

Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien

Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von:

Christian Wolff

Dezember 2009

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken, gegebenenfalls auch elektronischen Medien, entnommen sind, sind von mir durch Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Entlehnungen aus dem Internet sind durch Ausdruck belegt.

Tübingen, im Dezember 2009

Christian Wolff

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Speiser im Zeitraum von Juni 2009 bis Dezember 2009 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls Universität Tübingen durchgeführt.

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser danke ich für die Vergabe des interessanten Themas, den zahlreichen Anregungen und Diskussionen zu wissenschaftlichen Fragestellungen sowie der ausgezeichneten Betreuung dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, namentlich Judith Schäfer, Steffi Benthin, Britta Rochier, Dr. Nicolas Plumeré, Adrian Ruff, Joachim Raunecker und Matthias Handl für die Zusammenarbeit in einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre danken. Besonderer Dank gilt Judith Schäfer für die Synthese des Bisferrocens und Adrian Ruff für seine Geduld und Hilfsbereitschaft im Zusammenhang mit allen auftretenden Problemen im Labor.

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Aufgabenstellung	9
3	Methodische Grundlagen	10
3.1	Elektroanalytische Methoden	10
3.1.1	Cyclovoltammetrie	11
3.1.2	Chronoamperometrie	13
3.1.3	Chronocoulometrie	14
3.2	Bestimmung der Messparameter	14
4	Ergebnisse und Diskussion	21
4.1	Identifikation von Fehlerquellen in elektroanalytischen Messungen	21
4.2	Elektrochemische Untersuchung von Ferrocen in Acetonitril	27
4.2.1	Exemplarische Ergebnisse einer CV-Messreihe von 1 in Acetonitril	27
4.2.2	Ergebnisse der CV-Messungen von 1 in Acetonitril	33
4.2.3	Diskussion der vollständigen Messergebnisse von 1 in Acetonitril	34
4.3	Elektrochemische Untersuchung von Ferrocen in Propylencarbonat	36
4.3.1	Cyclovoltammetrische Messungen von 1 in Propylencarbonat	36
4.3.2	Ergebnisse der vollständigen CV-Messungen von 1 in Propylencarbonat	42
4.3.3	Ergebnisse der CA-Messungen von 1 in Propylencarbonat	42
4.3.4	Ergebnisse der CC-Messungen von 1 in Propylencarbonat	43
4.3.5	Diskussion der Ergebnisse von 1 in Propylencarbonat	45
4.4	Elektrochemische Untersuchung von N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan in PC	50
4.4.1	Cyclovoltammetrische Messungen von 2 in Propylencarbonat	50
4.4.2	Ergebnisse der elektrochemischen Messungen	55
5	Zusammenfassung	62
6	Experimenteller Teil	63
6.1	Chemikalien	63
6.1.1	Propylencarbonat	63

6.1.2	Acetonitril	64
6.1.3	Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumhexafluorophosphat	64
6.1.4	Ferrocen	64
6.1.5	Silberperchloratlösung	65
6.1.6	N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan	65
6.2	Gerätschaften	65
6.2.1	Messgerät	65
6.2.2	Messzelle	65
6.2.3	Elektroden	66
6.3	Elektrochemische Messungen	67
6.3.1	Herstellung des Elektrolyten	67
6.3.2	Herstellung der Stammlösung	68
6.3.3	Präparation der Messzelle	68
6.3.4	Grundstrommessungen	69
6.3.5	Substratmessungen (CV)	69
6.3.6	Substratmessungen (CA) und (CC)	70
	Datenverzeichnis	71
	Literatur	72

Abkürzungen

CV	=	Cyclovoltammetrie
CA	=	Chronoamperometrie
CC	=	Chronocoulometrie
E	=	Einelektronentransfer
EE	=	Zweielektronentransfer
Fc, 1	=	Ferrocen
Fc ⁺	=	Ferroceniumion
2	=	N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan
TBAHFP	=	Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumhexafluorophosphat
MeCN	=	Acetonitril
PC	=	Propylencarbonat

Symbole

A	=	elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode
D	=	Diffusionskoeffizient
E	=	Potential
E^0	=	Formalpotential
ΔE^0	=	Differenz der Formalpotentiale
ΔE_p	=	Peakpotentialdifferenz
Q	=	Elektrische Ladung
R	=	OHMscher Widerstand
k^0	=	Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers
c	=	Substratkonzentration
v	=	Vorschubgeschwindigkeit
i	=	Strom
$(i_p^{ox})_0$	=	Oxidationspeakstrom
$(i_p^{red})_0$	=	Reduktionspeakstrom
i_c	=	kapazitiver Strom
i_f	=	Faradayscher Strom
n	=	Anzahl der umgesetzten Elektronen
t	=	Zeit
τ	=	Pulsweite im CA- und CC-Experiment

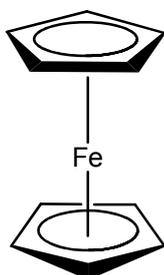
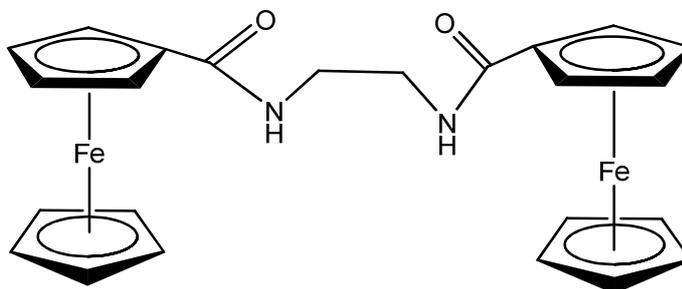
1 Einleitung

Wird in ein farbloses Lösungsmittel punktuell ein farblich markiertes Substrat eingebracht, so ist zu beobachten, dass sich das gelöste Substrat von einem Punkt ausgehend langsam in die gesamte Lösung hinein ausbreitet.^[1] Der aufgrund der thermischen Eigenbewegung der Moleküle einsetzende Stofftransport entlang eines Konzentrationsgefälles, welcher hierbei zu einer Durchmischung von Substrat und Lösung führt, wird als Diffusion bezeichnet.^[2] Mit welcher Schnelligkeit ein Substrat in einem Lösungsmittel diffundiert, gibt der Diffusionskoeffizient D an. D besitzt hierbei einen in Abhängigkeit der Molekülgröße des Substrats und der Viskosität des verwendeten Lösungsmittels spezifischen Wert. Die für jedes Molekül unterschiedlichen Diffusionseigenschaften können in der großtechnischen Anwendung genutzt werden, um zum Beispiel Stoffgemische zu trennen.^[3] Die Möglichkeiten zur Bestimmung von D gestalten sich sehr vielfältig. Häufig angewandte Methoden sind beispielhaft die Laser-Laman-Streuung, die dynamischen Lichtstreuung oder aber auch die Fließinjektionsanalyse.^[4, 5, 6]

Weisen Substrate Redoxaktivität auf, so können Diffusionskoeffizienten auch mit Hilfe der elektroanalytischen Methode der Cyclovoltammetrie bestimmt werden.^[7] Als eine Referenzsubstanz für die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften unterschiedlicher Spezies gilt hierbei Ferrocen (Fc, **1**).^[8, 9] Die Diffusionskoeffizienten des Metallocens wurden in zahlreichen Studien und in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril (MeCN) oder Dichlormethan (DCM) untersucht.^[10, 11] Im Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) weist die Literatur bei der Angabe von D jedoch erhebliche Differenzen auf. Ausgehend von der Erkenntnis, dass bereits die Beimengung kleinster Mengen an Polymerbildnern oder Organogelen die Viskosität des Lösungsmittels und damit auch die Diffusionseigenschaften des Ferrocens beeinflusst,^[12, 13] soll ein Überblick über Literaturwerte gegeben werden, bei welchen **1** in reinem PC untersucht wurde. Dass eine Bestimmung von D hierbei stark vom verwendeten Leitsalz und dessen Konzentration, der Reinheit des Lösungsmittels oder der gemessenen Substratkonzentration abhängt, zeigen folgende Beispiele. So geben FENG et al. unter Verwendung von LiClO_4 als Leitsalz und $c(\mathbf{1}) = 1,0 \text{ mM}$ einen Wert von $D = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ an,^[14] während REITER et al. mit $c(\mathbf{1}) = 5,0 \text{ mM}$ ein D von $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ermitteln.^[15] Derselbe Autor bestimmte aber unter sonst identischen Bedingungen und mit NaClO_4 als Leitsalz einen Wert von $D = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, während ZARA et al. und BENEDETTI et al. unter Beimengung von 0,2 % H_2O für den Diffusionskoeffizienten einen Wert von $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw. $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angeben.^[16, 17] Die erhebliche Differenz ist hierbei wohl auf eine unterschiedliche Konzentration des Leitsalzes zurück zu führen. Als letzter Vergleich sollen die Messergebnisse von BULHÖES et al. angeführt werden, bei welchen unter Verwendung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ als Leitsalz $D = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ beträgt.^[18]

Neben der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten kann mit Hilfe elektroanalytischer Methoden auch untersucht werden, welche Änderungen in den Redoxeigenschaften von Substraten eintreten, wenn diese durch zusätzliche Substituenten modifiziert werden. PLUMERÉ gewann im Zusammenhang mit der Synthese eines redoxaktiv modifizierten Kieselgels als Nebenprodukt ein Bisferrocen, welches die beiden Metalloceneinheiten über eine Säureamidbrücke miteinander verknüpft.^[19] Eine weitere Synthesemöglichkeit von N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan (**2**) zeigen ETKI et al. auf.^[20]

Im Unterschied zu **1** weist **2** mehrere redoxaktive Zentren auf. Wie aus der elektrochemischen Untersuchung eines Bisferrocens mit gleicher verbindender Kettenlänge hervor geht, kann für das Substrat 1,6-Diferrocenylhexan keine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den redoxaktiven Zentren nachgewiesen werden.^[21] CHEN et al. und BEER et al. zeigen jedoch, dass die Anwesenheit von elektronenziehenden Substituenten am Ferrocen die Redoxeigenschaften des Moleküls beeinflusst.^[22, 23] In diesem Zusammenhang ist daher unklar, ob sich die beiden Metalloceneinheiten in **2** aufgrund der Anwesenheit von Säureamidgruppen wechselseitig beeinflussen.

Ferrocen (**1**)N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan (**2**)

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, das elektrochemische Verhalten der redoxaktiven Substrate **1** und **2** in Propylencarbonat zu untersuchen. Um vielfältige qualitative und quantitative Informationen über kinetische und thermodynamische Parameter zu erhalten, sollen hierbei Messungen mit den elektroanalytischen Methoden der Cyclovoltammetrie, der Chronoamperometrie und der Chronocoulometrie durchgeführt werden.

Mit Blick auf die in Abschnitt 1 diskutierte unklare Literaturlage steht im Fokus der Ferrocenmessungen die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten. Ebenso soll mit Hilfe von CV-Messungen mit schnellen Vorschubgeschwindigkeiten eine Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers ermittelt werden. Weiter dient die elektrochemische Untersuchung von Ferrocen in Propylencarbonat auch dazu, eine externe Standardbezugsgröße für das Formalpotential E^0 zu erhalten, auf welches die elektrochemischen Parameter von **2** bezogen werden sollen.^[8,9]

Im Zusammenhang mit der Untersuchung von **2** ist es von Interesse, ob elektrochemische Messungen Aufschluss darüber geben können, in wie weit die beiden Ferroceneinheiten miteinander wechselwirken. Hierbei soll der Frage nachgegangen werden, ob das Redoxverhalten der einen Ferroceneinheit einen Einfluss auf das der anderen ausübt. Ebenso gilt es zu analysieren, ob die elektrochemische Umsetzung zu einem stabilen Produkt führt oder unter Bildung chemischer Folgereaktionen abläuft. Letztlich soll auch begutachtet werden, welchen Einfluss die elektronenziehende Säureamidgruppe auf das Redoxverhalten von **2** ausübt.

3 Methodische Grundlagen

3.1 Elektroanalytische Methoden

Mit Hilfe elektroanalytischer Methoden können in typisch organischen Lösungsmitteln sowohl thermodynamische als auch kinetische Parameter von elektrochemischen Redoxreaktionen bestimmt werden.^[24] Grundlage der in dieser Arbeit angewendeten Methoden der Cyclovoltammetrie (CV), der Chronoamperometrie (CA) und der Chronocoulometrie (CC) ist, dass ein in einem Elektrolyten gelöstes Substrat an einer stationären Arbeitselektrode elektrochemisch umgesetzt wird. Durch einen Ladungstransfer an der Phasengrenze zwischen Substrat und Elektrode fließt hierbei ein Strom i . Den Zusammenhang zwischen einem an der Elektrode angelegten Potential und dem durch Oxidation bzw. Reduktion bedingten Stromfluss beschreibt hierbei die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 3.1).^[25]

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot k^0 \cdot \left[c_{\text{ox}} \cdot \exp\left(-\alpha \cdot \frac{nF}{RT} \cdot (E - E^0)\right) - c_{\text{red}} \cdot \exp\left((1-\alpha) \cdot \frac{nF}{RT} \cdot (E - E^0)\right) \right] \quad (3.1)$$

i = Stromfluss, E = angelegtes Potential, E^0 = Standardpotential, k^0 = Geschwindigkeitskonstante, α = Durchtrittsfaktor, R = allg. Gaskonstante, T = absolute Temperatur, n = Anzahl der übergehenden Elektronen, F = Faraday-Konstante, c_{ox} und c_{red} = Oberflächenkonzentrationen der beteiligten Redoxpartner.

Der Strom, welcher an der Arbeitselektrode gemessen wird, ist sowohl durch die Geschwindigkeit des Ladungstransfers (messbar durch die Geschwindigkeitskonstante k^0) als auch durch den Massentransport beeinflusst. Bei elektrochemischen Messungen kann die Bewegung von Substratteilchen innerhalb der Lösung auf drei unterschiedlichen Transportprozessen beruhen. Die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld wird dabei als Migration, das strömungsbedingte Fließen im Elektrolyten als Konvektion und die Bewegung von Teilchen aufgrund eines Konzentrationsgefälles als Diffusion bezeichnet. Werden Messungen in einer ruhenden Lösung durchgeführt, so können die Auswirkungen der Konvektion vernachlässigt werden. Migration kann ausgeschlossen werden, wenn dem Elektrolyten ein Leitsalz zugegeben wird, welches den Ladungstransport zwischen den Elektroden übernimmt, ohne dabei selbst elektrochemisch umgesetzt zu werden. Der Massentransport der elektroaktiven Spezies, die an der Arbeitselektrode umgesetzt wird, beruht bei CV-, CA- und CC-Experimenten daher vorwiegend auf Diffusion.^[26]

Abhängig von der Geschwindigkeit des Elektronentransfers, der gewählten Vorschubgeschwindigkeit v und des Diffusionskoeffizienten D wird zwischen drei unterschiedlichen Fällen unterschieden. Verläuft der Ladungstransfer sehr langsam ($k^0 < 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), so unterliegt der Stromfluss nur kinetischer Kontrolle.^[24] Im Fall eines reversiblen Redoxsystems ($k^0 > 10^{-1} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ist die Geschwindigkeit des Ladungstransfers andererseits so hoch, dass sich an der Phasengrenze immer ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Der Stromfluss ist ausschließlich diffusionskontrolliert, weshalb der Zusammenhang zwischen angelegtem Potential E und der Oberflächenkonzentration der redoxaktiven Spezies an der Arbeitselektrode durch die Nernst-Gleichung (Gleichung 3.2) beschrieben werden kann.^[7]

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (3.2)$$

E^0 = Standardpotential, R = allg. Gaskonstante, T = Temperatur, n = Anzahl der übergehenden Elektronen, F = Faraday-Konstante, c_{ox} = Konzentration der oxidierten Spezies und c_{red} = Konzentration der reduzierten Spezies

Nimmt die Geschwindigkeitskonstante einen Wert zwischen den beiden Extremfällen an, so ist der Stromfluss sowohl diffusions- als auch durchtrittskontrolliert. Ein solcher Fall wird als quasi-reversibel bezeichnet.^[24]

3.1.1 Cyclovoltammetrie

Bei der Methode der Cyclovoltammetrie wird das an der Arbeitselektrode angelegte Potential E zeitlich linear verändert (siehe Abbildung 3.1). Ausgehend von einem Startpotential E_i , bei welchem noch keine elektrochemische Reaktion im untersuchten System eintritt, wird E mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit (Gleichung 3.3) bis zu einem Umschaltpotential E_λ variiert. Nach der Umkehrung des Potentialverlaufs wird E anschließend bis zum Erreichen des Ausgangswertes E_i zurückgeführt.^[27]

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (3.3)$$

Im cyclovoltammetrischen Experiment wird der Strom i , welcher durch die Arbeitselektrode fließt, als Funktion der Zeit t gemessen. Da das Startpotential E_i so zu wählen ist, dass bei t_0 keine elektrochemischen Vorgänge ablaufen, fließt zunächst kein Strom. Wird E variiert, so wird ein Potentialbereich erreicht, in welchem das ursprünglich vollständig in seiner reduzierten Form vorliegende Substrat an der Arbeitselektrode oxidiert wird und es fließt ein Strom i . Die Änderung von E bewirkt hierbei, dass c_{ox} an der Arbeitselektrode ansteigt und c_{red} gemäß Gleichung 3.2 sinkt. Innerhalb der Lösung ent-

steht ein Konzentrationsgefälle. Da die Dicke der Diffusionsschicht jedoch nicht zeitlich konstant ist, sondern mit der Wurzel der Zeit wächst, wird einer fortlaufenden Erhöhung des Konzentrationsgefälles entgegengewirkt. Während der Messung ist dementsprechend zu beobachten, dass der gemessene Wert für den Strom i nach Variierung von E zunächst stark ansteigt. Mit zunehmender Vergrößerung der Diffusionsschicht wird das Anwachsen abgebremst. Nachdem das Formalpotential E^0 überschritten ist, nimmt die Konzentration der reduzierten Spezies einen Wert von Null an und es wird ein maximaler Stromwert gemessen. Durch die sich ausbreitende Diffusionsschicht verringert sich das Konzentrationsgefälle an der Elektrodenoberfläche und die registrierten Stromwerte nehmen anschließend mit der Wurzel der Zeit ab. Auch nach der Umkehrung der Spannungsvorschubrichtung zum Zeitpunkt t_λ fällt i zunächst weiter ab. Werden Spannungswerte erreicht, bei welchen nach Gleichung 3.2 eine Erhöhung von c_{red} eintritt, so tritt eine Rückreaktion ein. Durch Reduktion des Substrates fließt ein Strom in entgegengesetzter Richtung. Analog zum Oxidationsprozess kommt es auch hierbei zunächst zu einem starken Abfall von i , welcher anschließend durch das Wachstum der Diffusionsschicht gebremst wird.^[28]

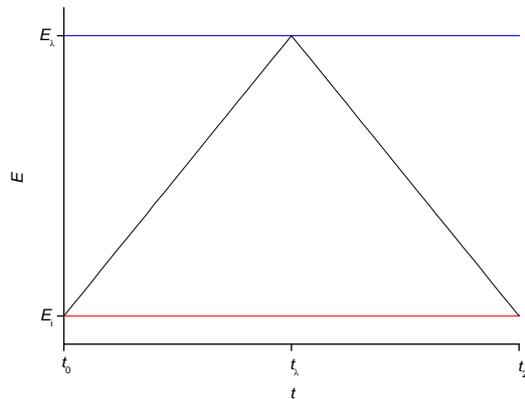


Abbildung 3.1: Potentialverlauf der CV (verändert nach^[29]).

Durch den in Gleichung 3.3 gezeigten Zusammenhang zwischen E und t ist es üblich, dass i in Abhängigkeit von E aufgezeichnet wird. Aus den beschriebenen Vorgängen resultiert eine Strom-Spannungskurve, welche charakteristische Oxidations- und Reduktionspeaks aufweist (siehe Abbildung 3.2).

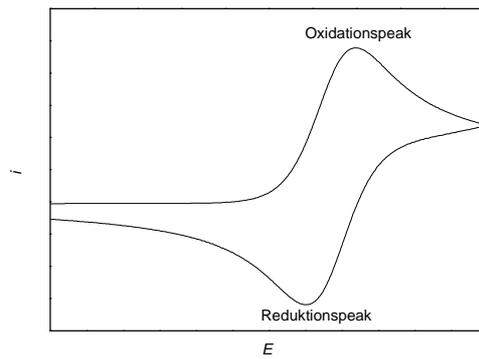


Abbildung 3.2: Cyclovoltammogramm für einen reversiblen E-Mechanismus (verändert nach^[28]).

3.1.2 Chronoamperometrie

Im Gegensatz zur Cyclovoltammetrie wird bei der Methode der Chronoamperometrie das an der Arbeitselektrode angelegte Potential E sprunghaft verändert (siehe Abbildung 3.3). Ausgehend von einem Startpotential E_1 , bei welchem analog zur CV noch keine elektrochemischen Vorgänge an der Arbeitselektrode ablaufen, wird zum Zeitpunkt t_0 ein Potential E_2 angelegt, bei welchem das Substrat an der Elektrodenoberfläche vollständig umgesetzt wird.^[30] Sobald dieses Potential anliegt, diffundiert analog zur CV Substrat aus der Lösung an die Elektrode und eine sich ausbildende Diffusionsschicht wirkt dem Materialfluss entgegen. Auch bei der Methode der Chronoamperometrie wird der Strom i , welcher durch die Arbeitselektrode fließt, in Abhängigkeit von der Zeit t gemessen. Jedoch wird das Potential E_2 über eine fest definierte Zeitspanne t_1 (Pulsweite τ) konstant gehalten. Wird i gegen t aufgetragen, so ist zu beobachten, dass der Stromwert mit zunehmender Dauer der Messung sinkt; das Experiment läuft unter den oben genannten Bedingungen vollständig diffusionskontrolliert ab (siehe Abbildung 3.4). Wird i gegen $t^{1/2}$ aufgetragen (COTTRELL-Plot), so wächst i entsprechend linear an.

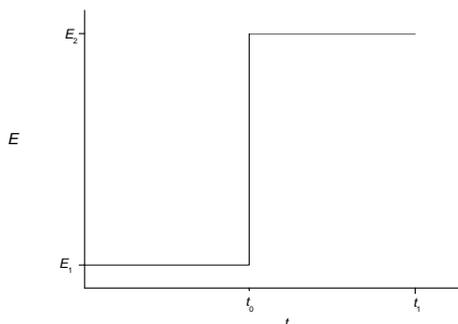


Abbildung 3.3: Potentialverlauf der CA.

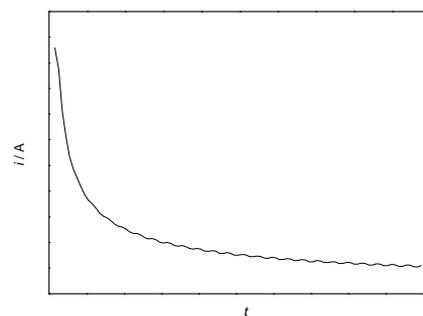


Abbildung 3.4: Chronoamperogramm.

