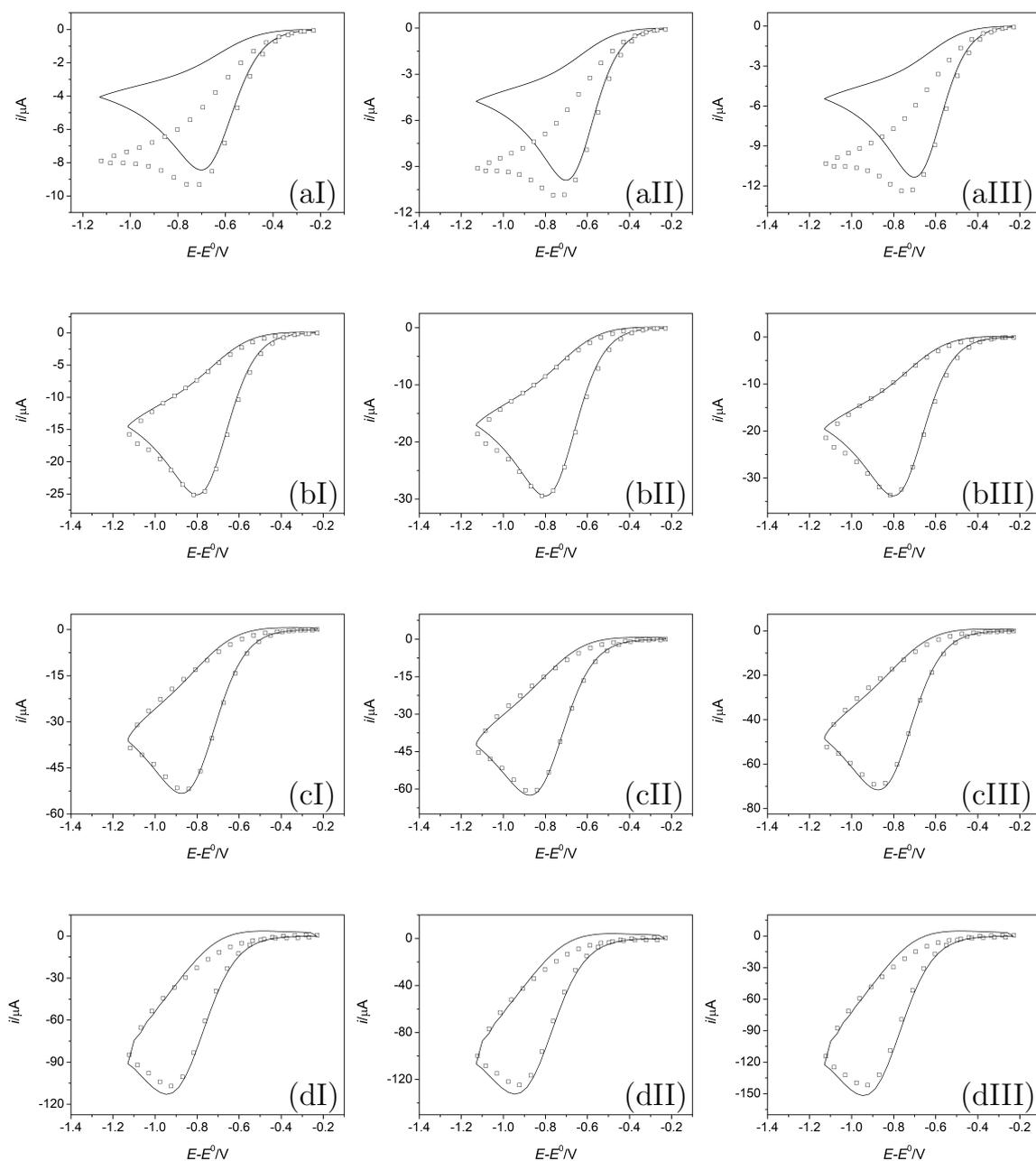


Abb. 4.45: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-PhOHCOO<sup>-</sup>, 0.04 M PhOHCOOH bei (I)  $c^0 = 1.287$  mM, (II)  $c^0 = 1.510$  mM, (III)  $c^0 = 1.730$  mM, (a)  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup>, (b)  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>, (c)  $v = 1$  V s<sup>-1</sup> und (d)  $v = 5.038$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

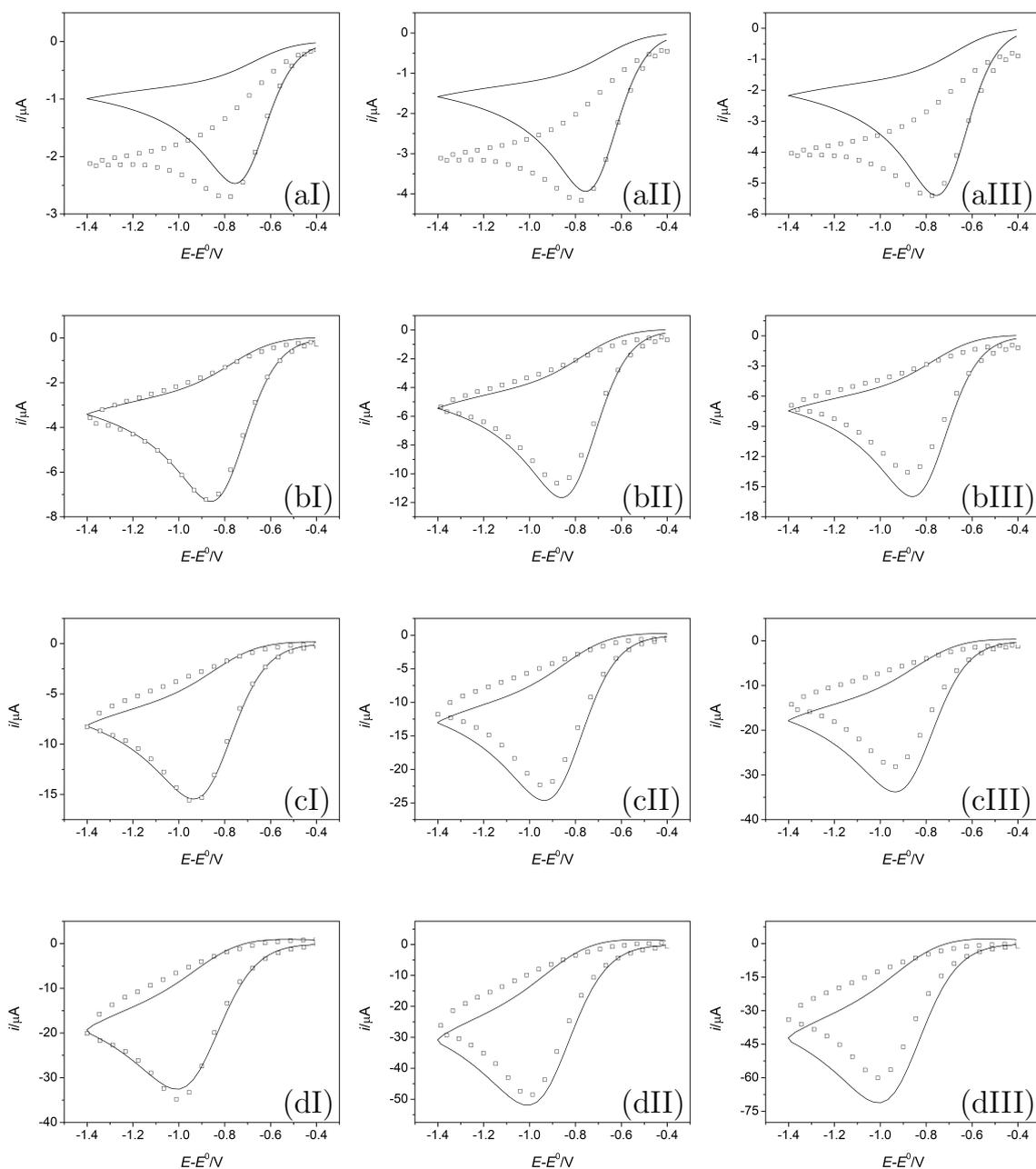


Abb. 4.46: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-TosO<sup>-</sup>, 0.04 M TosOH bei (I)  $c^0 = 0.365$  mM, (II)  $c^0 = 0.582$  mM, (III)  $c^0 = 0.798$  mM, (a)  $v = 0.02$  V s<sup>-1</sup>, (b)  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup>, (c)  $v = 1$  V s<sup>-1</sup> und (d)  $v = 5.038$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

die Stromantwort des Reduktionssignals sinkt. Andererseits wird bei einer Konzentrationserhöhung von Abb. 4.46(I) nach Abb. 4.46(III) das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschoben und die experimentelle Peakintensität der Voltammogramme fällt geringer aus, als sie ohne Berücksichtigung dieses Effekts (vgl. Simulationen) erwartet werden würde.

Weiterhin lässt sich bei den zu den Simulationen verwendeten Parametern (vgl. Tabelle 4.25) beobachten, dass mit zunehmendem  $pK_s$ -Wert die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ab- und die intrinsische Barriere zunimmt. Das bedeutet, dass die Potentialabhängigkeit von  $\alpha$  steigt und somit der MARCUS-HUSH-Charakter der Kinetik zunimmt. Die starke Diskrepanz des über die Semiintegration ermittelten und bei der Simulation eingesetzten *best-fit*-Wertes für  $k_s$  in System D kommt daher, dass durch die geringe Geschwindigkeitskonstante die Differenz zwischen dem Formalpotential und den Peakpotentialen verglichen mit den anderen Systemen bei den Messungen in Tosylatpuffer am größten ist. Da bei der Auswertung über Semiintegration die  $\ln k_f(E)$ -Kurven lediglich über eine Parabel angenähert werden konnten, könnte die ungenaue Fitfunktion ursächlich für die Abweichung von  $\ln k_f(E = E^0)$  sein.

### 4.7.2 Simulation der Reduktion von TEMPO in ungepuffertem Acetonitril

Wie bereits in Abschnitt 4.6 angemerkt, kann aufgrund der geringen Säurestärke von Acetonitril die Reduktion von TEMPO in MeCN vereinfacht als reiner Elektronentransfer, wie er in Gleichung (4.42) dargestellt ist, angesehen werden.



Aufgrund des potentialabhängigen Transferkoeffizienten bei der Reduktion von TEMPO in Acetonitril wird bei der Kinetik in der Simulation wie im Falle der Puffersysteme ebenfalls vom MARCUS-HUSH Modell ausgegangen und wir erhalten für den Zusammenhang der Stromantwort und der Geschwindigkeit der Reaktion

Gleichung (4.43).

$$\begin{aligned} \frac{i}{FA} = & k_s \cdot \exp\left(-\frac{F}{2RT} \cdot \left[1 + \frac{E - E^0}{8\Delta G_0^\ddagger}\right] (E - E^0)\right) \cdot C_{\text{TO}\cdot}(0, t) \\ & - k_s \cdot \exp\left(\frac{F}{2RT} \cdot \left[1 - \frac{E - E^0}{8\Delta G_0^\ddagger}\right] (E - E^0)\right) \cdot C_{\text{TO}^-}(0, t) \end{aligned} \quad (4.43)$$

Zusätzlich entspricht der zur Elektrode diffundierende Fluss der TEMPO-Moleküle dem von der Elektrode wegdiffundierenden Fluss der TEMPO-Anionen, was in Gleichung (4.44) beschrieben wird.

$$D_{\text{TO}\cdot} \cdot \frac{\partial}{\partial x} C_{\text{TO}\cdot}(0, t) = -D_{\text{TO}^-} \cdot \frac{\partial}{\partial x} C_{\text{TO}^-}(0, t) \quad (4.44)$$

Unter der Annahme, dass sich die Diffusionskoeffizienten des Radikals und Anions nicht wesentlich unterscheiden, erhalten wir das analoge lineare Gleichungssystem wie bereits bei der Simulation von Cyclovoltammogrammen in Pufferlösungen (Abschnitt 4.7.1, S.115 f.). Es bleibt anzumerken, dass im Fall der in Abschnitt 4.7.1

Tabelle 4.26: Parameter für die Simulation von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP.

Diffusionskoeffizient	$D = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Formalpotential	$E^0 = -1.597 \text{ V}$
intrinsische Barriere	$\Delta G_0^\ddagger = 0.28 \text{ V}$
Geschwindigkeitskonstante	$k_s = 3.3 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$

diskutierten Simulationen eine Vereinfachung durch den großen Überschuss an Säure und korrespondierender Base nötig ist. Andernfalls dürfte die Pufferkonzentration nicht als konstant angenommen werden und müsste in die mathematische Modellierung des Systems mit einbezogen werden. Hier kommt man jedoch ohne diese Annahme aus. Dann kann die Simulation der Reduktion von TEMPO in Acetonitril mit dem selben Programm erfolgen, welches für die Reduktion für TEMPO in Pufferlösungen verwendet wurde. Die verwendeten optimierten *best-fit*-Parameter sind in 4.26 aufgeführt. Die hieraus resultierenden Cyclovoltammogramme sind in den Abbildungen 4.47 und 4.48 dargestellt. Bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von  $v = 2 \text{ V s}^{-1}$  stimmen die Signallage und Intensität des Reduktionspeaks

## 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen

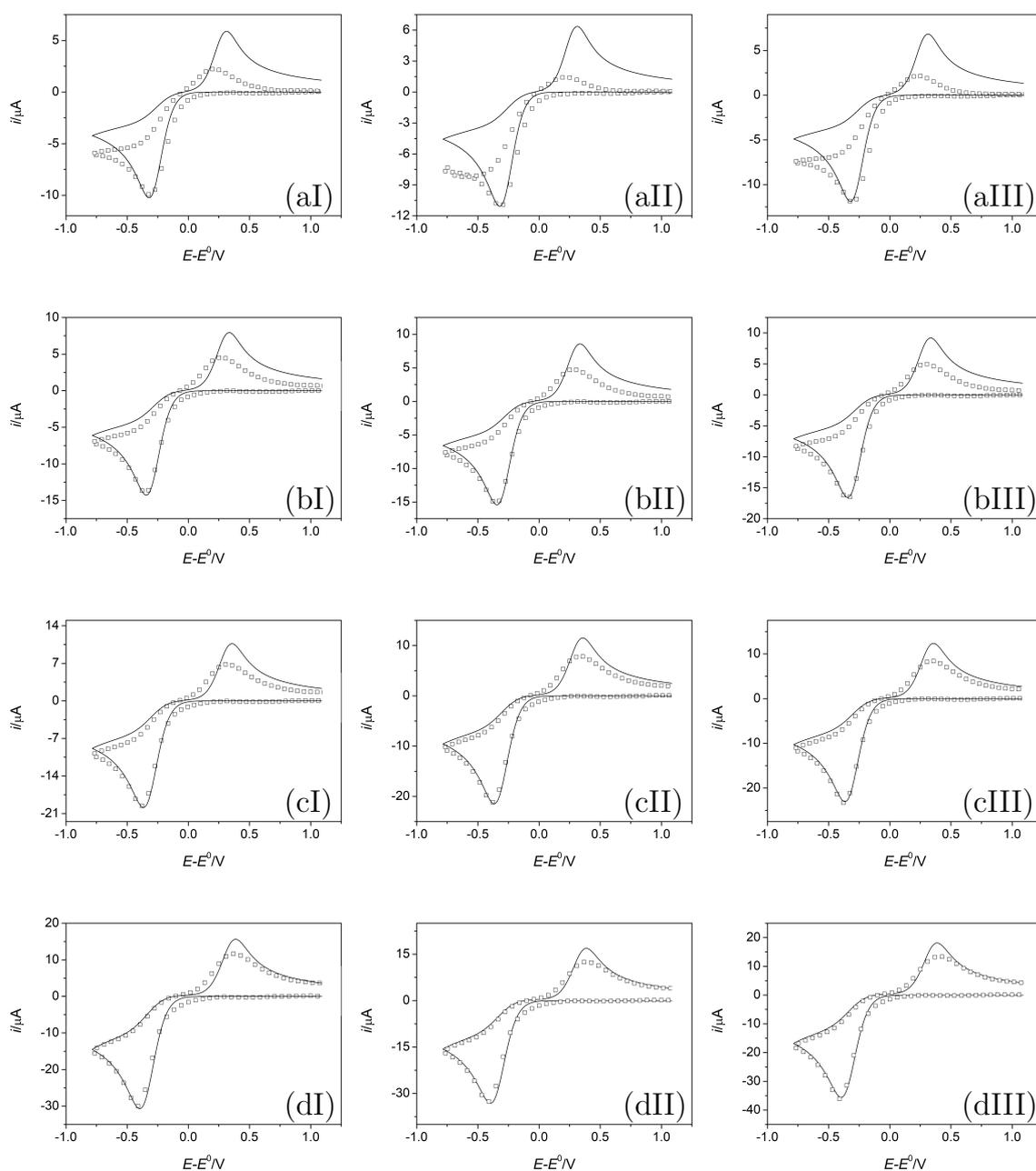


Abb. 4.47: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP bei (I)  $c^0 = 0.779$  mM, (II)  $c^0 = 0.841$  mM, (III)  $c^0 = 0.904$  mM, (a)  $v = 0.05$  V s<sup>-1</sup>, (b)  $v = 0.1$  V s<sup>-1</sup>, (c)  $v = 0.2$  V s<sup>-1</sup> und (d)  $v = 0.5$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

