

Oxidation
einiger stickstoffhaltiger Aromaten
an Platinelektroden
in polaren organischen Elektrolyten

DISSERTATION

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

2000

vorgelegt von

Marc Würde

Tag der mündlichen Prüfung:

24.08.2000

Dekan:

Prof. Dr. U. Nagel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. B. Speiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. G. Häfeling

Dank

Mein besonderer Dank gilt zu allererst Herrn Prof. Dr. B. Speiser für die hervorragende Betreuung, die Überlassung des Themas und die vielen und ausführlichen Diskussionen.

Allen Mitarbeitern im AK Speiser: Ulrich Bee, Stefan Dümmling, Bernhard Gollas, Silke Maier, Wolfgang Märkle, Reinhard Mayer, Angelika Reiser-Hees, Hartmut Stahl, Andreas Stauß, Carsten Tittel, Tina Wizemann, Ioannis Zagos und Robert Ziegler für viele Gespräche und Anregungen.

Frau Dr. C. Maichle-Mössmer danke ich für die Röntgenkristallstrukturaufnahmen und Herrn Prof. Dr. Dr. G. Gauglitz sowie Herrn Dipl.-Chem. U. Schobel für die Möglichkeit, UV/vis-Spektren aufzunehmen. Frau Dr. M.G. Quintanilla danke ich für die Durchführung von Simulationsrechnungen und die vielen Diskussionen und Gespräche, die für das Gelingen dieser Arbeit wichtig waren.

Last but not least bedanke ich mich bei meiner Familie, besonders bei meiner Frau, die mich in all den Jahren des Studiums, der Diplom- und Doktorarbeit unterstützt hat. Auch meinen Kindern danke ich, da sie mir immer wieder Ansporn und Aufmunterung zugleich waren.

Inhaltsverzeichnis

Dank	i
1 Einleitung	1
1.1 Elektrochemie und Elektronentransfer	1
1.1.1 <i>Ein</i> -Elektronentransfer	2
1.1.2 <i>Zwei</i> -Elektronentransfer	4
1.2 Die untersuchten Verbindungen	4
1.2.1 Hexakisdimethylaminobenzol (HDMAB, 1)	5
1.2.2 1,11-Diaza-1,11-dimethyl-13,15,17-tris(dimethylamino)-14-(4,4-dimethyl-piperidino)-[11]metacyclophan (2)	7
1.2.3 1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl- <i>N</i> -methylamino)-8,10,-12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,13,18-tetramethyl-[6 ₂](1,-3)cyclophan (3)	8
1.2.4 1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,10,12,20,22,-24-hexakis(dimethylamino)-[6 ₃](1,3,5)cyclophan (4)	10
1.2.5 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Oktamethyl-1, 1'-bispyrrol (5)	11
2 Problemstellung	13
3 Ergebnisse und Diskussion	15
3.1 Hexakisdimethylaminobenzol (HDMAB, 1)	15
3.1.1 Experimente mit HDMAB, 1	15

3.1.2	Experimente mit HDMAB ²⁺	23
3.1.2.1	Röntgenkristallstrukturanalyse von 1 ²⁺ (PF ₆ ⁻) ₂	23
3.1.2.2	Versuch des UV/vis-spektroskopischen Nachweises von HDMAB ¹⁺	25
3.1.2.3	Elektroanalytische Experimente mit HDMAB ²⁺ , die als höchste Oxidationsstufe das Tetrakation HDMAB ⁴⁺ erzeugen	26
3.1.2.4	Die Folgeprodukte auf der Tri- beziehungsweise Tetrakationstufe	31
3.1.2.5	Reduktive Experimente mit HDMAB ²⁺	31
3.1.2.6	Bestimmung von $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+})$	32
3.1.2.7	Diskussion der Elektrodenreaktion $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}^{2+}$	33
3.1.2.8	Simulationen der Cyclovoltammogramme ausgehend vom Dikation HDMAB ²⁺	36
3.1.3	Untersuchung der Oxidation über die Tetrakationstufe hinaus	38
3.1.3.1	Experimente	39
3.1.3.2	Simulationen	42
3.2	Von HDMAB abgeleitete Verbindungen	44
3.2.1	1,11-Diaza-1,11-dimethyl-13,15,17-tris(dimethylamino)-14-(4,4-dimethyl-piperidino)-[11]metacyclophan (2)	45
3.2.2	1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl- <i>N</i> -methylamino)-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,13,18-tetramethyl-[6 ₂](1,3)cyclophan (3)	48
3.2.3	1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-[6 ₃](1,3,5)cyclophan (4)	52
3.2.4	Vergleich der Verbindungen 1 , 2 und 3	57
3.3	Oktamethyl-1,1'-bispyrrol (5)	59
3.3.1	Überblick über die chemischen Eigenschaften von 5	59

3.3.2	Elektroanalytische Untersuchungen — erste Ergebnisse	61
3.3.3	Elektrochemische Oxidation bei schneller Zeitskala — Cyclische Voltammetrie bei hohen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten	63
3.3.4	Vergleich von 1,1'-Bispyrrol mit potentiell verwandten Verbindungsklassen	66
3.3.4.1	Vergleich von 1,1'-Bispyrrol 5 mit Hydrazinen	66
3.3.4.2	Vergleich von 1,1'-Bispyrrol 5 mit 5,5'-Diphenyl-3,3',4,4'-tetramethoxy-2,2'-bispyrrol	67
3.3.5	Messungen bei langsamer Zeitskala — Elektrolyse und cyclische Voltammetrie	67
3.3.6	Cyclische Voltammetrie von 5 in Gegenwart von Protonen	70
3.3.7	Redoxmechanismus für die Oxidation von 5 unter unterschiedlichen Bedingungen	72
3.3.8	Simulation der cyclischen Voltammogramme von 5 bei langsamen Zeitskalen	76
4	Zusammenfassung	83
5	Experimenteller Teil	85
5.1	Allgemeines	85
5.1.1	Geräte und Messbedingungen	85
5.1.2	Material und Chemikalien	86
5.2	Röntgenkristallstrukturbestimmung	86
5.3	Elektroanalytische Untersuchungen	87
5.3.1	Leitsalz	87
5.3.2	Lösungsmittel	88
5.3.2.1	Dichlormethan	88
5.3.2.2	Acetonitril	88