3.1.3 Chronocoulometrie

Im Gegensatz zur CV und CA wird bei der CC eine integrierte Strom-Zeit-Kurve, d.h. eine Ladungs-Zeit-Kurve gemessen.^[31] Die Methode der Chronocoulometrie kann hierbei eine Variation der Chronoamperometrie darstellen, bei welcher das an der Arbeitselektrode angelegte Potential in zwei Stufen sprunghaft verändert wird (siehe Abbildung 3.5). Analog zu CA wird über eine fest definierte Zeitspanne (Pulsweite τ) zunächst ein Potential angelegt, bei welchem das Substrat vollständig oxidiert wird. Anschließend wird E bei gleichem τ so geändert, dass das Substrat wieder reduziert wird. Die gewonnenen Strom-Zeit-Kurven werden im Anschluss integriert, um die umgesetzte Ladung Q zu ermitteln. Hierbei ist zu beobachten, dass es zu Beginn der Oxidation des Substrats zunächst zu einer starken Zunahme von Q kommt. Mit einer anwachsenden Diffusionsschicht fällt der Zuwachs dann deutlich schwächer aus. Gleiches tritt bei der Reduktion des Substrates ein (siehe Abbildung 3.6). Wird Q für den ersten Potentialschritt gegen $t^{1/2}$ bzw. für den zweiten Potentialschritt gegen Θ ($\tau^{1/2} + (t-\tau)^{1/2} - t^{1/2}$) aufgetragen (ANSON-Plot), so steigt Q entsprechend linear an bzw. fällt linear ab.^[32]

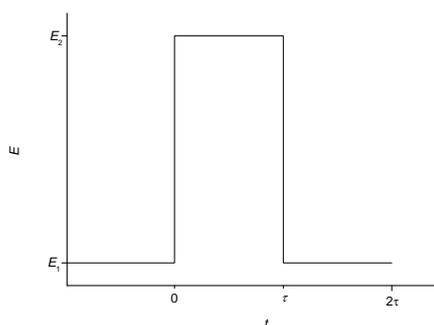


Abbildung 3.5: Potentialverlauf der CC.

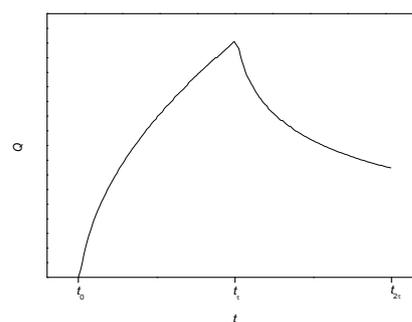


Abbildung 3.6: Chronocoulogramm.

3.2 Bestimmung der Messparameter

In CV-Messungen wird eine Strom-Spannungskurve gemessen. Ist diese grundstromkorrigiert, so können aus dem Verlauf Rückschlüsse auf die Eigenschaften der untersuchten redoxaktiven Spezies gezogen werden. Hintergrund dieser Überlegung ist, dass der Strom, welcher bei Substratmessungen fließt, aus zwei Anteilen besteht. Zum einen wirkt die elektrische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrolyt / Elektrode wie ein Kondensator. Wird dieser durch das Anlegen eines Potentials aufgeladen, so fließt ein kapazitiver Strom i_c . Zur Bestimmung elektroanalytischer Parameter soll jedoch nur der durch die Umsetzung des Substrates fließende Faradaysche Strom i_f ausgewertet werden.^[33] Unter dem Begriff der Grundstromkorrektur wird daher verstanden, dass der Anteil des durch Aufladung der Doppelschicht fließenden kapazitiven Stroms subtrahiert wird. Dabei wird näherungsweise angenommen, dass i_c in CV-Messungen bei identischen Messbedingungen unabhängig von der Be-

schaffenheit des Substrates und seiner Konzentration denselben Wert annimmt. Der Anteil von i_c am Gesamtstrom kann so durch Messungen ohne Substratzugabe ermittelt werden.

Mit Hilfe elektroanalytischer Methoden können sowohl qualitative als auch quantitative Erkenntnisse in Bezug auf redoxaktive Substanzen gewonnen werden, wobei insbesondere die Methode der CV eine Bestimmung vielfältiger Parameter erlaubt. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang das Formalpotential E^0 , die Geschwindigkeitskonstante k^0 sowie der Diffusionskoeffizient D . Ebenso kann aber auch darauf geschlossen werden, ob ein Elektronenübergang quasi-reversibel, reversibel oder irreversibel verläuft.

Erste Informationen über die Beschaffenheit und das elektrochemische Verhalten der zu analysierenden Substanz liefern die Strom-Spannungskurven aus CV-Messungen. Entscheidend ist hierbei deren Verlauf. Abbildung 3.7 zeigt exemplarisch ein Cyclovoltammogramm der Modells substanz Ferrocen. Wie dem Schaubild zu entnehmen ist, zeigt sich der 1-Elektronenübergang im System Fc/Fc^+ durch das Auftreten je eines charakteristischen Oxidations- und Reduktionspeaks. Ebenso können aus dem Verlauf der Kurve die folgenden Größen bestimmt werden:

- Peakpotential der Oxidation E_p^{ox} und Oxidationspeakstrom $(i_p^{\text{ox}})_0$ aus dem Oxidationspeak
- Peakpotential der Reduktion E_p^{red} und Reduktionspeakstrom $(i_p^{\text{red}})_0$ aus dem Reduktionspeak
- Strom am Umkehrpotential i_{sp}^0

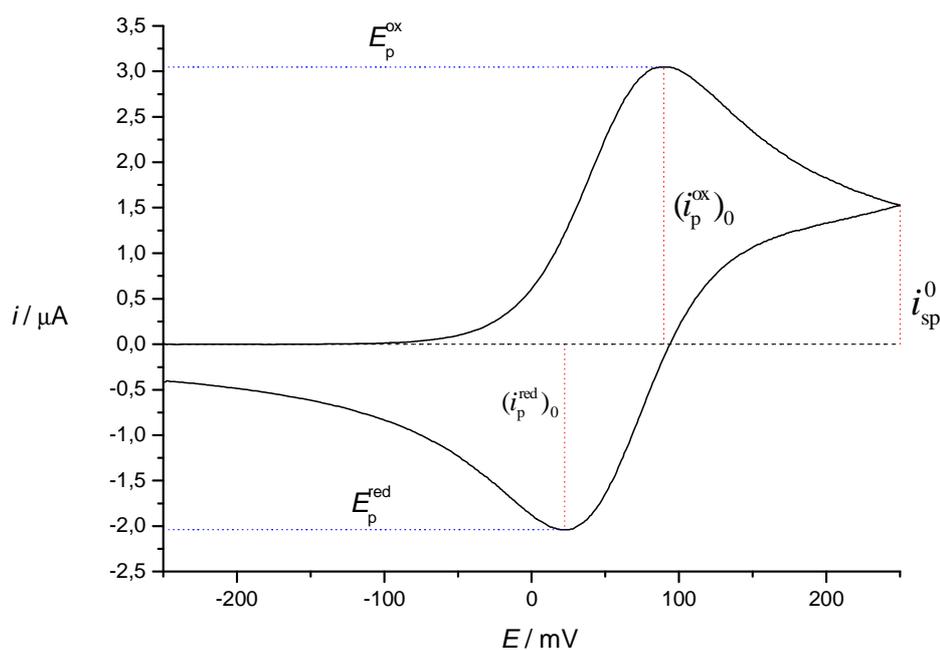


Abbildung 3.7: Cyclovoltammogramm des reversiblen E-Mechanismus von Fc, $c = 0,149 \text{ mM}$ und $v = 100 \text{ mV/s}$.

Im cyclovoltammetrischen Experiment gilt, dass der Elektronentransfer zumeist reversibel oder quasi-reversibel verläuft.^[24] Die Peakpotentiale der Oxidation und der Reduktion nehmen im Fall eines reversiblen Elektronentransfers einen von v und c unabhängigen Wert an. Anders verhält es sich im Fall der Peakströme. Diese wachsen proportional sowohl mit steigender Substratkonzentration als auch mit der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit an. Überprüft werden kann dieser Zusammenhang durch die Normierung des Oxidationsstroms. Wird dieser gegen das Produkt aus Konzentration und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade. Gleiches ist bei einem quasi-reversiblen Transfer bei einer geringen Vorschubgeschwindigkeit zu beobachten. Eine fortlaufende Erhöhung von v führt in diesem Fall jedoch dazu, dass der Stromfluss zunehmend kinetischer Kontrolle unterliegt. Hierbei kommt es zu einer Verzerrung des Schaubildes; Oxidations- und Reduktionspeak flachen ab und wandern auseinander. Für den normierten Strom bedeutet dies, dass ein linearer Anstieg mit v zu beobachten ist.

Es ist anzumerken, dass eine Verzerrung der Strom-Spannungskurve nicht nur durch eine kinetische Limitierung hervorgerufen werden kann. Vielmehr kommt es beim Anlegen eines Potentials zu einem Spannungsabfall im Lösungsmittel, wodurch die Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode nicht identisch mit derjenigen ist, welche durch den Potentiostaten angelegt wird. Der Spannungsabfall folgt dem OHMschen Gesetz, ist also sowohl von der Entfernung zwischen den Elektroden und vom spezifischen Widerstand bzw. der spezifischen Leitfähigkeit des Lösungsmittels als auch vom Stromfluss abhängig (Gleichung 3.4). Folglich gilt, dass Cyclovoltammogramme mit steigender Substratkonzentration und anwachsender Vorschubgeschwindigkeit unterschiedlich stark verzerrt werden. Eine durch den Spannungsabfall hervorgerufene Verzerrung der Cyclovoltammogramme wird als iR -Drop bezeichnet.^[26]

$$\Delta E = i \cdot R \quad (3.4)$$

Für einen reversiblen Elektronentransfer gilt weiter, dass das Peakstromverhältnis nach Gleichung 3.5^[34] einen Wert von 1 annimmt.

$$\frac{i_p^{\text{ox}}}{i_p^{\text{red}}} = \frac{\left| (i_p^{\text{red}})_0 \right|}{\left| (i_p^{\text{ox}})_0 \right|} + \frac{0,485 \cdot \left| i_{\text{sp}}^0 \right|}{\left| (i_p^{\text{ox}})_0 \right|} + 0,086 \quad (3.5)$$

Auch mit Hilfe der Peakpotentialdifferenz ΔE_p , welche nach Gleichung 3.6^[27] berechnet wird, können Eigenschaften der elektroaktiven Spezies analysiert werden. So wird für einen reversiblen E-Mechanismus ein ΔE_p von 58 mV erwartet. Vergrößert sich ΔE_p stark, so ist dies ein Hinweis darauf,

dass der Stromfluss in zunehmendem Maße kinetischer Kontrolle unterliegt. Diesen Zusammenhang stellt NICHOLSON über die Einführung des kinetischen Parameters ψ dar (Gleichung 3.7, nach^[35]).

$$\Delta E_p = E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}} \quad (3.6)$$

$$\psi = \frac{\left(\frac{D_{\text{ox}}}{D_{\text{red}}}\right)^{\alpha/2} \cdot k^0}{\sqrt{(\pi \cdot D_{\text{ox}} \cdot f \cdot v)}} \quad (3.7)$$

k^0 = Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, v = Vorschubgeschwindigkeit in $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, $f = 38,92 \text{ V}^{-1}$, D_{ox} und D_{red} = Diffusionskoeffizient von oxidiert oder reduzierter Spezies in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ψ = kinetischer Parameter und α = Charge-Transfer-Koeffizient

Da die Diffusionskoeffizienten der reduzierten und oxidierten Spezies in den üblichen organischen Lösungsmitteln näherungsweise denselben Wert annehmen^[36], kann das Verhältnis $D_{\text{ox}} / D_{\text{red}}$ mit einem Wert von eins gleich gesetzt werden. Das Verhältnis von $D_{\text{ox}} / D_{\text{red}}$ kann aber auch durch die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Methode der Chronocoulometrie nach Gleichung 3.9 bestimmt werden. Wird Gleichung 3.7 nach der Geschwindigkeitskonstanten aufgelöst, ergibt sich Gleichung 3.8. Der kinetische Parameter ψ ist hierbei eine Funktion der Peakpotentialdifferenz und kann aus Abbildung 3.8 sowie Tabelle 3.1 entnommen werden.

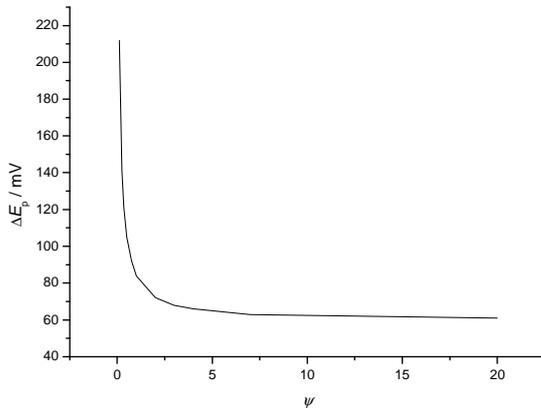
$$k^0 = \psi \cdot \sqrt{\pi \cdot v \cdot F \cdot D} \quad (3.8)$$

k^0 = Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, v = Vorschubgeschwindigkeit in $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, $F = 38,92 \text{ V}^{-1}$,
 D = Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und ψ = kinetischer Parameter

$$D = \frac{S^2 \cdot \pi}{4n^2 \cdot F^2 \cdot A^2 \cdot c^2} \quad (3.9)$$

S = Steigung der Ausgleichsgeraden im ANSON-Plot in $\text{C} \cdot \text{s}^{-1/2}$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, A = elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode in cm^2 , D = Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, c = Substratkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und n = Anzahl der übergehenden Elektronen.

Tabelle 3.1: ψ gegen ΔE_p , verändert nach^[37].



ψ	$\Delta E_p / \text{mV}$
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0,75	92
0,50	105
0,35	121
0,25	141
0,10	212

Abbildung 3.8: Zusammenhang zwischen ΔE_p und ψ .

Erfolgt die elektrochemische Umsetzung des Substrates diffusionskontrolliert, so kann nach Gleichung 3.10 (verändert nach^[38]) aus dem Oxidationsscan einer CV-Messung D berechnet werden:

$$D = \frac{(i_p^{ox})_0^2}{n^3 \cdot A^2 \cdot c^2 \cdot \nu} \cdot 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.10)$$

A = elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode in 10^{-2} cm^2 , ν = Vorschubgeschwindigkeit in $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, n = Anzahl der übergelassenen Elektronen, D = Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, c = Konzentration des Substrates in mM und $(i_p^{ox})_0$ = Oxidationspeakstrom in μA .

Bei bekanntem Diffusionskoeffizienten kann umgekehrt nach Umformung von Gleichung 3.10 die elektroaktive Fläche A der eingesetzten Arbeitselektrode bestimmt werden (Gleichung 3.11):

$$A = \frac{(i_p^{ox})_0}{n^{3/2} \cdot c \cdot \sqrt{\nu} \cdot \sqrt{D}} \cdot 11,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \quad (3.11)$$

A = elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode in cm^2 , ν = Vorschubgeschwindigkeit in $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, n = Anzahl der übergelassenen Elektronen, D = Diffusionskoeffizient in $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, c = Konzentration des Substrates in mM und $(i_p^{ox})_0$ = Oxidationspeakstrom in μA .

Ein weiterer für die elektroaktive Substanz charakteristischer Parameter ist das Formalpotential E^0 . Dieser Wert wird gemäß Gleichung 3.12^[27] bestimmt und gibt an, bei welchem Potential die Konzentration der reduzierten und oxidierten Spezies an der Arbeitselektrode denselben Wert annimmt.

$$E^0 = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}}}{2} \quad (3.12)$$

Die anhand des in Abbildung 3.7 gezeigten Fallbeispiels der Übertragung eines Elektrons nach einem E-Mechanismus stellt die einfachste Form eines Elektronentransfers dar. Ebenso können mit Hilfe elektroanalytischer Methode auch solche Moleküle untersucht werden, die mehrere Oxidationsstufen durchlaufen bzw. über mehrere elektroaktive Zentren verfügen. Für die Übertragung mehrerer Elektronen ist hierbei zwischen zwei grundlegend verschiedenen Mechanismen zu unterscheiden, deren Konzept anhand der Übertragung zweier Elektronen kurz skizziert werden soll.

In einem so genannten EE-Mechanismus erfolgt der Transfer beider Elektronen voll reversibel, also diffusionskontrolliert. Weiter wird angenommen, dass der Übertragung keine chemischen Folgereaktionen vor- oder nachgelagert sind. Der Elektronenübergang kann hierbei konzertiert oder in mehreren Schritten erfolgen. Als Indikator dient der Verlauf der Strom-Spannungskurven, welcher darüber Auskunft gibt, inwieweit eine elektrostatische Wechselwirkung im Molekül die Übertragung der Elektronen beeinflusst. Eine sehr große Differenz der Standardpotentiale $E_1^0 > E_2^0$ mit $\Delta E^0 > 150$ mV äußert sich in einem Cyclovoltammogramm darin, dass zwei klar voneinander getrennte Oxidations- bzw. Reduktionspeaks zu erkennen sind. Verringert sich ΔE^0 auf weniger als 100 mV, so beginnen sich die Peaks zu überlagern und es ist jeweils nur noch ein Oxidations- bzw. Reduktionspeak zu erkennen. Umgekehrt gilt für $E_1^0 < E_2^0$ und $\Delta E^0 < -180$ mV, dass sich die Peaks vollständig überlagern, wobei ΔE_p sich gegenüber dem E-Mechanismus auf 29 mV verkleinert und i gemäß Gleichung 3.13 um den Faktor 2,81 anwächst. Einen Sonderfall stellt hingegen ein EE-Mechanismus dar, bei welchem die Elektronen im Molekül keiner wechselseitigen Beeinflussung unterliegen. Die Übertragung der Elektronen erfolgt hierbei rein statistisch und für ΔE^0 kann ein Wert von -35,6 mV ermittelt werden.^[24] Während i in diesem Fall auf das Doppelte anwächst, nimmt ΔE_p einen Wert von 58 mV an.

Ebenso ist es aber auch denkbar, dass es bei der Übertragung zweier Elektronen zu einer chemischen Folgereaktion kommt, wodurch der Transfer irreversibel abläuft. Schließt sich diese nach der Übertragung eines Elektrons an, so handelt es sich um einen ECE-Mechanismus. Analog zum EE-Mechanismus wird zunächst eines der beiden Elektronen übertragen. Das hieraus entstehende Produkt geht anschließend jedoch direkt eine chemische Folgereaktion ein. Entsprechend erfolgt die Übertragung des zweiten Elektrons aus dem neu gebildeten Molekül. In einem Cyclovoltammogramm äußert sich der Mechanismus darin, dass sich die Form des Oxidations- und des Reduktionspeaks grundlegend voneinander unterscheiden.^[39] Ob bei einer elektrochemischen Substratumsetzung Folgereaktionen auftreten, kann mit Hilfe der Methode der Chronocoulometrie untersucht werden. Hierbei wird die zum Zeitpunkt t_{2c} geflossene Ladung in ein Verhältnis zur La-

dungsmenge bei t_t gesetzt. Nimmt der Quotient einen Wert von 0,414 an, so tritt keine Folgereaktion auf. Ergeben sich signifikant größere Werte, kann auf Folgereaktionen geschlossen werden.^[40]

Die Anzahl der übergehenden Elektronen kann nach Auflösung von Gleichung 3.10 errechnet werden. Ist hingegen D oder A nicht bekannt, so lässt sich n auch nach einer von MALACHESKY entwickelten Kombination aus CA und CV bestimmen. Unter reversiblen Bedingungen gilt für den maximalen Wert des Oxidationsstroms bei der Methode der Cyclovoltammetrie die Randles-Ševčík-Gleichung (Gleichung 3.13)^[27] und für den Verlauf des Stroms i bei der Methode der Chronoamperometrie die Cottrell-Gleichung (Gleichung 3.14)^[31]. Werden beide Gleichungen kombiniert und nach n aufgelöst, kann die Anzahl der übergehenden Elektronen nach Gleichung 3.15^[41] berechnet werden.

$$i_p^{\text{ox}} = A \cdot \sqrt{D} \cdot c^0 \cdot \sqrt{v} \cdot n^{3/2} \cdot (2,69 \cdot 10^5) \quad (3.13)$$

A = elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode, v = Vorschubgeschwindigkeit, n = Anzahl der übergehenden Elektronen, D = Diffusionskoeffizient, c^0 = Konzentration des Substrates, i_p^{ox} = Oxidationspeakstrom

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D} \cdot c^0}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{t}} \quad (3.14)$$

A = elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode, n = Anzahl der übergehenden Elektronen, D = Diffusionskoeffizient, c^0 = Konzentration des Substrates, i = Stromfluss, F = Faraday-Konstante, R = Gaskonstante

$$n = \frac{\left(\frac{(i_p^{\text{ox}})_0^2}{v} \right)}{(i \cdot \sqrt{t})^2} \cdot 0,0413 \quad (3.15)$$

Aus der CV-Messung: v = Vorschubgeschwindigkeit in $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ und $(i_p^{\text{ox}})_0$ = Oxidationspeakstrom in A

Aus der CA-Messung: $i \cdot t^{1/2}$ in $\text{A} \cdot \text{s}^{1/2}$

Einschränkend muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass n nach Gleichung 3.15 nur dann berechnet werden kann, wenn die in Gleichung 3.13 gezeigte Abhängigkeit des Oxidationsstroms von n erfüllt ist. Überlagern sich die Peaks bei einem Mehrelektronentransfer nicht vollständig, so steigt der Oxidationspeakstrom nicht mit $n^{3/2}$ an und Gleichung 3.15 kann nicht herangezogen werden.

4 Resultate und Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen gezeigt werden. Bevor die Messergebnisse der zu untersuchenden Substrate **1** und **2** vorgestellt und diskutiert werden, gilt es zunächst mögliche Fehlerquellen von elektroanalytischen Messungen zu identifizieren.

4.1 Identifikation von Fehlerquellen in elektroanalytischen Messungen

Mit Hilfe der Methode der Cyclovoltammetrie können vielfältige Informationen über die elektrochemischen Eigenschaften eines Substrats gewonnen werden. Da die Messmethode nicht nur eine qualitative, sondern auch eine quantitative Untersuchung redoxaktiver Substanzen ermöglicht, gilt sie als eine Standardmessmethode der Elektroanalytik.^[24] Trotz ihrer Popularität und ihrer vielseitigen, vergleichsweise einfachen Anwendbarkeit stellt die Methode hohe Anforderungen an die Qualität der Messungen. Um aussagekräftige Informationen über kinetische und thermodynamische Parameter eines untersuchten Substrates zu erhalten, müssen daher Einflüsse, welche systematische Fehler in den Messungen nach sich ziehen können, so gut wie ausgeschlossen werden.

In diesem Zusammenhang soll zunächst auf das Problem eines nicht vollständig kompensierbaren iR -Drop eingegangen werden. Wie in Abschnitt 3.2 dargestellt, kann ein durch den Widerstand des Lösungsmittels verursachter Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Referenzelektrode zu einer Verzerrung der Strom-Spannungskurven führen. Dem OHMschen Gesetz (Gleichung 3.4) folgend gilt dabei, dass der Spannungsabfall nicht nur vom Widerstand des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst wird. Vielmehr kommt es zu einer Erhöhung des Spannungsabfalls mit steigendem Strom i , welcher wiederum sowohl abhängig von der gewählten Vorschubgeschwindigkeit als auch von der Substratkonzentration ist. Eine Verzerrung der Strom-Spannungskurven durch einen iR -Drop nimmt demnach mit v und c zu und variiert auch innerhalb der Kurve selbst (siehe Abbildungen 4.1 – 4.2 für die Abhängigkeit von v). Um den Spannungsabfall an der Phasengrenze Elektrolyt / Elektrode möglichst klein zu halten, gilt es die Messbedingungen zu optimieren. Die Anordnung der Elektroden in der Messzelle ist hierbei so auszurichten, dass die Entfernung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode kleinstmöglich ist.^[42] Weiter wird zur Optimierung des Ladungsflusses das Leitsalz in einer gegenüber dem Substrat hohen Konzentration von 0,1 M zugegeben. Da der Spannungsabfall mit i und damit auch mit c anwächst, wird versucht, i durch die Verwendung geringer Mengen an Substrat ($c < 0,5$ mM) möglichst klein zu halten. Eine nahezu vollständige Eliminierung des iR -Drop kann jedoch nur durch eine softwaregesteuerte Kompensation des Spannungsabfalls realisiert werden.

Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass Messungen unter Verwendung einer elektronisch optimierten iR -Kompensation mit Problemen behaftet sind. Zunächst ist hierbei anzuführen, dass die Genauigkeit des kompensierten Widerstands softwarebedingt (GPES 4.9.007) von der eingestellten Messempfindlichkeit abhängig ist. Je größer die Empfindlichkeit, desto genauer kann der zu kompensierende Spannungsabfall bestimmt werden. Umgekehrt zeigt sich aber, dass eine optimale, d.h. möglichst wenig verrauschte Auflösung der Strom-Spannungskurven nur bei sehr feinen Empfindlichkeitswerten erreicht wird.

Als bestmöglicher Kompromiss zwischen Auflösung und optimaler iR -Kompensation wurden die CV-Messungen daher zumeist mit einer Empfindlichkeit von $10 \mu\text{A}$ aufgenommen. Der zu kompensierende Widerstand des Spannungsabfalls konnte hierbei nur in Schritten von 50Ω variiert werden, so dass in allen vorliegenden cyclovoltammetrischen Messungen keine vollständige, sondern nur eine maximal 80 - 90 %ige Kompensation des Spannungsabfalls erreicht wurde. Entsprechend werden die Cyclovoltammogramme bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten nicht ausschließlich durch die Kinetik des Elektronentransfers, sondern auch durch einen nicht vollständig kompensierten iR -Drop verzerrt. Wie aus den Tabellen 4.1 – 4.2 hervorgeht, ist der Einfluss des iR -Drop im Vergleich zur kinetischen Limitierung jedoch als gering einzustufen. Verglichen werden hierbei die Peakpotentialdifferenzen einer CV-Messung von **1** in Propylencarbonat bei ausgeschalteter und aktivierter Kompensation. Bei Ersterem ist zu beobachten, dass der Abstand von Oxidations- und Reduktionspotential nicht nur mit der Vorschubgeschwindigkeit, sondern auch mit der Substratkonzentration anwächst. Wird eine iR -Kompensation von 340Ω zugeschaltet (entspricht 87 % der in der Messung maximalen Kompensation), so nimmt die Differenz mit v weiterhin stark zu. Der Anstieg mit der Konzentration fällt jedoch nur noch sehr gering aus. Messfehler aufgrund des iR -Drop wurden also effektiv kompensiert und die Variation von ΔE_p mit v kann als Eigenschaft des untersuchten Redoxvorgangs angesehen werden.

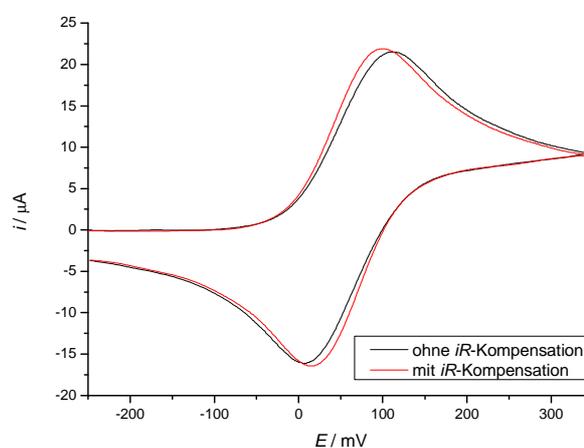


Abbildung 4.1: Cyclovoltammogramm von **1** in PC bei $v = 5 \text{ V/s}$ und $c = 0,267 \text{ mM}$.

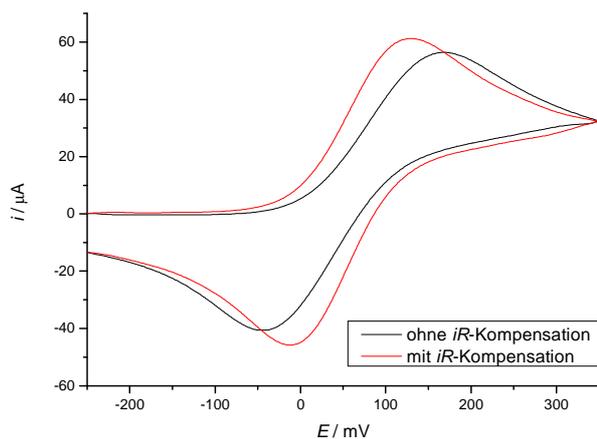


Abbildung 4.2: Cyclovoltammogramm von **1** in PC bei $v = 5 \text{ V/s}$ und $c = 0,267 \text{ mM}$.

Tabelle 4.1: Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p / \text{mV}$ von **1** in PC ohne iR -Kompensation.

$v / \text{mV/s}$	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$			
	0,095	0,184	0,267	0,343
10	69	68	69	70
20	68	68	68	69
50	67	69	69	69
70	69	69	69	69
100	68	68	70	69
200	69	70	71	71
500	70	73	74	76
700	70	74	77	78
1000	72	77	79	80
2000	75	81	86	88
5000	85	96	105	107
7000	93	104	113	116
10000*	102	112	-	-
20000	122	143	153	160
50000	174	197	213	227
70000	197	220	238	255
100000	234	260	279	299

*teilweise fehlerhafte Grundströme

Tabelle 4.2: Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p / \text{mV}$ von **1** in PC mit iR -Kompensation = 340 Ω .

$v / \text{mV/s}$	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$			
	0,095	0,184	0,267	0,343
10	69	68	68	68
20	68	67	69	69
50	67	68	68	68
70	67	68	66	67
100	67	69	69	68
200	67	68	68	69
500	68	71	71	72
700	69	75	72	73
1000	70	72	72	72
2000	72	75	76	74
5000	76	81	85	80
7000	79	84	86	83
10000*	88	-	-	-
20000	98	108	112	104
50000	124	137	141	135
70000	139	147	156	145
100000	161	166	175	165

*teilweise fehlerhafte Grundströme

Ein weiteres Problem im Zusammenhang mit einer optimierten iR -Kompensation stellt die Ermittlung des richtigen Korrekturwertes dar. Letzterer muss in der verwendeten Steuerungssoftware manuell mit Hilfe der Methode des „positive feedback“ bestimmt werden. Eine Überkompensation des Spannungsabfalls ist hierbei dann gegeben, wenn im Schaubild Oszillationen auftreten. Entsprechend gilt als maximaler Korrekturwert für die Kompensation ein Widerstand, bei welchem gerade noch keine Oszillation auftritt. Bedingt durch die Beschränkungen der Messempfindlichkeit wurden alle Cyclovoltammogramme mit einem Widerstand für die iR -Kompensation aufgenommen, welcher um mindestens 10 – 15 % unterhalb des maximalen Korrekturwertes lag. Dennoch wurden, unabhängig von v , bei CV-Messungen vereinzelt leichte Oszillationen beobachtet. Diese stellen einen deutlichen Hinweis auf eine Überkompensation des Spannungsabfalls dar. Weitere hierfür charakteristische Merkmale in Form einer Verringerung der Peakpotentialdifferenz und eines Anwachsens der Peakströme traten jedoch nur bei sehr geringen Vorschubgeschwindigkeiten auf. Wurde der Wert der iR -Kompensation geringer eingestellt, so verschwanden die Oszillationen in der Strom-Spannungskurve. Gleichzeitig wurde aber beobachtet, dass die Cyclovoltammogramme einer stärkeren Verzerrung unterlagen, was auf einen unterkompensierten iR -Drop schließen lässt. Da für dieses Problem im Rahmen der Arbeit keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden konnte, wurden Messungen dieser Art nur zur Bestimmung von E^0 herangezogen.

Strom-Spannungskurven unterliegen während der Aufnahme der Beeinflussung von mechanischen Schwingungen oder Störfrequenzen aus dem Stromnetz, was dazu führt, dass die Kurven unterschiedlich stark verrauscht sind. Eine Möglichkeit diese Störungen zu verringern besteht darin, dass die Abtastrate, also die Intervalle innerhalb derer i gemessen wird, vergrößert wird. Im Umkehrschluss führt die Aufnahme weniger Datenpunkte dazu, dass der Verlauf des Cyclovoltammogramms ungenauer wird. Da es mit Blick auf eine Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten jedoch notwendig ist, präzise Angaben über die Peakpotentiale bzw. Peakströme zu erhalten, sind alle CV-Messungen mit der kleinstmöglichen Abtastrate von 1 mV aufgenommen worden. Um Störfrequenzen zu eliminieren, muss daher auf Kurvenglättungsoptionen zurück gegriffen werden. Die von der verwendeten Software bereit gestellten Algorithmen bilden hierbei einen gleitenden Mittelwert der gemessenen Datenpunkte ab (siehe Abbildung 4.3). In Abhängigkeit davon, wie stark die Messkurven verrauscht sind, kann es daher auch im Fall reversibler Bedingungen zu leichten Variationen bei der Bestimmung der Lage von Peakpotentialen und damit einer Schwankung des Formalpotentials kommen. Im Regelfall lagen diese Abweichungen jedoch innerhalb der Standardabweichung einer Messreihe, so dass selbst stark geglättete Cyclovoltammogramme uneingeschränkt ausgewertet werden konnten.

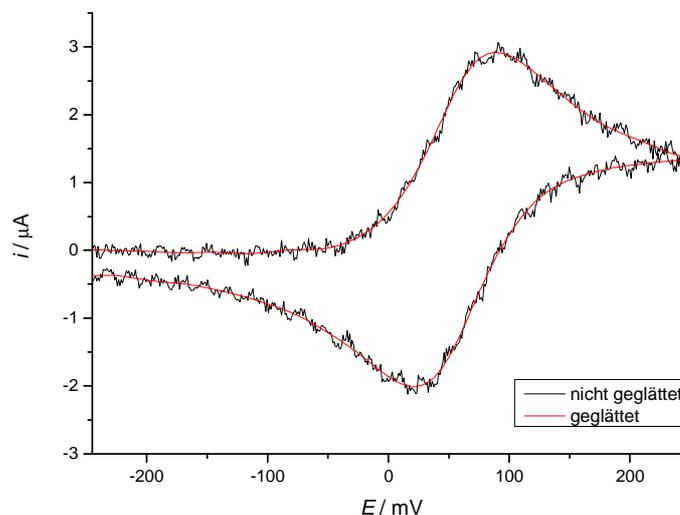


Abbildung 4.3: Cyclovoltammogramm von **1** in PC bei $v = 1000$ mV/s und $c = 0,09$ mM.

Ebenso ist darauf hinzuweisen, dass die vom Nutzer in GPES (Version 4.9.007) eingestellte Vorschubgeschwindigkeit nicht immer mit der vom Messgerät (Autolab PGSTAT100) tatsächlich verwendeten Vorschubgeschwindigkeit übereinstimmt. Vielmehr kommt es technisch bedingt zu messoptimierten Abweichungen, welche nach Ende der Messung durch die Software angegeben werden. Alle auf v Bezug nehmenden Parameter wurden daher mit den tatsächlich durchlaufenen Vorschubgeschwindigkeiten berechnet.

Einen großen Einfluss auf die Qualität der Strom-Spannungskurven haben fehlerhafte Grundströme. Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, soll in einem Cyclovoltammogramm nur der Faradaysche Strom i_F abgebildet werden. Dies wird erreicht, indem nach Aufnahme einer Substratmessung der zur Vorschubgeschwindigkeit passende kapazitive Strom i_C manuell subtrahiert wird. Jedoch ist hervorzuheben, dass i_C der Grundstrommessung nicht zwangsläufig identisch zu i_C der Substratmessung ist, da sich durch Zugabe des Substrates die Doppelschichtkapazität ändern kann. Da i_C mit v ansteigt, i_F jedoch mit $v^{1/2}$, ist vor allem bei einer sehr geringen Substratkonzentration sowie bei $v > 2$ V/s vereinzelt zu beobachten, dass die in Grundstrommessungen ermittelten Ströme größere Werte annehmen, als dies bei Substratmessungen der Fall ist. In einem grundstromkorrigierten Cyclovoltammogramm äußern sich fehlerhafte Grundströme darin, dass sich die Kurven des Oxidations- und des Reduktionsscans überschneiden (siehe Abbildung 4.4). Der Versuch einer Optimierung mit Hilfen von Glättungsalgorithmen führt aufgrund der Mittelwertbildung in der Regel zu einer enormen Verzerrung der Peaks. Es wurde daher festgelegt, dass Messungen mit fehlerhaften Grundströmen in der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt werden.

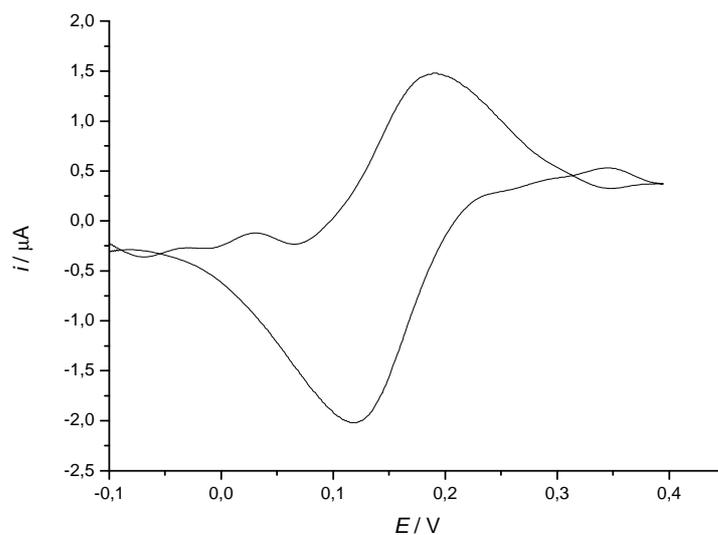


Abbildung 4.4: CV-Messung mit fehlerhaften Grundströmen (2 in PC bei $c = 0,023$ mM und $v = 10$ V/s).

Letztlich ist darauf hinzuweisen, dass auch Konvektion die Qualität der CV-Messungen beeinträchtigen kann. Dieses Problem tritt jedoch ausschließlich bei $v < 50$ mV/s auf und kann mit der langen Dauer der Messung begründet werden.^[24] Der Einfluss von Konvektion bei der Aufnahme von Cyclovoltammogrammen ist dabei abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels.

4.2 Elektrochemische Untersuchung von Ferrocen in Acetonitril

Zur Bestimmung der elektroaktiven Fläche der verwendeten Platin-Arbeits Elektrode wurde in einer Voruntersuchung das elektrochemische Verhalten von **1** in Acetonitril mit Hilfe der Messmethode der Cyclovoltammetrie analysiert.

Das Substrat wurde hierbei aus vier Stammlösungen unterschiedlicher Konzentration entnommen. Für jede Stammlösung wurde eine eigene Messreihe über jeweils drei bzw. vier Konzentrationen angesetzt; die insgesamt fünfzehn Konzentrationen des Ferrocens nehmen bei allen Messungen einen Wert zwischen 0,049 mM und 0,421 mM ein. Als Messparameter wurde ein Potentialbereich von -300 mV bis +300 mV sowie Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s bis 10 V/s festgelegt. Ein repräsentatives Cyclovoltammogramm von **1** in MeCN zeigt Abbildung 4.5.

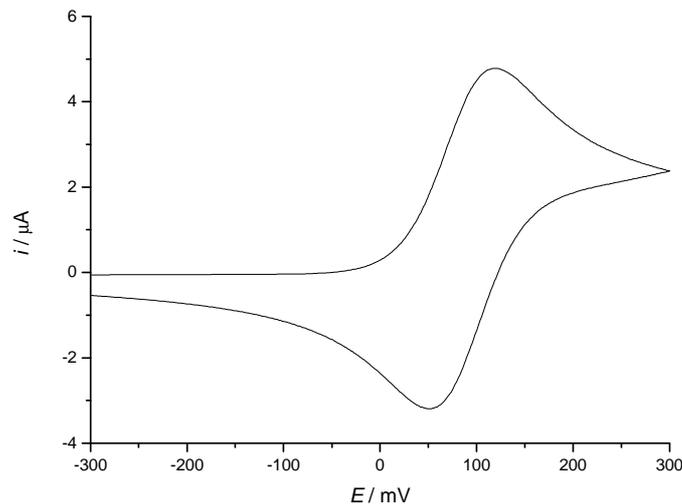


Abbildung 4.5: Cyclovoltammogramm von **1** in MeCN bei $v = 100$ mV/s und $c = 0,149$ mM.

4.2.1 Exemplarische Ergebnisse einer CV-Messreihe von **1** in Acetonitril

Nachfolgend werden exemplarisch die Ergebnisse von vier unterschiedlichen Konzentrationen einer Messreihe von **1** in Acetonitril gezeigt, wobei zunächst die Parameter, welche direkt aus den Strom-Spannungskurven bestimmt wurden, aufgeführt werden sollen.

Alle in den Tabellen 4.3 - 4.6 aufgelisteten Potentialwerte sind gegen die in den Messungen verwendete Ag/Ag⁺-Referenzelektrode (0,01 M AgClO₄ / 0,1 M TBAHFP / MeCN) angegeben.

Tabelle 4.3: Messwerte von **1** in MeCN bei $c = 0,049$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	124	0,59	50	-0,29	0,32	0,838
20	123	0,73	50	-0,45	0,39	0,958
50	121	1,13	52	-0,74	0,58	0,991
70	121	1,32	52	-0,87	0,67	0,997
100	121	1,57	52	-1,05	0,79	0,999
200	121	2,20	52	-1,49	1,08	1,005
500	116	3,40	55	-2,35	1,66	1,012
700	121	4,05	52	-2,78	1,94	1,003
1000	122	4,83	50	-3,32	2,30	1,004
2000	123	6,85	52	-4,73	3,09	0,996
5000	121	11,0	54	-7,59	5,09	1,003
7000	121	12,8	51	-8,24	5,97	0,959
10000	123	14,9	50	-10,1	6,87	0,991
\emptyset	121		52			0,981
\pm	2		1			0,046

Tabelle 4.4: Messwerte von **1** in MeCN bei $c = 0,064$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	124	0,70	51	-0,28	0,46	0,798
20	123	0,97	52	-0,49	0,57	0,874
50	122	1,50	54	-0,93	0,78	0,964
70	121	1,75	52	-1,13	0,89	0,979
100	121	2,08	54	-1,37	1,05	0,989
200	121	2,92	54	-1,95	1,44	0,996
500	120	4,52	56	-3,08	2,20	1,005
700	122	5,35	51	-3,67	2,57	1,005
1000	120	6,44	54	-4,38	3,11	1,001
2000	121	9,08	55	-6,21	4,26	0,997
5000	121	14,5	52	-10,1	6,72	1,004
7000	123	16,9	51	-11,1	8,11	0,975
10000	125	19,8	50	-13,6	9,21	0,998
\emptyset	122		53			0,968
\pm	2		2			0,062

Tabelle 4.5: Messwerte von **1** in MeCN bei $c = 0,123$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	125	1,40	51	-0,54	0,93	0,798
20	123	1,90	52	-1,03	1,07	0,903
50	122	2,92	52	-1,84	1,52	0,967
70	122	3,43	54	-2,21	1,75	0,978
100	121	4,07	54	-2,67	2,05	0,986
200	122	5,71	54	-3,81	2,83	0,994
500	123	8,85	52	-6,00	4,4	1,005
700	121	10,5	55	-7,13	5,12	1,001
1000	122	12,5	55	-8,51	6,08	0,999
2000	123	17,7	54	-12,2	8,41	1,003
5000	124	28,1	51	-19,6	13,3	1,013
7000	126	32,9	50	-22,4	15,9	1,001
10000	126	39,0	48	-26,9	18,6	1,008
\emptyset	123		52			0,974
\pm	2		2			0,059

Tabelle 4.6: Messwerte von **1** in MeCN bei $c = 0,180$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	126	2,09	50	-0,72	1,45	0,768
20	123	2,83	52	-1,43	1,65	0,873
50	123	4,34	54	-2,68	2,28	0,956
70	122	5,11	54	-3,24	2,62	0,969
100	122	6,06	54	-3,93	3,07	0,980
200	123	8,50	54	-5,64	4,23	0,992
500	122	13,2	51	-8,91	6,57	1,000
700	122	15,6	55	-10,6	7,65	0,999
1000	124	18,7	54	-12,6	9,10	0,998
2000	-	-	-	-	-	-
5000	127	41,6	50	-29,1	20,2	1,019
7000	128	48,8	49	-33,4	23,9	1,009
10000	130	57,8	47	-39,9	28,4	1,013
\emptyset	124		52			0,965
\pm	3		3			0,073

*fehlerhafter Grundstrom

Es zeigt sich, dass der Oxidations- bzw. Reduktionspeakstrom innerhalb einer Messreihe erwartete Änderungen erfährt. Die Ströme steigen in jeder Messreihe kontinuierlich mit ν und c an und das Peakstromverhältnis nach Gleichung 3.5 ergibt in allen Einzelmessungen einen Wert von nahezu 1. Die ermittelten Werte der Peakpotentiale unterliegen hingegen Schwankungen. So sind für Vorschubgeschwindigkeiten bis 20 mV/s ebenso Abweichungen vom Mittelwert zu beobachten wie dies bei erhöhten Vorschubgeschwindigkeiten ab 2 V/s der Fall ist. Eine Erklärung hierfür findet sich in einer Verzerrung der Cyclovoltammogramme. Zu begründen ist dies im Fall der geringen Vorschubgeschwindigkeiten mit Konvektion. Ebenso möglich erscheint eine so genannten Kantendiffusion.^[43] Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ist die Ursache einer Verzerrung der Strom-Spannungskurven hingegen in einem nicht vollständig kompensierten iR -Drop zu finden. Besonders deutlich wird dies bei einem Vergleich der ermittelten Werte innerhalb der Messreihe, da eine zunehmende Verzerrung der Cyclovoltammogramme nicht nur mit einer steigenden Vorschubgeschwindigkeit, sondern auch mit einer steigenden Substratkonzentration einhergeht.

Die Peakpotentialdifferenz der gemessenen vier Ferrocenkonzentrationen nimmt daher nur im Bereich $\nu = 50$ mV/s bis 2 V/s bei allen vier Konzentrationen einen relativ konstanten Wert von 68 ± 2 mV an (in Tabelle 4.7 durch farbliche Markierung hervorgehoben). Unter Einbeziehung aller Vorschubgeschwindigkeiten wird ein erhöhter Wert von 70 mV ± 2 mV ermittelt. Diese Abweichung resultiert aus den erhöhten Peakpotentialdifferenzen für $\nu < 50$ mV und $\nu > 2$ V/s.

Tabelle 4.7: Peakpotentialdifferenz ΔE_p / mV von **1** in MeCN.

ν / mVs ⁻¹	$c(\text{Fc})$ / mM			
	0,049	0,064	0,123	0,180
10	74	73	74	76
20	73	71	71	71
50	69	68	70	69
70	69	69	68	68
100	69	67	67	68
200	69	67	68	69
500	61	64	71	71
700	69	71	66	67
1000	72	66	67	70
2000	71	66	69	-
5000	67	68	72	77
7000	70	71	76	78
10000	73	75	78	83
	\emptyset	68	70	
	\pm	2	4	

Bei den normierten Strömen ist im gleichen Zusammenhang festzustellen, dass die Werte innerhalb einer Messreihe mit steigender Vorschubgeschwindigkeit aufgrund der Verzerrung der Strom-Spannungskurve einen kleineren Wert annehmen. Ebenso ist zu beobachten, dass eine steigende Konzentration des Ferrocens mit einem leichten Anstieg des normierten Stroms einhergeht (siehe Tabelle 4.8). Da eine Abweichung vom Mittelwert vor allem bei geringeren Konzentrationen gegeben ist, kann auf Wägefehler und Fehler bei der Zugabe der Stammlösung in die Messzelle geschlossen werden.