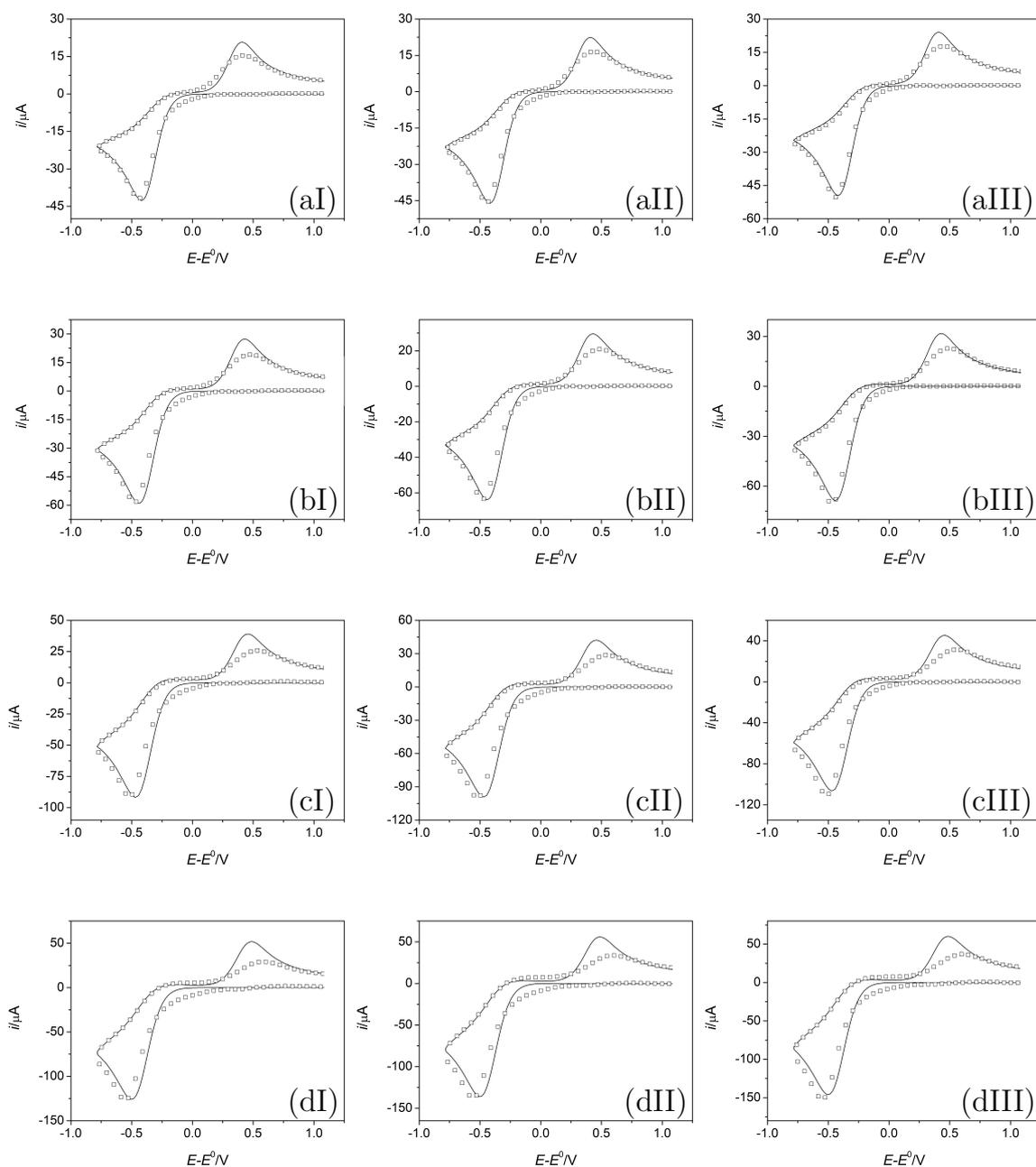


Abb. 4.48: Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP bei (I)  $c^0 = 0.779$  mM, (II)  $c^0 = 0.841$  mM, (III)  $c^0 = 0.904$  mM, (a)  $v = 1$  V s<sup>-1</sup>, (b)  $v = 1.993$  V s<sup>-1</sup>, (c)  $v = 5.038$  V s<sup>-1</sup> und (d)  $v = 9.889$  V s<sup>-1</sup>. (—) Simulierte CVs und (□) einzelne Datenpunkte aus den gemessenen Voltammogrammen. Die Potentialwerte sind auf das Formalpotential der Reduktion bezogen.

#### 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen

der experimentellen und simulierten Cyclovoltammogrammen sehr gut miteinander überein. Geringe Abweichungen werden erst bei größeren  $v$  erhalten und sind möglicherweise auf einen nicht vollständig kompensierten  $iR$ -Drop, der den experimentellen Daten anhaftet, zurückzuführen. Weiterhin wird hier experimentell ein Reoxidationspeak beobachtet, der auch in den Simulationen auftritt. Während die quantitative Übereinstimmung der Ströme in diesem Bereich weniger gut ist, so ist der Reoxidationspeak der experimentellen und simulierten Cyclovoltammogramme bezüglich qualitativer Kriterien (Potentiallage und Peakform) durchaus vergleichbar.

Abweichungen der Ströme bei geringen  $v$  am Umschaltpotential können erneut dem Kanteneffekt zugeordnet werden. Zusätzlich lassen sich vorschubgeschwindigkeits- und konzentrationsabhängige Unterschiede zwischen dem simulierten und gemessenen Reoxidationspeaks erkennen. Dies deutet darauf hin, dass sich der Reduktion im realen System bei geringen  $v$  eine Folgereaktion höherer Ordnung anschließt, [109] die im Modell nicht vorhanden ist. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung könnten Spuren von Protonendonoren etwa Wasser oder Säurereste des letzten Aufreinigungsschritts von Acetonitril sein. Durch die Anwesenheit weniger  $H^+$ -Ionen könnte sich der Reduktion von TEMPO eine Protonierung des Anions anschließen. Die dadurch umgesetzten TEMPO-Anionen stehen der Reoxidation nicht mehr zur Verfügung, was sich durch eine Verringerung der Peakintensität des Reoxidationspeaks bemerkbar macht. Aufgrund der unbekanntem Konzentration an Protonen in Acetonitril ist es aber nicht möglich, die Folgereaktion in die Simulation mit einfließen zu lassen. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass die Protonenkonzentration sehr gering ist, findet die Reduktion von TEMPO in ungepuffertem Acetonitril nach Reaktion (4.42) statt. Dieses Modell liefert eine gute Übereinstimmung des Reduktionspeak in den simulierten und den gemessenen Voltammogrammen, weshalb es keinen Anhaltspunkt gibt, die Hypothese eines einfachen Elektronentransfers abzulehnen. Die Hypothese, dass die Reduktion von TEMPO in Acetonitril nach den Mechanismen (4.29) oder (4.30) verläuft, kann verworfen werden, da in ungepuffertem Elektrolyt keine Protonenquelle konstanter Konzentration vorhanden ist.

### 4.7.3 Sensitivitätsanalyse

Bei den Simulationen der Cyclovoltammogramme wurden die experimentell ermittelten Werte für das Formalpotential und für den Diffusionskoeffizienten (vgl. Tabelle 4.24 und 4.23) eingesetzt und die Geschwindigkeitskonstante sowie die intrinsische Barriere optimiert, bis sich die beste Übereinstimmung zwischen experimentell gemessenen und simulierten Cyclovoltammogrammen zeigte. Um den Einfluss der Größenordnung von  $k_s$  und  $\Delta G_0^\ddagger$  auf die Simulation zu überprüfen, wurde eine Sensitivitätsanalyse der physikochemischen Parameter durchgeführt. In Abb. 4.49 sind die simulierten Voltammogramme der Reduktion von TEMPO in System A in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Sowohl das Peakpotential als auch die Peakintensität nehmen mit sinkendem  $k_s$  ab. Abb. 4.49(b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Abb. 4.49(a) unter Hinzunahme der Daten für weitere  $k_s$ -Werte. Die Quadrate symbolisieren die Peaks der simulierten Cyclovoltammogramme für  $1 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1} \leq k_s \leq 1 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ . Die grau dargestellte Ausgleichsgerade zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen den Peakströmen und -potentialen bei Variation von  $k_s$  mit der Geradengleichung (4.45) und einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9983$

$$i_p = -6.134 \times 10^{-5}/A - 2.659 \times 10^{-5}/A \cdot \left( \frac{E_p - E^0}{V} \right) \quad (4.45)$$

Bei der Auftragung der Peakströme in Abhängigkeit von  $k_s$  (Abb. 4.50) zeichnet sich ein exponentieller Zusammenhang ab. Durch Logarithmieren erhält man in einem Bereich von  $\pm 50\%$  um den für die Simulation der Reduktion von TEMPO in Puffersystem A verwendeten Wert von  $k_s = 1 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$  einen linearen Zusammenhang zwischen  $i_p$  und  $\log k_s$  mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,9994$ . Analog erhält man bei der Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Peakpotentiale (Abb. 4.51) ein beschränktes Wachstum, welches bei logarithmiertem  $k_s$  innerhalb des Bereichs  $0.5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1} \leq k_s \leq 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$  einen ebenfalls linearen Zusammenhang ( $R^2 = 0,9939$ ) aufweist. Hiernach verschiebt sich das Peakpotential bei einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor zehn um 0.2 V in Richtung positiver Potentiale. Die Optimierung der experimentell ermittelten  $k_s$ -Werte hat zu einer Übereinstimmung der Peaklage zwischen simuliertem und experimentellen Voltammogramm geführt.

#### 4.7 Redoxreaktionen von TEMPO: Cyclovoltammetrische Simulationen

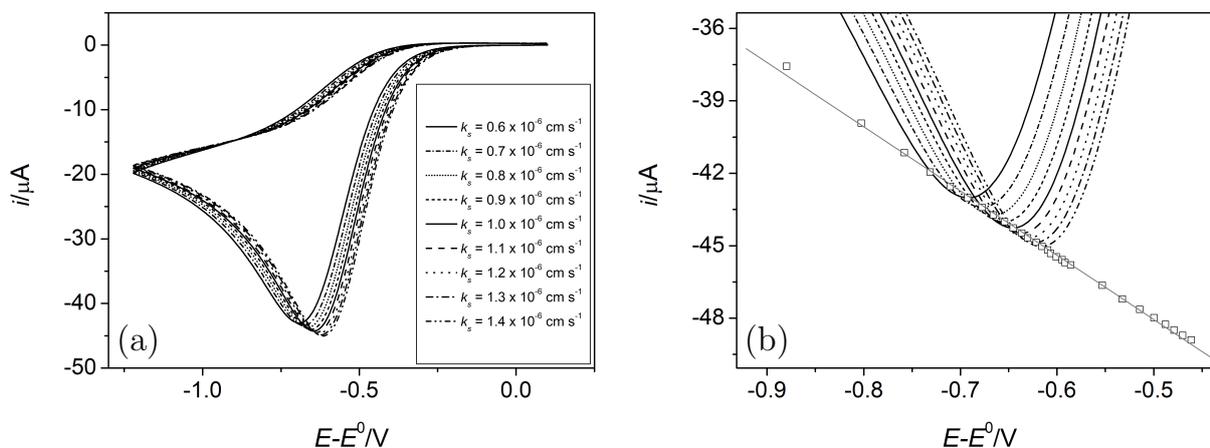


Abb. 4.49: Simulation der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 1.326 \text{ mM}$  unter Variation der Standardgeschwindigkeitskonstanten. (a) Simulierte CVs der Reduktion, (b) vergrößerter Bildausschnitt der Peakpotentiale von (a) (die Quadrate symbolisieren die Peaklage für  $1 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1} \leq k_s \leq 1 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ).

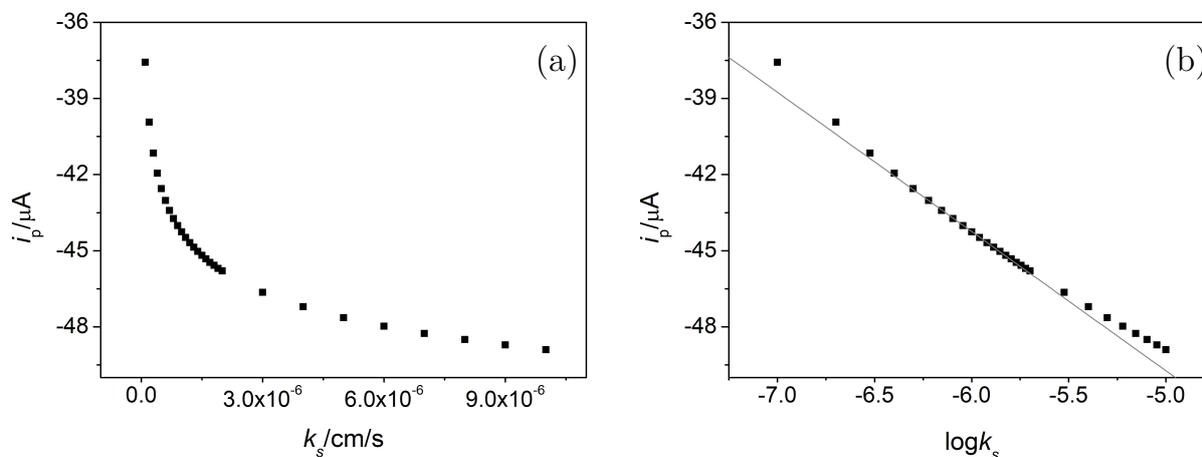


Abb. 4.50: Simulation der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 1.326 \text{ mM}$ . Auftragung des Peakstroms in Abhängigkeit von (a) der Geschwindigkeitskonstanten und von (b)  $\log k_s$ .