5.3.2.3	Acetonitril/Dichlormethan (1:1)	88
5.3.2.4	Aktivieren von Aluminiumoxid zur Trocknung der Lösungsmittel	89
5.3.3	Messbedingungen	89
5.3.4	Die Messzellen	89
5.3.4.1	Die Zelle für CV-, CC- und CA-Messungen	89
5.3.4.2	Die Zelle für Elektrolysen	90
5.3.5	Grundstromkorrektur	90
5.3.6	Die Potentialreferenz	90
5.3.7	Die iR -Kompensation	91
5.3.8	Simulationsrechnungen	91
5.3.8.1	Das Programm CVSIM	91
5.3.8.2	Das Programm DigiSim	92
	Literaturverzeichnis	93

1 Einleitung

Chemie ist die Wissenschaft des Stofflichen. Eine neue Verbindung entsteht, wenn ein Reagenz auf ein Substrat einwirkt. In manchen Fällen ist dabei das Reagenz ähnlich komplex aufgebaut wie das Substrat, in anderen Fällen nicht. Was aber ist nun ein einfaches Reagenz? Einfache und einfachste Reagenzien sind zum Beispiel Licht oder das Elektron. Und mit diesem einfachen Reagenz, dem Elektron und den von ihm ausgelösten Reaktionen, werden wir uns in dieser Arbeit näher auseinandersetzen.

1.1 Elektrochemie und Elektronentransfer

In vielen Reaktionen spielt die Übertragung eines Elektrons eine wichtige Rolle. So dienen bei der BIRCH-HÜCKEL-Reduktion [1] solvatisierte Elektronen als Reduktionsmittel.

Eine andere Möglichkeit, Elektronen als Reagenz auf ein Substrat einwirken zu lassen, ist dieses Substrat in einen Stromkreis zu bringen und mit einer Spannungsquelle ein Potential anzulegen. In vielen Fällen untersucht man dabei eine in einer Flüssigkeit gelöste Substanz. Der Stromkreis wird durch eine Arbeitselektrode sowie eine Gegenelektrode, die mit einem Galvano- oder einem Potentiostaten verbunden sind, geschlossen. Meist wird noch eine dritte Elektrode, die sogenannte Referenzelektrode, hinzugeschaltet. Mit der Referenzelektrode kann das Potential der Arbeitselektrode kontrolliert werden.

Man unterscheidet zwischen galvanostatischen und potentiostatischen Experimenten. In galvanostatischen Experimenten wird der Stromfluss durch die Arbeitselektrode konstant gehalten und das Potential, das an der Arbeitselektrode anliegt, gemessen. Dagegen wird in potentiostatischen Experimenten das Potential kontrolliert und der Strom ist die Messgröße.

Je nach dem zeitlichen Verlauf des Potentials in einem potentiostatischen Experiment und der aufgezeichneten Messgröße spricht man dann von cyclischer Voltammetrie

(CV), Chronoamperometrie (CA), Chronocoulometrie (CC) oder Elektrolyse. Bei der CV wird das Potential linear mit der Zeit variiert und dann beim dem gewählten Umschaltpotential E_λ die Spannungsvorschubrichtung umgekehrt. Bei der Chronocoulometrie und Chronoamperometrie handelt es sich um Potentialsprungexperimente, wobei der Strom (CA) oder die geflossene Ladung (CC) gemessen werden. Die Elektrolyse ist eine Technik, bei der die Oxidationsstufe einer Verbindung in der gesamten Lösung verändert wird, nicht wie bei den zuvor genannten Techniken nur in dem kleinen Teilbereich der Lösung in der Nähe der Arbeitselektrode.

In einem potentiostatischen oder galvanostatischen Experiment ist nach dem Massentransfer zur Elektrode die Übertragung eines Elektrons in der Regel der erste Schritt. Dieser Elektronentransfer (ET) kann weitere chemische und elektrochemische Reaktionsschritte auslösen.

Ein ET ist also eine Reaktion, bei dem ein oder mehrere Elektronen von einem Teilchen abgegeben oder aufgenommen werden. Geschieht dies zwischen zwei Teilchen, die sich in Lösung (oder in der Gasphase) befinden, so spricht man vom *homogenen* Elektronentransfer. Wird das Elektron dagegen über eine Phasengrenze hinweg übertragen, so spricht man vom *heterogenen* Elektronentransfer (HET).

Der HET spielt in vielen praktischen Anwendungen (zum Beispiel: Batterien und Solarzellentechnologie) eine wichtige, wenn nicht die entscheidende Rolle. Aus diesem Grund ist ein besseres Verständnis der mikroskopischen Vorgänge, die den Gesamtvorgang beeinflussen, von grösstem Interesse.

Die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt ist der Ort einer heterogenen Ladungsübertragung. Eine ganze Anzahl von Prozessen laufen dabei an der Elektrode ab, wie zum Beispiel der Elektronentransfer an sich, Transport von Teilchen (Ionen und/oder neutrale Spezies) von und zur Elektrode sowie Oberflächenreaktionen. [2]

In der hier vorgelegten Untersuchung will ich mich auf den heterogenen Elektronentransfer und die dadurch ausgelösten Folgereaktionen an einigen stickstoffhaltigen Aromaten in polaren organischen Lösungsmitteln konzentrieren.

1.1.1 *Ein*-Elektronentransfer

Die elektrochemische Oxidation oder Reduktion vieler organischer oder metallorganischer Verbindungen erfolgt in einer Reihe aufeinanderfolgender *Ein*-Elektronenübertragungen. Dabei erfolgt die Übertragung des zweiten Elektrons oft schwerer als die

Übertragung des vorherigen Elektrons. Betrachtet man die Oxidation einer Verbindung **A** in einem aprotischen Lösungsmittel, so erzeugt die Übertragung des ersten Elektrons das entsprechende Radikalkation. Damit verbunden ist ein (reversibles) Formalpotential E_1^0 , die Geschwindigkeitskonstante k_{s1} des heterogenen Ladungstransfers, sowie der Transferkoeffizient α_1 . Im zweiten Schritt gibt das Radikalkation ein weiteres Elektron ab und ergibt so das Dikation mit E_2^0 , k_{s2} und α_2 . Im Normalfall ist dabei E_2^0 positiver als E_1^0 , das heisst, dass die zweite Oxidation schwieriger erfolgt als die erste Elektronenübertragung¹. [3]



In einem EE-System² [4] hat die Disproportionierungsreaktion nach (Gleichung 1.3) im Cyclovoltammogramm nur dann *keinen* Einfluss, wenn alle nachfolgenden Faktoren gegeben sind [5]:

- Massentransport nur durch Diffusion,
- gleiche Diffusionskoeffizienten für alle drei Spezies (**A**, **A**^{•+} und **A**²⁺),
- reversible Elektrodenreaktion und
- Abwesenheit einer anderen chemischen Reaktion, die eine der drei Spezies betrifft.