Tabelle 4.8: Normierter Strom $(i_p^{ox})_0 / \sqrt{\nu c}$ in $A / \sqrt{mVs^{-1}mM}$ für **1** in MeCN.

	ν / mVs^{-1}			
	0,049	0,064	0,123	0,180
10	3,7915	3,4511	3,5808	3,6715
20	3,3121	3,3737	3,4403	3,5151
50	3,2168	3,2905	3,3491	3,4104
70	3,1865	3,2538	3,3243	3,3876
100	3,1658	3,2252	3,3038	3,3646
200	3,1364	3,1977	3,2772	3,3348
500	3,0761	3,1329	3,2125	3,2853
700	3,0986	3,1376	3,2255	3,2827
1000	3,0849	3,1578	3,2169	3,2819
2000	3,1012	3,1548	3,2187	-
5000	3,1210	3,1708	3,2176	3,2544
7000	3,0761	3,1359	3,1904	3,2298
10000	3,0179	3,0916	3,1831	3,2285
$\bar{\nu}$	3,18	3,21	3,29	3,35
	$\bar{\nu}$	3,26		
	\pm	0,15		

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen in Bezug auf die normierten Ströme und die Peakpotentialdifferenz soll festgelegt werden, dass zur Bestimmung der elektroaktiven Fläche der verwendeten Arbeitselektrode nach Gleichung 3.11 nur Messwerte für Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 50 mV/s und 1000 mV/s herangezogen werden (siehe Tabelle 4.9). Als Diffusionskoeffizient D wird ein Wert von $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angenommen.^[10] Die elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode beträgt somit $0,078 \pm 0,002 \text{ cm}^2$.

Weiter kann mit Hilfe von Gleichung 3.12 das Formalpotential E^0 bestimmt werden, welches, gemessen gegen die Ag/Ag^+ -Referenzelektrode (0,01 M $AgClO_4$ / 0,1 M TBAHFP / MeCN), einen Wert von $88 \pm 1 \text{ mV}$ annimmt. Es zeigt sich, dass eine Verzerrung der Cyclovoltammogramme in den vorliegenden Messungen keinen Einfluss auf das Formalpotential hat (siehe Tabelle 4.10).

Tabelle 4.9: Elektroaktive Fläche A / cm^2 der Platin-Arbeits Elektrode.

ν / mVs^{-1}	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$			
	0,049	0,064	0,123	0,180
50	0,0774	0,0792	0,0807	0,0822
70	0,0767	0,0783	0,0801	0,0816
100	0,0762	0,0776	0,0796	0,0811
200	0,0755	0,0769	0,0789	0,0803
500	0,0741	0,0754	0,0774	0,0792
700	0,0746	0,0755	0,0777	0,0791
1000	0,0743	0,0760	0,0775	0,0791
\emptyset	0,0755	0,0769	0,0788	0,0804
		\emptyset	0,078	
		\pm	0,002	

Tabelle 4.10: Formalpotential E^0 / mV für **1** in MeCN.

$\nu / \text{mV/s}$	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$			
	0,049	0,064	0,123	0,180
10	87	88	88	88
20	87	88	88	88
50	87	88	87	88
70	87	87	88	88
100	87	88	88	88
200	87	88	88	89
500	86	88	88	87
700	87	87	88	89
1000	86	87	89	89
2000	88	88	89	-
5000	88	87	88	89
7000	86	88	88	89
10000	87	88	87	89
\emptyset	87	88	88	89
		\emptyset	88	
		\pm	1	

4.2.2 Ergebnisse der vollständigen CV-Messungen von 1 in Acetonitril

In allen fünfzehn Messungen ist ein konzentrations- und vorschubabhängiger Anstieg des Oxidations- bzw. Reduktionspeakstromes zu beobachten. Ebenso ergibt sich für das Peakstromverhältnis für jede Einzelmessung ein Wert von annähernd 1. Aus Abbildung 4.6 ist zu entnehmen, dass die Auftragung des Oxidationspeakstroms gegen $v^{1/2} \cdot c$ unter Berücksichtigung aller Einzelmessungen eine Gerade ergibt. Daraus lässt sich schließen, dass die normierten Ströme in jeder Messreihe einen konstanten Wert annehmen. Die anhand der vier Messungen exemplarisch gezeigten Eigenschaften in Bezug auf die Lage der Peakpotentiale und der Peakpotentialdifferenz sind bei allen Messungen zu beobachten. Das Formalpotential wurde mit einem Durchschnittswert von 87 ± 2 mV bestimmt. In der Literatur ist E^0 mit 93 mV angegeben.^[44] Die Abweichung des ermittelten Wertes von 6 mV ist auf nicht identische Messbedingungen zurückzuführen. Hierbei sind sowohl Einflüsse der Temperatur und des Messzellenaufbaus wie auch Abweichungen bei der Konzentration der Silberperchloratlösung zu nennen. Für die elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode ergibt sich unter Berücksichtigung der Messwerte aller Konzentrationen bei $v = 50$ mV/s bis 1000 mV/s ein Wert von $0,079 \pm 0,002$ cm².

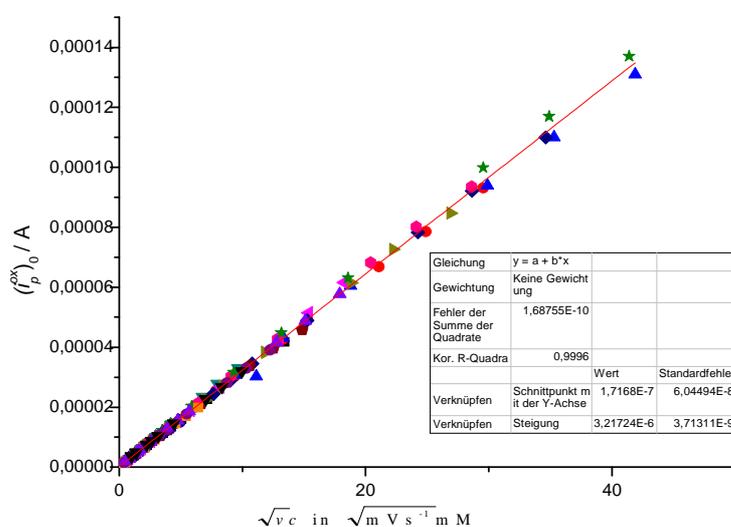


Abbildung 4.6: Normierte Ströme von 1 in MeCN über alle Konzentrationen und Vorschubgeschwindigkeiten.

4.2.3 Diskussion der Messergebnisse von **1** in Acetonitril

Mathematisch lässt sich der Wert der elektroaktiven Oberfläche der Platin-Arbeits Elektrode gemäß $A = \pi \cdot r^2$ bestimmen. Unter der Annahme, dass $r = 1,5 \pm 0,05$ mm beträgt^[45], ergibt sich ein Wert von $0,0707 \pm 0,0047$ cm². Der leicht höhere Wert der experimentellen Ermittlung ist auf eine nicht ideal glatte Elektrodenoberfläche zurück zu führen. Da im Folgenden bei allen Messungen auf dieselbe Arbeits Elektrode zurück gegriffen wurde, beziehen sich nachfolgende Messergebnisse stets auf einen Wert von $A = 0,079$ cm².

Die in Abschnitt 3.2 aufgelisteten Kriterien eines reversiblen bzw. quasi-reversiblen Transfers der Elektronen sind unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel gültig. Angewendet auf die vorliegende elektrochemische Untersuchung von **1** in MeCN zeigt sich, dass das Peakstromverhältnis bei allen Messungen einen Wert von annähernd 1 ergibt. Wie aus Abbildung 4.6 hervorgeht, steigt $(i_p^{ox})_0$ mit $v^{1/2} \cdot c$ linear an, was auf einen diffusionskontrollierten Elektronenübergang schließen lässt. Ebenso nehmen das Oxidations- und das Reduktionspotential bei $v < 2$ V/s einen konstanten Wert an. In diesem Bereich verläuft der Elektronentransfer rein diffusionskontrolliert. Der hierbei für die Peakpotentialdifferenz ermittelte Wert von 69 mV weicht nur gering vom erwarteten Idealwert von 58 mV für einen reversiblen Elektronenübergang ab. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten und bei steigenden Substratkonzentrationen kommt es zu einer Verzerrung der Strom-Spannungskurven, wodurch sich die Peakpotentialdifferenz vergrößert. Anzuführen ist hierbei, dass die Verschiebung der Peakpotentiale sowohl durch einen nicht vollständig kompensierten iR -Drop, als auch durch einen wachsenden Anteil des durch die Geschwindigkeit des Elektronentransfers begrenzten Stromflusses bedingt ist. Die nur geringe Konzentrationsabhängigkeit von ΔE_p zeigt allerdings, dass der erste Effekt sehr klein ist. Der Elektronentransfer im Redoxsystem Fc/Fc^+ entspricht somit dem quasi-reversiblen Fall.

Wird die Geschwindigkeitskonstante k^0 des Elektronentransfers für **1** in Acetonitril unter Berücksichtigung aller Werte ab $v = 2$ V/s berechnet, so ergibt sich nach Gleichung 3.8 ein Wert von $0,234 \pm 0,098$ cm \cdot s⁻¹. Dass die Messbedingungen, d.h. die Temperatur, die Aktivität der Arbeits Elektrode sowie die Zusammensetzung des Elektrolyten maßgeblichen Einfluss auf k^0 haben, zeigen FAWCETT und OPALLO in einer Literaturübersicht.^[46] Die in verschiedenen Untersuchungen ermittelten Werte von k^0 für die elektrochemische Oxidation von **1** in MeCN variieren hierbei zwischen 0,02 - 220 cm \cdot s⁻¹. Der experimentell ermittelte Wert für die Geschwindigkeitskonstante liegt somit im Bereich der Literaturdaten. Es ist dennoch darauf hinzuweisen, dass dieser nur eine begrenzte Aussagekraft besitzt. Wie aus Gleichung 3.8 sowie Abbildungen 3.8 und Tabelle 3.1 hervorgeht, nimmt die Genauigkeit der Bestimmung von k^0 mit wachsender Peakpotentialdifferenz zu. Da wiederum eine durch die Kinetik

des Elektronenübergangs hervorgerufene Vergrößerung von ΔE_p mit einer steigenden Vorschubgeschwindigkeit einhergeht, wäre es notwendig, auch Messungen mit $v > 10$ V/s durchzuführen. Ebenso muss darauf hingewiesen werden, dass der Einfluss des iR -Drop auf eine Verzerrung der Cyclovoltammogramme nicht eindeutig geklärt werden kann. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, kann im Falle einer Peakaufweitung dann auf eine kinetische Limitierung des Elektronentransfers geschlossen werden, wenn ΔE_p einzig mit v anwächst. In der vorliegenden Untersuchung von **1** in MeCN ist zwar trotz bestmöglicher iR -Kompensation noch ein deutlicher Anstieg von ΔE_p mit c zu beobachten (siehe exemplarisch Tabelle 4.7), dennoch sind die Schwankungen von ΔE_p bei Variation von c in der gleichen Größenordnung.

4.3 Elektrochemische Untersuchung von Ferrocen in Propylencarbonat

Zur Analyse der elektrochemischen Eigenschaften von **1** in Propylencarbonat wurde das Substrat aus dreizehn Stammlösungen unterschiedlicher Konzentration entnommen. Die insgesamt achtundvierzig Konzentrationen des Ferrocens nehmen bei allen Messungen einen Wert zwischen 0,042 mM und 0,438 mM ein.

Die elektrochemischen Eigenschaften von **1** in Propylencarbonat wurden mit Hilfe der Methoden Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie und Chronocoulometrie untersucht. CV-Messungen wurden hierbei mit Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s bis 100 V/s durchgeführt. Für v bis 10 V/s wurde ein Potentialfenster von -250 mV bis +250 mV gewählt. Im Fall von $v > 10$ V/s wurde dieses auf 350 mV erweitert. Bei den CA- und CC-Messungen betragen die gewählten Potentiale -250 mV und +250 mV. Als Pulsweiten wurden jeweils fünf Werte im Bereich $\tau = 500 - 10000$ ms gewählt.

4.3.1 Cyclovoltammetrische Messungen von **1** in Propylencarbonat

Analog zu den Untersuchungen von **1** in Acetonitril sollen nachfolgend exemplarisch die Ergebnisse von vier unterschiedlichen Konzentrationen einer CV-Messreihe gezeigt werden. Alle in den Tabellen 4.11 - 4.14 aufgelisteten Potentialwerte sind gegen die in den Messungen verwendete Ag/Ag⁺-Referenzelektrode (0,01 M AgClO₄ / 0,1 M TBAHFP / MeCN) angegeben. Ein repräsentatives Cyclovoltammogramm von **1** in PC zeigt Abbildung 4.7.

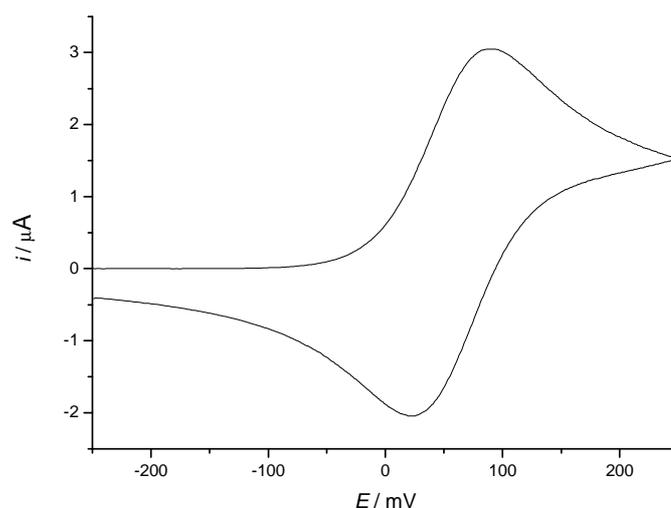


Abbildung 4.7: Cyclovoltammogramm von **1** in PC bei $v = 200$ mV/s und $c = 0,196$ mM.

Tabelle 4.11: Messwerte von **1** in PC bei $c = 0,102$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	90	0,36	22	-0,18	0,21	0,864
20	89	0,50	22	-0,32	0,25	0,971
50	89	0,78	21	-0,51	0,39	0,990
70	89	0,93	22	-0,61	0,47	0,989
100	90	1,10	21	-0,73	0,56	0,993
200	89	1,56	21	-1,04	0,78	0,997
500	91	2,46	20	-1,65	1,22	0,997
700	89	2,89	22	-1,96	1,44	1,004
1000	90	3,49	21	-2,36	1,74	1,004
2000	91	4,98	21	-3,44	2,46	1,016
5000	91	7,80	19	-5,30	3,94	1,010
7000	94	9,11	18	-6,18	4,78	1,019
10000*	-	-	-	-	-	-
20000	101	15,4	11	-11,8	6,32	1,049
50000	112	23,3	-1	-17,3	10,1	1,037
70000	119	24,4	-6	-18,3	11,4	1,061
100000	128	30,0	-15	-22,1	13,7	1,043

*fehlerhafte Grundströme

Tabelle 4.12: Messwerte von **1** in PC bei $c = 0,196$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	90	0,69	21	-0,35	0,39	0,869
20	90	0,97	22	-0,62	0,49	0,972
50	90	1,52	22	-1,00	0,77	0,991
70	90	1,80	22	-1,19	0,91	0,993
100	89	2,16	21	-1,43	1,08	0,994
200	91	3,05	22	-2,04	1,53	0,997
500	90	4,81	21	-3,23	2,39	0,999
700	90	5,67	22	-3,84	2,85	1,006
1000	92	6,83	21	-4,60	3,42	1,003
2000	92	9,68	21	-6,66	4,86	1,018
5000	95	15,3	19	-10,4	7,76	1,013
7000	96	17,9	17	-12,1	9,32	1,017
10000	99	20,9	15	-14,5	11,0	1,036
20000	105	29,6	9	-22,3	12,5	1,046
50000	119	44,5	-4	-32,8	20,3	1,046
70000	123	47,8	-9	-35,5	23,5	1,066
100000	132	57,9	-15	-41,6	26,1	1,024

Tabelle 4.13: Messwerte von **1** in PC bei $c = 0,281$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	91	1,01	20	-0,45	0,61	0,825
20	90	1,41	22	-0,84	0,73	0,934
50	90	2,22	22	-1,46	1,13	0,989
70	90	2,63	22	-1,73	1,33	0,992
100	92	3,14	26	-2,08	1,59	0,995
200	91	4,44	22	-2,96	2,24	0,997
500	91	6,99	20	-4,68	3,52	1,000
700	92	8,25	21	-5,55	4,17	1,003
1000	93	9,91	21	-6,66	5,02	1,004
2000	95	14,0	17	-9,54	7,14	1,018
5000	97	22,1	17	-14,9	11,5	1,016
7000	99	25,8	16	-17,4	13,7	1,020
10000	103	30,8	14	-21,5	16,4	1,043
20000	109	42,0	7	-31,6	18,1	1,046
50000	123	61,6	-5	-46,3	29,6	1,071
70000	129	68,9	-11	-49,9	33,5	1,046
100000	139	81,5	-20	-58,5	41,2	1,048

Tabelle 4.14: Messwerte von **1** in PC bei $c = 0,360$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	91	1,30	21	-0,64	0,78	0,866
20	91	1,82	22	-1,05	0,96	0,923
50	91	2,86	22	-1,85	1,47	0,981
70	91	3,38	22	-2,21	1,73	0,988
100	91	4,04	22	-2,67	2,06	0,992
200	91	5,70	22	-3,80	2,89	0,998
500	93	8,95	20	-6,01	4,52	1,003
700	93	10,6	20	-7,09	5,37	1,003
1000	95	12,7	20	-8,49	6,44	1,006
2000	96	17,9	19	-12,2	9,20	1,017
5000	101	28,0	16	-19,1	14,8	1,025
7000	104	32,5	13	-22,1	17,6	1,029
10000	108	38,0	12	-25,9	20,8	1,036
20000	114	52,7	4	-39,0	24,0	1,047
50000	130	77,9	-11	-56,4	38,8	1,051
70000	138	85,2	-15	-61,1	44,6	1,057
100000	147	99,5	-23	-70,5	54,2	1,059

In allen vier Messungen ist ein konzentrations- und vorschubabhängiger Anstieg des Oxidations- bzw. Reduktionsstromes zu beobachten und das Peakstromverhältnis nimmt in jeder Einzelmessung einen Wert von annähernd 1 an. Analog zu den Ergebnissen der Messung von Ferrocen in Acetonitril erfahren die Peakpotentiale der Oxidation und der Reduktion innerhalb einer Messreihe Änderungen. Abweichungen vom Mittelwert, welche auf eine Verzerrung der Cyclovoltammogramme zurück zu führen sind, werden bei Vorschubgeschwindigkeiten ab 2 V/s beobachtet (siehe auch Abbildung 4.8). Ebenso wie in Abschnitt 4.2 diskutiert, ist ein nicht vollständig kompensierter iR -Drop und eine zusätzliche kinetische Limitierung des Stromflusses als Ursache zu nennen. In diesem Zusammenhang vergrößert sich die Peakpotentialdifferenz innerhalb der Messreihe daher nicht nur mit steigender Vorschubgeschwindigkeit, sondern auch mit steigender Substratkonzentration. Wie aus Tabelle 4.15 hervorgeht, lässt sich im Bereich $v = 50$ mV/s bis 2 V/s ein relativ konstanter Wert für ΔE_p von 69 ± 2 mV ermitteln (farblich markierter Bereich). Lediglich bei einer Konzentration von 0,360 mM wächst die Peakpotentialdifferenz bereits ab $v = 500$ mV/s deutlich an, was sich durch die in Abschnitt 3.2 gezeigten Abhängigkeit des iR -Drop von der Substratkonzentration erklären lässt. Unter Einbeziehung aller Vorschubgeschwindigkeiten wird ein erhöhter Wert von $86 \text{ mV} \pm 27 \text{ mV}$ ermittelt.

Eine Verzerrung der Cyclovoltammogramme bewirkt nicht nur eine Verschiebung der Peakpotentiale, sondern führt ebenso dazu, dass sowohl der im Oxidations- als auch der Reduktionspeak gemessene Strom i nicht mehr proportional zu v und c ansteigt. Wie aus Tabelle 4.16 hervorgeht, nimmt der normierte Oxidationsstrom mit steigendem v daher einen fortlaufend kleineren Wert an. Ebenso ist zu beobachten, dass eine steigende Konzentration von **1** mit einem Anstieg des normierten Stroms einhergeht. Da die Abweichung vor allem bei der geringsten Konzentration verhältnismäßig groß ausfällt, kann auf einen Fehler bei der Zugabe der Stammlösung in die Messzelle geschlossen werden. Eine Erklärung der tendenziell höheren Ströme für $v = 10$ mV/s und 20 mV/s findet sich sowohl in einer möglichen Überkompensation des iR -Drop als auch in einer fehlerbehafteten Subtraktion von i_c . Die Ursache beider Probleme werden in Abschnitt 4.1 diskutiert. Im Unterschied zu den Messungen von **1** in Acetonitril zeigt sich bei der Ermittlung des Formalpotentials in Tabelle 4.17 scheinbar eine geringfügige Abhängigkeit des Wertes von der Verzerrung der Strom-Spannungskurven. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass dies ausschließlich auf Fehler bei der Kurvenglättung zurück zu führen ist (siehe Fehlerdiskussion in Abschnitt 4.1). Für E^0 ergibt sich somit ein Wert von 57 ± 2 mV. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen soll festgelegt werden, dass zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von **1** in Propylencarbonat nach Gleichung 3.10 nur Messwerte für Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 50 mV/s und 1000 mV/s herangezogen werden (siehe Tabelle 4.18). Für die exemplarisch gezeigte Messreihe lässt sich Wert von $D = 2,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermitteln.

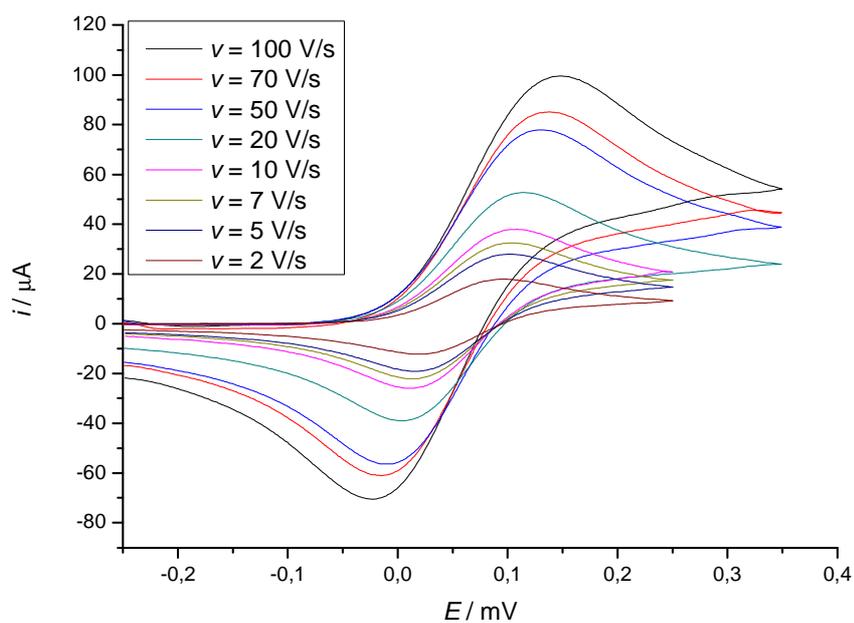


Abbildung 4.8: Cyclovoltammogramme von **1** in PC für $c = 0,360$ mM.