In Abb. 4.52 sind die simulierten Cyclovoltammogramme für die Reduktion von

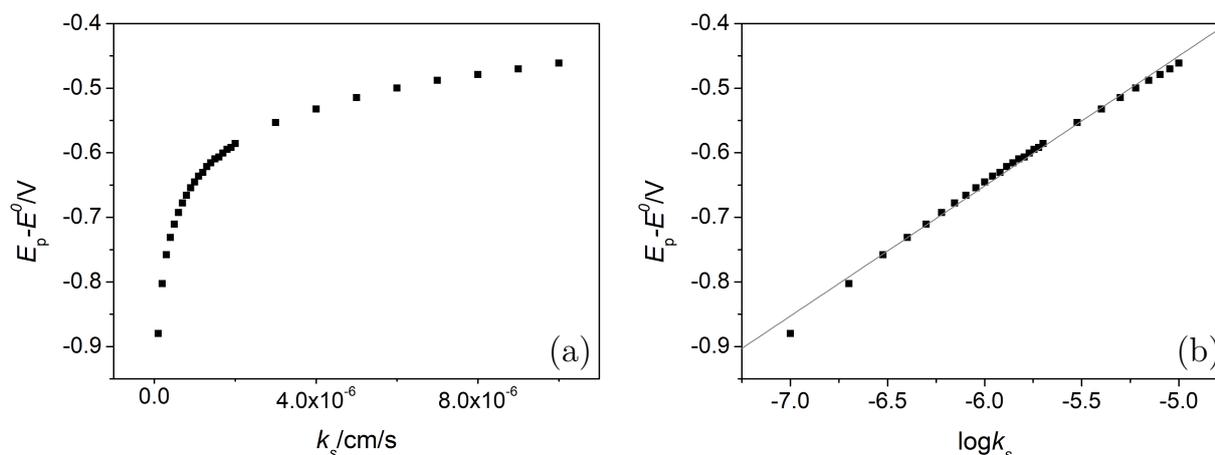


Abb. 4.51: Simulation der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 1.326 \text{ mM}$ . Auftragung des Peakpotentials in Abhängigkeit von (a) der Geschwindigkeitskonstanten und von (b)  $\log k_s$ .

TEMPO in Acetatpuffer bei variierender intrinsischer Barriere dargestellt. Neben variierenden Peakpotentialen und -strömen zeigt sich bei Änderung von  $\Delta G_0^\ddagger$  ebenfalls eine Varianz der Peakform (vgl. Abb. 4.52(a)). Abb. 4.52(b) zeigt einen Aus-

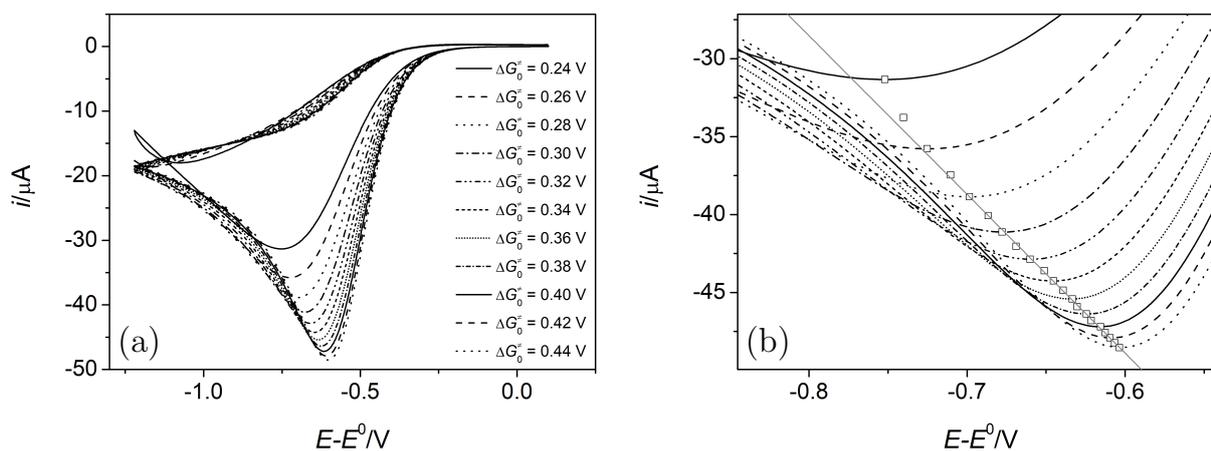


Abb. 4.52: Simulation der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 1.326 \text{ mM}$  unter Variation der intrinsischer Barriere. (a) Simulierte CVs der Reduktion, (b) vergrößerter Bildausschnitt der Peakpotentiale von (a).

schnitt der Abb. 4.52(a) im Bereich des Peaks. Die durch die Quadrate symboli-

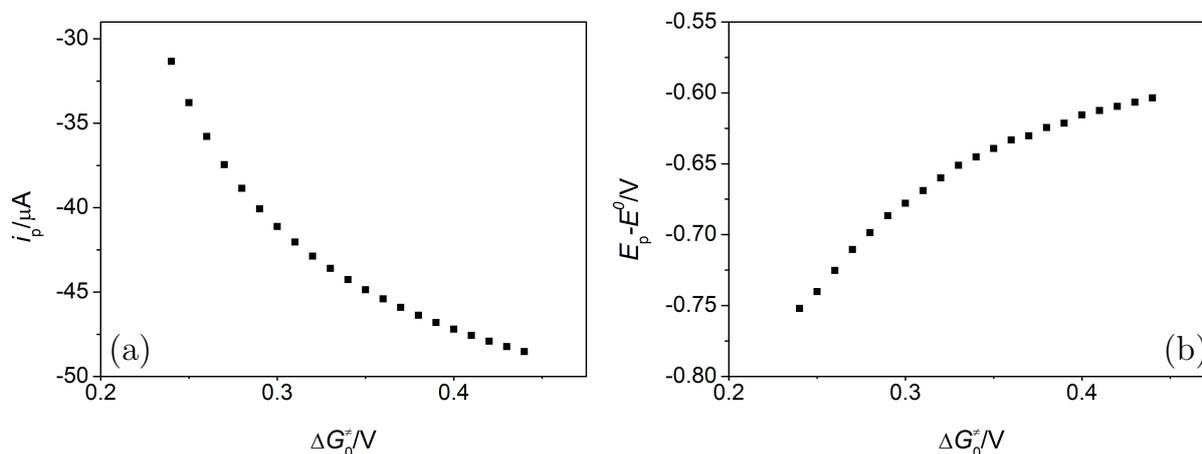


Abb. 4.53: Simulation der Reduktion von TEMPO in MeCN/0.1 M TBAHFP, 0.04 M TBA<sup>+</sup>-AcO<sup>-</sup>, 0.04 M AcOH bei  $v = 0.5 \text{ V s}^{-1}$  und  $c^0 = 1.326 \text{ mM}$ . Auftragung der (a) Peakströme und (b) Peakpotentiale in Abhängigkeit von  $\Delta G_0^\ddagger$ .

sierten Peaks der abgebildeten, sowie weiterer dazwischenliegender Kurven zeigen innerhalb eines Bereichs von  $0.27 \text{ V} \leq \Delta G_0^\ddagger \leq 0.44 \text{ V}$  eine lineare Abhängigkeit mit der Ausgleichsgeraden (4.46) und einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,9992$ .

$$i_p = 1.099 \times 10^{-4} / \text{A} - 1.018 \times 10^{-4} / \text{A} \left( \frac{E_p - E^0}{\text{V}} \right) \quad (4.46)$$

Durch die Auftragung der Peakströme gegen die intrinsischen Barriere (vgl. Abb. 4.53(a)) und Peakpotentiale (Abb. 4.53(b)) zeigt sich in beiden Fällen die Annäherung an einen Grenzwert bei zunehmender intrinsischer Barriere. Bei diesem Grenzwert geht laut Gleichung (3.20) die Kinetik der Reaktion in das BUTLER-VOLMER-Modell mit einem Transferkoeffizient  $\alpha = 0.5$  über. Die Optimierung der experimentell ermittelten intrinsischen Barriere hat zu einer Übereinstimmung der Peakform zwischen simulierten und experimentellen Voltammogrammen geführt.

#### **4.7.4 Bedeutung der Simulation**

Die simulierten Cyclovoltammogramme der Reduktion von TEMPO stimmen sowohl in ungepuffertem als auch in gepuffertem Elektrolyt sehr gut mit den experimentell erhaltenen CVs überein. In beiden Fällen folgt die Kinetik dem Model nach MARCUS und HUSH. Somit konnten die mechanistischen Hypothesen, nach denen TEMPO bei Abwesenheit eines Protonendonors über einen einfachen Elektronentransfer (vgl. Reaktion (4.42)) und unter Anwesenheit eines Protonendonors über einen PCET-Prozess (vgl. Reaktion (4.29)) reduziert wird, unterstützt werden.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Charakterisierung des Mechanismus, der Kinetik und der Thermodynamik der Reduktion von TEMPO in auf Acetonitril basierenden Elektrolyten. Dies erfolgte durch elektrochemische Messmethoden wie die Cyclovoltammetrie und Ruhepotentialmessungen.

TEMPO wurde in Acetonitril mit und ohne Zugabe eines Acetat-, Benzoat-, Salicylat- und Tosylatpuffers untersucht. Die Messungen erfolgten an einer GC-Scheibenelektrode, da sich bei Experimenten an Platin als Elektrodenmaterial eine deutliche Verringerung des elektrochemisch zugänglichen Potentialbereichs zeigte.

Ruhepotentialmessungen in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis von TEMPO und TEMPOH bestätigten die Hypothese eines protonengekoppelten Elektronentransfers der Reduktion von TEMPO in Elektrolytsystemen unter *Anwesenheit* eines  $H^+$ -Donors in Form eines Puffersystems. Hierbei beträgt die Protonen- und Elektronenstöchiometrie jeweils eins. Die Auswertung der cyclovoltammetrischen Messungen mittels Semiintegration ergaben einen potentialabhängigen Transferkoeffizienten, wodurch eine Kinetik gemäß dem Modell nach MARCUS und HUSH gefolgert wurde. Während die Berechnung des Transferkoeffizienten am Reduktionspeak über die Peakströme und Halbstufenpotentiale für die Puffersysteme A und B die Potentialabhängigkeit bestätigte, war dies für den Fall der Puffersysteme C und D aufgrund von Signalüberlagerungen von TEMPO und der jeweiligen korrespondierenden Säure sowie einer protoneninduzierten Disproportionierungsreaktion nicht möglich. Die Bestimmung des Formalpotentials der Reduktion von

TEMPO erfolgte mittels OCP-Messungen in den Puffersystemen und mittels der aus der Semiintegration ermittelten Potentialabhängigkeit des Transferkoeffizienten in allen Elektrolyten. Die über Ruhepotentialmessungen ermittelten Werte für  $E^0$  zeigten geringe Abweichungen zu den über Semiintegralauswertungen erhaltenen Werten, welche aber durch die Anwesenheit weiterer elektroaktiver Spezies, die zu Mischpotentialen führen, erklärt werden können. Aufgrund dessen wurde auf die aus der Semiintegration bestimmten Formalpotentiale der Reduktion von TEMPO zurückgegriffen. Weitere aus den Experimenten zugängliche Parameter waren die Diffusionskoeffizienten, Standardgeschwindigkeitskonstanten und intrinsischen Barrieren für den Elektronentransfer für alle Messbedingungen.

Für alle thermodynamischen und kinetischen Parameter zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Säurestärke des Elektrolytsystems. Während sich das Formalpotential der Reduktion mit sinkendem  $pK_s$  in Richtung positiver Potentiale verschiebt, ist eine Zunahme der intrinsischen Barriere sowie eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion zu beobachten.

Cyclovoltammetrische Messungen an TEMPO in Acetonitril unter Zugabe verschiedener Säuren (Essig-, Benzoe-, Salicyl- und *p*-Toluolsulfonsäure) erlaubten die Aufstellung einer mechanistischen Hypothese, wonach bei der Reduktion von TEMPO in reinem Acetonitrilelektrolyt keine Protonenübertragung stattfindet. Durch Zugabe eines Protonendonors kommt es zu einer mechanistischen Änderung der Reduktion zu einem PCET-Prozess (*gekoppelte* Übertragung von Proton und Elektron, vgl. S.8). Auf Grundlage der  $pK_s$ -Werte der bei einem schrittweisen Verlauf auftretenden Zwischenstufen, sowie des Werts des Transferkoeffizienten am Peakpotential, konnte die schrittweise Übertragung des Elektrons und des Protons ausgeschlossen werden. Demnach handelt es sich bei der Reduktion von TEMPO in Puffersystemen um eine CPET-Reaktion (*konzertierte* Übertragung der beiden Teilchen, vgl. S.9).

Abschließend konnte die aufgestellte mechanistische Hypothese mittels eines auf dem kinetischen Modell von MARCUS und HUSH basierenden Simulationsprogramms unterstützt werden.

# Kapitel 6

## Experimenteller Teil

### 6.1 Lösemittel und Chemikalien

Alle Arbeiten wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Schutzgasatmosphäre und Verwendung der Schlenktechnik durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 5.0 verwendet, welches zur Aufreinigung über ein Säulensystem mit Phosphorpentoxid, Calciumchlorid, BTS-Katalysator und Kaliumhydroxid-Plättchen geleitet wurde. Bei elektrochemischen Experimenten wurde Argon über Blaugel geleitet. Die verwendeten Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, vom Chemikalienlager der Universität Tübingen bezogen.

TEMPO wurde mit einer Reinheit von über 98% von TCI und Alfa Aesar bezogen. Die verwendeten korrespondierenden Basen der Puffersysteme Tetra-*n*-butylammoniumacetat (95%, abcr), Tetra-*n*-butylammoniumbenzoat ( $\geq 99\%$ , MERCK), Tetra-*n*-butylammoniumsalicylat (98%, Combi-Blocks) und Tetra-*n*-butylammonium-*p*-toluolsulfonat (98%, abcr) wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Als Poliermittel wurde  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3  $\mu$ m) von der Firma Electron Microscopy Science verwendet. Weiterhin wurde das Leitsalz TBAHFP ( $\geq 98\%$ ) von TCI und Ferrocen sowie wasserfreies Silberperchlorat von Alfa Aesar verwendet.

#### 6.1.1 Aufreinigung

Die Aufreinigung von Acetonitril erfolgte nach der Arbeitsvorschrift von DÜMMLING.[189] MeCN wurde sukzessiv jeweils vier Stunden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaH<sub>2</sub> und er-

neut über  $P_2O_5$  unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Es wurde unter Argon gelagert und innerhalb von vier Wochen verbraucht.

TBAHFP wurde ebenfalls nach DÜMMLING gereinigt.[189] Es wurde an Luft in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser (3:1) mindestens viermal umkristallisiert und anschließend lyophilisiert. Die farblosen Kristalle wurden bei Raumtemperatur ohne Schutzgasatmosphäre in Pulverflaschen gelagert. Die Reinheit wurde mittels  $^1H$ -,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie überprüft. Auch Benzoesäure wurde viermal aus Wasser umkristallisiert und anschließend lyophilisiert.

Vor der Verwendung in elektrochemischen Experimenten wurde TEMPO mit einem Kühlfinger bei 30 mbar sublimiert.[190]

Alle verwendeten Lösungsmittel und Lösungen wurden mittels Durchspülen mit Argon entlüftet.

### **6.1.2 Analytik**

**NMR-Spektren** in Lösungen wurden mit einem Bruker Avance III HD 400 oder einem Bruker Avance III HDX 600 aufgenommen. Als interner Standard dient das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel. Die chemische Verschiebung wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben.

**EI-MS-Spektren** wurden durch das Fachpersonal der spektroskopischen Abteilung an einem Finnigan MAT TSQ 70 Massenspektrometer aufgenommen.

### **6.1.3 Synthese von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-ol**

Die Darstellung von TEMPOH erfolgte nach der Synthesevorschrift von TIDWELL.[191] In einem inertisierten Rundkolben wurde eine wässrige Natriumascorbat-Lösung aus 1.26 g Natriumhydroxid und 5.62 g Ascorbinsäure hergestellt. Nach der Zugabe von 2.5 g gemörsertem TEMPO wurde die Suspension 30 Minuten bis zur Entfärbung gerührt. Die resultierende Suspension wurde mit Diethylether (HPLC-Grade) extrahiert, mit Wasser und einer gesättigten Natriumchlorid-

Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Schließlich wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Reaktion ergab ein weißes Pulver (1.3 g, 52%). Die Peaks der NMR-Spektren stimmen mit den Literaturwerten überein. [192]

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 1.48 (s, 6H, 2-H/2'-H/3-H);  
1.13 (s, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 58.9 (C-1); 39.8 (C-2/C-2');  
25.7 (4 x CH<sub>3</sub>); 17.3 (C-3).