Ist eine der vorgenannten Bedingungen nicht erfüllt, so kann man einen Effekt der Disproportionierungsreaktion auf das Cyclovoltammogramm beobachten. [6–14]

Legt man nur elektrostatische Wechselwirkungen zu Grunde, so muss in einem aprotischen Lösungsmittel und unter Ausschluss anderer Effekte, ein um circa 0.4–0.5 V positiveres (Oxidation) beziehungsweise negativeres (Reduktion) Potential vorliegen, um das zweite Elektron zu entfernen (Oxidation) beziehungsweise auf das Teilchen zu übertragen (Reduktion). Dieser Wert wurde von PHELPS und BARD abgeschätzt. [15]

¹Analoges gilt natürlich für die Reduktion, wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit aber nicht aufgeführt.

²EE-System meint zwei direkt aufeinander folgende Elektronentransfers (E), keine chemische Reaktion (C-Schritt).

1.1.2 Zwei-Elektronentransfer

Effekte, die die Differenz von 0.4–0.5 V der E^0 -Werte zweier aufeinander folgenden Elektronentransfers beeinflussen können, sind Solvenseffekte (zum Beispiel Änderung der freien Enthalpie G durch Reorganisation der Solvathülle), Substituenteneffekte (Erreichen oder Aufheben eines besonders energiearmen beziehungsweise energiereichen mesomeren Zustandes) oder auch Spannungen (sterische Gründe), die sich im Teilchen beziehungsweise abbauen. [15] Fasst man zusammen, so ist es stets eine einschneidende strukturelle Änderung, die die Lage der Potentiale entscheidend beeinflusst.

Wird durch die zuvor genannten Effekte die Potentialdifferenz zwischen zwei aufeinander folgende Elektronentransfers geringer, so ist es unter bestimmten Umständen möglich, dass die beiden Standardpotentiale identisch werden, ja sogar eine Umkehr der Potentialreihenfolge erfolgt. Man spricht in diesem Fall von „invertierten Potentialen“. [3, 16]

Der Begriff der „invertierten Potentiale“ wurde erstmals von EVANS und HU 1996 gebraucht, [16] obwohl dieses Phänomen schon früher beobachtet und auch beschrieben wurde (vergleiche zum Beispiel: [15, 17–19]).

1.2 Die untersuchten Verbindungen

Das Studium von Verbindungen, die mehr als zwei stabile Oxidationsstufen aufweisen ist von Interesse, da sich vielfältige Möglichkeiten für den Reaktionsmechanismus ergeben. [5, 8, 20–25] Aus der geringen Zahl [26, 27] der Verbindungen, die diese Eigenschaft hat, wurden einige willkürlich ausgewählt und hier vorgestellt.

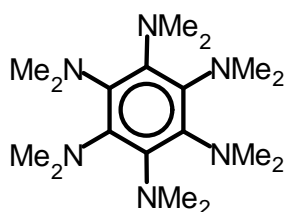
In dieser Arbeit wurden die folgenden Verbindungen elektroanalytisch untersucht und charakterisiert. Hexakisdimethylaminobenzol (HDMAB **1**)³, 1,11-Diaza-1,11-dimethyl-13,15,17-tris(dimethylamino)-14-(4,4-dimethyl-piperidino)-[11]metacyclophan (**2**)⁴, die zweifach verbrückte Verbindung 1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl-*N*-methylamino)-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,13,18-tetramethyl-[6₂](1,3)cyclophan (**3**) und das dreifach verbrückte 1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-[6₃](1,3,5)cyclophan (**4**). **2**, **3** und **4** wurden in der Arbeitsgruppe von WOLFF [29–31] dargestellt und chemisch, aber nicht

³Voruntersuchungen dazu in [28].

⁴In [28] wurden erste Untersuchungen durchgeführt.

elektrochemisch charakterisiert. Das 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Oktamethyl-1, 1'-bispyrrol **5** wurde von KOTOWSKI [32] dargestellt und chemisch charakterisiert. **5** wurde noch nicht elektroanalytisch untersucht.

1.2.1 Hexakisdimethylaminobenzol (HDMAB, **1**)



1

Abbildung 1.1: Struktur von HDMAB, **1**.

Hexakisdimethylaminobenzol (HDMAB, **1**) wurde in der Vergangenheit schon mehrfach unter verschiedenen Aspekten untersucht. [33–37] Die in diesen Untersuchungen gemachten Aussagen über den ersten Elektronentransfer sind dabei in zweierlei Hinsicht widersprüchlich. Zum einen wird die Zahl der übergegangenen Elektronen von UPASANI et al. sowie DIETRICH et al. mit $n = 1$ [36, 37] aber von JOHNSON, THOMAIDES et al. und CHANCE et al. mit $n = 2$ [33–35] angegeben. Zum anderen wird über die Reversibilität dieses ersten Elektronentransfers Unterschiedliches gesagt (reversibel: CHANCE et al. [35] und DIETRICH et al. [bei Temperaturen $< -40^\circ\text{C}$ und hoher Spannungsvorschubgeschwindigkeit] [36] beziehungsweise irreversibel: JOHNSON [33], THOMAIDES et al. [34] und UPASANI et al. [37]).

Um diese Widersprüche aufzuklären, wurde HDMAB bereits in der Diplomarbeit [28] des Autors eingehender untersucht. In Cyclovoltammogrammen von **1** erkennt man 3 Oxidationssignale und (abhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v) 3 oder 4 Reduktionssignale. Um die zusammengehörenden Oxidations- und Reduktionspeaks zu finden, wurden Cyclovoltammogramme mit unterschiedlichen Umschaltpotentialen E_λ [siehe Abb. 1.2 auf der nächsten Seite: $E_\lambda = +0.166\text{ V}$ (—), $+0.466\text{ V}$ (·····) und $+0.866\text{ V}$ (- - -)] aufgenommen. Peak 1 und 9 bilden ein Paar, ebenso die Peaks 2 und 7. Nach der Oxidation zum Tetrakation (Peak 3) treten die Peaks 6 und 8 neu auf. Peak 6 ist der Reduktionspeak des Tetrakations und wird bei schneller