Tabelle 4.15: Peakpotentialdifferenz ΔE_p / mV von **1** in PC.

ν / mV/s	$c(\text{Fc})$ / mM			
	0,102	0,196	0,281	0,360
10	68	69	71	70
20	67	68	68	69
50	68	68	68	69
70	67	68	68	69
100	69	68	66	69
200	68	69	69	69
500	71	69	71	73
700	67	68	71	73
1000	69	71	72	75
2000	70	71	78	77
5000	72	76	80	85
7000	76	79	83	91
10000	-	84	89	96
20000	90	96	102	110
50000	113	123	128	141
70000	125	132	140	153
100000	143	147	159	170
	$\emptyset 69 \pm 2$			
	$\emptyset 86 \pm 27$			

Tabelle 4.16: Normierter Strom $(i_p^{ox})_0 / \sqrt{vc}$ in $\mu\text{A} / \sqrt{\text{mVs}^{-1}} \text{mM}$ für **1** in PC.

$\nu / \text{mV/s}$	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$			
	0,102	0,196	0,281	0,360
10	1,09969	1,11645	1,13624	1,14364
20	1,07913	1,10195	1,12004	1,12839
50	1,07421	1,09773	1,11436	1,12296
70	1,07636	1,09740	1,11392	1,12232
100	1,07388	1,09825	1,11339	1,12245
200	1,07319	1,09903	1,11376	1,11899
500	1,07090	1,09402	1,10901	1,11126
700	1,06324	1,09208	1,10773	1,11038
1000	1,07322	1,09963	1,11155	1,11223
2000	1,08374	1,10362	1,10884	1,11245
5000	1,06791	1,09922	1,10307	1,09530
7000	1,05573	1,08518	1,09045	1,07661
10000	-	1,07335	1,10140	1,06404
20000	1,05326	1,06048	1,05100	1,03123
50000	1,00252	1,00162	0,96724	0,95771
70000	0,91644	0,94114	0,94596	0,91446
100000	0,94360	0,95329	0,93580	0,89392

Tabelle 4.17: Formalpotential E^0 / mV für **1** in PC.

$\nu / \text{mV/s}$	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$			
	0,102	0,196	0,281	0,360
10	56	56	56	56
20	56	56	56	57
50	55	56	56	57
70	56	56	56	57
100	56	55	59	57
200	55	57	57	57
500	56	56	56	57
700	56	56	57	57
1000	56	57	57	58
2000	56	57	56	58
5000	55	57	57	59
7000	56	57	58	59
10000	-	57	59	60
20000	56	57	58	59
50000	56	58	59	60
70000	57	57	59	62
100000	57	59	60	62
\emptyset	56	57	57	58
$\emptyset 57 \pm 2$				

Tabelle 4.18: Diffusionskoeffizient $D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ von **1** in PC (Werte in 10^{-6}).

	$\nu / \text{mV/s}$		$c(\text{Fc}) / \text{mM}$	
	0,0495	0,0645	0,0952	0,1232
50	2,58	2,70	2,78	2,82
70	2,59	2,70	2,78	2,82
100	2,58	2,70	2,77	2,82
200	2,58	2,70	2,78	2,80
500	2,57	2,68	2,75	2,76
700	2,53	2,67	2,75	2,76
1000	2,58	2,71	2,77	2,77
$\bar{\nu} \ 2,71 \pm 0,6$				

4.3.2 Ergebnisse der vollständigen CV-Messungen von **1** in Propylencarbonat

In allen achtundvierzig voneinander unabhängig aufgenommenen Messungen ist ein konzentrations- und vorschubabhängiger Anstieg des Oxidations- bzw. Reduktionspeakstromes zu beobachten; das Peakstromverhältnis nimmt jeweils einen Wert von nahezu 1 an. Die Anhand der vier Messungen exemplarisch gezeigten Eigenschaften in Bezug auf die Lage der Peakpotentiale, der Peakpotentialdifferenz und der normierten Ströme sind auch bei allen weiteren Messungen zu beobachten. Das Formalpotential wurde mit einem Durchschnittswert von 56 ± 2 mV bestimmt und für den Diffusionskoeffizienten konnte ein Wert von $D = 2,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k^0 nimmt einen Wert von $0,048 \pm 0,013 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ an.

4.3.3 Ergebnisse der CA-Messungen von **1** in Propylencarbonat

Das elektrochemische Verhalten des Redoxsystems Fc/Fc^+ in Propylencarbonat wurde bei CA-Messungen bei vier unterschiedlichen Substratkonzentrationen untersucht. Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch die Strom-Zeit-Kurve bei einer Substratkonzentration von 0,297 mM und einer Pulsweite von 2000 ms. Wird der im CA-Experiment gemessenen Strom i gegen $t^{1/2}$ aufgetragen, so entspricht die Steigung im so genannten COTTRELL-Plot dem Wert für $i \cdot t^{1/2}$. Wie aus Abbildung 4.10 entnommen werden kann, beträgt $i \cdot t^{1/2}$ in der vorliegenden exemplarischen CA-Messung $2,25 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2}$. Zur Berechnung der Anzahl an übergehenden Elektronen nach Gleichung 3.15 wird einer CV-Messung gleicher Substratkonzentration bei bekannter Vorschubgeschwindigkeit der Wert des Oxidationspeakstroms entnommen. Für $\nu = 200 \text{ mV/s}$ und $(i_p^{\text{ox}})_0 = 4,71 \cdot 10^{-6} \text{ A}$ kann ein Wert von $n = 0,90$ ermittelt werden. Wird n unter Berücksichtigung aller Pulsweiten und über alle Konzentrationen bei $\nu = 50 \text{ mV/s}$ bis 1000 mV/s berechnet, so ergibt sich ein Wert von $n = 0,91$. Der 1-Elektronenübergang im Redoxsystem Fc/Fc^+ kann somit als bestätigt angesehen werden.

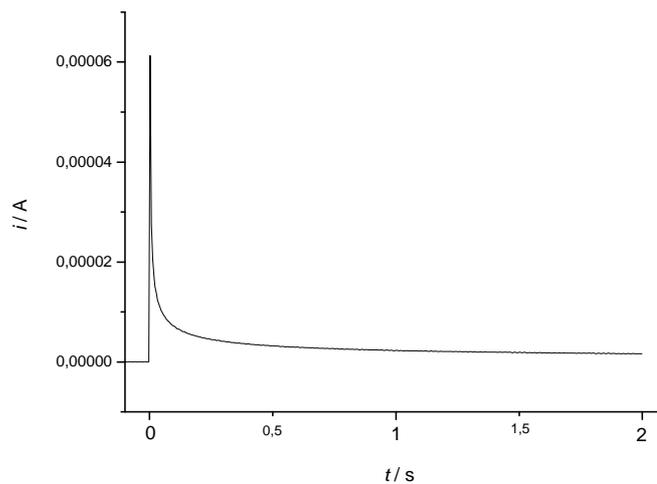


Abbildung 4.9: Chronoamperogramm bei $c = 0,297 \text{ mM}$ und $\tau = 2000 \text{ ms}$.

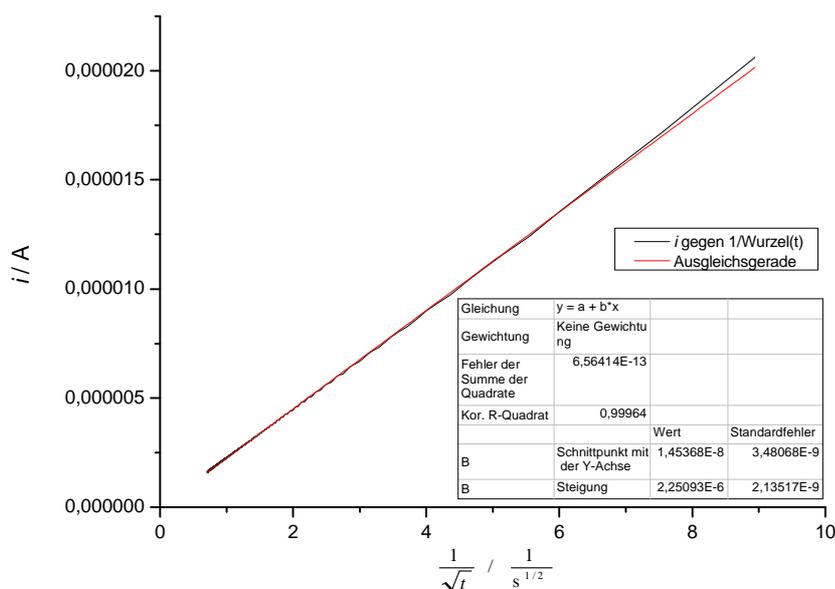


Abbildung 4.10: COTTRELL-Plot der CA-Messung mit $c = 0,297 \text{ mM}$ und $\tau = 2000 \text{ ms}$.

4.3.4 Ergebnisse der CC-Messungen von 1 in Propylencarbonat

Das elektrochemische Verhalten des Redoxsystems Fc/Fc^+ in Propylencarbonat wurde bei CC-Messungen bei vier unterschiedlichen Substratkonzentrationen untersucht. Abbildung 4.11 zeigt exemplarisch die Ladungs-Zeit-Kurve bei einer Substratkonzentration von $0,085 \text{ mM}$ und einer Pulsweite von 500 ms . Mit Blick auf die Frage, ob durch Auswertung der CC-Experimente chemische Folgereaktionen nachgewiesen werden können, lässt sich festhalten, dass das Verhältnis von $Q_{2\tau} / Q_{\tau}$ in der vorliegenden Messung einen Wert von $0,439$ annimmt. Wird die umgesetzte Ladung gegen die

Wurzel der Zeit bzw. gegen Θ aufgetragen, so kann aus der Steigung der Ausgleichsgeraden im so genannten ANSON-Plot (Abbildung 4.12) nach Gleichung 3.9 für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von $D_{\text{ox}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sowie $D_{\text{red}} = 2,85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt werden. Die Auswertung sämtlicher CC-Messungen unter Berücksichtigung aller Pulsweiten und Konzentrationen bei $v = 50 \text{ mV/s}$ bis 1000 mV/s ergibt für das Verhältnis von $Q_{2\tau} / Q_{\tau}$ einen Wert von $0,414 \pm 0,03$. Chemische Folgereaktionen im Redoxsystem Fc/Fc^+ können somit erwartungsgemäß ausgeschlossen werden. Für D ergibt sich nach Auswertung aller Einzelmessungen ein Wert von $D_{\text{ox}} = 3,13 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sowie $D_{\text{red}} = 2,95 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

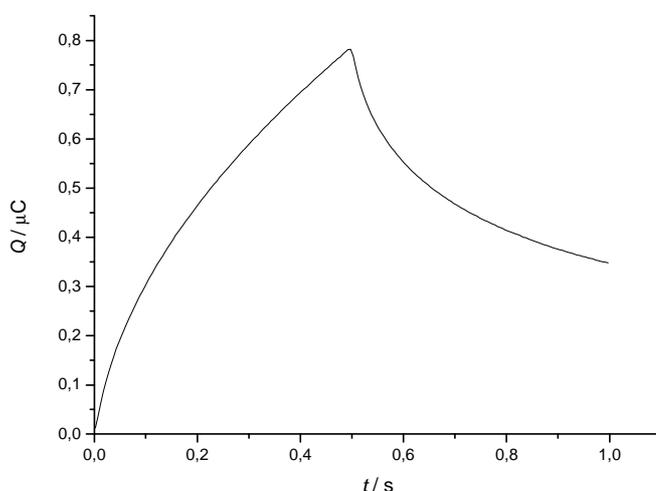


Abbildung 4.11: Chronoamperogramm für $c = 0,085 \text{ mM}$ und $\tau = 500 \text{ ms}$.

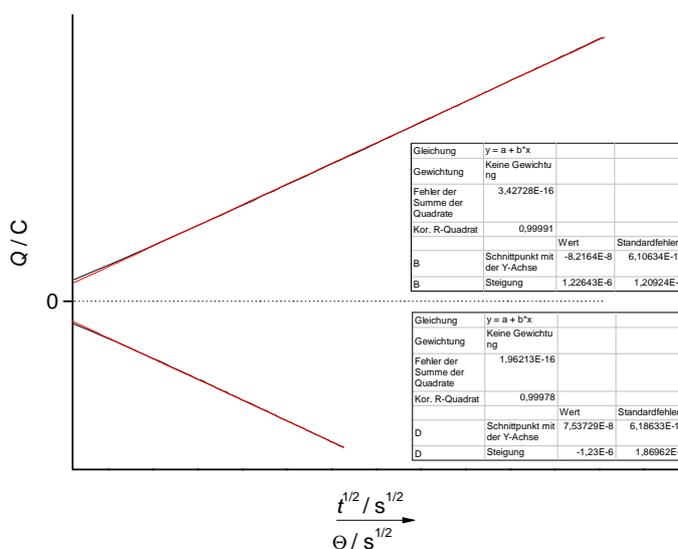


Abbildung 4.12: ANSON-Plot für $c = 0,085 \text{ mM}$ und $\tau = 500 \text{ ms}$.

4.3.5 Diskussion der Ergebnisse von **1** in Propylencarbonat

Soll aus CV-Messungen der Diffusionskoeffizient D und die Geschwindigkeitskonstante k^0 berechnet werden, so muss sichergestellt sein, dass die Messungen über eine möglichst hohe Qualität verfügen. Der Grund liegt hierbei in der Abhängigkeit der ermittelten Werte von den gemessenen Oxidationspeakströmen. Eine zu starke Verzerrung der Strom-Spannungskurven führt direkt zu fehlerbehafteten Werten für D bzw. k^0 . Zu diesem Zweck wurden nur solche Messreihen in der Auswertung berücksichtigt, bei welchen die mit einer Erhöhung von c einhergehende Aufweitung der Peakpotentialdifferenz minimal ausfällt. Dies trifft auf sechs Messreihen mit vierundzwanzig unterschiedlichen Substratkonzentrationen zu. Innerhalb dieser CV-Messungen ist zu beobachten, dass ΔE_p bis $v = 1000$ mV/s einen konstanten Wert von 69 ± 2 mV annimmt. Der Wert entspricht demjenigen der Messergebnisse von **1** in Acetonitril für $50 \text{ mV} < v < 1000 \text{ mV/s}$.

Die Erwartungen, wie sie an einen chemisch reversiblen und elektrochemisch quasi-reversiblen Elektronentransfer gestellt werden, bestätigen sich durch die Messergebnisse des Redoxsystems Fc/Fc^+ in PC. Wie den Peakpotentialdifferenzen in Abbildung 4.13 und den Tabellen 4.19 - 4.20 zu entnehmen ist, erfolgt der Elektronenübergang bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 1000 mV/s rein diffusionskontrolliert. Unabhängig von der Substratkonzentration wächst ΔE_p anschließend kinetisch kontrolliert an. Während Abbildung 4.13 alle vierundzwanzig Konzentrationen beinhaltet, umfasst die Darstellung in den Tabellen 4.19 - 4.20 aufgrund der großen Datenmenge der CV-Messungen von **1** in PC nur zwölf Substratkonzentrationen. Alle Ergebnisse lassen sich jedoch ohne Einschränkungen auf die restlichen Substratkonzentrationen übertragen.

Die zwischen einzelnen Substratkonzentrationen sichtbaren Schwankungen von ΔE_p bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit sind auf drei Ursachen zurück zu führen. Wie in Abschnitt 4.1 dargelegt, ist der Spannungsabfall in CV-Messungen in Abhängigkeit der ermittelten maximalen Werte unterschiedlich stark kompensiert worden. Einflüsse eines nicht vollständig kompensierten iR -Drop führen daher ebenso wie Glättungsfehler zu Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen. Es ist aber auch darauf hinzuweisen, dass CV-Messungen von **1** in PC über einen Zeitraum von mehreren Wochen durchgeführt worden sind. Aufgrund der nicht immer identischen Messbedingungen sind Fehler demnach auch auf statistische Abweichungen zurück zu führen. Wichtig ist, dass der Anstieg von ΔE_p innerhalb der in Abbildung 4.13 gezeigten Messungen mit wenigen Ausnahmen nicht signifikant mit c , aber systematisch mit v wächst. Auffällig ist jedoch, dass es bei Messungen von **1** in PC mit $v < 50$ mV/s im Gegensatz zu Experimenten in MeCN zu keiner sichtbaren Verzerrung der Cyclovoltammogramme aufgrund von Konvektion kommt. Eine Erklärung für die Unterschiede der Mes-

sungen von **1** in MeCN und PC findet sich in der Viskosität des Lösungsmittels. PC ist zähflüssiger als MeCN, wodurch auch die Konvektion in der Messzelle geringer ist.

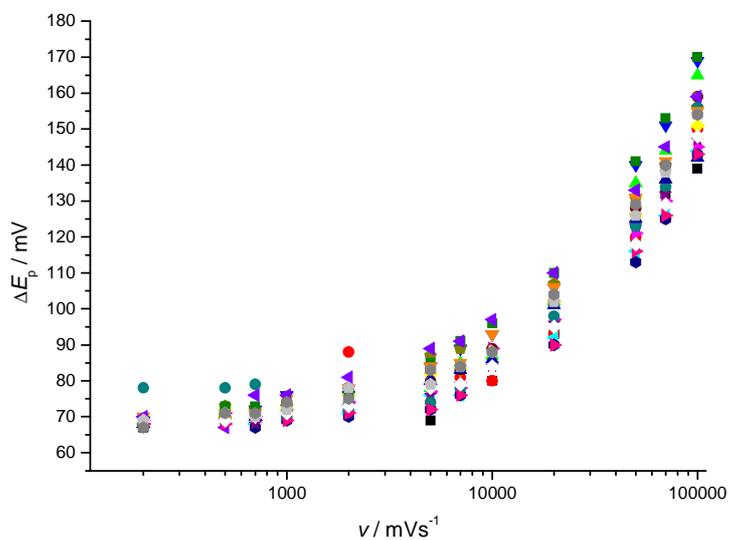


Abbildung 4.13: Peakpotentialdifferenzen von **1** in PC für $\nu \leq 100$ V/s.

Tabelle 4.19: Peakpotentialdifferenzen von **1** in PC für $\nu \leq 100$ V/s.

$\nu / \text{mV/s}$	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$					
	0,079	0,081	0,102	0,154	0,155	0,196
10	68	68	68	68	68	69
20	67	69	67	68	69	68
50	67	65	68	67	67	68
70	67	64	67	68	67	68
100	66	65	69	66	68	68
200	67	78	68	68	68	69
500	69	78	71	69	70	69
700	71	79	67	70	70	68
1000	71	70	69	74	72	71
2000	76	72	70	88	74	71
5000	69	74	72	74	80	76
7000	78	78	76	81	83	79
10000*	80	-	-	80	86	84
20000	93	98	90	93	101	96
50000	119	123	113	120	125	123
70000	132	134	125	125	136	132
100000	139	156	143	150	142	147

*teilweise fehlerhafte Grundströme

Tabelle 4.20: Peakpotentialdifferenzen von **1** in PC für $v \leq 100$ V/s.

$v / \text{mV/s}$	$c(\text{Fc}) / \text{mM}$					
	0,222	0,222	0,281	0,284	0,286	0,360
10	70	68	71	70	68	70
20	67	69	68	69	67	69
50	67	68	68	68	67	69
70	68	69	68	70	68	69
100	70	68	66	69	70	69
200	68	70	69	70	69	69
500	71	69	71	67	71	73
700	71	71	71	76	72	73
1000	74	75	72	76	76	75
2000	74	78	78	81	76	77
5000	78	84	80	89	84	85
7000	85	85	83	91	89	91
10000	87	93	89	97	93	96
20000	102	106	102	110	106	110
50000	135	131	128	133	140	141
70000	144	141	140	145	151	153
100000	165	155	159	159	169	170

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von **1** in Propylencarbonat wurden unabhängig von der Substratkonzentration alle Einzelmessungen herangezogen, bei welchen noch keine kinetische Limitierung des Elektronenübergangs auftritt. Da bei sehr niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten jedoch häufig Probleme mit schlechten Grundstromwerten oder einer Überkompensation des iR -Drop auftraten, bleiben Messungen mit $v < 50$ mV/s ebenfalls unberücksichtigt. D konnte daher über 164 Einzelmessungen bei $v = 50$ mV/s bis 1000 mV/s mit einem Wert von $2,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt werden. Mit Blick auf die in Abschnitt 1 diskutierte Übersicht liegt der experimentell ermittelte Wert für D somit unterhalb der in der Literatur angegebenen Diffusionskoeffizienten.^[14, 15, 16, 17, 18]

Ein Vergleich mit den durch CC-Messungen bestimmten Werten von $D_{\text{ox}} = 3,13 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $D_{\text{red}} = 2,95 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ zeigt geringfügige Abweichungen. In diesem Zusammenhang ist aber darauf hinzuweisen, dass der 20 Einzelmessungen umfassende Datensatz der CC-Messungen nur über eine begrenzte Aussagekraft verfügt. Ebenso ist festzuhalten, dass Messfehler, die im Zusammenhang mit CC-Messungen auftreten, aufgrund der in Gleichung 3.9 gezeigten Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Steigung der Ausgleichsgeraden im ANSON-Plot stark verfälscht werden können. Ziel der CC-Messungen war es vielmehr zu untersuchen, ob die Annahme, wonach das Verhältnis $D_{\text{ox}} / D_{\text{red}}$ in organischen Lösungsmitteln näherungsweise 1 beträgt, auch für Messungen

von **1** in PC zutrifft. Dies wurde bestätigt, da sich aus den Messergebnissen ein experimentell ermitteltes Verhältnis von $1,06 \pm 0,08$ ergibt.

Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten werden durch die Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben (Gleichung 4.1, nach^[47]).

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (4.1)$$

D = Diffusionskoeffizient, T = Temperatur, k = Boltzmann-Konstante, η = Viskosität des Lösungsmittels, r = hydrodynamischer Partikelradius

Wie EISELE et al. und MATSUMOTO et al. exemplarisch zeigten ist es möglich, die Verlässlichkeit eines experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung zu prüfen, wenn D des selben Substrats in einem anderen Lösungsmittel bekannt ist.^[48, 49] Als $D_{(\text{MeCN})}$ wird ein Wert von $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angenommen.^[10] Für die Viskosität $\eta_{(\text{MeCN})}$ wird in der Literatur ein Wert von 0,341 cP und für $\eta_{(\text{PC})}$ von 2,53 cP angegeben.^[50] Der mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung ermittelte Diffusionskoeffizient für **1** in PC beträgt demnach $3,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Obwohl dieser Wert leicht außerhalb der Standardabweichung des durch CV-Messungen ermittelten D liegt, kann der experimentell ermittelte Wert als verlässlich angesehen werden. Begründet werden kann dies mit der Annahme, wonach der Berechnung des Diffusionskoeffizienten ein identischer hydrodynamischer Partikelradius zu Grunde liegt. Tatsächlich trifft dies jedoch nur näherungsweise zu.