**EI-MS:** (M/z) 157.1 [M]<sup>+</sup>

## 6.2 Elektrochemische Methoden

### 6.2.1 Aufbau und Apparatives

Alle Messungen wurden mit einem Autolab PGSTAT 100 Potentiostaten mit der Steuerungssoftware GPES 4.9.007 der Firma Metrohm (Filderstadt) durchgeführt. Die Konstruktion der Messzelle basiert auf einem Entwurf von DÜMMLING, welcher durch SCHUNDELMEIER modifiziert wurde, um unter sauerstofffreien Bedingungen arbeiten zu können.[193, 194] Die Glaszelle besitzt ein Fassungsvermögen von etwa 10 mL und ist mit fünf Schlifflen (NS 12 und NS 14.5) zum Einsetzen der Elektroden ausgestattet. Als Arbeitselektroden wurden Scheibenelektroden aus GC (Metrohm, Modell Nr. 6.1204.300) und Platin (Metrohm, Modell Nr. 6.1204.310) in einem PEEK- oder Teflonmantel und mit einem nominellen Durchmesser von 3 mm sowie eine in Glas gefasste Kohlefasermikroelektrode (Bioanalytical Systems, MF-2007) mit einem nominellen Radius von 11  $\mu$ m verwendet. Die voltammetrischen Messungen erfolgten mit einer konventionellen Dreielektrodenanordnung. Als Gegenelektrode wurde eine Platinwendel ( $d = 1$  mm) und als Referenzelektrode eine Haber-Luggin-Doppelreferenzelektrode verwendet.[195] Zwischen dem Ende der Haber-Luggin-Kapillare und der Arbeitselektrode wurde ein Abstand von 2 mm eingestellt. Alle Messungen wurden in einem geerdeten FARADAY'SCHEN Käfig bei 17 °C durchgeführt. Vor jedem Experiment wurden die Scheibenelektroden mit vollentsalztem Wasser und  $\alpha$ -Aluminiumoxid (0.3  $\mu$ m) auf einem Polierpad (Bioanalytical Systems, MF-1040) gereinigt. Die Reinigung der Mikroelektrode erfolgte

mittels eines mit Ethanol getränkten Wattestäbchens.

## 6.2.2 Experimentelles Vorgehen, Auswertung und Referenzierung

Vor der Messung wurde die zusammengesetzte Zelle mehrere Male evakuiert und mit Argon geflutet. Anschließend wurde über ein Septum mit einer Einwegspritze im Argon-Gegenstrom der Elektrolyt zugegeben. Die Substratstammlösung wurde in einem Schraubdeckelgläschen mit Septum bei typischen Konzentrationen von 0.01 – 0.1 M separat angesetzt und durch das Durchleiten von Argon von Sauerstoff befreit. Die Substratkonzentration in der Zelle wurde durch Zugabe definierter Mengen der Stammlösung mittels einer Hamilton-Spritze (Fassungsvermögen 100  $\mu\text{L}$ ) eingestellt. Die genauen Konzentrationen sind jeweils dem Text zu entnehmen. Unabhängig von der Wahl der verwendeten elektrochemischen Methode wurde unmittelbar vor dem Beginn der ersten Messreihe mit Acetonitril gesättigtes Argon mittels einer Kanüle 2 – 3 min lang durch den Elektrolyten geleitet. Abhängig von dem Aggregatzustand der Bestandteile des verwendeten Puffersystems wurde die experimentelle Vorgehensweise angepasst. Feste Säuren und Basen wurden direkt in den Elektrolyten eingewogen, während Essigsäure erst im FARADAY'SCHEN Käfig direkt vor der ersten Messung, nach dem Durchleiten von Argon durch den Elektrolyten, zugegeben wurde. Diese Vorgehensweise wurde für System A gewählt um zu verhindern, dass Essigsäure in den gasförmigen Zustand übergeht und dem Elektrolyten entweicht, was die Pufferkonzentration verfälschen würde. Bei der Verwendung von Scheibenelektroden wurde eine Elektropolitur, d.h. das zyklisierte Durchfahren des elektrochemisch zugänglichen Potentialbereichs des verwendeten Elektrolyts und Puffersystems, durchgeführt um sicherzustellen, dass die Elektrode frei von Oberflächenverunreinigungen ist. Gleichzeitig wurde mit diesem Experiment geprüft, ob die Lösung sauerstofffrei ist.

Sofern nicht anders angegeben, sind alle Potentialwerte gegen das Formalpotential von  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in Acetonitril referenziert. Dieses wurde in regelmäßigen Abständen extern vermessen ( $E^0 = 0.081 - 0.082 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$ ). Weiterhin wurden die Ferrocenmessungen zur Bestimmung der elektroaktiven Oberfläche der Pt-

( $A = (0.064 \pm 0.002) \text{ cm}^2$ ) und GC-Scheibenelektroden ( $A = (0.066 \pm 0.003) \text{ cm}^2$ ) sowie der Kohlefasermikroelektrode ( $r = (7.5 \pm 0.2) \mu\text{m}$ ) eingesetzt. Um den literaturbekannten Wert des Diffusionskoeffizienten von Ferrocen in Acetonitril bei Raumtemperatur[119] auf  $17^\circ\text{C}$  zu korrigieren, wurde die STOKES-EINSTEIN-Gleichung verwendet.[196] Es wurde ein Wert von  $D_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^{17^\circ\text{C}} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ermittelt.

### OCP-Messungen

Die OCP-Messungen wurden in Lösungen bei einem Konzentrationsverhältnis der reduzierten (TEMPOH) zur oxidierten (TEMPO) Form zwischen 0.5 und 2 durchgeführt. Um Homokonjugation zu minimieren, wurde der Puffer in mindestens 20-fachem Überschuss eingesetzt. Um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten, wurde während der Messung gerührt. Allgemein wurde 10 – 60 min lang – oder bis die Änderung des Ruhepotentials innerhalb von 5 min geringer als 0.0015 V ausfiel – das OCP in Abständen von 0.5 s aufgezeichnet. Als dem Konzentrationsverhältnis zugehöriges OCP-Potential wurde der Endwert der Messung verwendet.

### Voltammetrische Messungen mit Scheibenelektroden

Wenn einzelne Cyclovoltammogramme in ruhender Lösung aufgenommen wurden, wurde zwischen den Messungen gerührt, um die zuvor ausgebildete Diffusionsschicht zu zerstören. Die Kompensation des  $iR$ -Drops erfolgte mittels der *positive feedback*-Option der GPES-Software. Zunächst wurden vor jeder Messreihe die Grundströme bei den entsprechenden Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen, bevor nach Zugabe definierter Mengen der Substratstammlösung (30 – 300  $\mu\text{L}$ ) die Cyclovoltammogramme bei 4 – 15 verschiedenen Konzentrationen aufgezeichnet wurden. Zur Auswertung der Voltammogramme wurden diese zunächst grundstromkorrigiert und mittels der Smooth-Funktion FFT (Fast Fourier Transformation) der GPES-Software geglättet.

### Voltammetrische Messungen mit Mikroelektroden

Bis auf kleine Änderungen in der Vorgehensweise erfolgten Messungen mit der Kohlefasermikroelektrode äquivalent zu den Experimenten mit den Scheibenelek-

troden. Hier ist jedoch eine Kompensation des  $iR$ -Drops aufgrund der geringen Ströme nicht nötig. Weiterhin werden die grundstromkorrigierten Voltammogramme mit der Polynomglättung nach SAVITZKI und GOLAY geglättet.[162, 197]

# Anhang A

## Spektrenanhang: Charakterisierung von TEMPOH

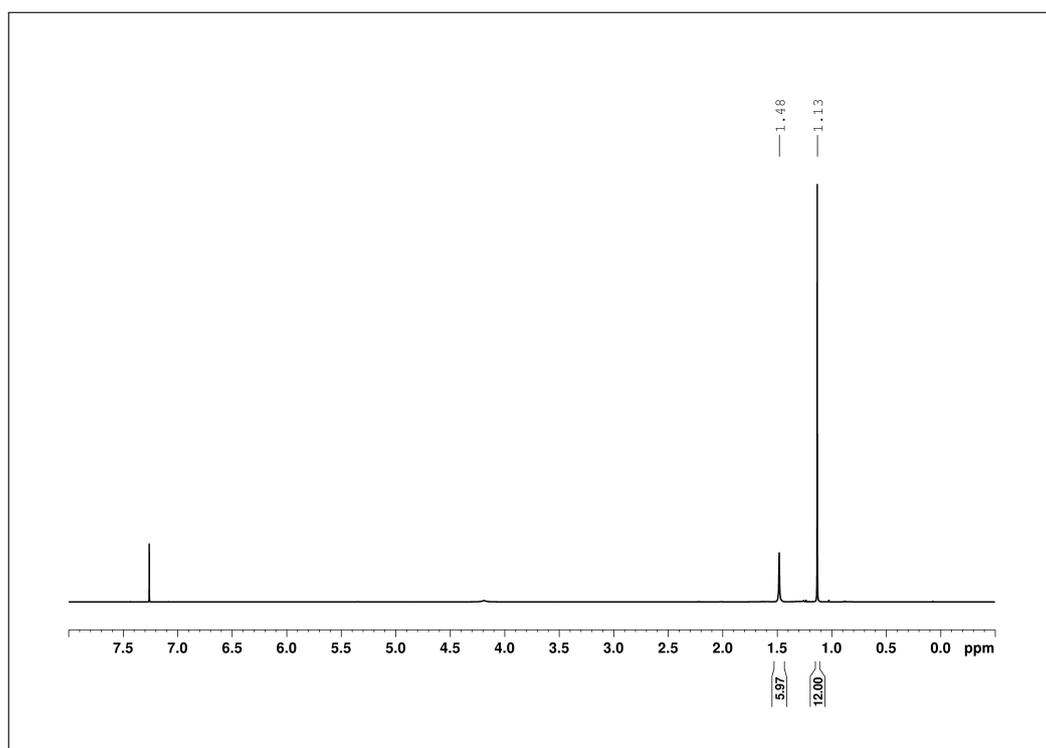


Abb. A.1:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von TEMPOH ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz).

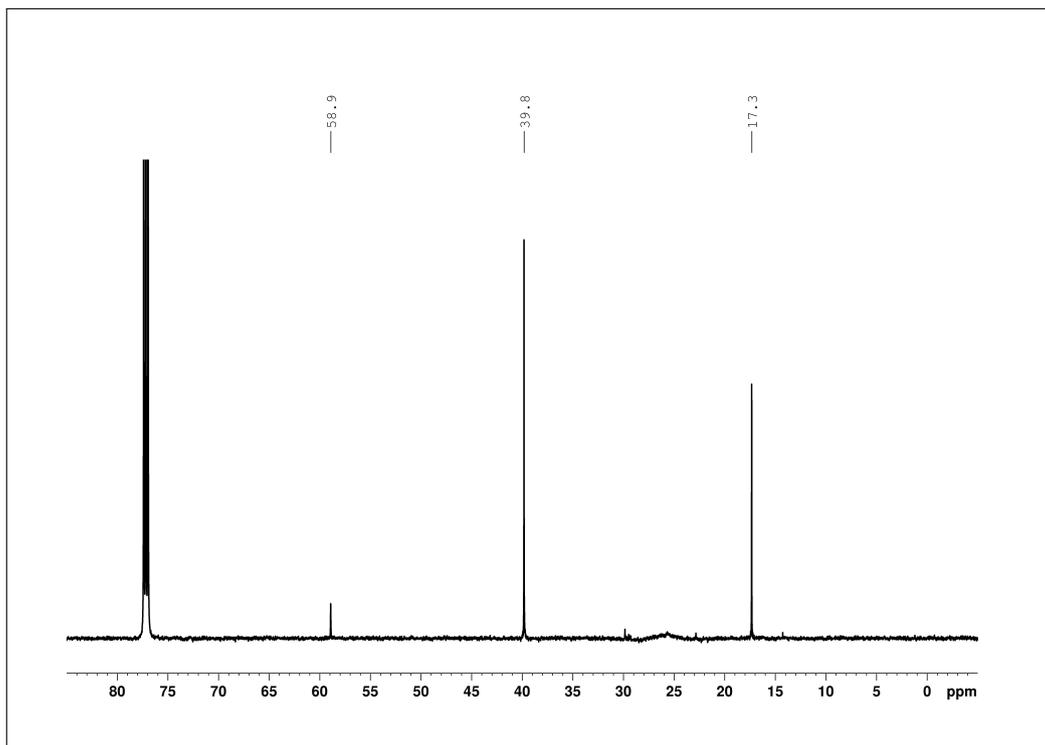


Abb. A.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von TEMPOH ( $\text{CDCl}_3$ , 151 MHz).

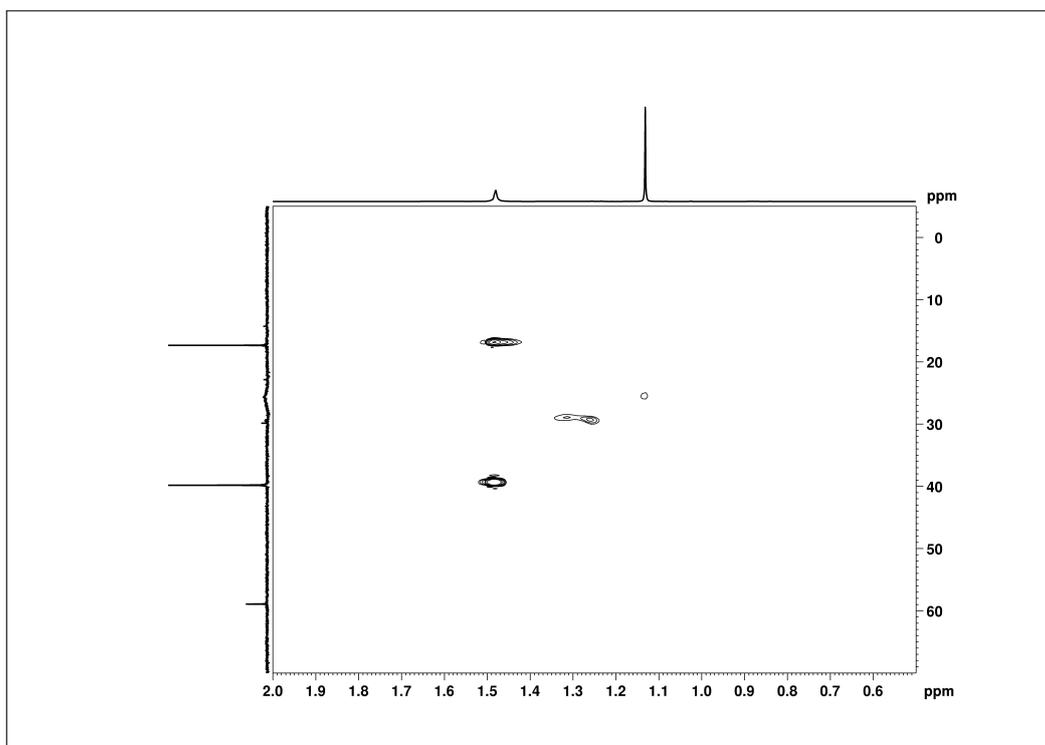


Abb. A.3: HSQC-NMR-Spektrum von TEMPOH ( $\text{CDCl}_3$ , 600/151 MHz).