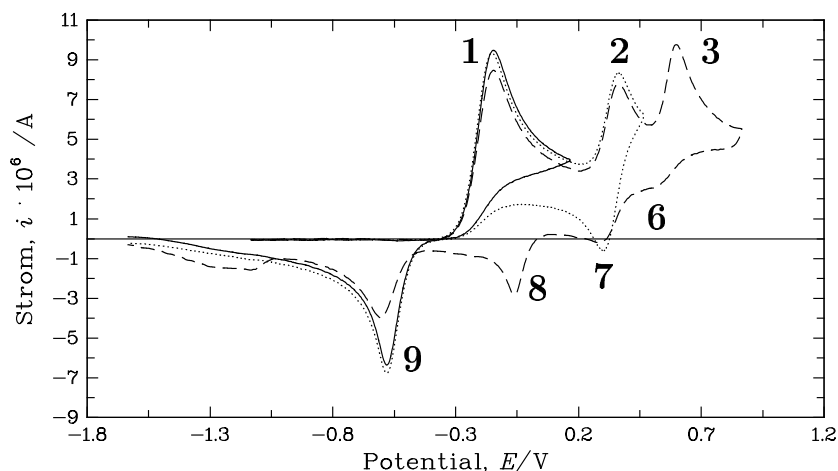


Abbildung 1.2: Übersichtcyclovoltammogramm von **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v)/0.1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, $c = 0.24 \text{ mmol/l}$, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $E_\lambda = +0.166 \text{ V}$ (—), $E_\lambda = +0.466 \text{ V}$ (·····) und $E_\lambda = +0.866 \text{ V}$ (- - -).

Spannungsvorschubgeschwindigkeit v beobachtet. Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten bleibt ausreichend Zeit, so dass das Tetrakation ein (noch nicht identifiziertes) Folgeprodukt **B** bildet, das in Peak 8 zu **C** reduziert wird (siehe Cyclovoltammogramme Abb. 1.2 und den Mechanismus in Abb. 1.3 auf der nächsten Seite).

Die relative Anzahl an Elektronen, die in mehreren sukzessiven Elektronentransfers übertragen wird, kann mit chronoamperometrischen beziehungsweise chronocoulometrischen Experimenten bestimmt werden. Dazu wird das Verhältnis der Steigungen im Anson- beziehungsweise Cottrell-Plot gebildet. Dieses Verhältnis ergab sich zu 1 : 1.5 : 2 und, da nur ganze Zahlen für Elektronen auftreten dürfen, 2 : 3 : 4.

Durch präparative Elektrolyse ergab sich die Anzahl der im ersten Oxidationsschritt übertragenen Elektronen tatsächlich zu $n = 2$. Die erste Oxidation ist elektrochemisch quasireversibel, das heisst, die Geschwindigkeit des Elektronentransfers ist ungefähr in der Größenordnung der Geschwindigkeit des Massentransportes. Chronocoulometrie, Chronoamperometrie und cyclische Voltammetrie belegen, dass sich zwei weitere reversible Einelektronentransfers anschließen, die jeweils mit einer Folgereaktion verknüpft

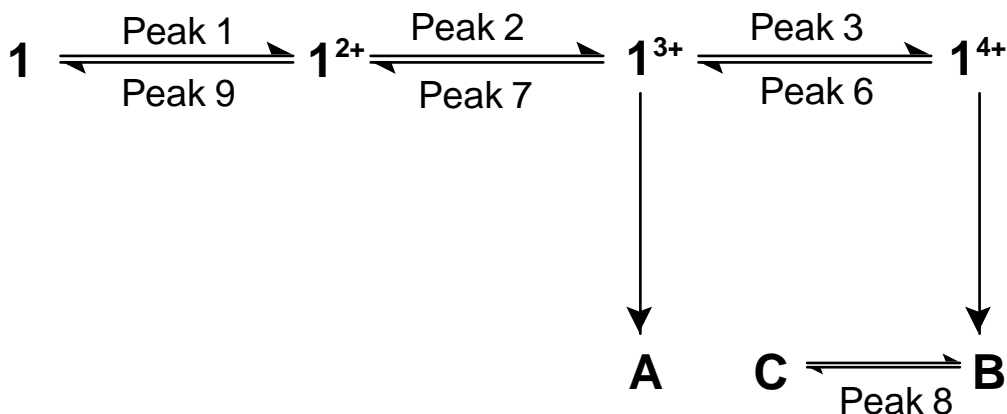


Abbildung 1.3: Reaktionsschema für die Oxidation von **1** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v) bis zu einem Potential $E_\lambda = +0.866 \text{ V}$ und die anschließende Reduktion. An den Pfeilen sind jeweils die Peaks angegeben, in denen der bezeichnete Prozess abläuft.

sind.

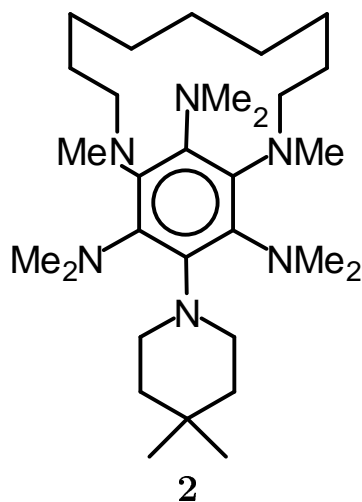
In den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.2 auf Seiten 15–23 sind die hier nur übersichtsartig dargestellten Ergebnisse genauer quantifiziert.

1.2.2 1,11-Diaza-1,11-dimethyl-13,15,17-tris(dimethylamino)-14-(4,4-dimethyl-piperidino)-[11]metacyclophan (**2**)

Um das Redoxverhalten von **2** zu untersuchen, wurden Experimente analog zu denen bei **1** durchgeführt (Elektrolyse, Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie, Chronocoulometrie).⁵ **2** zeigt dabei ein zu **1** sehr ähnliches Verhalten. Folgende Unterschiede wurden beobachtet:

- die E^0 -Werte der einander entsprechenden Elektronentransfers sind um maximal 0.1 V verschoben,
- es wurden keine Indizien für eine Folgereaktion auf der Triktionstufe gefunden.

⁵Diese Experimente sind in [28] beschrieben.

Abbildung 1.4: Struktur von **2**.