Ausgehend von der Ermittlung von D wurde die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers bestimmt. Eingeflossen sind dabei 154 Einzelmessungen mit $v > 1000 \text{ mV/s}$. Ein Vergleich des für k^0 experimentell ermittelten Wertes von $0,048 \pm 0,013 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ mit Literaturangaben offenbart Abweichungen. So geben beispielsweise BARANSKI und WINKLER die Geschwindigkeitskonstante von **1** in PC mit $0,15 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ an.^[51] ZARA et al. hingegen ermittelten bei einer zusätzlichen Wasserbeimengung von 0,2 % einen Wert von $0,023 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.^[16] Da Messbedingungen, die Elektrodenanordnung und auch die Aktivität der verwendeten Arbeitselektrode einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Elektronentransfers ausüben, können hier keine aussagekräftigen Vergleiche des experimentell ermittelten Wertes zu Literaturangaben angestellt werden. Die Differenz zur Geschwindigkeitskonstanten von **1** in MeCN, welche in Abschnitt 4.2 bei identischem Vorgehen ermittelt wurde, kann mit der lösungsmittelspezifischen longitudinalen Relaxationszeit τ_L erklärt werden. Nach GRAMPP et al. verhalten sich k^0 und τ_L näherungsweise umgekehrt proportional zueinander.^[52] Die hierbei angegebenen Werte betragen $\tau_{L(\text{MeCN})} = 0,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ und $\tau_{L(\text{PC})} = 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Mit Blick auf die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von $k^0_{(\text{MeCN})} = 0,234 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $k^0_{(\text{PC})} = 0,048 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ lässt sich feststellen, dass das Verhältnis der lösungsmittelspezifischen Abweichungen miteinander korrespondiert. Der

Zusammenhang zwischen der lösungsmittelspezifischen longitudinalen Relaxationszeit und der Geschwindigkeit des Elektronentransfers kann für das untersuchte Redoxsystem Fc/Fc^+ in den Lösungsmitteln PC und MeCN somit als erfüllt angesehen werden.

Mit Ausnahme von Messungen, die mit einem fehlerbehafteten Grundstrom korrigiert sind, wurden zur Ermittlung des Formalpotentials E^0 alle achtundvierzig Messungen unterschiedlicher Substratkonzentration über alle Vorschubgeschwindigkeiten von $v = 10 \text{ mV/s}$ bis 100 V/s herangezogen. Der hierbei gebildete Mittelwert von $56 \pm 2 \text{ mV}$ entspricht den Literaturangaben.^[44]

4.4 Elektrochemische Untersuchung von N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan in PC

Ausgehend von den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchung von **1** in Propylencarbonat sollen die Eigenschaften eines Derivats von Ferrocen analysiert werden. **2** weist hierbei in Form zweier Ferrocenmoleküle mehrere redoxaktive Zentren auf, so dass bei einer elektrochemischen Umsetzung insgesamt zwei Elektronen übergehen können. Wie PUGH et al. in einer elektrochemischen Untersuchung von 1,6-Diferrocenylhexan gezeigt haben, konnte für ein Bisferrocen mit gleicher verbindenden Kettenlänge keine wechselseitige Beeinflussung nachgewiesen werden.^[21] Anhand der Methoden der Cyclovoltammetrie und der Chronoamperometrie gilt es daher zu untersuchen, inwieweit die beiden elektronenziehenden Säureamidgruppen einen Einfluss auf das Redoxverhalten der beiden Metalloceneinheiten haben.

Zur Analyse der elektrochemischen Eigenschaften von **2** in Propylencarbonat wurde das Substrat aus sechs Stammlösungen unterschiedlicher Konzentration entnommen. Die insgesamt dreißig Substratkonzentrationen nehmen bei allen Messungen einen Wert zwischen 0,015 mM und 0,278 mM an.

In einer Voruntersuchung wurde das elektrochemische Verhalten von **2** mit $v = 10$ mV/s bis 100 V/s in einem Potentialfenster von -250 mV bis +1000 mV analysiert. Eine Redoxaktivität konnte dabei in einem Potentialbereich von +100 mV bis +300 mV beobachtet werden. Für die Substratmessungen wurde daher für alle Vorschubgeschwindigkeiten ein Potentialfenster von -50 mV bis +450 mV gewählt. Weiter ergaben die Voruntersuchungen von **2** mit $v > 10$ V/s häufig auftretende Probleme mit der Grundstromkorrektur (siehe nachfolgende Diskussion in Abschnitt 4.4.2). CV-Messungen wurden daher überwiegend mit $v = 10$ mV/s bis 10 V/s durchgeführt; Strom-Spannungskurven mit höheren Vorschubgeschwindigkeiten wurden nur in wenigen Einzelfällen aufgenommen. Bei CC-Messungen entsprechen die gewählten Potentiale den Maximalwerten der CV-Messungen (-50 mV / +450 mV). Als Pulsweiten wurden jeweils fünf Werte im Bereich $\tau = 500 - 10000$ ms gewählt.

4.4.1 Cyclovoltammetrische Messungen von **2** in Propylencarbonat

Nachfolgend sollen exemplarisch die Ergebnisse von vier unterschiedlichen Konzentrationen einer CV-Messreihe gezeigt werden. Die anhand dieser Daten repräsentativ gezeigten Ergebnisse lassen sich ohne Einschränkungen auf alle weiteren Messungen übertragen. Alle in den Tabellen 4.21 - 4.24 angegebenen Potentialwerte sind gegen den in Abschnitt 4.3 ermittelten Ferrocenstandard angegeben. Ein repräsentatives Cyclovoltammogramm von **2** in PC zeigt Abbildung 4.14.

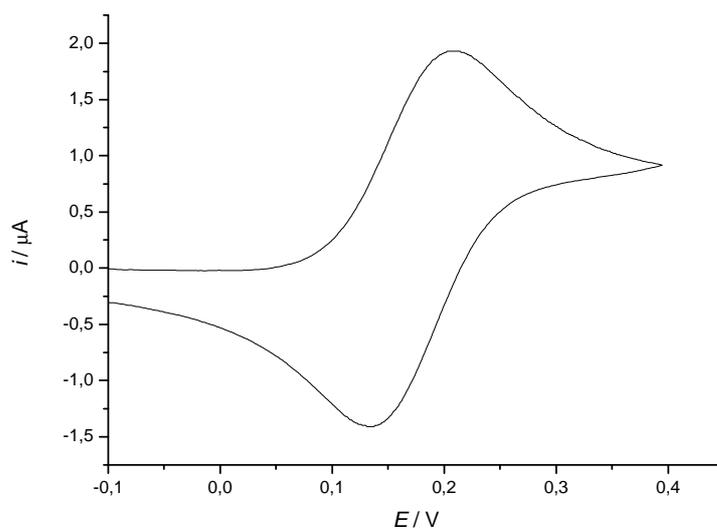


Abbildung 4.14: Cyclovoltammogramm von **2** in PC bei $v = 200 \text{ mV/s}$ und $c = 0,113 \text{ mM}$.

Tabelle 4.21: Messwerte von **2** in PC bei $c = 0,032 \text{ mM}$.

v / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	208	0,13	131	-0,08	0,06	0,9103
20	208	0,19	131	-0,11	0,10	0,9456
50	209	0,31	131	-0,18	0,18	0,9616
70	206	0,32	131	-0,23	0,16	1,0667
100	208	0,37	130	-0,27	0,19	1,0420
200	205	0,52	130	-0,39	0,26	1,0798
500	207	0,83	130	-0,64	0,41	1,0969
700	205	0,98	130	-0,77	0,47	1,1027
1000	203	1,19	131	-0,93	0,60	1,1084
2000	205	1,69	130	-1,36	0,83	1,1312
5000	202	2,72	129	-2,23	1,43	1,1621
7000	204	2,85	126	-2,57	1,29	1,2083
10000	206	3,71	126	-3,74	1,55	1,2978
\emptyset	206		130			1,0856
\pm	2		2			0,1068

Tabelle 4.22: Messwerte von **2** in PC bei $c = 0,062$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	209	0,23	133	-0,14	0,13	0,9492
20	208	0,36	132	-0,21	0,19	0,9384
50	208	0,55	132	-0,36	0,29	1,0069
70	207	0,59	132	-0,44	0,28	1,0489
100	208	0,73	132	-0,53	0,35	1,0449
200	206	1,02	130	-0,76	0,49	1,0615
500	206	1,61	131	-1,21	0,76	1,0709
700	206	1,92	131	-1,46	0,91	1,0767
1000	207	2,28	131	-1,78	1,10	1,1005
2000	207	3,28	131	-2,58	1,58	1,1055
5000	209	5,14	127	-4,19	2,57	1,1457
7000	207	5,61	127	-4,84	2,77	1,1891
10000	206	7,00	124	-6,84	2,99	1,2694
\emptyset	207		130			1,0775
\pm	1		3			0,0905

Tabelle 4.23: Messwerte von **2** in PC bei $c = 0,088$ mM.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	209	0,35	133	-0,21	0,18	0,9393
20	209	0,50	133	-0,32	0,26	0,9831
50	209	0,79	132	-0,53	0,42	1,0064
70	208	0,89	132	-0,63	0,43	1,0312
100	208	1,06	133	-0,76	0,51	1,0393
200	208	1,49	131	-1,09	0,71	1,0519
500	208	2,35	132	-1,75	1,12	1,0604
700	208	2,79	134	-2,09	1,33	1,0668
1000	208	3,33	132	-2,56	1,60	1,0870
2000	208	4,74	132	-3,71	2,28	1,1006
5000	207	7,51	129	-6,11	3,77	1,1436
7000	207	8,39	127	-7,17	4,12	1,1779
10000	210	9,85	126	-9,04	4,52	1,2265
\emptyset	208		131			1,0703
\pm	1		2			0,0787

Tabelle 4.24: Messwerte von **2** in PC bei $c = 0,113 \text{ mM}$.

ν / mVs^{-1}	$E_p^{\text{ox}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{ox}})_0 / \mu\text{A}$	$E_p^{\text{red}} / \text{mV}$	$(i_p^{\text{red}})_0 / \mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0 / \mu\text{A}$	$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}}$
10	210	0,45	133	-0,27	0,23	0,9457
20	210	0,64	134	-0,42	0,33	0,9807
50	207	1,01	135	-0,68	0,52	1,0033
70	208	1,15	134	-0,82	0,55	1,0262
100	209	1,37	132	-0,98	0,65	1,0295
200	209	1,93	133	-1,41	0,92	1,0439
500	209	3,04	133	-2,25	1,44	1,0554
700	209	3,61	132	-2,69	1,72	1,0649
1000	207	4,35	131	-3,26	2,07	1,0678
2000	209	6,13	132	-4,73	2,94	1,0902
5000	210	9,64	129	-7,76	4,75	1,1294
7000	210	10,9	128	-9,13	5,39	1,1614
10000	210	12,8	126	-11,5	5,96	1,2107
\emptyset	209		132			1,0622
\pm	1		3			0,0728

In allen vier Messungen ist ein konzentrations- und vorschubabhängiger Anstieg des Oxidations- bzw. Reduktionsstromes zu beobachten. Weiter geht aus den Tabellen 4.21 – 4.24 hervor, dass das Peakstromverhältnis unabhängig von der Konzentration mit ν anwächst. Entsprechend Gleichung 3.5 nimmt also entweder der Oxidationspeakstrom fortlaufend kleinere, oder der Reduktionspeakstrom fortlaufend größere Werte an. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Messungen von **1** in PC erfahren die Peakpotentiale der Oxidation innerhalb einer Messreihe keine charakteristischen Änderungen. Die Abweichungen vom Mittelwert sind vielmehr auf statistische Schwankungen zurück zu führen. Anders verhält es sich bei den Peakpotentialen der Reduktion. Hierbei ist zu beobachten, dass diese ab $\nu = 5 \text{ V/s}$ unabhängig von der Konzentration einen fortlaufend kleineren Wert annehmen. Mögliche Ursachen dieser Abweichung werden in Abschnitt 4.4.2 diskutiert. Für ΔE_p konnte unter Berücksichtigung aller in den Tabellen 4.21 - 4.24 gezeigten Einzelmessungen ein Wert von $77 \pm 3 \text{ mV}$ ermittelt werden. Wie aus Tabelle 4.25 hervorgeht, bewirkt die Änderung des Reduktionspotentials jedoch eine gegenüber dem Mittelwert deutliche Erhöhung von ΔE_p ab $\nu = 5 \text{ V/s}$. Bei den normierten Strömen (Tabelle 4.26) ist festzustellen, dass die Werte innerhalb einer Messreihe mit steigender Vorschubgeschwindigkeit einen kleineren Wert annehmen. Ebenso ist zu beobachten, dass eine steigende Konzentration von **2** mit einem leichten Anstieg des normierten Stroms einhergeht. Da eine Abweichung vom Mittelwert vor allem bei geringeren Konzentrationen gegeben ist, kann auf

Wägefehler und Fehler bei der Zugabe der Stammlösung in die Messzelle geschlossen werden. Die Ursache der Variation der Werte innerhalb einer Messreihe wird in Abschnitt 4.4.2 diskutiert.

Tabelle 4.25: Peakpotentialdifferenz ΔE_p / mV für **2** in PC.

ν / mV/s	$c(\text{Fc})$ / mM			
	0,032	0,062	0,088	0,113
10	77	76	76	77
20	77	76	76	76
50	78	76	77	72
70	75	75	76	74
100	78	76	75	77
200	75	76	77	76
500	77	75	76	76
700	75	75	74	77
1000	72	76	76	76
2000	75	76	76	77
5000	73	82	78	81
7000	78	80	80	82
10000	80	82	84	84
\emptyset	76	77	77	77
	$\emptyset 77 \pm 3$			

Tabelle 4.26: Normierter Strom $(i_p^{\text{ox}})_0 / \sqrt{\nu c}$ in $\mu\text{A} / \sqrt{\text{mVs}^{-1} \text{mM}}$ für **2** in PC.

ν / mV/s	$c(\text{Fc})$ / mM			
	0,032	0,064	0,088	0,113
10	1,26	1,20	1,25	1,25
20	1,31	1,30	1,26	1,27
50	1,36	1,26	1,26	1,27
70	1,18	1,16	1,20	1,22
100	1,17	1,18	1,20	1,22
200	1,15	1,17	1,19	1,21
500	1,14	1,16	1,19	1,20
700	1,14	1,18	1,19	1,21
1000	1,17	1,17	1,19	1,22
2000	1,17	1,19	1,20	1,22
5000	1,19	1,17	1,20	1,20
7000	1,05	1,08	1,13	1,15
10000	1,15	1,14	1,12	1,14

4.4.2 Ergebnisse der elektrochemischen Messungen

Da sich unter Auswertung von vier Substratkonzentrationen der CC-Messungen für $Q_{2\tau} / Q_{\tau}$ ein Wert von $0,446 \pm 0,02$ ergibt erscheint es unwahrscheinlich, dass **2** bei einer elektrochemischen Umsetzung Folgereaktionen eingeht. Für den Mechanismus der Elektronenübertragung wird daher angenommen, dass dieser einem EE-Mechanismus entspricht. Wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, entsprechen die beiden Extremfälle hierbei einem Elektronentransfer mit $E_1^0 > E_2^0$, wobei $\Delta E^0 > 150$ mV und $E_1^0 < E_2^0$ mit $\Delta E^0 < -180$ mV. Festzuhalten ist, dass sich eine große Ähnlichkeit mit Strom-Spannungskurven aus cyclovoltammetrischen Messungen von **2** in Ethanol erkennen lässt.^[53] In den Strom-Spannungskurven der in Abschnitt 4.4.1 exemplarisch herangezogenen CV-Messungen kann unabhängig von v keine Peakaufspaltung in zwei Signale ausgemacht werden (siehe Beispiel in Abbildung 4.15). Somit lässt sich ausschließen, dass der Übergang im gesamten zugänglichen Potentialbereich mit einer sehr großen, positiven Potentialdifferenz erfolgt. Gleiches gilt für die Hypothese, wonach das zweite Elektron bei einem wesentlich geringeren Potential übertragen wird. In diesem Zusammenhang ist zunächst festzuhalten, dass die Cyclovoltammogramme keine deutliche Verkleinerung der Peakpotentialdifferenzen gegenüber dem in den Abschnitten 4.2 und 4.3 diskutierten E-Mechanismus des Ferrocens erkennen lassen. Belegt werden kann dies mit den in Tabelle 4.25 aufgelisteten Werten von ΔE_p . Für $E_1^0 < E_2^0$ mit $\Delta E^0 < -180$ mV ergibt die Theorie, dass ΔE_p einen Wert von ca. 29 mV annimmt. Tatsächlich beträgt die Peakpotentialdifferenz im Durchschnitt jedoch 77 mV, wächst also gegenüber den Werten des Ferrocens sogar an. Aus diesen Erkenntnissen muss geschlossen werden, dass die Differenz zwischen E_1^0 und E_2^0 im Fall einer wechselseitigen Beeinflussung des Elektronentransfers gering ist.

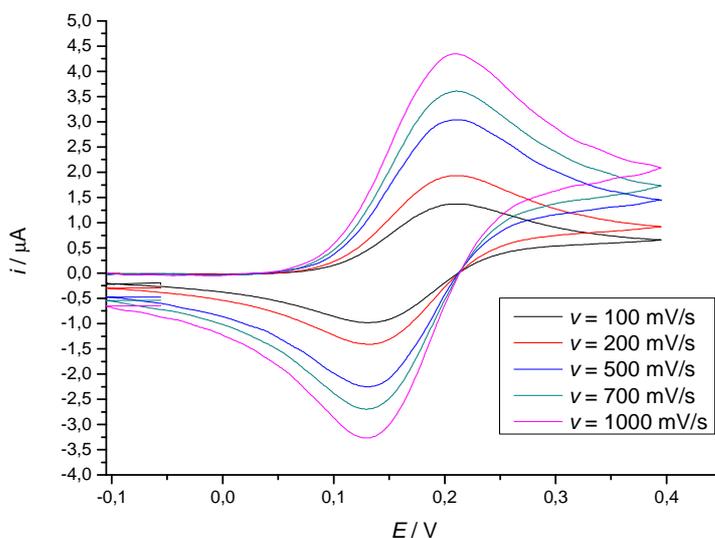


Abbildung 4.15: Cyclovoltammogramme von **2** für $c = 0,113$ mM.

N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan weist zwei strukturell identische Redoxzentren auf, die räumlich voneinander getrennt sind. Es erscheint daher tatsächlich möglich, dass die Ferroceneinheiten keiner wechselseitigen Beeinflussung unterliegen. Die Transfers der Elektronen erfolgt in diesem Fall rein statistisch.^[54, 55] In einer Strom-Spannungskurve zeigt sich dieser Sonderfall darin, dass die Peakpotentialdifferenz bei doppelt so hohem i der eines E-Mechanismus entspricht, wobei die Aufspaltung der Normalpotentiale eine Differenz von -35,6 mV annimmt.^[24, 56]

Ein Vergleich der für **2** aufgenommenen Cyclovoltammogramme mit Modellvorstellungen des Verlaufs einer Strom-Spannungskurve für $\Delta E^0 = -35,6$ mV offenbart trotz der gegenüber der Ferrocenmessung leicht abweichenden Peakpotentialdifferenz augenscheinlich eine große Ähnlichkeit.^[56] In diesem Zusammenhang gilt es daher den vorliegenden Datensatz auf die Annahme, wonach die Übertragung der Elektronen ohne eine wechselseitige Beeinflussung abläuft, zu prüfen.

Eine Möglichkeit zu belegen, dass trotz ähnlicher Werte bei den Peakpotentialdifferenzen von **1** in PC bzw. **2** in PC eine unterschiedliche Anzahl an Elektronen übergeht, bietet die Berechnung des Diffusionskoeffizienten. Wird dieser mit den Werten des vorliegenden Datensatzes nach Gleichung 3.10 unter der Annahme $n = 1$ berechnet, so ergibt sich ein Wert von $D = 3,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist dem Diffusionskoeffizienten von **1** in PC sehr ähnlich. In Anbetracht der Molekülstruktur wird jedoch für $D_{(2)}$ ein geringerer Wert als für $D_{(1)}$ erwartet. Nach PARKER verhält sich der Quotient der Diffusionskoeffizienten zweier Spezies im selben Lösungsmittel in manchen Fällen näherungsweise umgekehrt proportional zu deren molaren Massen.^[57] Mit $M_{(1)} = 186,04 \text{ g/mol}$, $M_{(2)} = 484,15 \text{ g/mol}$ und $D_{(1)} = 2,79 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ergibt sich für $D_{(2)}$ ein theoretisch erwarteter Wert von $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Abweichung zwischen dem erwarteten und dem ermittelten Wert ist hierbei auf die zu hohen Oxidationspeakströme für einen E-Mechanismus zurück zu führen. Wird Gleichung 3.10 dahingehend angepasst, als dass die für den Oxidationspeakstrom gemessenen Werte gleichermaßen auf zwei Elektronen entfallen, so ergibt sich für $D_{(2)} = 8,0 \pm 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm/s}$. Dieser Wert weist eine wesentlich geringere Abweichung gegenüber dem erwarteten Diffusionskoeffizienten auf. Aufgrund der dennoch großen Differenz stellt dieser Weg kein verlässliches Kriterium dar, um zu beurteilen, ob eine Wechselwirkung zwischen den Redoxzentren vorliegt oder nicht.

In einem zweiten Schritt soll daher eine Strom-Spannungskurve von **2** mit der von **1** bei minimal unterschiedlicher Substratkonzentration verglichen werden. Trifft die oben aufgestellte Hypothese zu, so ist zu erwarten, dass die Peakströme von **2** diejenigen des Ferrocens bei identischem D um den Faktor 2 übersteigen. Wie aus Abbildung 4.16 exemplarisch hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Zwar können für **2** höhere Oxidations- und Reduktionsströme ausgemacht werden, die Differenz zu **1** ist jedoch gering. In diesem Zusammenhang muss jedoch auch darauf verwiesen werden, dass beide

Messungen nicht unter vollkommen identischen Messbedingungen durchgeführt worden sind und für **2** kein Diffusionskoeffizient vorliegt. Die Aussagekraft des Vergleichs ist also als äußerst gering einzuschätzen.

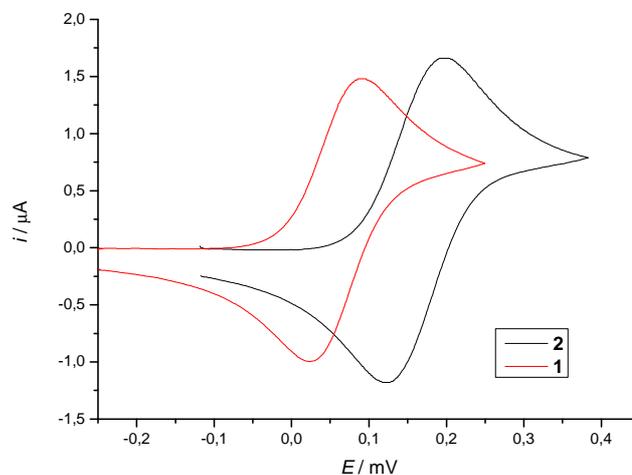


Abbildung 4.16: Cyclovoltammogramme für $c = 0,135 \text{ mM}$ und $\nu = 100 \text{ mV/s}$.

Weiter geht aus den Tabellen 4.21 – 4.24 hervor, dass das Peakstromverhältnis unabhängig von der Konzentration mit ν anwächst. Entsprechend Gleichung 3.5 nimmt also entweder der Oxidationspeakstrom fortlaufend kleinere, oder der Reduktionspeakstrom fortlaufend größere Werte an. Wird davon ausgegangen, dass die beiden Redoxzentren in **2** miteinander wechselwirken, so könnte dies ein Hinweis auf eine durch die Kinetik des Elektronentransfers von ν abhängige, unterschiedlich starke Verzerrung der Peaks sein. Testweise wurden daher auch CV-Messungen mit $\nu > 10 \text{ V/s}$ durchgeführt. Wie aus Abbildung 4.17 hervorgeht, kann aus den Cyclovoltammogrammen jedoch nur abgeleitet werden, dass diese analog zu den CV-Messungen von **1** einer vorschubabhängigen Verzerrung unterliegen. Eine Aufspaltung der Peaks in zwei Signale ist nicht zu erkennen. In diesem Zusammenhang können die sich mit ν ändernden normierten Ströme ebenfalls mit einer Verzerrung durch einen nicht vollständig kompensierten iR -Drop erklärt werden.