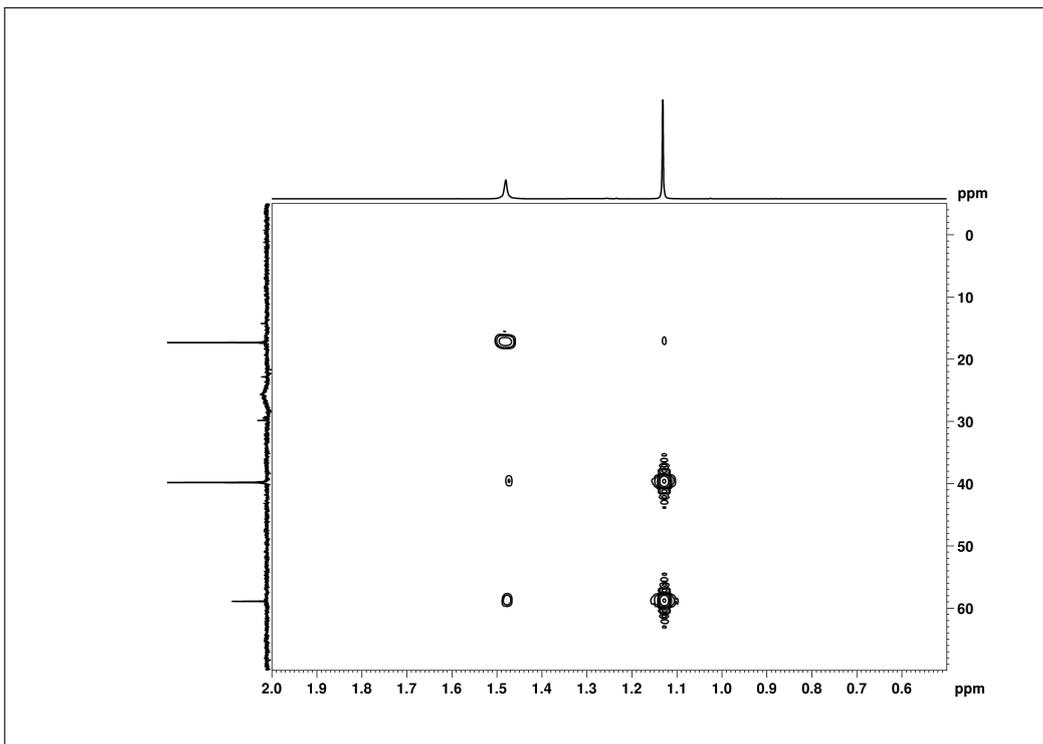


Abb. A.4: HMBC-NMR-Spektrum von TEMPOH ( $\text{CDCl}_3$ , 600/151 MHz).



# Anhang B

## MATLAB-Programme

Zur Anwendung der Programme sollten die folgenden Hinweise beachtet werden:

- Das Importieren der Dateien aus GPES bedingt die richtige Wahl des Dateinamens, welcher sich wie folgt zusammensetzt:

***kxy***

Der Buchstabe **k** („korrigiert“) deutet auf bereits grundstromkorrigierte und geglättete Cyclovoltammogramme hin. Dateien ohne diesen Anfangsbuchstaben werden von den Programmen ignoriert.  $x \in \mathbb{N}$  gibt die Anzahl an Zugaben der Stammlösung an und  $y \in \mathbb{N}_0$  symbolisiert aufsteigend die Zunahme der Vorschubgeschwindigkeit.

- Weiterhin sind alle importierten sowie ausgegebenen Potentialwerte nicht gegen  $F_c/F_c^+$  korrigiert.

## B.1 Importieren von Dateien aus GPES

```
1 function dataOut = importFiles(path)
2
3 %input Arguments:
4 %path: path to the folder which contains the corrected CV
      data of an experiment; has to be put in quotation marks
5
6 fileList = dir(path); %list the contents of the folder path
7
8 %filters all ocw-files with a 'k' in the name:
9 kfiles = contains({fileList(:).name},'.ocw') & strcmp({
      fileList(:).name},'k',1);
10 fileList = fileList(kfiles);
11
12     kOld = [];
13     iValue = 1;
14     kCounter = 1;
15     for index = 1:length(fileList)
16         kCurrent = fileList(index).name(2);
17         if kCurrent ~= kOld %first expression is always
           false
18
19             dataOut{kCounter,1} = values; %copy values to
           cell array
20
21             values = []; %clear variable
22
23             kCounter = kCounter + 1;
24             iValue = 1;
25         end
26
27     %read file:
```

```

28     filename = horzcat(fileList(index).folder, '\',
        fileList(index).name); %creates path for the
        file
29     values{1,iValue} = readFile(filename); %saves U/I
        in values
30
31     %Increase counter:
32     kOld = kCurrent;
33     iValue = iValue + 1;
34     end
35
36     dataOut{kCounter,1} = values; %we are done looping
        through the files, copy remaining values
37
38     end
39
40     function data = readFile(filename)
41
42     rawDataString = fileread(filename); %read file
        unconverted
43
44     rawData = strtrim(regex(rawDataString, '\n', 'split').')
        ; %split into single lines
45
46     %convert lines:
47     Linenumber = length(rawData);
48     data = zeros(Linenumber,2);
49     deleteRow = false(Linenumber,1);
50     for index = 1:Linenumber
51         if index > 2 %first two line contain non relevant
            data, so we set the delete flag to true and
            process only lines with index > 2
52             strSplit = strsplit(rawData{index}, ' '); %

```

## Anhang B Programme

```
        splits into two columns
53     values = str2double(strSplit); %converts the
        text to double precision values
54     if ~all(isnan(values))
55         data(index,:) = values;
56     else
57         deleteRow(index) = true;
58     end
59     else
60         deleteRow(index) = true;
61     end
62 end
63
64     data = data(~deleteRow,:); %remove lines we do not need
        (contain empty or NaN values)
65 end
```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
1 function AlphaMarcus(T,D,path)
2
3 %input Arguments:
4 %T:temperature in K
5 %D: diffusion coefficient in cm2/s
6 %path: file path of the experiment ('D:\...')
7
8 dataOut = importFiles(path); %imports .ocw data in a cell
   array; every cell represents a E/i-matrix of one
   concentration and one scan rate
9
10 M=156.25; %molar mass TEMPO
11 F=96485.33212; %faraday constante
12 R=8.31446261815324; %gas constant
13 n=1; %number of transferred electrons
14
15 %asks for the volume of the elektrolyte in the cell , the
   volume and weighed
16 %portion of the stock solution
17 V=input('volume of the cell');
18 Stammmg=input('weighed portion stock solution in mg');
19 Stammvol=input('volume stock solution in mL');
20
21 while true %asks for the volume of the stock solution which
   is added to the electrolyte; ', ' is used as separator
22   str=input('Addition of the stock solution to
   electrolyte in microliter ', 's');
23   cb=str2double(strsplit(str, ', ')); %converts text to
   double precision values
24   if numel(cb) == length(dataOut)
```

```
25         break
26     end
27     disp('invalid number of additions') %infinite loop
        starts from the top if the number of additions is
        wrong
28 end
29
30 while true %asks for scan rates; ', ' is used as separator
31     str=input('scan rate in V/s:', 's');
32     v=str2double(strsplit(str, ', '));
33     if numel(v) == length(dataOut{1,1})
34         break
35     end
36     disp('Invalid number of scan rates!')
37 end
38
39 str=input('range of scan rates for the evaluation in V/s:',
        's'); %asks wich scan rates should be used in the
        programm; ', ' is used as separator
40 vneu=str2double(strsplit(str, ', '));
41 for index1=length(v):-1:1
42     if v(index1)<vneu(1)
43         v(index1) = [];
44         for index2=1:length(cb)
45             dataOut{index2,1}(:, index1) = [];
46         end
47     elseif v(index1)>vneu(2)
48         v(index1) = [];
49         for index2=1:length(cb)
50             dataOut{index2,1}(:, index1) = [];
51         end
52     end
53 end
```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
54
55 %asks for different parameter of the experiment:
56 A=input('surface of the working electrode in cm2');
57 Startpotential=input('starting potential');
58 E0=input('standard potential');
59 Sys=input('Verwendetes System: Acetonitril, Acetat, Benzoat,
           Salicylat, Tosylat', 's');
60
61 set(gca, 'TickLabelInterpreter', 'latex'); %sets axis
           labels to 'latex'
62 mkdir(path, 'BestimmungAlpha') %makes a new folder in 'path'
           where the results are going to be saved
63
64 Stammkonz=Stammmg/M/Stammvol; %calculates concentration of
           stock solution in mol/L
65
66 for index=2:length(cb) %calculates concentrations cb of
           electrolyte in cell after every addition
67     cb(index)=cb(index)+cb(index-1);
68 end
69 for index=1:length(cb)
70     cb(index)=Stammkonz*10-6*cb(index)/(10-6*cb(index)
           +10-3*V);
71 end
72
73 Geschwindigkeiten=string(v); %saves scan rates in a string.
           Allows captions in figures and excel
74 Geschwindigkeiten=strcat(Geschwindigkeiten, " V/s");
75
76 Eumschalt=zeros(length(cb),length(v)); %optimize running
           time
77 Umschalt=zeros(length(cb),length(v));
78 deltat=zeros(length(cb),length(v));
```

## Anhang B Programme

```
79 E_start=zeros(length(cb),length(v));
80 E_end=zeros(length(cb),length(v));
81 E_red=zeros(length(cb),length(v));
82 Imax_Kurves=zeros(length(cb),length(v));
83 Imax=zeros(length(cb),length(v));
84
85 for index1=1:length(cb) %optimize running time
86     for index2=1:length(v)
87         for index3=3:7
88             dataOut{index1,1}{1,index2}(:,index3)=0;
89         end
90     end
91 end
92
93 for index1=1:length(cb) %identifies vertex potential of
    every E/i-matrix
94     for index2=1:length(v)
95         Umschalt(index1,index2)=find(dataOut{index1,1}{1,
            index2}(:,1)==min((dataOut{index1,1}{1,index2}
            }(:,1)))));
96         Eumschalt(index1,index2)=dataOut{index,1}{1,index2}
            }((Umschalt(index1,index2)),1);
97     end
98 end
99
100 for index1=1:length(cb) %needed to find start potential
101     for index2=1:length(v)
102         for index3=1:length(dataOut{index1,1}{1,index2}
            }(:,1))
103             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,3)=dataOut{
                index1,1}{1,index2}(index3,1)-Startpotential
                ;
104         end
```

```

105     end
106 end
107 for index1=1:length(cb) %delete all data except reduction
108     for index2=1:length(v)
109         var=find(diff(dataOut{index1,1}{1,index2}(:,3)<0));
110         if (isempty(var))
111             E_start(index1,index2)=1;
112             E_end(index1,index2)=length(dataOut{index1
113                 ,1}{1,index2}(:,3));
114         elseif length(var)==1
115             E_start(index1,index2)=1;
116             E_end(index1,index2)=length(dataOut{index1
117                 ,1}{1,index2}(:,3));
118         else
119             for index3=1:length(var)
120                 if dataOut{index1,1}{1,index2}(var(index3)
121                     ,1)>dataOut{index1,1}{1,index2}(var(
122                         index3)+1,1)
123                     E_start(index1,index2)=var(index3)+1;
124                 elseif dataOut{index1,1}{1,index2}(var(
125                     index3),1)<dataOut{index1,1}{1,index2}(
126                         var(index3)+1,1)
127                     E_end(index1,index2)=var(index3)+1;
128                 end
129             end
130         end
131     end
132     for index3=length(dataOut{index1,1}{1,index2}(:,1))
133         :-1:1
134         if index3<=E_start(index1,index2)
135             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,:)=[];
136         elseif index3>=E_end(index1,index2)
137             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,:)=[];
138         end

```

## Anhang B Programme

```
131     end
132 end
133 end
134
135 for index1=1:length(cb)%saves E-E0 and normalised current
    in 3rd and 4th column of every E/i-matrix
136     for index2=1:length(v)
137         for index3=1:length(dataOut{index1,1}{1,index2
            }(:,1))
138             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,3)=dataOut{
                index1,1}{1,index2}(index3,1)-E0;
139             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,4)=dataOut{
                index1,1}{1,index2}(index3,2)/(cb(index1)*
                sqrt(v(index2)));
140         end
141     end
142 end
143
144 figure(1) %plot normalised CV (one plot per concentration)
145 title('normierte Ströme')
146 for index1=1:length(cb)
147     temp_var = strcat(num2str(index1),'. Konzentration'); %
        gives every plot the title index1. Konzentration
148     subplot(3,3,index1)
149     h(1)=plot(dataOut{index1,1}{1,1}(:,3),dataOut{index1
        ,1}{1,1}(:,4),'DisplayName',Geschwindigkeiten(1));
150     hold on
151     for index2=2:length(v)
152         h(index2)=plot(dataOut{index1,1}{1,index2}(:,3),
            dataOut{index1,1}{1,index2}(:,4),'DisplayName',
            Geschwindigkeiten(index2));
153     end
154     hold off
```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
155     title(temp_var)
156     xlabel('{\it E-E^0}/V')
157     ylabel('{\it i/(C^0\ surd{v})}/AsV^{-1}mol^{-1}')
158     %legend({'0.05 V/s', '0.1 V/s', '0.2 V/s', '0.5 V/s', '1 V/
        s', '1.993 V/s', '5.038 V/s'}, 'FontSize', 5, 'Location
        ', 'best')
159     legend(h, 'FontSize', 5, 'Location', 'best')
160 end
161 set(gcf, 'PaperPosition', [0 0 25 18])%change size of picture
        so that legend is smaler after printing
162 print(figure(1), fullfile(path, 'BestimmungAlpha', '
        normierte_CV.png'), '-dpng', '-r600') %save figure in
        folder; -rX changes quality of the picture
163
164 for index1=1:length(cb) %saves time in 4th column of every
        E/i-matrix
165     for index2=1:length(v)
166         for index3=1:length(dataOut{index1,1}{1,index2
            }(:,1))
167             if index3<=Umschalt(index1,index2)
168                 time=abs(dataOut{index1,1}{1,index2}(index3
                    ,1)-dataOut{index1,1}{1,index2}(1,1))/v(
                    index2);
169
170                 else
171                     time=abs(dataOut{index1,1}{1,index2}(
                            Umschalt(index1,index2),1)-dataOut{
                            index1,1}{1,index2}(1,1))/v(index2)+abs(
                            dataOut{index1,1}{1,index2}(Umschalt(
                            index1,index2),1)-dataOut{index1,1}{1,
                            index2}(index3,1))/v(index2);
172                 end
173                 dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,4)=time;
```

```
174     end
175     end
176 end
177
178 for index1=1:length(cb) %creates matrix with delta t for
    every scan rate/concentration
179     for index2=1:length(v)
180         deltat(index1 ,index2)=dataOut{index1 ,1}{1 ,index2
            }(2 ,4)-dataOut{index1 ,1}{1 ,index2 }(1 ,4);
181     end
182 end
183
184 for index1=1:length(cb) %calculate and saves semiintegral
    und 5th column of every E/i-matrix
185     for index2=1:length(v)
186         for index3=1:length(dataOut{index1 ,1}{1 ,index2
            }(: ,1))
187             sum=0;
188             for index4=1:index3
189                 sum=sum+dataOut{index1 ,1}{1 ,index2 }(index4
                    ,2)*sqrt(deltat(index1 ,index2))/sqrt(
                    index3-index4+0.5);
190             end
191             CurrentI=1/sqrt(pi)*sum;
192             dataOut{index1 ,1}{1 ,index2 }(index3 ,5)=CurrentI;
193         end
194     end
195 end
196
197
198 figure(2) %plot semiintegral (one plot per concentration)
199 title( 'Semiintegrale ' )
200 h = [];
```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
201 for index1=1:length(cb)
202     temp_var = strcat(num2str(index1), '. Konzentration ');
203     subplot(3,3,index1)
204     h(1)=plot(dataOut{index1,1}{1,1}(:,1),dataOut{index1
        ,1}{1,1}(:,5), 'DisplayName', Geschwindigkeiten(1));
205     hold on
206     for index2=2:length(v)
207         h(index2)=plot(dataOut{index1,1}{1,index2}(:,1),
            dataOut{index1,1}{1,index2}(:,5), 'DisplayName',
            Geschwindigkeiten(index2));
208     end
209     hold off
210     title(temp_var)
211     xlabel('{\it E}/V vs. Ag/Ag^{+}')
212     ylabel('{\it I}/As^{0.5}')
213     legend(h, 'FontSize',5, 'Location', 'best')
214 end
215 set(gcf, 'PaperPosition', [0 0 25 18])
216 print(figure(2), fullfile(path, 'BestimmungAlpha', '
    Semiintegrale.png'), '-dpng', '-r600')
217
218 for index1=1:length(cb) %calculate plateau value I_l at
    vertex potential
219     for index2=1:length(v)
220         Imax_Kurves(index1, index2)=find(dataOut{index1
            ,1}{1, index2}(:,1)==min(dataOut{index1,1}{1,
            index2}(:,1)));
221         Imax(index1, index2)=dataOut{index1,1}{1, index2}(
            Imax_Kurves(index1, index2),5);
222     end
223 end
224
225
```