Die im Vergleich zu HDMAB neu hinzugekommenen Strukturelemente (*meta*-Brücke und Dimethylpiperidinring) haben also keinen sehr großen Einfluss auf das prinzipielle Reaktionsverhalten von **2** (vergleiche dazu die Abbildung 1.5 mit der Abbildung 1.2 auf Seite 6 und die beiden Schemata 1.6 auf der nächsten Seite und 1.3 auf der vorherigen Seite). [28]

1.2.3 1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl-*N*-methyl-amino)-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,-13,18-tetramethyl-[6₂](1,3)cyclophan (**3**)

Das [6₂]-Cyclophan **3** wurde von ZIETSCH [30] dargestellt und sollte als Vergleichssubstanz für elektroanalytische Untersuchungen an [6₃]-Cyclophanen dienen. In der Reihe der untersuchten Hexaaminobezolderivate stellt es, mit seinen zwei Brücken einen Übergang dar zwischen den „monomeren“ Verbindungen **1** und **2** auf der einen Seite und **4** mit seinen drei Brücken auf der anderen Seite dar. **3** ist sterisch überfrachteter als **2** und die Stammverbindung **1**, aber immer noch eine sehr bewegliche Verbindung. NMR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass **3** in mehreren Konformeren vorliegt. [30]

3 wurde bislang noch nicht elektroanalytisch untersucht. Möglicherweise könnte man hier eine Aufspaltung des ersten Elektronentransfers finden, der wie schon erwähnt bei

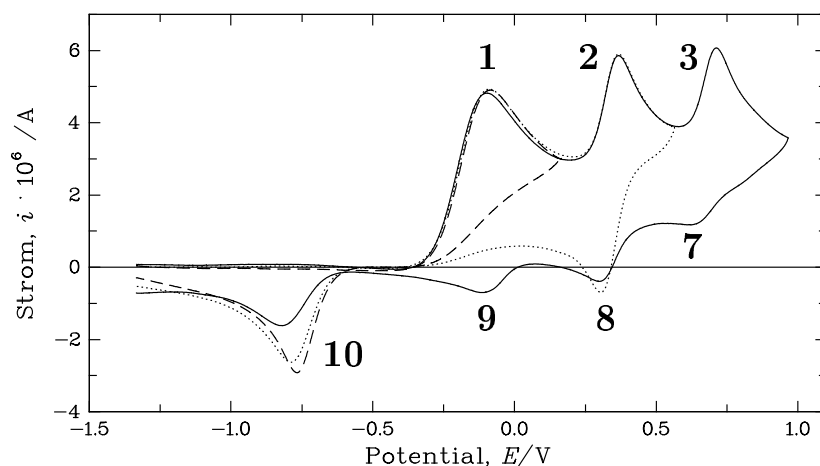


Abbildung 1.5: Übersichtscyclovoltammogramm von **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v), $c = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $E_\lambda = +0.166 \text{ V}$ (---), $E_\lambda = +0.566 \text{ V}$ (·····) und $E_\lambda = +0.966 \text{ V}$ (—).

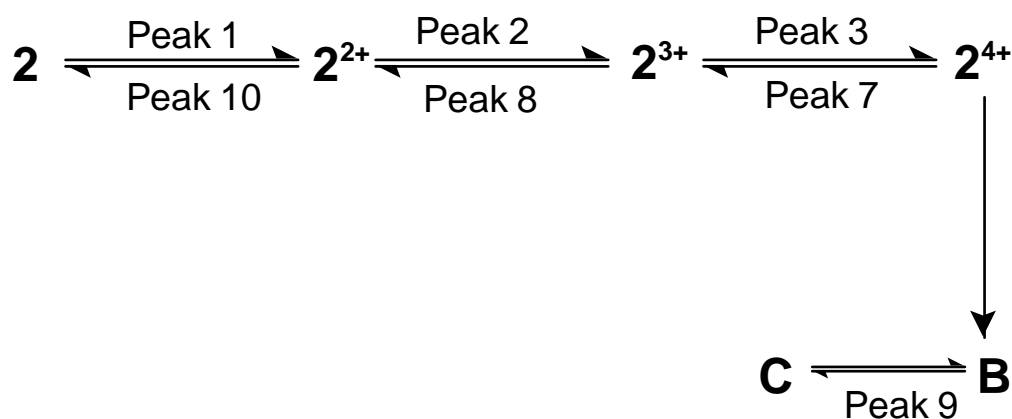


Abbildung 1.6: Reaktionsschema für die Oxidation von **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v) bis zu einem Potential $E_\lambda = +0.966 \text{ V}$ und die anschließende Reduktion. An den Pfeilen sind jeweils die Peaks angegeben, in denen der bezeichnete Prozess abläuft.

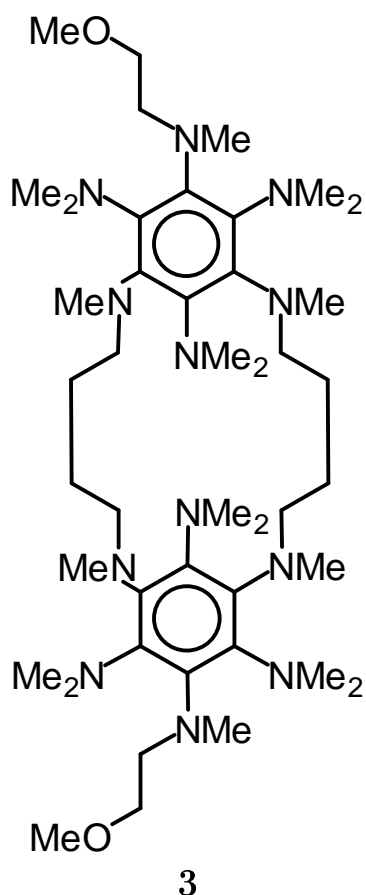
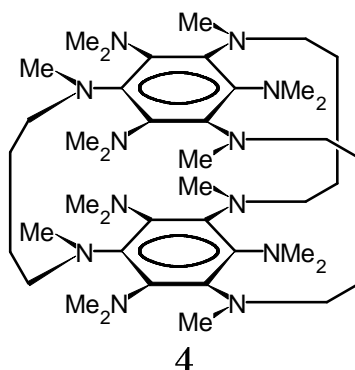


Abbildung 1.7: Struktur der zweifach verbrückten Verbindung **3**.

1 und **2** zum Dikation führt.

1.2.4 1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,-10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-[6₃](1,3,5)cyclophan (**4**)

Das [6₃]-Cyclophan **4** [30, 31] wurde von ZIETSCH dargestellt. Ziel der Synthese war ein Klasse von dimeren Verbindungen, deren beide Redoxzentren symmetrisch über starre, aber in der Länge variable Brücken verbunden sind. Die innere Reorganisationsenergie λ_i dieser Verbindungen sollte hoch sein, damit der ET langsam wird. Mit **4**

Abbildung 1.8: Struktur der dreifach verbrückten Verbindung **4**.

steht ein Vertreter dieser Klasse zur Verfügung, dessen drei Brücken schon deutlich die Möglichkeiten der Verzerrung des Molekülgerüsts eingeschränken und so die gewünschten Eigenschaften aufweist.