Aus dem Verlauf der Strom-Spannungskurven in Abbildung 4.17 geht jedoch hervor, dass die Form des Oxidations- und Reduktionspeak stark voneinander abweicht. Eine Begründung für ein sich änderndes Peakstromverhältnis könnte also auch in einer adsorptionskontrollierten Umsetzung von **2** liegen. Wie aus Abbildung 4.18 hervorgeht, deuten die in Abschnitt 4.4.1 herangezogenen Werte für $\nu = 10 \text{ mV/s}$ bis 10 V/s jedoch auf eine rein diffusionskontrollierte Umsetzung hin, da der Oxidationspeakstrom nahezu linear zu Wurzel ν ansteigt. Interessant ist, dass dies für $\nu > 50 \text{ V/s}$ jedoch nicht mehr der Fall zu sein scheint. Wie in den Abbildungen 4.19 und 4.20 gezeigt, steigt der Oxidationspeakstrom für sehr hohe Vorschubgeschwindigkeiten vielmehr linear zu ν an.

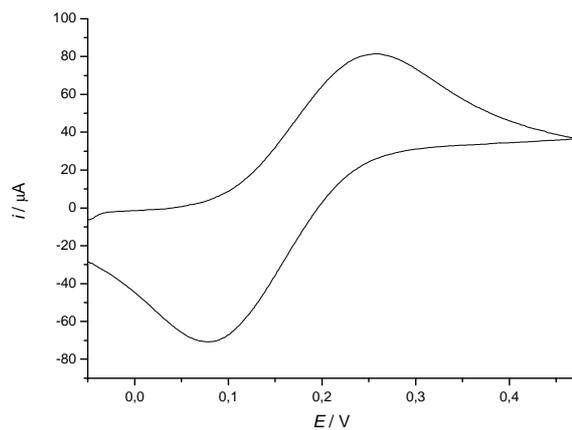


Abbildung 4.17: Cyclovoltammogramm von **2** für $c = 0,278 \text{ mM}$ und $v = 70 \text{ V/s}$.

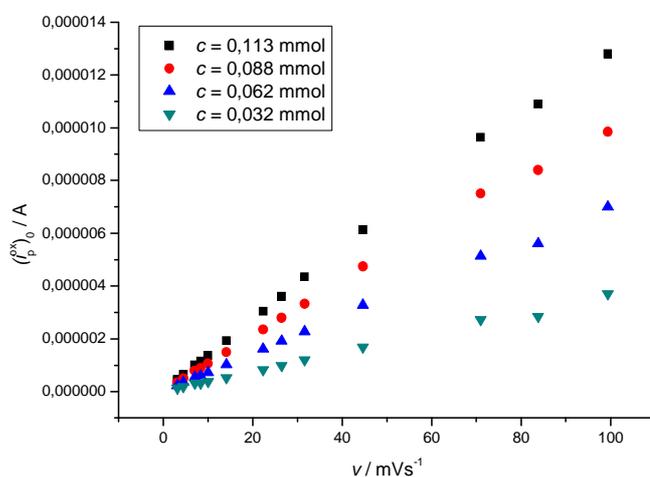


Abbildung 4.18: Abhängigkeit des Oxidationspeakstrom von $v^{1/2}$ für $v \leq 10 \text{ V/s}$

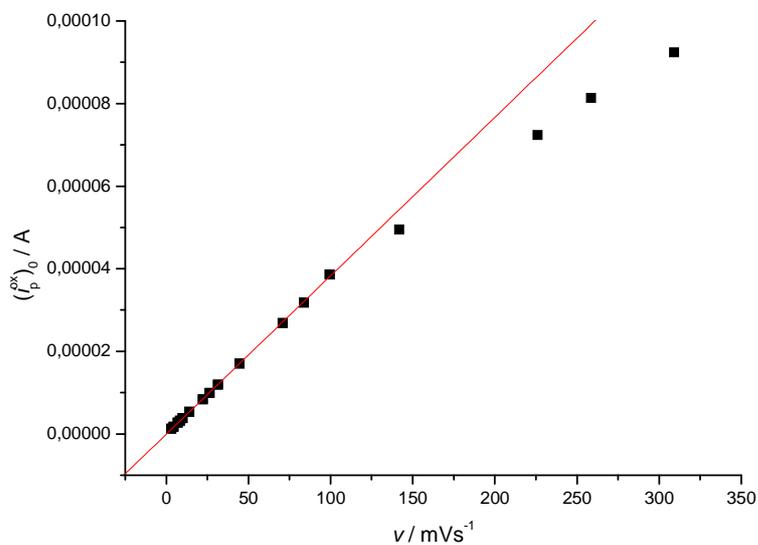


Abbildung 4.19: Abhängigkeit des Oxidationspeakstrom von $v^{1/2}$ für $c = 0,278 \text{ mM}$

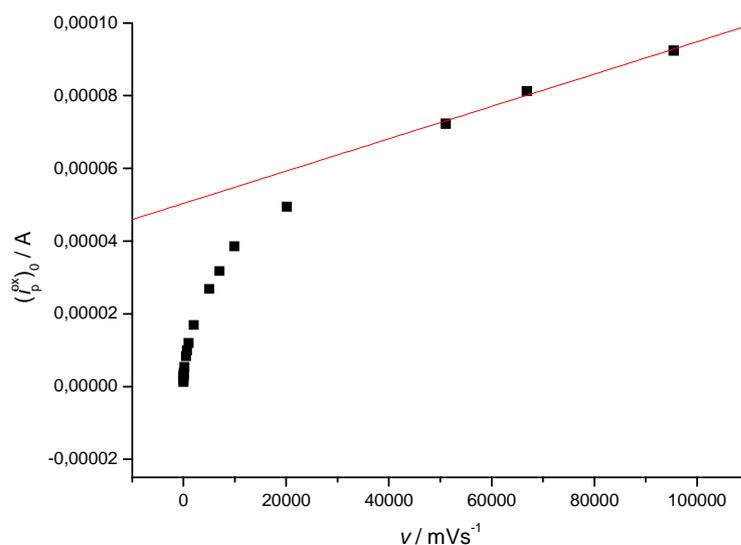


Abbildung 4.20: Abhängigkeit des Oxidationspeakstrom von v für $c = 0,278 \text{ mM}$

In diesem Zusammenhang muss jedoch auf mehrere Probleme mit den CV-Messungen von **2** hingewiesen werden. Da sich **2** nur sehr schlecht in PC löst, konnten elektrochemische Messungen zumeist nur mit einer sehr geringen Substratkonzentration durchgeführt werden. Die in Abschnitt 4.1 diskutierten Fehler im Zusammenhang mit einer Grundstromkorrektur führen so dazu, dass sich der vor- und rückläufige Scan in den Cyclovoltammogrammen bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten häufig überschneiden. Hervorzuheben ist, dass dieses Problem durch eine Verschiebung des Potentialfensters gegenüber den Messungen von **1** in PC verstärkt wurde. Wie beispielsweise PETIT et al. zeigen, ist PC ein Lösungsmittel, in welchem CV-Messungen auch in einem Potentialfenster möglich sind, welches über einen Wert von 500 mV hinausgeht.^[58] Dennoch konnten in den vorliegenden Messungen für hohe Vorschubgeschwindigkeiten nur dann qualitativ hochwertige Messkurven von **2** erreicht werden, wenn die Substratkonzentration Werte von $c > 0,15 \text{ mM}$ annahm. Aufgrund der löslichkeitsbedingten Beschränkungen wurde bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten demnach mit nahezu maximaler Substratkonzentration gemessen. In diesem Zusammenhang ist anzunehmen, dass ein nicht näher bestimmter Anteil des elektrochemisch umgesetzten Substrats eine Verbindung mit dem im Elektrolyten befindlichen Leitsalz eingeht und auskristallisiert, woraus die leicht unterschiedlichen Formen von Oxidations- bzw. Reduktionspeak resultieren könnten.

Wie SCHOLL et al. zeigen, bewirken Substituenten an einem Cyclopentadienyling des Ferrocens in Abhängigkeit von ihrer Beschaffenheit eine Verschiebung des Formalpotentials.^[59] Säureamidgruppen üben hierbei einen elektronenziehenden Effekt auf den Aromaten aus, wodurch auch die Elektronendichte am Eisenatom sinkt. Entsprechend bewirkt die Anbindung einer Säureamidgruppe, dass das Ferrocen schwerer, d.h. bei einem höheren Potential oxidiert wird.^[60] In diesem Zusammen-

hang konnten CHEN et al. das Formalpotential eines einfach säureamidsubstituierten Ferrocens (Abbildung 4.21) in MeCN mit einem auf den Ferrocenstandard bezogenen Wert von 165 mV bestimmen.^[22] Dass die Anwesenheit einer zusätzlichen Amidgruppe im Substituenten keine signifikante Verschiebung des Formalpotentials bewirkt, wenn diese an ein Si-modifizierten Kieselgelpartikel angebunden ist, zeigen PLUMERÉ et al. in einer elektrochemischen Untersuchung eines zweifach amidsubstituierten Ferrocens in MeCN, bei welchem E^0 mit 177 mV bestimmt wurde (Schaubild 4.2).^[61] Werden die in Abschnitt 4.4.1 vorliegenden Daten zur Bestimmung des Formalpotentials ausgewertet, so ergibt sich ein Wert von 169 ± 2 mV (Abbildung 4.22). Unter Auswertung aller dreißig Substratkonzentrationen mit $v = 10$ mV/s bis 10 V/s lässt sich für E^0 ein Wert von 173 ± 2 mV ermitteln. Anzumerken ist, dass ein Vergleich der zitierten Literaturwerte mit den experimentell bestimmten Parametern für **2** aufgrund der nicht identischen Molekülstrukturen nur näherungsweise möglich ist. Vor diesem Hintergrund kann daher nur festgestellt werden, dass die Abweichung von E^0 zwischen **1** und **2** den Erwartungen an einen elektronenziehenden Säureamidsubstituenten entspricht.

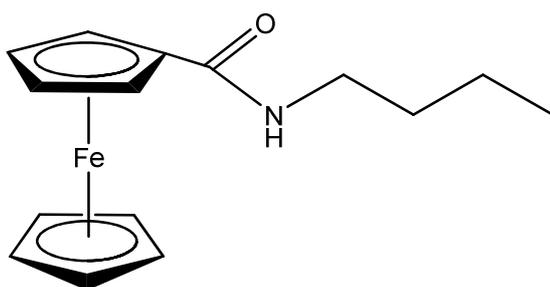
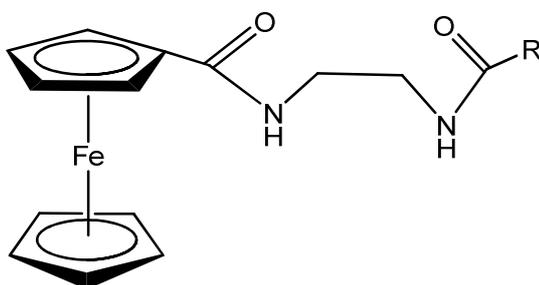


Abbildung 4.21: Einfach säureamidsubstituiertes Ferrocen (nach^[22])



R = Si-modifiziertes Kieselgelpartikel

Abbildung 4.22: Zweifach säureamidsubstituiertes Ferrocen (nach^[61])

Mit Hilfe der verwendeten Messtechnik kann nicht abschließend beurteilt werden, ob die Übertragung der Elektronen einer wechselseitigen Beeinflussung unterliegt oder nicht. In diesem Zusammenhang kann daher auch nicht festgestellt werden, ob sich in den Cyclovoltammogrammen zwei Peaks mit einer geringen Differenz zwischen E_1^0 und E_2^0 überlagern, oder ob tatsächlich ein statistischer Elektronenübergang vorliegt. Es muss daher darauf hingewiesen werden, dass es zu einer näheren Charakterisierung von **2** und damit zur Ermittlung zuverlässiger Daten notwendig ist, weitere elektrochemische Messungen mit Mikroelektroden durchzuführen. Diese sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Tabelle 4.27: Formalpotential E^0 / mV für **2** in PC

ν / mV/s	$c(\text{Fc})$ / mM			
	0,032	0,062	0,088	0,113
10	170	171	171	172
20	170	170	171	172
50	170	170	171	171
70	169	170	170	171
100	169	170	171	171
200	168	168	170	171
500	169	169	170	171
700	168	169	171	171
1000	167	169	170	169
2000	168	169	170	171
5000	166	168	168	170
7000	165	169	167	169
10000	166	165	168	168
\emptyset	168	169	170	171
$\emptyset 169 \pm 2$				

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die elektrochemischen Eigenschaften von Ferrocen sowie N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan in Propylencarbonat untersucht. Zur Bestimmung von thermodynamischen und kinetischen Parametern wurden hierbei die elektroanalytischen Methoden der Cyclovoltammetrie, der Chronoamperometrie und der Chronocoulometrie herangezogen.

In Bezug auf die Elektrochemie von Ferrocen (**1**) in Propylencarbonat wurde gezeigt, dass der Elektronentransfer bis $\nu = 1000$ mV/s unter diffusionskontrollierten Bedingungen abläuft. Für *iR*-optimierte Messungen mit Vorschubgeschwindigkeiten von $\nu = 50$ mV/s bis 1000 mV/s konnte hierbei ein Diffusionskoeffizient von $2,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt werden. Eine ab $\nu < 1000$ mV/s eintretende kinetische Limitierung der Elektronenübertragung wurde bis $\nu = 100$ V/s verfolgt und die Geschwindigkeitskonstante wurde unter Berücksichtigung *iR*-optimierter Messungen mit einem Wert von $0,048 \pm 0,013 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt.

Aus den Strom-Spannungskurven von N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan (**2**) wurde geschlossen, dass für die eventuelle Übertragung der beiden Elektronen keine große Differenz der Formalpotentiale zu erwarten ist. Vielmehr deutet die Charakteristik der Strom-Spannungskurven darauf hin, dass die beiden Redoxzentren keiner wechselseitigen Beeinflussung unterliegen.

6 Experimenteller Teil

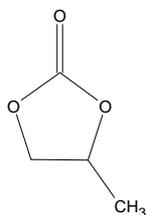
6.1 Chemikalien

Die Reinigung bzw. Synthese aller verwendeten Chemikalien orientierte sich an Literaturvorgaben.^[62, 63] Da hiervon abweichend Änderungen vorgenommen wurden, soll im Folgenden dargelegt werden, wie sich der Reinigungs- bzw. Syntheseprozess gestaltete. Inerte Bedingungen wurden mit Hilfe der Schlenktechnik geschaffen. Die verwendeten Chemikalien wurden wie folgt bezogen:

ALFA AESAR:	Tetra-n-butylammoniumbromid , Ammoniumhexafluorophosphat, Propylencarbonat (99%), Silberperchlorat (anhydrous)
FISHER SCIENTIFIC:	Acetonitril
RIEDEL DE HAËN:	Phosphorpentoxid
MERCK:	Calciumhydrid
EGA-CHEMIE:	Ferrocen (98%)
BÜHLER:	Aluminiumoxid

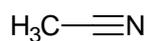
Alle weiteren Lösungsmittel entstammen der Chemikalienausgabe der Universität Tübingen.

6.1.1 Propylencarbonat (PC)^[62]



Propylencarbonat als Lösungsmittel für elektrochemische Messungen wird mittels Vakuumdestillation über eine 50 cm lange Vigreuxkolonne gereinigt. Der Druck wird hierbei konstant bei 120 mbar gehalten. In der Destillationsblase werden 1,5 l Propylencarbonat vorgelegt, nach ca. 50 ml Vorlauf wird die Hauptfraktion aufgefangen. Es wird so lange destilliert, bis ein Rückstand von ca. 50 ml in der Blase verbleibt (Dauer ca. 5 h). Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt, wobei das Volumen des Vorlaufs und Rückstands jeweils ca. 20 ml beträgt. Die Hauptfraktion wird nach allen Destillationsdurchgängen unter inerten Bedingungen aufbewahrt. Als Trocknungsmittel dient aktiviertes Molsieb (24 h im Röhrenofen bei 400°C), welches unmittelbar nach der dritten Destillation zugegeben wird. Es ist darauf zu achten, dass das Propylencarbonat unter Lichtausschluss und inert aufbewahrt wird. Aus 1,5 l Propylencarbonat lassen sich ca. 1,3 l gereinigtes PC gewinnen.

6.1.2 Acetonitril (MeCN)^[62, 63]



Acetonitril als Lösungsmittel für elektrochemische Messungen wird unter inerten Bedingungen in drei Schritten durch Destillation aufgereinigt. Zunächst werden zu ca. 2 l Acetonitril 15 g P₂O₅ gegeben, 4 h unter Rückfluss gekocht und abdestilliert. Dem farblosen, destillierten Acetonitril werden anschließend 4 g CaH₂ zugegeben. Erneut wird 4 h unter Rückfluss gekocht bevor das Lösungsmittel abdestilliert wird. In einem dritten Schritt wird das MeCN nach Zugabe von 15 g P₂O₅ nochmals 2 h unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert.

Dem aufgereinigten Acetonitril wird als Trocknungsmittel neutrales Al₂O₃ zugegeben, welches zuvor 5 h bei 140°C im Vakuum getrocknet wurde. Das gereinigte Lösungsmittel wird unter Argon und Lichtausschluss aufbewahrt. Aus 2 l Acetonitril lassen sich ca. 1,3 l gereinigtes Acetonitril gewinnen.

6.1.3 Tetra(*n*-butyl)ammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP)^[62, 63]

Unter Rückfluss werden 100 g (n-Bu)₄NBr in 250 ml Aceton gelöst und anschließend mit einer Lösung aus 50 g NH₄PF₆ in 350 ml Aceton versetzt. Es fällt farbloses NH₄Br aus, welches mit Hilfe einer Nutsche abgesaugt wird. Die verbliebene Lösung wird am Rotationsverdampfer auf ca. 250 ml eingeeengt. Durch Zugabe von 750 ml H₂O wird das farblose TBAHFP ausgefällt. Nach Abtrennung der flüssigen Phase wird das TBAHFP in einer Lösung aus 5 g NH₄PF₆ in 250 ml Aceton aufgelöst. Anschließend wird das TBAHFP durch Zugabe von 1 l H₂O wieder ausgefällt und abgesaugt. Zur Aufreinigung wird das Produkt unter starkem Rühren in einer auf 30°C erwärmten Mischung aus 450 ml Ethanol und 200 ml H₂O umkristallisiert. Die Lösung wird ca. 12 h lang bei einer Temperatur von 6 °C im Kühlschrank aufbewahrt, bevor das ausgefallene TBAHFP abgesaugt wird. Die beschriebene Aufreinigung wird viermal wiederholt, bevor 24 h bei einer Temperatur von 100°C im Vakuum getrocknet wird.

6.1.4 Ferrocen

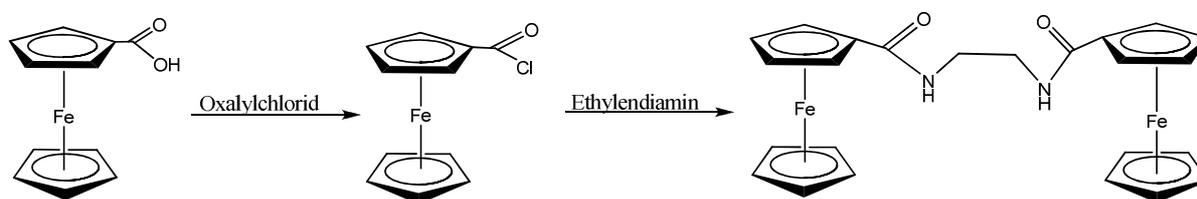
Um die Reinheit des verwendeten Substrates zu prüfen, wurden in einer Voruntersuchung auch einzelne CV-Messungen durchgeführt, bei welchen das Ferrocen mit Hilfe der Methode der Sublimation gründlich gereinigt wurde. Hierbei wurden keine Abweichungen zu sonstigen Messungen festgestellt. Ferrocen als Substrat für elektrochemische Messungen wurde daher ohne eine weitere Reinigung verwendet.

6.1.5 Silberperchloratlösung

In einen 50 ml Messzylinder werden 0,104 g AgClO_4 sowie 1,94 g TBAHFP gegeben. Anschließend wird mit gereinigtem Acetonitril auf 50 ml aufgefüllt. Die 0,01 M AgClO_4 / 0,1 M TBAHFP / MeCN-Lösung wird sofort in ein Gefäß aus Braunglas gefüllt und unter Lichtausschluss aufbewahrt.

6.1.6 N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan

Das elektrochemisch zu untersuchende Bisferrocen lag in hoher NMR-Reinheit vor. Die Synthese erfolgte nach Schema 6.1.¹



Schema 6.1: Schema der Darstellung von N,N'-Bis(ferrocenoyl)diaminoethan.

6.2 Gerätschaften

6.2.1 Messgerät

Alle elektrochemischen Messungen (CV, CC und CA) wurden mit einem Autolab PGSTAT100 des Herstellers Metrohm und der zugehörigen Steuerungssoftware GPES in der Version 4.9.007 durchgeführt.

6.2.2 Messzelle

Für elektrochemische Messungen wurde eine Messzelle aus Glas (Abbildung 6.1) verwendet, welche für ein Elektrolytvolumen von 10 bis 15 ml ausgelegt ist. Neben einem seitlichen Anschluss zur Einleitung von Schutzgas verfügt die Zelle zur Fixierung der Messelektroden an ihrer oberen Seite über fünf Schliffaufsätze.

¹ Die Synthese erfolgte durch Dipl.-Chem. Judith Schäfer, Mitarbeiterin des Arbeitskreises Speiser am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

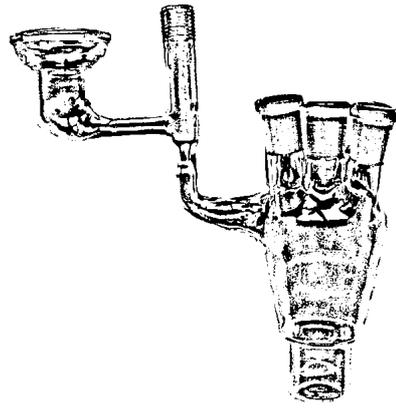


Abbildung 6.1: Messzelle

6.2.3 Elektroden

Zur Durchführung elektrochemischer Messungen werden drei Elektroden benötigt:

Gegenelektrode

Als Gegenelektrode (Abbildung 6.2) wird eine spiralförmige Platindrahtelektrode verwendet. Der Durchmesser des Platindrahtes beträgt 1 mm.



Abbildung 6.2: Gegenelektrode

Doppelreferenzelektrode

Die Doppelreferenzelektrode besteht nach Garreau et al.^[64] aus zwei Teilen, welche über einen Kondensator ($0,01 \mu\text{F}$) miteinander verbunden werden. Den ersten Teil (Abbildung 6.3) bildet eine Ag/Ag^+ -Elektrode ($0,01 \text{ M AgClO}_4 / 0,1 \text{ M TBAHFP} / \text{MeCN}$), welche über zwei Zwischenfritten mit eine Haber-Luggin-Kapillare verbunden ist. Den zweiten Teil (Abbildung 6.4) bildet ein in eine Glaskapillare eingeschmolzener Platindraht (Drahtstärke $0,1 \text{ mm}$), an welchen ein Kupferdraht der Stärke $0,1 \text{ mm}$ angelötet wurde.