## Anhang B Programme

```
226 %limits the range of the potential dependent on the used
      system
227 if strcmp(Sys, 'Acetonitril')
228     for index1=1:length(cb)%delete all rows except the
        range between 0.1V before and 0.15V after the
        reduction potential
229         for index2=1:length(v)
230             E_red(index1, index2)=find(dataOut{index1,1}{1,
                index2}(:,2)==min((dataOut{index1,1}{1,
                index2}(:,2))),1, 'last'); %search for
                reduction potential
231             for index3=length(dataOut{index1,1}{1, index2
                }(:,1)):-1:1
232                 if dataOut{index1,1}{1, index2}(index3,1)<=(
                    dataOut{index1,1}{1, index2}(E_red(index1
                    , index2),1) -0.15)
233                     var=index3;
234                 end
235                 if dataOut{index1,1}{1, index2}(index3,1)<=(
                    dataOut{index1,1}{1, index2}(E_red(index1
                    , index2),1) +0.1)
236                     var2=index3;
237                 end
238             end
239             dataOut{index1,1}{1, index2}(var+1:length(
                dataOut{index1,1}{1, index2}(:,1)), :) = [];
240             dataOut{index1,1}{1, index2}(1:var2, :) = [];
241         end
242     end
243 elseif strcmp(Sys, 'Acetat')
244     for index1=1:length(cb)%delete all rows starting from
        0.2V after the reduction potential
245         for index2=1:length(v)
```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
246 E_red(index1 , index2)=find(dataOut{index1 ,1}{1 ,  
    index2 }(:,2))=min((dataOut{index1 ,1}{1 ,  
    index2 }(:,2))) ,1, 'last ');  
247 for index3=length(dataOut{index1 ,1}{1 ,index2  
    }(:,1)):-1:1  
248     if dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(index3 ,1)<=(  
        dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(E_red(index1  
        ,index2) ,1) -0.2)  
249         var=index3 ;  
250     end  
251 end  
252     dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(var +1:length(  
        dataOut{index1 ,1}{1 ,index2 }(:,1)) ,:)=[];  
253 end  
254 end  
255 elseif (strcmp(Sys , 'Benzoat ')) || (strcmp(Sys , 'Salicylat '))  
256     for index1=1:length(cb)%delete all rows starting from  
    0.1V after the reduction potential  
257     for index2=1:length(v)  
258         E_red(index1 , index2)=find(dataOut{index1 ,1}{1 ,  
            index2 }(:,2))=min((dataOut{index1 ,1}{1 ,  
            index2 }(:,2))) ,1, 'last ');  
259         for index3=length(dataOut{index1 ,1}{1 ,index2  
            }(:,1)):-1:1  
260             if dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(index3 ,1)<=(  
                dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(E_red(index1  
                ,index2) ,1) -0.1)  
261                 var=index3 ;  
262             end  
263         end  
264         dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(var +1:length(  
            dataOut{index1 ,1}{1 ,index2 }(:,1)) ,:)=[];  
265     end
```

```

266     end
267 elseif strcmp(Sys, 'Tosylat')
268     for index1=1:length(cb)%delete all rows starting after
        the reduction potential
269         for index2=1:length(v)
270             E_red(index1, index2)=find(dataOut{index1,1}{1,
                index2}(:,2))=min((dataOut{index1,1}{1,
                index2}(:,2))),1, 'last');
271             for index3=length(dataOut{index1,1}{1, index2
                }(:,1)):-1:1
272                 if dataOut{index1,1}{1, index2}(index3,1)<=(
                dataOut{index1,1}{1, index2}(E_red(index1
                , index2),1))
273                     var=index3;
274                 end
275             end
276             dataOut{index1,1}{1, index2}(var+1:length(
                dataOut{index1,1}{1, index2}(:,1)), :) = [];
277         end
278     end
279 end
280
281 if (strcmp(Sys, 'Acetat')) || (strcmp(Sys, 'Benzoat')) || (
strcmp(Sys, 'Salicylat')) || (strcmp(Sys, 'Tosylat'))
282     str=input('boundaries of the used Semiintegral of the
        reduction:', 's'); %asks for the persentuage amount
        of the semiintegral (reduction) which has to be used
        in further calculations
283     redboundary=str2double(strsplit(str, ','))/100; %
        converts the expression into a matrix
284     for index1=1:length(cb) %set all rows in which I isn't
        between the boundarys redboundary to zero
285         for index2=1:length(v)

```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
286     for index3=1:length(dataOut{index1,1}{1,index2
      }(:,1))
287         if abs(dataOut{index1,1}{1,index2}(index3
          ,5))<abs(Imax(index1,index2)*redboundary
            (1))
288             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,:)
              =0;
289         elseif abs(dataOut{index1,1}{1,index2}(
          index3,5))>abs(Imax(index1,index2)*
            redboundary(2))
290             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,:)
              =0;
291         else
292             continue
293         end
294     end
295 end
296 end
297 end
298
299 for index1=1:length(cb) %delete all rows which contains
      only zeros
300     for index2=1:length(v)
301         dataOut{index1,1}{1,index2}(all(~dataOut{index1
          ,1}{1,index2},2),:)=[];
302     end
303 end
304
305 for index1=1:length(cb) %calculate ln k for a irreversible
      system
306     for index2=1:length(v)
307         for index3=1:length(dataOut{index1,1}{1,index2
          }(:,1))
```

## Anhang B Programme

```
308         dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(index3 ,6)=log(sqrt(
           D))+log(dataOut{index1 ,1}{1 ,index2}(index3
           ,2)/(Imax(index1 ,index2)-dataOut{index1
           ,1}{1 ,index2}(index3 ,5)));
309     end
310 end
311 end
312
313 for index1=1:length(cb) %saves E-E0 and ln k values for all
       scan rates in one matrix per concentration and sorts it
314     matrix=dataOut{index1 ,1}{1 ,1}(:,3);
315     matrix2=dataOut{index1 ,1}{1 ,1}(:,6);
316     for index2=2:length(v)
317         matrix=vertcat(matrix ,dataOut{index1 ,1}{1 ,index2
           }(:,3));
318         matrix2=vertcat(matrix2 ,dataOut{index1 ,1}{1 ,index2
           }(:,6));
319     end
320     dataOut{index1 ,1}{3 ,1}(:,1)=matrix;
321     dataOut{index1 ,1}{3 ,1}(:,2)=matrix2;
322     dataOut{index1 ,1}{3 ,1}=sortrows(dataOut{index1
           ,1}{3 ,1},1);
323 end
324
325 for index1=1:length(cb) %delete rows of E-E0/ln k-matrix in
       which  $E-E^0 < -0.8$  or  $E-E^0 > 0.3$  to zero; needed for
       fitting the ln k values
326     for index2=length(dataOut{index1 ,1}{3 ,1}(:,1)):-1:1
327         while dataOut{index1 ,1}{3 ,1}(index2 ,1) < -0.8
328             dataOut{index1 ,1}{3 ,1}(index2 ,:)=[];
329         end
330         while dataOut{index1 ,1}{3 ,1}(index2 ,1) > 0.3
331             dataOut{index1 ,1}{3 ,1}(index2 ,:)=[];
```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
332     end
333 end
334 end
335
336 koefflnk=zeros(length(cb),3); %creates matrix for
      coefficients of the fit
337
338 for index1=1:length(cb) %polynomial fit 2nd order for ln k
339     koefflnk(index1,:)=polyfit(dataOut{index1,1}{3,1}(:,1),
      dataOut{index1,1}{3,1}(:,2),2);
340     dataOut{index1,1}{3,1}(:,3)=polyval(koefflnk(index1,:),
      dataOut{index1,1}{3,1}(:,1));
341 end
342
343 figure(3) %plot ln k and fitted parabola (one plot per
      concentration)
344 title('Geschwindigkeitskonstante')
345 h=[];
346 for index1=1:length(cb)
347     temp_var = strcat(num2str(index1),'. Konzentration');
348     subplot(3,3,index1)
349     h(1)=plot(dataOut{index1,1}{1,1}(:,3),dataOut{index1,
      1}{1,1}(:,6), 'DisplayName',Geschwindigkeiten(1));
350     hold on
351     for index2=2:length(v)
352         h(index2)=plot(dataOut{index1,1}{1,index2}(:,3),
      dataOut{index1,1}{1,index2}(:,6), 'DisplayName',
      Geschwindigkeiten(index2));
353     end
354     h(length(v)+1)=plot(dataOut{index1,1}{3,1}(:,1),dataOut
      {index1,1}{3,1}(:,3), 'DisplayName','gefittete
      Parabel'); %plot fitted parabola
355     hold off
```

## Anhang B Programme

```
356     title(temp_var)
357     xlabel('{\it E-E^0}/V')
358     ylabel('ln {\it k}/ln(cm/s)')
359     legend(h, 'FontSize',5, 'Location', 'best')
360 end
361 set(gcf, 'PaperPosition', [0 0 25 18])
362 print(figure(3), fullfile(path, 'BestimmungAlpha', '
    Geschwindigkeitskonstante.png'), '-dpng', '-r600')
363
364 for index1=1:length(cb) %calculate rate constant by fitted
    parabola
365     lnks=koefflnk(index1,3);
366     ks(index1)=exp(lnks);
367 end
368
369 for index1=1:length(cb) %calculate slope of the ln k curve;
    takes a group of points (+-2 per point), does a linear
    regression. the slope of the regression line is used for
    further calculations of alpha
370     for index2=1:length(v)
371         for index3=3:10:length(dataOut{index1,1}{1,index2
            }(:,1))-3 %does the calculations just for every
            tenth point
372             linreg(index1,:)=polyfit(dataOut{index1,1}{1,
                index2}(index3-2:index3+2,1),dataOut{index1
                ,1}{1,index2}(index3-2:index3+2,6),1);
373             dataOut{index1,1}{1,index2}(index3,7)=-R*T/(n*F
                )*linreg(index1,1);
374         end
375         delete=find(dataOut{index1,1}{1,index2}(:,7)==0);
376         dataOut{index1,1}{1,index2}(delete,:)=[];
377     end
378 end
```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
379
380 matrix = [];
381 matrix2 = [];
382 for index1=1:length(cb) %saves the E-E0 and alpha values
    for all scan rates in one matrix per concentration
383     matrix=dataOut{index1,1}{1,1}(:,3);
384     matrix2=dataOut{index1,1}{1,1}(:,7);
385     for index2=2:length(v)
386         matrix=vertcat(matrix,dataOut{index1,1}{1,index2
            }(:,3));
387         matrix2=vertcat(matrix2,dataOut{index1,1}{1,index2
            }(:,7));
388     end
389     dataOut{index1,1}{2,1}(:,1)=matrix;
390     dataOut{index1,1}{2,1}(:,2)=matrix2;
391     dataOut{index1,1}{2,1}=sortrows(dataOut{index1
        ,1}{2,1},1);
392 end
393
394 koeff=zeros(length(cb),2);
395
396 for index1=1:length(cb) %polynomial fit first order for all
    alpha values per concentration
397     koeff(index1,:)=polyfit(dataOut{index1,1}{2,1}(:,1),
        dataOut{index1,1}{2,1}(:,2),1);
398     dataOut{index1,1}{2,1}(:,3)=polyval(koeff(index1,:),
        dataOut{index1,1}{2,1}(:,1));
399 end
400
401
402 figure(4) %plot alpha (one plot per concentration)
403 title('Transferkoeffizient')
404 h = [];
```

```

405 for index1=1:length(cb)
406     temp_var = strcat(num2str(index1), '. Konzentration ');
407     subplot(3,3,index1)
408     h(1)=plot(dataOut{index1,1}{1,1}(:,3),dataOut{index1
        ,1}{1,1}(:,7), 'DisplayName',Geschwindigkeiten(1));
409     hold on
410     for index2=2:length(v)
411         h(index2)=plot(dataOut{index1,1}{1,index2}(:,3),
            dataOut{index1,1}{1,index2}(:,7), 'DisplayName',
            Geschwindigkeiten(index2));
412     end
413     h(length(v)+1)=plot(dataOut{index1,1}{2,1}(:,1),dataOut
        {index1,1}{2,1}(:,3), '. ', 'DisplayName', '
        Ausgleichsgerade ');
414     hold off
415     title(temp_var)
416     xlabel('{\it E-E^0}/V')
417     ylabel('{\it \alpha}')
418     legend(h, 'FontSize',5, 'Location', 'best')
419 end
420 set(gcf, 'PaperPosition', [0 0 25 18])
421 print(figure(4), fullfile(path, 'BestimmungAlpha', 'Alpha.png'
        ), '-dpng', '-r600')
422
423 sum1=0;
424 sum2=0;
425 for index1=1:length(cb) %calculate meanvalue of all alpha
        lines
426     sum1=sum1+koeff(index1,1);
427     sum2=sum2+koeff(index1,2);
428 end
429
430 poly(1)=sum1/length(cb);

```

## B.2 Bestimmung von $\alpha$ und $k_s$ mittels Semiintegration

```
431 poly(2)=sum2/length(cb);
432 alpha(:,1)=dataOut{index1,1}{2,1}(:,1);
433 alpha(:,2)=polyval(poly,dataOut{index1,1}{2,1}(:,1)); %line
      for alpha as mean value for all concentrations and scan
      rates
434
435 figure(5)
436 title('Alpha')
437 plot(alpha(:,1),alpha(:,2))
438 xlabel('{\it E-E^0}/V')
439 ylabel('{\it \alpha}')
440 legend({'alpha','Ausgleichsgerade'},'Location','best')
441 print(figure(5),fullfile(path, 'BestimmungAlpha','
      Alpha_gesamt.png'),'-dpng','-r600')
442
443 Steigung_alpha=poly(1);
444 y_Achsenabschnitt_alpha=poly(2);
445 intrBarr=1/8*1/poly(1) %calculate intrinsic barrier
446 lambda=4*intrBarr %calculate lambda
447 ks_semiintegration=mean(ks) %calculate k_s as value of ln k
      at E-E^0=0
448
449 end
```

## B.3 Simulation der Reduktion von TEMPO

```
1 function TEMPOSimulationMarcus(V,T,E0,h,D,k,intrBarr ,path)
2
3 %input Arguments:
4 %V: volume of the electrolyte in the cell in mL
5 %T: temperature in K
6 %E0: standard potential in V
7 %h: increment of the distances to the electrode surface
8 %D: diffusion coefficient in cm2/s
9 %k: transfer rate constant in cm/s
10 %intrBarr: intrinsic barrier in V
11 %path: file path of the experiment ('D:\...')
12
13
14 dataOut = importFiles(path); %imports .ocw data in a cell
    array; every cell represents a E/i–matrix of one
    concentration and one scan rate
15
16 M=156.25; %molar mass TEMPO
17 F=96485.33212; %faraday constant
18 R=8.31446261815324; %gas constant
19 n=1; %number of transferred electrons
20
21 %asks for the volume and weighed portion of the stock
    solution
22 Stammmg=input('weighed portion stock solution in mg');
23 Stammvol=input('volume stock solution in mL');
24
25 while true %asks for the volume of the stock solution which
    is added to the electrolyte; ', ' is used as separator
26    str=input('Addition of the stock solution to
        electrolyte in microliter ', 's');
```