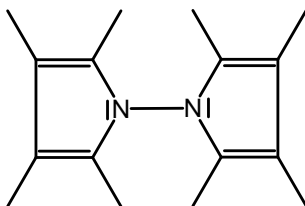
Im Kristall sind die beiden aromatischen Ringe nahezu coplanar und die C-C-Bindungslängen betragen 1.405(4) Å. In **1** beträgt diese Länge 1.402(2) Å. Auf Grund des Raumbedarfs sind die Alkylbrücken nahezu gestreckt und die beiden π -Systeme haben einen Abstand von 5.740(4) Å. Die beiden Ringe sind um 12° gegeneinander verdreht. [30] HENSELER und HOHLNEICHER haben für Cyclophane mit kürzeren Brücken (Zahl der Brückenatome jeweils 2 statt wie hier 6) nach Strukturoptimierungsrechnungen (MP2/6-31G) eine solche Verzerrung vorhergesagt. [38]

Dieses dimere HDMA-Derivat ist bisher noch nicht elektroanalytisch untersucht worden.

1.2.5 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Oktamethyl-1, 1'-bispyrrol (**5**)

Das Strukturelement des elektronenreichen, aromatischen Pyrrols ist in vielen Naturstoffen, so zum Beispiel dem Häm und dem Chlorophyll, enthalten.

1, 1'-Bispyrrole sind, verglichen mit den analogen 2, 2'-Bispyrrolen, eine noch relativ wenig untersuchte Verbindungsklasse. [39–41] Das Interesse an 1, 1'-Bispyrrolen konzentriert sich dabei einerseits auf die Bildung von Pyrrolradikalen durch die Spaltung der N-N'-Bindung [42–47] und andererseits auf die Struktur und Bindungsverhältnisse in den 1, 1'-Bispyrrolen [48–50]. Aufgrund der besonderen Bindungssituation haben die hydrazinüberbrückten Annulene eine gewisse Bedeutung erlangt. [51, 52]



5

Abbildung 1.9: Struktur des 1,1'-Bispyrrol **5**.

5 wurde in dieser Arbeit erstmals elektroanalytisch untersucht.

2 Problemstellung

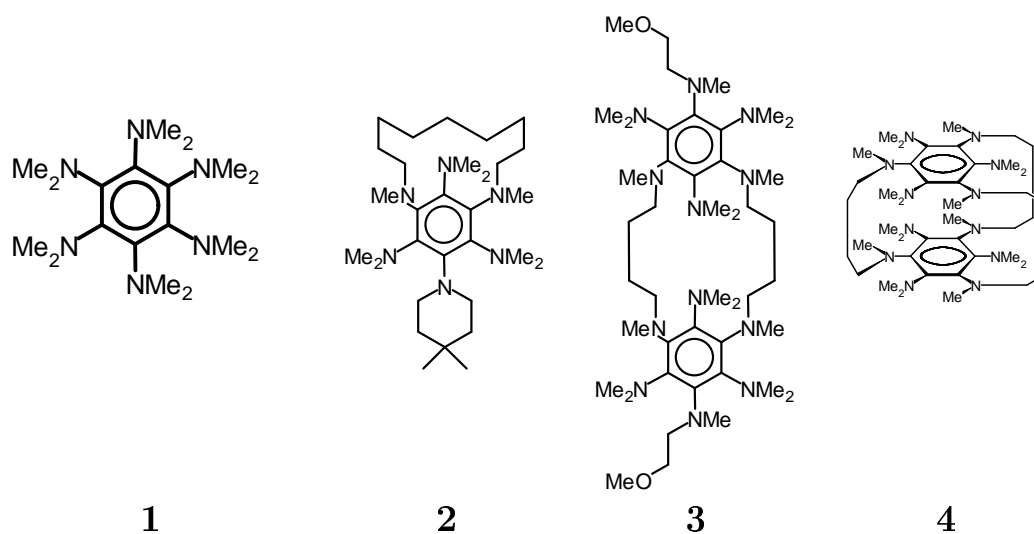
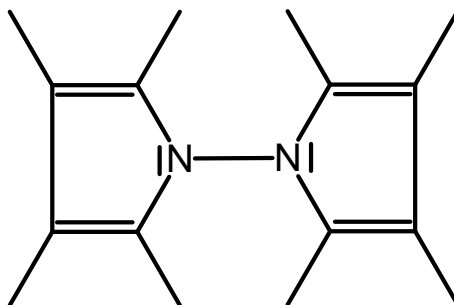


Abbildung 2.1: Struktur von **1**, **2**, **3** und **4**.

In der vorliegenden Arbeit soll der Reaktionsmechanismus der elektrochemischen Oxidation von **1** aufgeklärt werden. Dazu soll die höchste Oxidationsstufe gefunden und die thermodynamischen sowie kinetischen Parameter, die den Mechanismus beschreiben, bestimmt werden.

Im ersten Schritt der elektrochemischen Oxidation von **1** wird das Dikation **1**²⁺ erzeugt. Die Bildung dieses Dikations **1**²⁺ ist bereits ein sehr komplexer Vorgang. Durch welche Teilschritte beziehungsweise Elementarreaktionen kann dieser Redoxvorgang beschrieben werden?

Die Verbindungen **2**, **3** und **4** leiten sich von **1** ab und sind zunehmend sterisch überfrachtet. Auch für diese Verbindungen soll der Redoxmechanismus aufgeklärt werden. Welche Abweichungen im Redoxverhalten findet man bei ihnen verglichen mit **1**? Wie stark ist der Einfluss der Modifikationen am Molekülgerüst?



5

Abbildung 2.2: Struktur von 5.

An **5**, Vertreter einer anderen Verbindungsklasse, soll demonstriert werden, wie ein scheinbar einfacher Redoxmechanismus genauer untersucht und aufgeklärt werden kann.