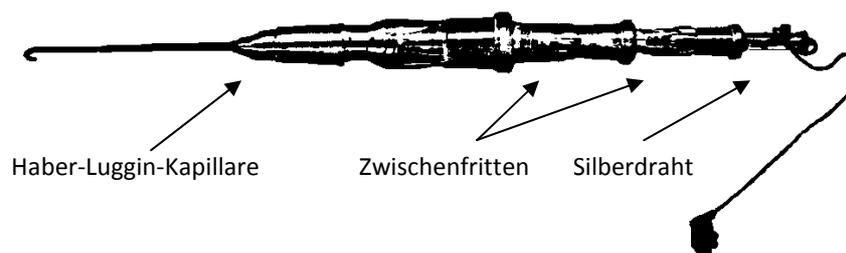


Abbildung 6.3: Doppelreferenzelektrode (Teil I)



Abbildung 6.4: Doppelreferenzelektrode (Teil II)

Arbeitselektrode

Die Arbeitselektrode (Abbildung 6.5) besteht aus einer Rotations-Scheibenelektrode („Elektroden-tip“) des Herstellers Metrohm, welche auf einen mit Teflon ummantelten Stahlstift aufgeschraubt wird. Gemessen wird mit einer Scheibenelektrode aus Platin, deren Durchmesser 3 mm beträgt.

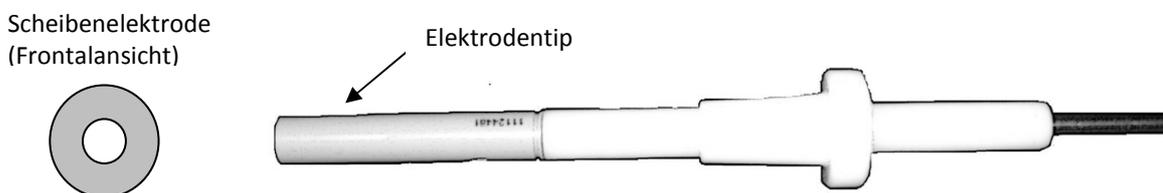


Abbildung 6.5: Arbeitselektrode

6.3 Elektrochemische Messung

Alle elektrochemischen Messungen wurden bei Raumtemperatur und unter inerten Bedingungen durchgeführt. Der Aufbau der Messzelle erfolgte bei identischem Vorgehen stets mit den gleichen Gerätschaften.

6.3.1 Herstellung des Elektrolyten

Als Elektrolyt wird eine 0,1 M TBAHFP / PC bzw. MeCN-Lösung verwendet. Zur Herstellung von 50 ml des Elektrolyten werden auf einer Feinwaage zunächst 1,94 g (5 mmol) TBAHFP abgewogen (entsprechend gilt, dass für einen Ansatz des Volumens 100 ml 3,88 g (10 mmol) TBAHFP verwendet werden). Das Leitsalz wird anschließend im Schutzgasgegenstrom in einen mit Schutzgas gefüllten 250 ml Stickstoffkolben gegeben. Mit Hilfe einer 20 ml Spritze werden portionsweise vorsichtig 50 ml (bzw. 100 ml) Propylencarbonat bzw. Acetonitril zugegeben.

Um die Lösung zu entgasen, muss in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel unterschiedlich vorgegangen werden. Wird PC als Lösungsmittel verwendet, so wird mit Hilfe einer Pasteurpipette bei Überdruck etwa 5 Minuten lang Argon durch die Lösung gespült. Anders verhält es sich im Fall von MeCN. Hierbei wird der Kolben so lange in flüssigen Stickstoff getaucht, bis die Lösung vollstän-

dig gefroren ist. Anschließend wird der Kolben mit Hilfe einer Öldrehschieberpumpe evakuiert und nach Beendigung sofort in einem warmen Wasserbad langsam aufgewärmt. Diese „freeze-pump-thaw“-Prozedur wird insgesamt dreimal wiederholt. Der Elektrolyt wird unter Lichtausschluss aufbewahrt und ist ohne Qualitätsverluste einen Arbeitstag verwendbar.

6.3.2 Herstellung der Stammlösung

Stammlösungen des elektrochemisch zu untersuchenden Substrates werden in einer Konzentration von 0,9 bis 2 mM angesetzt. Auf einer Feinwaage wird in einem ersten Schritt das Substrat abgewogen. Um Messfehler zu verringern, wird hierbei eine Masse von mindestens 10 mg auf einem Wägeschiffchen aus Aluminium eingewogen. Dieses wird im Anschluss vorsichtig direkt in einen mit Schutzgas gefüllten Stickstoffkolben geschoben. Mit Hilfe einer 10 ml Spritze werden dem Substrat anschließend einige Milliliter des Elektrolyten zugegeben. Ist das Substrat im Lösungsmittel schlecht löslich, so wird der Kolben für kurze Zeit in ein Ultraschallbad gestellt. Die Stammlösung ist unter Lichtausschluss und Schutzgas ohne Qualitätsverluste einen Arbeitstag verwendbar.

6.3.3 Präparation der Messzelle

Die Messzelle, die Gegenelektrode, die Bestandteile der Doppelreferenzelektrode und ein Magnetrührstäbchen werden gründlich mit Aceton gespült und 10 Minuten lang bei 70°C in einen Trockenschrank gelegt. Zur Reinigung der Arbeitselektrode wird auf eine mit Wasser angefeuchtete Polierunterlage (METROHM) etwas Al_2O_3 gegeben. Die Elektrode wird senkrecht etwa eine Minute lang unter sanftem Druck in 8-förmigen Bewegungen auf der Unterlage gerieben. Anschließend wird vorsichtig mit H_2O sowie Aceton gespült und an der Luft getrocknet.

Bevor die Messzelle mit dem Elektrolyten befüllt wird, werden zunächst alle Elektroden aufgesetzt und der Magnetrührfisch in die Zelle gegeben. Es ist darauf zu achten, dass die Referenzelektroden mittig in einem Abstand von etwa 2 mm unter der Arbeitselektrode angebracht sind. Die Messzelle wird zweimal abwechselnd evakuiert und mit Schutzgas (Argon) befüllt. Nachdem Teil I der Doppelreferenzelektrode (Abbildung 6.3) wieder entnommen wurde, werden im Gegenstrom mit einer Spritze vorsichtig 10 ml des Elektrolyten in die Zelle gefüllt. Anschließend wird die noch fehlende Referenzelektrode präpariert. Hierzu wird die erste Zwischenfritte mit einer 0,01 M AgClO_4 / 0,1 M TBAHFP / MeCN-Lösung befüllt, in welche ein Silberdraht (Drahtstärke 0,1 mm) getaucht wird. Die zweite Zwischenfritte und die Haber-Luggin-Kapillare werden mit dem Elektrolyten befüllt und schrittweise zusammengesetzt, wobei darauf zu achten ist, dass sich keine Luftblasen in den einzelnen Bestandteilen befinden. Die Elektrode wird vorsichtig auf die Zelle aufgesetzt und über einen Kondensator mit dem zweiten Bestandteil der Doppelreferenzelektrode verbunden.

Zur Abschirmung elektromagnetischer Felder wird die Messzelle in einem Faradayschen Käfig mit Hilfe eines Statives auf einem Magnetrührer fest fixiert. Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Doppelreferenzelektrode werden über Krokodilklemmen an das Messgerät angeschlossen. Um einen bestmöglichen Kontakt zwischen den Elektroden und den Klemmen herzustellen empfiehlt es sich, die Anschlussstellen der Drähte von Doppelreferenzelektrode und Gegenelektrode zunächst mit Hilfe eines Schmirgelpapiers von ihrer Oxidschicht zu befreien.

6.3.4 Grundstrommessungen

Um Messergebnisse elektrochemischer Messungen grundstromkorrigiert auswerten zu können müssen, bevor der Messzelle Substrat zugegeben wird, Grundströme für jede im Experiment zu wählende Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen werden. Diese werden vor Beginn der Substratmessungen und nach Ermittlung der zu wählenden iR -Kompensation unter Beachtung aller auch im Experiment zu wählenden Messparameter durch CV-Messungen im reinen Elektrolyten aufgenommen.

Mit Hilfe von Grundstrommessungen kann eine Aussage über die Reinheit des verwendeten Lösungsmittels getroffen werden. Sind auch ohne Zugabe des Substrates Oxidations- bzw. Reduktionspeaks in der Strom-Potential-Kurve sichtbar, so ist dies ein Hinweis auf redoxaktive Verunreinigungen. Da diese bei der Untersuchung von Substanzen nicht nur Störsignale im Schaubild hervorrufen, sondern unter Umständen auch in der Lage sind, eine Reaktion mit dem zu untersuchenden Substrat einzugehen, ist verunreinigtes Lösungsmittel keinesfalls für elektrochemische Messungen zu verwenden. In einem solchen Fall muss das Lösungsmittel erneut gereinigt werden. Elektrolyte ohne Verunreinigungen zeigen hingegen lediglich einen leichten Anstieg des gemessenen Stromwertes mit Zunahme des angelegten Potentials (siehe Abbildung 6.6).

6.3.5 Substratmessungen (CV)

Nach Aufnahme der Grundströme können cyclovoltammetrische Messungen der zu untersuchenden redoxaktiven Substanz durchgeführt werden. Die Zugabe des Substrats erfolgt, indem eine fest definierte Menge der zuvor angesetzten Stammlösung mit Hilfe einer 1 ml Spritze in die Messzelle gegeben wird. Damit sich möglichst schnell eine homogene Verteilung in der Lösung einstellt, wird während der Zugabe kräftig gerührt. CV-Messungen des Substrates werden innerhalb einer Messreihe nacheinander mit ansteigenden Konzentrationen durchgeführt. Da der Wert des durch den iR -Drop hervorgerufenen Widerstandes nach Zugabe des Substrates variiert, muss die zu wählende iR -Kompensation bei jeder neuen Konzentration erneut ermittelt werden. Gleiches gilt für das Ruhepotential. Bei allen anderen Parametern (Potentialbereich, Abtastrate, etc.) ist darauf zu achten, dass diese stets identisch zu denen der Grundstrommessungen sind. Alle Cyclovoltammogramme mit Vor-

schubgeschwindigkeiten von 10 mV/s bis 10 V/s wurden im Modus „*Cyclic voltammetry (staircase) normal*“ aufgenommen. Für Vorschubgeschwindigkeiten von mehr als 10 V/s wurde die Messmethode „*Cyclic voltammetry (staircase) Fast scan*“ ausgewählt. Der gewählte Potentialbereich, welcher abhängig von Lösungsmittel und Substrat ist, kann aus den Abschnitten der Messergebnisse zu den jeweiligen Substanzen entnommen werden (Kapitel 3). Die Abtastrate betrug bei allen Messungen 1 mV. Ausnahme sind Messungen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 V/s; hier betrug die Abtastrate technisch bedingt 1,5 mV.

Die Lösung in der Messzelle ist zwischen zwei Messungen durch Einschalten des Magnetrührers kurz zu durchmischen. Nach Aufnahme eines Cyclovoltammogramms mit einer fest definierten Vorschubgeschwindigkeit werden die Datenfiles zunächst abgespeichert. In einem zweiten Schritt erfolgt die Subtraktion des zugehörigen Grundstroms. Da Cyclovoltammogramme durch Störsignale unterschiedlich stark verrauscht sein können, werden die korrigierten Cyclovoltammogramme im Anschluss durch das manuelle Herausfiltern von Störfrequenzen und mit Hilfe eines Glättungsalgorithmus optimiert (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1).

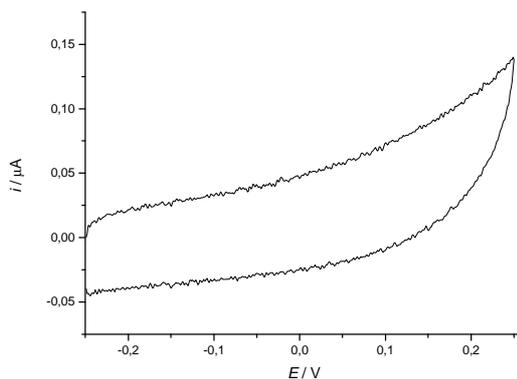


Abbildung 6.6: Typische Grundstrommessung in gereinigtem PC / 0,1 M TBAHFP bei $v = 100$ mV/s

6.3.6 Substratmessungen (CA) und (CC)

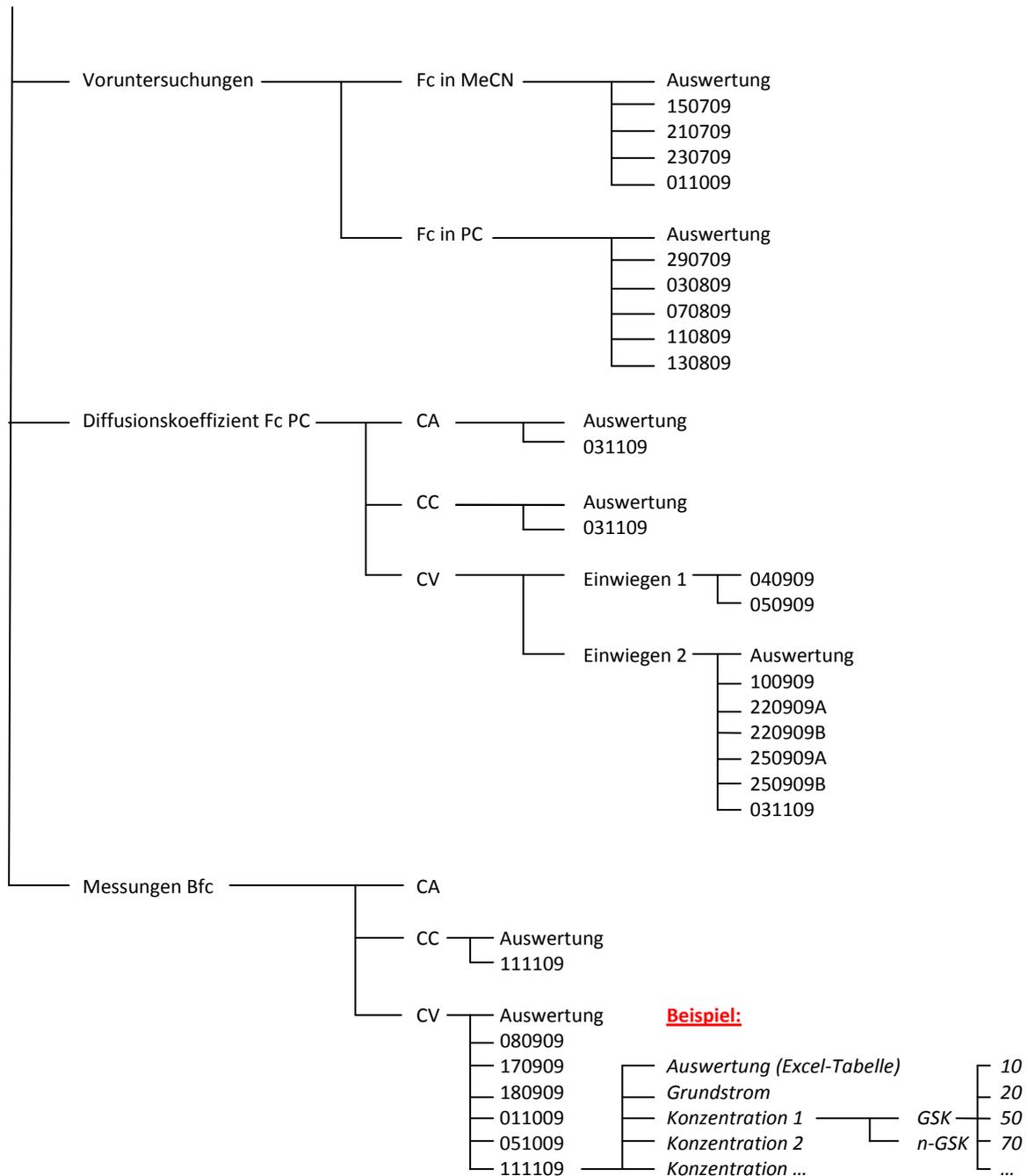
Chronoamperometrie und Chronocoulometrie-Messungen werden innerhalb einer Messreihe über unterschiedliche Konzentrationen hinweg im Anschluss an CV-Messungen durchgeführt. Das Vorgehen im Ablauf der Messung ist bei beiden Methoden identisch zur CV. Die zu wählenden Parameter des Potentialfensters sind jeweils identisch zu denen der CV-Messungen. Die Pulsweiten variieren bei beiden Methoden zwischen 500 ms und 10000 ms.

Datenverzeichnis

Die vollständigen Datensätze aller in dieser Arbeit herangezogenen Messreihen können über Herrn Prof. Dr. Speiser, Universität Tübingen, bezogen werden.

Die Daten sind der folgenden Systematik nach geordnet:

a) D:\cw\Messreihen (auf Echem11) bzw. b) Messreihen (CD mit Messdaten dieser Arbeit)



Beispiel: Alle mit Datum gekennzeichneten Ordner in CV-Messungen enthalten mehrere Unterordner (Grundstrom, Konzentration) sowie eine Excel-Tabelle der Datenauswertung. Innerhalb des Unterordners „Konzentration“ sind die gemessenen Daten getrennt nach Grundstromkorrektur (GSK) bzw. reinen Substratmessungen (n-GSK) aufgelistet. Die enthaltenen Datenfiles sind dabei nach der gewählten Vorschubgeschwindigkeit bezeichnet (Bsp: 10 entspricht $v = 10$ mV/s).

Literatur

- [1] W. Asselborn, M. Jäckel und K. T. Risch (Hrsg.), *Chemie heute SI*, Schroedel, Braunschweig (2007), 24
- [2] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4., vollständig überarbeitete Auflage (2006), 827 ff.
- [3] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken und A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2006), 365
- [4] R. W. Berg, S. B. Hansen, A. A. Shapiro und E. H. Stenby, *Appl. Spectrosc.* **61** (2007), 367
- [5] A. P. Fröba, S. Will und A. Leipertz, *Int. J. Thermophys.* **21** (2001), 603
- [6] J. Kiefer und A. Leipertz, *Chem. Ing. Tech.* **81** (2009), 441
- [7] B. Speiser, *Curr. Org. Chem.* **3** (1991), 171
- [8] G. Gritzner und J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984), 461
- [9] A. Lewandowski, L. Waligora und M. Galinski, *Electroanalysis* **21** (2009), 2221
- [10] T. Kuwana, D. E. Bublitz und G. Hoh, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960), 5811
- [11] J. B. Cooper und A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.* **315** (1991), 143
- [12] M. Opallo, J. Kukulka-Walkiewicz und M. Saczek-Maj, *J. Sol-Gel Sc. Tech.* **26** (2003), 1045
- [13] C. O. Laoire, E. Plichta, M. Hendrickson, S. Mukerjee und K. M. Abraham, *Electrochim. Acta* **54** (2009), 6560
- [14] G. Feng, Y. Xiong, H. Wang und Y. Yang, *Electrochim. Acta* **53** (2008), 8253
- [15] J. Reiter, J. Vondrák und Z. Mička, *Electrochim. Acta* **50** (2005), 4469
- [16] A. J. Zara, S. S. Machado, L. O. S. Bulhões, A. V. Benedetti und T. Rabockai, *J. Electroanal. Chem.* **221** (1987), 165
- [17] A. V. Benedetti, A. J. Zara, S. S. Machado und L. O. S. Bulhões, *Proc. 3rd An. Simp. Bras. Electroquim. Eletroanal.* (1982), 385
- [18] L. O. S. Bulhões, H. L. Chum, D. Soria und T. Rabockai, *Proc. 1st Simp. Bras. Electroquim. Eletroanal.* (1978), 78
- [19] N. Plumeré, Dissertation, Universität Tübingen (2009)
- [20] S. F. Ekti und D. Hür, *Inorg. Chem. Comm.* **11** (2008), 1027
- [21] C. A. Pugh, M. W. Lufaso, M. Zeller, T. R. Wagner und L. S. Curtin, *J. Organomet. Chem.* **691** (2006), 680
- [22] Z. Chen, A. R. Graydon und P. D. Beer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996), 97
- [23] P. D. Beer, A. R. Graydon, A. O. M. Johnson und D. K. Smith, *Inorg. Chem.* **36** (1997), 2112
- [24] J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984), 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **23** (1984), 831

-
- [25] B. Speiser, Elektroanalytische Methoden, in: K. E. Geckeler und H. Eckstein (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, Vieweg, Braunschweig (1998), 306 f.
- [26] B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit* **15** (1981), 21
- [27] P. T. Kissinger und W. R. Heinemann, *J. Chem. Ed.* **60** (1983), 702
- [28] B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit* **15** (1981), 62
- [29] G. A. Mabbott, *J. Chem. Ed.* **60** (1983), 697
- [30] B. Speiser, Elektroanalytische Methoden, in: K. E. Geckeler und H. Eckstein (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, Vieweg, Braunschweig (1998), 345
- [31] F. C. Anson und R. A. Osteryoung, *J. Chem. Ed.* **60** (1983), 293
- [32] P. T. Kissinger und W. R. Heinemann, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2nd ed (1996), 61 f.
- [33] B. Speiser, Elektroanalytische Methoden, in: K. E. Geckeler und H. Eckstein (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, Vieweg, Braunschweig (1998), 335
- [34] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **38** (1964), 1406
- [35] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **37** (1965), 1351
- [36] P. Hapiot und C. Lagrost, *Chem. Rev.* **108** (2008), 2238
- [37] A. J. Bard und L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Application*, 2nd ed, Wiley-VCH, New York (2001), 243
- [38] R. S. Nicholson und I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964), 706
- [39] B. Speiser, Elektroanalytische Methoden, in: K. E. Geckeler und H. Eckstein (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, Vieweg, Braunschweig (1998), 344
- [40] A. J. Bard und L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Application*, 2nd ed, Wiley-VCH, New York (2001), 212 ff.
- [41] P. A. Malachewsky, *Anal. Chem.* **41** (1969), 1493
- [42] D. Britz, *J. Electroanal. Chem.* **88** (1978), 309
- [43] T. Hashimo und T. Nishi, *Electrochim. Acta* **10** (1965), 67
- [44] B. Speiser, Elektroanalytische Methoden, in: K. E. Geckeler und H. Eckstein (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, Vieweg, Braunschweig (1998), 320
- [45] Zertifikat Metrohm AG, CH-9101 Herisau, für Elektrodentips zu rotierender Scheibeelektrode (Nr. 6.1204.170)
- [46] W. R. Fawcett und M. Opallo, *Angew. Chem.* **106** (1994), 2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **33** (1994), 2131
- [47] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17** (1905), 549
- [48] S. Eisele, M. Schwarz, B. Speiser und C. Tittel, *Electrochim. Acta* **51** (2006), 5304

-
- [49] M. Matsumoto und T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.* **43** (2004), 2724
- [50] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim (2002), 5 ff.
- [51] A. Baranski und K. Winkler, *J. Electroanal. Chem.* **313** (1991), 367
- [52] G. Grampp, W. Harrer und W. Jaenicke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **83** (1987), 161
- [53] J. Liu, Y.-G. Li, J.-Y. He und Y. Fang, *Chi. J. Appl. Chem.* **22** (2005), 395
- [54] F. Ammar und J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem* **47** (1973), 215
- [55] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard und F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978), 4248
- [56] A. J. Bard und L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Application*, 2nd ed, Wiley-VCH, New York (2001), 506
- [57] V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **18** (1973), 519
- [58] M. A. Petit und V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.* **379** (1994), 165
- [59] H. Scholl und K. Sochaj, *Electrochim. Acta* **36** (1991), 689
- [60] I. Tranchant, A.-C. Hervé, S. Carlisle, P. Iowe, C. J. Slevin, C. Forssten, J. Dilleen, D. E. Williams, A. B. Tabor und H. C. Hailes, *Bioconjugate Chem.* **17** (2006), 1256
- [61] N. Plumeré und B. Speiser, *Electrochim. Acta*, **53** (2007), 1244
- [62] S. Dümmling, *Arbeitstechniken der Elektroanalytik im AK Speiser* (1996)
- [63] J. Salbeck, Dissertation, Universität Regensburg (1988)
- [64] D. Garreau, J. M. Saveant und S. K. Binh, *J. Electroanal. Chem.* **89** (1978), 427