### B.3 Simulation der Reduktion von TEMPO

```
27     cb=str2double(strsplit(str,',')); %converts text to
        double precision values
28     if numel(cb)== length(dataOut)
29         break
30     end
31     disp('invalid number of additions') %infinite loop
        starts from the top if the number of additions is
        wrong
32 end
33
34 while true %asks for scan rates; ',' is used as separator
35     str=input('scan rate in V/s:','s');
36     v=str2double(strsplit(str,','));
37     if numel(v) == length(dataOut{1,1})
38         break
39     end
40     disp('Invalid number of scan rates!')
41 end
42
43 %asks for different parameter of the experiment:
44 A=input('surface of the working electrode in cm2');
45 Startpotential=input('starting potential');
46
47 set(gca, 'TickLabelInterpreter','latex'); %sets axis
        labels to 'latex'
48 mkdir(path, 'Simulation') %creates a new folder in 'path'
        where the results are going to be saved
49
50 Stammkonz=Stammmg/M/Stammvol; %calculates concentration of
        stock solution in mol/L
51
52 for index=2:length(cb) %calculates concentrations cb of
        electrolyte in cell after every addition
```

## Anhang B Programme

```
53     cb(index)=cb(index)+cb(index-1);
54 end
55 for index=1:length(cb)
56     cb(index)=Stammkonz*10-6*cb(index)/(10-6*cb(index)
        +10-3*V);
57 end
58
59 Umschalt=zeros(length(cb),length(v)); %optimize running
        time
60 Eumschalt=zeros(length(cb),length(v));
61 laenge=zeros(length(cb),length(v));
62 Estart=zeros(length(cb),length(v));
63 Eend=zeros(length(cb),length(v));
64 TAU=zeros(length(cb),length(v));
65 tmax=zeros(length(cb),length(v));
66 Xlim=zeros(length(cb),length(v));
67 maxx=zeros(length(cb),length(v));
68
69
70 for index1=1:length(cb) %set 3rd column of E/i to zero;
        optimize running time
71     for index2=1:length(v)
72         laenge(index1,index2)=length(dataOut{index1,1}{1,
            index2}(:,1));
73         dataOut{index1,1}{1,index2}(:,3)=0;
74
75     end
76 end
77
78 for index1=1:length(cb) %identifies vertex potential of
        every E/i-matrix
79     for index2=1:length(v)
80         Umschalt(index1,index2)=find(dataOut{index1,1}{1,
```

```

index2 } (:,1) == min((dataOut{index1,1}{1,index2
} (:,1))); %Findet Stelle der Potentialspalte ,
in der das Umschaltpotential steht
81 Eumschalt(index1 ,index2)=dataOut{index ,1}{1 ,index2
} ((Umschalt(index1 ,index2)) ,1); %
Umschaltpotential
82 end
83 end
84
85 for index1=1:length(cb) %delete all data except reduction
86 for index2=1:length(v)
87 Estart(index1 ,index2)=find(abs(dataOut{index1,1}{1 ,
index2 }(1:Umschalt(index1 ,index2) ,1)–
Startpotential)<=1E–3,1);
88 Eend(index1 ,index2)=find(abs(dataOut{index1,1}{1 ,
index2 }(1:laenge(index1 ,index2) ,1)–
Startpotential)<=3E–3,1, 'last ');
89 dataOut{index1,1}{1 ,index2 }(Eend(index1 ,index2)+1:
laenge(index1 ,index2) ,:)= [];
90 dataOut{index1,1}{1 ,index2 }(1:Estart(index1 ,index2)
–1 ,:)= [];
91 end
92 end
93
94
95 for index1=1:length(cb) %a third column is added to every E
/i–matrix which contains the potential differences E–E0
96 for index2=1:length(v)
97 for index3=1:length(dataOut{index1,1}{1 ,index2
} (:,1))
98 dataOut{index1,1}{1 ,index2 }(index3 ,3)=dataOut{
index1,1}{1 ,index2 }(index3 ,1)–E0;
99 end

```

## Anhang B Programme

```
100     end
101 end
102
103 deltat=0.95*h^2/(2*D); %calculate increment for distances
      of time on condition of D*deltat/h^2<=0.5
104
105 for index1=1:length(cb) %identifies 'new' vertex potential
      of every E/i-matrix
106     for index2=1:length(v)
107         Umschalt(index1,index2)=find(dataOut{index1,1}{1,
            index2}(:,1)==min((dataOut{index1,1}{1,index2}
            }(:,1))));
108         Eumschalt(index1,index2)=dataOut{index,1}{1,index2}
            }((Umschalt(index1,index2)),1);
109     end
110 end
111
112 for index1=1:length(cb) %calculates time TAU of one cycle (
      start potential -> vertex potential -> start potential)
113     for index2=1:length(v)
114         TAU(index1,index2)=2*abs(Eumschalt(index1,index2)-
            Startpotential)/v(index2);
115     end
116 end
117
118 for index1=1:length(cb)%calculates max number of time steps
119     for index2=1:length(v)
120         tmax(index1,index2)=round(TAU(index1,index2)/deltat
            );
121         if mod(tmax(index1,index2),2) ~= 0
122             tmax(index1,index2)=tmax(index1,index2)+1;
123         end
124     end
```

```

125 end
126
127
128 for index1=1:length(cb)
129     for index2=1:length(v)
130         delta=sqrt(D*TAU(index1 ,index2)); %calculates
            thickness of diffusion layer
131         Xlim(index1 ,index2)=6*delta;
132     end
133 end
134
135 LAMBDA=D*deltat/h^2; %calculates condition so that there
            are no oscillations
136
137 for index1=1:length(cb)%calculates max number of data
            points into the solution
138     for index2=1:length(v)
139         maxx(index1 ,index2)=round(Xlim(index1 ,index2)/h);
140     end
141 end
142
143 for index1=1:length(cb)%creates new matrix for simulation;
            saves time in 1st column
144     for index2=1:length(v)
145         for index3=0:tmax(index1 ,index2)
146             dataOut{index1 ,1}{2 ,index2 }(index3+1,1)=index3*
                deltat;
147         end
148     end
149 end
150
151 for index1=1:length(cb) %saves potential , E-E0 and alpha in
            2nd, 3rd and 4th column of simulation matrix

```

```

152     for index2=1:length(v)
153         for index3=1:tmax(index1 , index2)+1
154             if index3<=(tmax(index1 , index2) /2)
155                 dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,2)=v(
                    index2)*dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(
                    index3 ,1)+Startpotential ;
156             else
157                 dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,2)=
                    Startpotential-v(index2)*TAU(index1 ,
                    index2)/2+v(index2)*dataOut{index1 ,1}{2 ,
                    index2}(index3-tmax(index1 , index2) /2 ,1) ;
158             end
159                 dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,3)=dataOut{
                    index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,2)-E0 ;
160                 dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,4)=0.5+
                    dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,3) / (8*
                    intrBarr) ;
161         end
162     end
163 end
164
165 for index1=1:length(cb) %saves xi and eta in 5th and 6th
    column of simulation matrix
166     for index2=1:length(v)
167         for index3=1:tmax(index1 , index2)+1
168             dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,5)=exp(-F
                /(2*R*T)*(1+(dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(
                index3 ,3) ) / (8*intrBarr) ) *dataOut{index1
                ,1}{2 , index2}(index3 ,3) ) ;
169             dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3 ,6)=exp(F/(2*
                R*T)*(1-(dataOut{index1 ,1}{2 , index2}(index3
                ,3) ) / (8*intrBarr) ) *dataOut{index1 ,1}{2 ,
                index2}(index3 ,3) ) ;

```

### B.3 Simulation der Reduktion von TEMPO

```

170     end
171     end
172 end
173
174 for index1=1:length(cb)
175     for index2=1:length(v)
176         Matrix=ones(maxx(index1 ,index2) ,tmax(index1 ,index2)
            ); %creates space-time-matrix with only 1 as
            entries; rows: concentrations at the same
            distance to the electrode; columns
            concentrations at the same time
177         CA=cb(index1)*Matrix; %matrix with concentrations
            of TEMPO; at the beginning every entry is equal
            to the bulk concentration
178         CB=0*Matrix; %matrix with concentrations of TEMPOH/
            TEMPO-; at the beginning every entry is equal
            to 0
179         for index3=1:tmax(index1 ,index2)
180             for Raum=1:maxx(index1 ,index2)-2
181                 CA(Raum+1,index3+1)=CA(Raum+1,index3)+
                    LAMBDA*(CA(Raum ,index3)-CA(Raum+1,index3)
                    )-CA(Raum+1,index3)+CA(Raum+2,index3));
                    %calculates concentrations of TEMPO at
                    one time without c0(TEMPO)
182                 CB(Raum+1,index3+1)=CB(Raum+1,index3)+
                    LAMBDA*(CB(Raum ,index3)-CB(Raum+1,index3)
                    )-CB(Raum+1,index3)+CB(Raum+2,index3));
                    %calculates concentrations of TEMPO at
                    one time without c0(TEMPO)
183             end
184             CA(1 ,index3+1)=(D/h*CA(2 ,index3+1)+k*dataOut{
                    index1 ,1}{2 ,index2}(index3+1,6)*CB(2 ,index3
                    +1)+k*dataOut{index1 ,1}{2 ,index2}(index3

```

```

+1,6)*CA(2,index3+1))/(k*dataOut{index1
,1}{2,index2}(index3+1,5)+k*dataOut{index1
,1}{2,index2}(index3+1,6)+D/h); %calculate
concentration of TEMPO at the electro
surface
185 CB(1,index3+1)=CB(2,index3+1)+CA(2,index3+1)-CA
(1,index3+1); %calculate concentration of
TEMPOH at the electro surface
186 end
187 for index3=1:tmax(index1,index2)
188 g(index3)=1/(12*h)*(-25*CA(1,index3)+48*CA(2,
index3)-36*CA(3,index3)+16*CA(4,index3)-3*CA
(5,index3));%calculate concentration
gradient by 5-point-methode
189 dataOut{index1,1}{2,index2}(index3,7)=-g(index3
)*n*F*A*D*10^-3; %calculate current
190 end
191 end
192 end
193
194 %plot measured and simulated CV at different scan rates and
concentrations:
195 figure(1)
196 title('Simulierte Cyclovoltammogramme $v=0.1$ V/s')
197 for index2 = 1:length(v)
198 if v(index2)==0.1
199 for index1=1:length(cb)
200 temp_var = strcat(num2str(index1),'.
Konzentration'); %gives every plot the title
index1. Konzentration
201 subplot(3,3,index1)
202 plot(dataOut{index1,1}{1,index2}(1:50:end,3),
dataOut{index1,1}{1,index2}(1:50:end,2),'.')

```

```

203     hold on
204     plot(dataOut{index1,1}{2,index2}(:,3),dataOut{
        index1,1}{2,index2}(:,7))
205     hold off
206     title(temp_var)
207     xlabel('{\it E-E^0}/V')
208     ylabel('{\it i}/A')
209     legend({'Experiment','Simulation'},'FontSize'
        ,5,'Location','best')
210     end
211     end
212 end
213 set(gcf, 'PaperPosition',[0 0 25 18])%change size of picture
        so that legend is smaler after printing
214 print(figure(1),fullfile(path, 'Simulation','100mVpers.png')
        ,'-dpng','-r600') %save figure in folder; -rX changes
        quality of the picture
215
216 figure(2)
217 title('Simulierte Cyclovoltammogramme $v=0.5$ V/s')
218 for index2 = 1:length(v)
219     if v(index2)==0.5
220         for index1=1:length(cb)
221             temp_var = strcat(num2str(index1),'.
                Konzentration');
222             subplot(3,3,index1)
223             plot(dataOut{index1,1}{1,index2}(1:50:end,3),
                dataOut{index1,1}{1,index2}(1:50:end,2),'.')
224             hold on
225             plot(dataOut{index1,1}{2,index2}(:,3),dataOut{
                index1,1}{2,index2}(:,7))
226             hold off
227             title(temp_var)

```

## Anhang B Programme

```
228         xlabel( '\it E-E^0/V')
229         ylabel( '\it i/A')
230         legend( { 'Experiment', 'Simulation' }, 'FontSize'
                ,5, 'Location', 'best')
231     end
232 end
233 end
234 set(gcf, 'PaperPosition', [0 0 25 18])
235 print(figure(2), fullfile(path, 'Simulation', '500mVpers.png')
        , '-dpng', '-r600')
236
237 figure(3)
238 title('Simulierte Cyclovoltammogramme $v=1.993$ V/s')
239 for index2 = 1:length(v)
240     if v(index2)==1.993
241         for index1=1:length(cb)
242             temp_var = strcat(num2str(index1), '
                Konzentration');
243             subplot(3,3,index1)
244             plot(dataOut{index1,1}{1,index2}(1:50:end,3),
                dataOut{index1,1}{1,index2}(1:50:end,2), '.');
245             hold on
246             plot(dataOut{index1,1}{2,index2}(:,3), dataOut{
                index1,1}{2,index2}(:,7))
247             hold off
248             title(temp_var)
249             xlabel( '\it E-E^0/V')
250             ylabel( '\it i/A')
251             legend( { 'Experiment', 'Simulation' }, 'FontSize'
                    ,5, 'Location', 'best')
252         end
253     end
254 end
```

### B.3 Simulation der Reduktion von TEMPO

```
255 set(gcf, 'PaperPosition',[0 0 25 18])
256 print(figure(3), fullfile(path, 'Simulation', '1993mVpers.png'
    ), '-dpng', '-r600')
257
258 end
```



# Literatur

- [1] J. S. Halpern, *Disaster Management & Response* **2005**, 1–2.
- [2] H. G. Aurich in *Nitrones, Nitronates and Nitroxides*, (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, Kap. 4, S. 313–370.
- [3] L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5138–5174.
- [4] O. Piloty, B. Schwerin, *Chem. Ber.* **1901**, *34*, 2354–2367.
- [5] H. Wieland, M. Offenbächer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 2111–2115.
- [6] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13–19.
- [7] P. Muller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [8] In *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, Compiled by A.D. McNaught und A. Wilkinsons. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**, Online version (2019-) created by S.J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8.
- [9] D. F. Bowman, T. Gillan, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6555–6561.
- [10] J. E. Nutting, M. Rafiee, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834–4885.
- [11] J. M. C. Gutteridge, B. Halliwell, *Free Radical Res. Commun.* **1993**, *19*, 141–158.
- [12] J. P. Blinco, J. L. Hodgson, B. J. Morrow, J. R. Walker, G. D. Will, M. L. Coote, S. E. Bottle, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6763–6771.
- [13] G. Burton, E. Jauniaux, *Best Pract. Res. Clin. Obstet. Gynaecol.* **2011**, *25*, 287–299.
- [14] K. Chabita, P. C. Mandal, *Indian J. Chem.* **2002**, *41A*, 2231–2237.
- [15] J. L. Hodgson, M. Namazian, S. E. Bottle, M. L. Coote, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 13595–13605.