Im Vergleich mit Pentamethylpyrrol ist **5** deutlich stabiler gegen Oxidation. [32] Bezüglich der Koordination an Metallzentren findet man, wieder verglichen mit Pentamethylpyrrol, eine deutliche Abschwächung der Reaktivität. [32] Daraus ergeben sich die Fragen nach dem/den Formalpotential(en) und dem Redoxmechanismus, seinen thermodynamischen und kinetischen Kenngrößen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Hexakisdimethylaminobenzol (HDMAB, **1**)

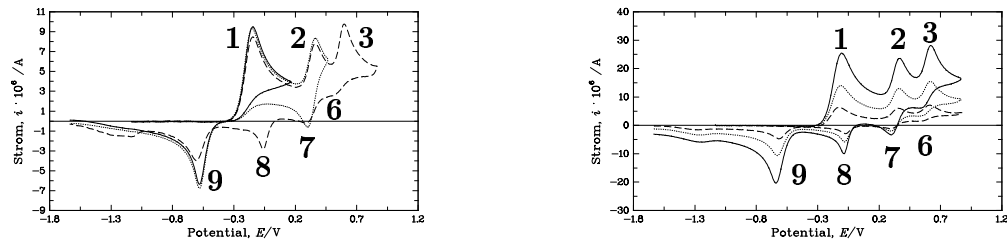
Die schon in Kapitel 1.2.1 auf Seite 5 zusammengefassten Ergebnisse aus [28] machen HDMAB für weitere Untersuchungen interessant. Wie zuvor schon angedeutet, ist bereits der erste Oxidationsschritt (Oxidation der Neutralverbindung zum Dikation) sehr komplex. Dabei spielt nicht nur die Tatsache, dass in diesem Schritt zwei Elektronen übertragen werden eine Rolle, sondern auch, dass sich dabei die Molekülgeometrie stark verändert. Für weitere Untersuchungen, insbesondere quantitativer Art wäre es nützlich, wenn als Startmaterial eine Verbindung zugänglich wäre, wie sie nach dem ersten ET vorliegt. Damit könnten die beiden Problemfelder Oxidation zum Dikation und Erzeugung und Reaktionen der höheren Oxidationsstufen getrennt von einander betrachtet werden.

Tatsächlich lässt sich das Dikation durch einfache Elektrolyse darstellen [28], isolieren und für weitere Messungen einsetzen.

3.1.1 Experimente mit HDMAB, **1** [28]

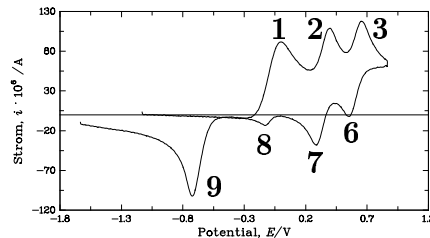
Hier werden nun zunächst die Ergebnisse für **1** aus [28] quantitativ zusammengefasst. Wie in Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite zu sehen ist, wird das Redoxverhalten von **1** unter diesen Bedingungen durch 3 Oxidationspeaks und 3 beziehungsweise 4 Reduktionssignale (abhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v) charakterisiert [Abbildung 3.1(a)]. Wenn die Konzentration erhöht wird, kommen keine neuen Signale hinzu und es verschwinden auch keine solchen, die zuvor beobachtet werden können [Abbildung 3.1(b)]. Alle Peakströme sind proportional zur Konzentration von **1**. Bei schneller Spannungsvorschubgeschwindigkeit [Abbildung 3.1(c)] wird Peak 1 verglichen mit den Peaks 2 und 3 breiter und flacher. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Elektronentransfer, der in Peak 1 stattfindet, relativ langsam ist. Außerdem beobachtet man

3 Ergebnisse und Diskussion



(a) $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, Variation des Umschalt-
potentials
 $E_\lambda = +0.166$ (—), $+0.466$ (· · · · ·) und
 $+0.866 \text{ V}$ (- - -)

(b) $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$, Variation der Konzentration
on
 $c = 0.06$ (- - -), 0.12 (· · · · ·) und 0.24 mM
(—)



(c) $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.24 \text{ mM}$

Abbildung 3.1: Cyclovoltammogramme von HDMAB in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v)/0.1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, unter Variation der Konzentration und der Spannungsvorschubgeschwindigkeit, Pt-Arbeits Elektrode, Raumtemperatur.

bei schneller Zeitskala, dass die Peaks 6 und 7 deutlicher zu erkennen sind und Peak 8 an Intensität abnimmt.

Im Folgenden werden nun die einzelnen Redoxprozesse in der Reihenfolge ihres Auftretens, beginnend mit der Oxidation in Peak 1, besprochen. Peak 1 ist mit wachsendem v zu positiveren Potentials hin verschoben, wie man es für einen langsamen Elektronentransfer erwartet. Außerdem beobachtet man, dass E_p^1 mit wachsender Konzentration c zu positiveren Werten verschoben ist (siehe Tabelle 3.1 auf der nächsten Seite). Das Verhalten von E_p^2 (keine Änderung mit der Konzentration c) belegt, dass es sich da-

Tabelle 3.1: Peakpotentialmerkmale in cyclische Voltammogrammen von **1**.

$v/V \text{ s}^{-1}$	E_p^1/V			$ E_p^1 - E_{p/2}^1 /V \text{ a)}$	$E_p^2/V \text{ a)}$	$E_p^3/V \text{ a)}$
	$c = 0.06$	0.12	0.24 mM			
0.02	-0.190	-0.182	-0.175	0.066	+0.361	+0.578
0.05	-0.177	-0.167	-0.150	0.067	+0.362	+0.589
0.1	-0.167	-0.154	-0.147	0.069	+0.360	+0.592
0.2	-0.153	-0.143	-0.129	0.073	+0.360	+0.600
0.5	-0.137	-0.123	-0.109	0.067	+0.362	+0.613
1.0	-0.128	-0.108	-0.092	0.077	+0.361	+0.616
2.0	-0.103	-0.092	-0.068	0.083	+0.363	+0.616
5.12	-0.075	-0.063	-0.033	0.092	+0.364	+0.628
10.24	-0.052	-0.039	-0.009	0.098	+0.371	+0.627
20.48	-0.032	-0.009	+0.025	0.105	+0.383	+0.635

$v/V \text{ s}^{-1}$	$\Delta E_p^{2/7}/V \text{ a)}$	$\Delta E_p^{3/6}/V \text{ a)}$	E_p^9/V		
			$c = 0.06$	0.12	0.24 mM
0.02	0.075	- ^{b)}	-0.522	-0.526	-0.541
0.05	0.080	- ^{b)}	-0.546	-0.555	-0.583
0.1	0.062	- ^{b)}	-0.567	-0.581	-0.597
0.2	0.063	- ^{b)}	-0.578	-0.590	-0.615
0.5	0.061	- ^{b)}	-0.597	-0.608	-0.632
1.0	0.061	0.090	-0.607	-0.622	-0.651
2.0	0.063	0.082	-0.625	-0.635	-0.677
5.12	0.075	0.077	-0.650	-0.659	-0.708
10.24	0.078	0.076	-0.676	-0.679	-0.731
20.48	0.092	0.084	-0.702	-0.709	-0.753

^{a)} unabhängig von c , Mittelwerte über Daten mit $c = 0.06, 0.12$ und 0.24 mM

^{b)} nicht beobachtet, da Peak 6 nicht beobachtet.

bei nicht um einen Effekt durch unkompensierten Widerstand (iR -Drop) handelt. Die Peakbreite bei halbem Strom $|E_p^1 - E_{p/2}^1|$ ist von c unabhängig, nimmt aber mit v zu. Dies ist konsistent mit der Annahme eines langsamen Elektronentransfers.