## Literatur

- [16] J. F. W. Keana, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 37–64.
- [17] M. F. Semmelhack, C. S. Chou, D. A. Cortes, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4492–4494.
- [18] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortés, C. S. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3374–3376.
- [19] A. Deronzier, D. Limosin, J.-C. Moutet, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1643–1647.
- [20] B. Chmielewska, P. Krzyczmonik, H. Scholl, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *395*, 167–172.
- [21] S. Kishioka, S. Ohki, T. Ohsaka, K. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 179–186.
- [22] Y. Kashiwagi, T. Nishimura, J. Anzai, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1317–1320.
- [23] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6732–6734.
- [24] T. Endo, T. Miyazawa, S. Shiihashi, M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3878–3879.
- [25] T. Miyazawa, T. Endo, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3395–3398.
- [26] B. Limoges, C. Degrand, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *422*, 7–12.
- [27] H. Xia, H.-L. Li, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *430*, 183–187.
- [28] F. Kato, A. Kikuchi, T. Okuyama, K. Oyaizu, H. Nishide, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10324–10327.
- [29] Z. Zhang, P. Chem, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 341–346.
- [30] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 351–354.
- [31] K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 222–227.
- [32] H. Nishide, S. Iwasa, Y.-J. Pu, T. Suga, K. Nakahara, M. Satoh, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 827–831.

- [33] B. P. Soule, F. Hyodo, K. Matsumoto, N. L. Simone, J. A. Cook, M. C. Krishna, J. B. Mitchell, *Free Radical Biol. Med.* **2007**, *42*, 1632–1650.
- [34] R. Weishaupt, G. Siqueira, M. Schubert, P. Tingaut, K. Maniura-Weber, T. Zimmermann, L. Thöny-Meyer, G. Faccio, J. Ihssen, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 3640–3650.
- [35] T. Vogler, A. Studer, *Synthesis* **2008**, *13*, 1979–1993.
- [36] D. Yang, C. Feng, J. Hu, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2384–2394.
- [37] B. Taitt, M. Bender, K.-S. Choi, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 265–275.
- [38] F. Wang, S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 561–574.
- [39] R. A. Sheldon, *Catal. Today* **2015**, *247*, 4–13.
- [40] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G.-J. T. Brink, A. Dijkman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 774–781.
- [41] T. Inokuchi, S. Matsumoto, T. Nishiyama, S. Torii, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 462–466.
- [42] P. L. Anelli, C. Biffi, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1987**, *51*, 2559–2562.
- [43] M. Schämamm, H. J. Schäfer, *Synlett* **2004**, *9*, 1601–1603.
- [44] M. Schämamm, H. J. Schäfer, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4956–4975.
- [45] Y. Kashiwagi, O. Hiroaki, O. Tetsuo, *Chem. Lett.* **1993**, *81*, 81–84.
- [46] M. S. Maji, T. Pfeifer, A. Studer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9690–9692.
- [47] R. Gracia, D. Mecerreyes, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2206–2214.
- [48] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438–9484.
- [49] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577–3613.
- [50] T. Liu, X. Wei, Z. Nie, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1501449.
- [51] X. Wei, W. Xu, M. Vijayakumar, L. Cosumbescu, T. Liu, V. Sprenkle, W. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7649–7653.

## Literatur

- [52] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, *Energy Storage Mater.* **2018**, *10*, 246–267.
- [53] M. Tsunaga, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 241–245.
- [54] J. R. Fish, S. G. Swarts, M. D. Sevilla, T. Malinski, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3745–3751.
- [55] Y. Kato, Y. Shimizu, L. Yijing, K. Unoura, H. Utsumi, T. Ogata, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2799–2802.
- [56] D. P. Hickey, D. A. Schiedler, I. Matanovic, P. V. Doan, P. Atanassov, S. D. Minteer, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16179–16186.
- [57] J. B. Gerken, Y. Q. Pang, M. B. Lauber, S. S. Stahl, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 7323–7330.
- [58] A. M. Janiszewska, M. Grzeszczuk, *Electroanalysis* **2004**, *16*, 1673–1681.
- [59] S. Kishioka, T. Ohsaka, K. Tokuda, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1589–1594.
- [60] J. B. Gerken, S. S. Stahl, *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1*, 234–243.
- [61] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [62] D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McGafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016–4093.
- [63] M. Tao, L. Wen, D. Huo, Z. Kuang, D. Song, Y. Wan, H. Zhao, J. Yan, A. Xia, *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 11275–11284.
- [64] M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004–5064.
- [65] S. Y. Reece, J. M. Hodgkiss, J. Stubbe, D. G. Nocera, *Phil. Trans. R. Soc.* **2006**, *361*, 1351–1364.
- [66] A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3381–3465.
- [67] J. Bonin, C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 372–381.
- [68] C. Costentin, C. Louault, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15817–15819.

- [69] R. Tyburski, T. Liu, S. D. Glover, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 560–576.
- [70] M. Vidakovic, S. G. Sligar, H. Li, T. L. Poulos, *Biochemistry* **1998**, *37*, 9211–9219.
- [71] M. Tanaka, K. Ishimori, M. Mukai, T. Kitagawa, I. Morishima, *Biochemistry* **1997**, *36*, 9889–9898.
- [72] E. C. Gentry, R. R. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1546–1556.
- [73] R. A. Binstead, B. A. Moyer, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2897–2899.
- [74] C. Costentin, D. H. Evans, M. Robert, J.-M. Savéant., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12490–12491.
- [75] R. I. Cukier, D. G. Nocera, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 337–369.
- [76] T. Irebo, S. Y. Reece, M. Sjödin, D. G. Nocera, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15462–15464.
- [77] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 7040–7061.
- [78] S. Hammes-Schiffer, A. A. Stuchebrukhov, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6939–6960.
- [79] J. Bonin, C. Costentin, C. Louault, M. Robert, M. Routier, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 3367–3372.
- [80] C. Costenin, C. Louault, M. Robert, J.-M. Savéant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 18143–18148.
- [81] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant in *Organic Electrochemistry*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, **2016**, Kap. 13, S. 481–509.
- [82] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Application*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2001**.
- [83] R. R. Cohen, T. Cvitas, J. G. Frey, B. Holmstrom, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. Strauss, M. Takami, A. J. Thor, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry - IUPAC Green Book*, 3. Aufl., RCS Publishing, **2007**.

## Literatur

- [84] J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2006**.
- [85] J. A. V. Butler, *Trans. Faraday Soc.* **1924**, *19*, 729–733.
- [86] T. Erdey-Grúz, M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* **1930**, *150A*, 203–213.
- [87] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161–1172.
- [88] C. Amatore in *Organic Electrochemistry*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, **2016**, Kap. 1, S. 3–96.
- [89] J.-M. Savéant, D. Tessier, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *65*, 57–66.
- [90] J.-M. Savéant, D. Tessier, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2192–2197.
- [91] J.-M. Savéant, D. Tessier, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1723–1727.
- [92] J.-M. Savéant, D. Tessier, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 57–72.
- [93] D. Garreau, J.-M. Savéant, D. Tessier, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3003–3007.
- [94] S. Antonello, F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12595–12600.
- [95] S. Antonello, M. Musumeci, D. D. M. Wayner, F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9541–9549.
- [96] S. Antonello, F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9668–9676.
- [97] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6788–6795.
- [98] C. P. Andrieux, A. Le Gorande, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6892–6904.
- [99] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10595–10602.
- [100] J.-M. Savéant, *Adv. Electron Transfer Chem.* **1994**, *4*, 53–116.
- [101] E. D. Verink, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 3. Aufl., (Hrsg.: R. W. Revie), John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2011**.
- [102] B. D. McCarthy, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1225–1231.
- [103] B. D. McCarthy, D. J. Martin, E. S. Rountree, A. C. Ullman, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8350–8361.
- [104] A. Kütt, I. Leito, I. Kaljurand, L. Sooväli, V. M. Vlasov, L. M. Yagupolskii, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2829–2838.

- [105] A. Kütt, S. Tshepelevitsh, J. Saame, M. Lokov, I. Kaljurand, S. Selberg, I. Leito, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 1407–1419.
- [106] C. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2010**.
- [107] B. Speiser in *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, (Hrsg.: K. Geckeler, H. Eckstein), Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1998**, S. 301–370.
- [108] B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62–67.
- [109] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [110] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- [111] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327–1349.
- [112] R. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- [113] G. Gritzner, J. Kůta, *Pure & Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [114] R. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.
- [115] K. Ngamchuea, S. Eloul, K. Tschulik, R. G. Compton, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 3251–3257.
- [116] J. C. Myland, K. B. Oldham, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 3259–3269.
- [117] J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 327–338.
- [118] A. Ševčík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1948**, *13*, 349–377.
- [119] J. Janisch, A. Ruff, B. Speiser, C. Wolff, J. Zigelli, S. Benthin, V. Feldmann, H. A. Mayer, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2083–2094.
- [120] P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1190–1196.
- [121] B. Speiser in *Organic Electrochemistry*, (Hrsg.: O. Hammerich, B. Speiser), Taylor & Francis, Boca Raton, **2015**, S. 205–227.
- [122] P. J. Mahon, K. B. Oldham, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 839–848.

- [123] S. Abbas, M. Benchohra, J. R. Graef, J. Henderson, *Implicit fractional differential and integral equations - Existence and stability*, 26. Aufl., Walter de Gruyter GmbH, **2018**.
- [124] A. O. Akdemir, H. Dutta in *Fractional Order Analysis - Theory, Methods and Applications*, (Hrsg.: H. Dutta, A. O. Akdemir, A. Atangana), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2020**, Kap. 7, S. 169–194.
- [125] K. Bögel, M. Tasche, *Analysis in normierten Räumen*, (Hrsg.: L. Berg, I. Fenyö), Akademie-Verlag, Berlin, **1974**.
- [126] K. B. Oldham, J. Spanier, *J. Electroanal. Chem.* **1970**, *26*, 331–341.
- [127] J. C. Imbeaux, J.-M. Savéant, *Electroanal. Chem.* **1973**, *44*, 169–187.
- [128] C. P. Andrieux, L. Nadjö, J.-M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1970**, *26*, 147–186.
- [129] M. Grenness, K. B. Oldham, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 1121–1129.
- [130] K. B. Oldham, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 196–198.
- [131] R. J. Lawson, J. T. Maloy, *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 559–562.
- [132] L. Marx, B. Schöllhorn, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 430–434.
- [133] F. Geneste, C. Moinet, S. Ababou-Girard, F. Solal, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1520–1526.
- [134] S. D. Ahn, A. C. Fisher, A. Buchard, S. D. Bull, A. M. Bond, F. Marken, *Electroanalysis* **2016**, *28*, 2093–2103.
- [135] K. Nakahara, S. Iwasa, J. Iriyama, Y. Morioka, M. Suguro, M. Satoh, E. Cairns, *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 921–927.
- [136] W. Zhang, Z. Xiong, Z. Zhang, H. Gao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 2134–2138.
- [137] T. Arnold, *Zulassungsarbeit* **2017**, Universität Tübingen.
- [138] N. A. Macias-Ruvalcaba, N. Okumura, D. H. Evans, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22043–22047.
- [139] J. Guo, S. Amemiya, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 6893–6902.

- [140] S. Amemiya, X. Yang, T. L. Wazenegger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11832–11833.
- [141] E. Laborda, M. C. Henstridge, C. Batchelor-McAuley, R. G. Compton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4894–4905.
- [142] A. Israeli, M. Patt, M. Oron, A. Samuni, R. Kohen, S. Goldstein, *Free Radic. Biol. Med.* **2005**, *38*, 317–324.
- [143] M. Rafiee, K. C. Miles, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14751–14757.
- [144] R. A. Green, J. T. Hill-Cousins, R. C. D. Brown, D. Pletcher, S. G. Leach, *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 550–556.
- [145] S. Kishioka, M. Umeda, A. Yamada, *Anal. Sci.* **2002**, *18*, 1379–1381.
- [146] G. A. N. Felton, R. S. Glass, D. L. Lichtenberger, D. H. Evans, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9181–9184.
- [147] J.-M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *171*, 341–349.
- [148] E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9983–10002.
- [149] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, PR1–RP40.
- [150] M. E. Tessensohn, H. Hirao, R. D. Webster, *J. Chem. Phys. C* **2013**, *117*, 1081–1090.
- [151] C. F. Wise, R. G. Agarwal, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10681–10691.
- [152] J. A. S. Roberts, R. M. Bullock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3823–3835.
- [153] S. S. Shapiro, M. B. Wilk, *Biometrika* **1965**, *52*, 591–611.
- [154] T. Hecht, *Elementare statistische Bewertung von Messdaten der analytischen Chemie mit Excel*, Springer, Wiesbaden, **2020**.
- [155] A. Nag, D. Datta, *Indian J. Chem.* **2007**, *46A*, 1263–1265.
- [156] J. Coetzee in *Progress in Physical Organic Chemistry, Bd. 4*, (Hrsg.: A. Streitwieser Jr., R. Taft), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1967**, Kap. 2, S. 45–92.

## Literatur

- [157] I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 23–28.
- [158] I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 856–866.
- [159] T. Fujinaga, I. Salamoto, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *85*, 185–201.
- [160] T. Jasinski, A. A. El-Harakany, F. G. Halaka, H. Sadek, *Croat. Chim. Acta* **1978**, *1*, 1–10.
- [161] H.-s. Kim, T. D. Chung, H. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *498*, 209–215.
- [162] M. Jakubowska, R. Piech, T. Dzierwa, J. Wcislo, W. W. Kubiak, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1729–1736.
- [163] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274–16286.
- [164] S. Antonello, F. Maran, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5713–5722.
- [165] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, 2. Aufl., Cambridge University Press, New York, **1992**.
- [166] *Electrochemical Dictionary*, (Hrsg.: A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [167] R. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351–1355.
- [168] V. Fourmond, P.-A. Jacques, M. Fontecave, V. Artero, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10338–10347.
- [169] X. Zhao, J.-D. Yang, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 540–547.
- [170] T. M. Alligrant, J. C. Hackett, J. C. Alvarez, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6507–6516.
- [171] I. Alkorta, J. Elguero, *Struct. Chem.* **2014**, *25*, 1873–1880.
- [172] P. Franchi, M. Lucarini, P. Pedrielli, G. F. Pedulli, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 789–793.
- [173] F. G. Bordwell, W.-Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10819–10823.
- [174] M. K. Chantooni, I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1306–1310.
- [175] E. A. Mader, V. W. Manner, T. F. Markle, A. Wu, J. A. Franz, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4335–4345.

- [176] J. J. Warren, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7546–7547.
- [177] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *289*, 97–102.
- [178] Y. Mori, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 4896–4905.
- [179] A. Samanta, K. Bhattacharyya, P. K. Das, P. V. Kamat, D. Weir, G. L. Hug, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3651–3656.
- [180] V. Malatesta, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6404–6407.
- [181] D. H. Evans, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1160–1165.
- [182] M. W. Lehmann, D. H. Evans, *J. Phys. Chem.* **2001**, *108*, 8877–8884.
- [183] P. S. Singh, D. H. Evans, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 637–644.
- [184] M. Rudolph, D. P. Reddy, S. W. Feldberg, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 589 A–600 A.
- [185] S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *127*, 1–10.
- [186] L. K. Bieniasz, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *360*, 119–138.
- [187] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, **1988**.
- [188] T. Westermann, *Modellbildung und Simulation*, 2. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, **2021**.
- [189] S. Dümmling, *Einführung in die Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser* **1996**.
- [190] V. P. Kashparova, E. V. Vlasova, I. Y. Zhukova, E. S. Kagan, I. B. Il'chibaeva, *Russ. J. Electrochem.* **2007**, *43*, 1249–1251.
- [191] H. Henry-Riyad, T. T. Tidwell, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 559–563.
- [192] B. Xu, S. Senthilkumar, W. Zhong, Z. Shen, C. Lu, X. Liu, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 26142–26150.
- [193] S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser, M. Würde, *Curr. Sep.* **1996**, *15*, 53–56.
- [194] S. Schundelmeier, *Dissertation* **2020**, Universität Tübingen.
- [195] B. Gollas, B. Krauß, B. Speiser, H. Stahl, *Curr. Sep.* **1994**, *13*, 42–44.

## *Literatur*

- [196] A. Einstein, *Ann. Physik* **1906**, *19*, 289–306.
- [197] A. Savitzki, M. Golay, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1627–1639.