Aus den Experimenten mit einem Umschaltpotential $E_\lambda = +0.166$ V (siehe Abbildung 3.1(a) auf Seite 16, —) muss geschlossen werden, dass in Peak 9 das Produkt, das in Peak 1 erzeugt wird, wieder reduziert wird. Daher bilden, trotz der ungewöhnlich großen Peakpotentialdifferenz ($\approx 0.33\text{--}0.775$ V)¹, Peak 1 und 9 ein Peakpaar. E_p^9 ist ebenso wie E_p^1 abhängig von v und c .

Tabelle 3.2: Peakstromcharakteristika in cyclischen Voltammogrammen von **1**.

$v/\text{V s}^{-1}$	i_p^1/\sqrt{vc} ^{a)}	i_p^9/\sqrt{vc} ^{a)}	i_p^2/\sqrt{vc} ^{a,b)}	i_p^8/\sqrt{vc} ^{a,c)}
0.02	116	26	63	8.9
0.05	138	40	59	4.1
0.1	128	75	65	41
0.2	126	77	64	47
0.5	121	81	59	51
1.0	143	83	58	47
2.0	116	84	57	41
5.12	111	88	56	30
10.24	106	84	58	22
20.48	104	84	59	11

a) in $\text{As}^{1/2}\text{cm}^3\text{V}^{-1/2}\text{mol}^{-1}$, unabhängig von der Konzentration c , Mittelwerte für Daten mit $c = 0.06, 0.12$ und 0.24 mM.

b) bestimmt mit einer von Peak 1 extrapolierten Basislinie.

c) i_p^8 bezogen auf die Nulllinie.

Die Peakstromfunktion i_p^1/\sqrt{vc} (vergleiche Tabelle 3.2) nimmt mit zunehmender Spannungsvorschubgeschwindigkeit leicht ab. Auch dies passt zu der Hypothese eines langsamen Elektronentransfers. Der Peakstrom i_p^9 ist für $v > 0.1$ Vs^{-1} proportional der Wurzel aus der Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Damit können Adsorptionsprozesse ausgeschlossen werden.

¹Die Peakpotentialdifferenz beträgt bei einem reversiblen *Ein*-Elektronentransfer 0.058 V und bei einem reversiblen *Zwei*-Elektronentransfer 0.029 V.

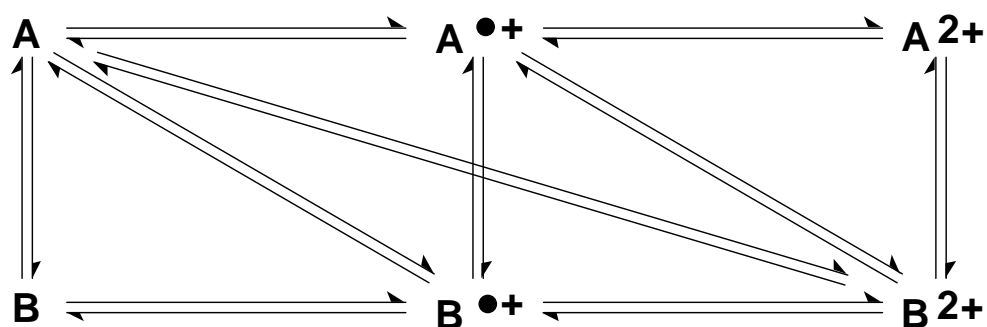


Abbildung 3.2: Rechteckschema für die möglichen Reaktionswege der Oxidation von **1** (**A**, aromatischer Ring eben) zu $\mathbf{1}^{2+}$ (**B** $^{2+}$, veränderte Molekülgeometrie). Waagrecht sind dabei die Elektronentransferreaktionen, senkrecht die chemischen Reaktionen (hier Gerüstverzerrung) dargestellt. Diagonale Reaktionspfeile bezeichnen mögliche konzertierte Vorgänge.

In der Abbildung 3.2 sind die möglichen Reaktionswege für die Oxidation von **1** (**A**, eben) zu $\mathbf{1}^{2+}$ (**B** $^{2+}$, mit veränderter Molekülgeometrie, vergleiche 3.1 auf Seite 15) zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass sechs verschiedene Wege möglich sind. Mit den derzeit verfügbaren experimentellen Daten kann nicht zwischen den einzelnen Wegen unterschieden werden. Simulationen erfordern daher zusätzliche Experimente und theoretische Rechnungen um den Reaktionspfad zu identifizieren. Danach erst können die thermodynamischen Konstanten durch Simulation ermittelt werden.

In den Voltammogrammen mit $E_\lambda = +0.466$ V (Abbildung 3.1(a) auf Seite 16, $\dots\dots$) erkennt man, dass Peak 7 mit der Reduktion des Oxidationsproduktes, das in Peak 2 gebildet wird, verbunden ist. Das Peakpotential E_p^2 ist unabhängig von v und c , mit $\Delta E_p^{2/7} = 0.066 \pm 0.009$ V bis $v = 5.0$ Vs $^{-1}$ (Tabelle 3.1 auf Seite 17). Nur für $v > 5.0$ Vs $^{-1}$ wandern die Peaks auseinander. Die Peakstromfunktion $i_p^2/\sqrt{vc} = 59 \pm 6$ A cm 3 s $^{1/2}$ V $^{-1/2}$ mol $^{-1}$ (i_p^2 bezogen auf den Stromabfall von Peak 1, Tabelle 3.2 auf der vorherigen Seite) ist unabhängig von v und c . Die Peaks 2 und 7 beschreiben die Oxidation und Reduktion von zwei Spezies, die durch einen *Ein*-Elektronenredoxprozess mit dem Mittelwertpotential $\bar{E}^{2/7} = +0.330 \pm 0.005$ V verbunden sind. Bei langsamen v ist dieser Prozess reversibel, wird aber bei großen v quasireversibel. Dass $\Delta E_p^{2/7}$ für $v \leq 10$ Vs $^{-1}$ von der Konzentration unabhängig ist, ist ein Beleg dafür, dass der *iR*-

Drop nur voltammetrische Kurven oberhalb dieser Spannungsvorschubgeschwindigkeit beeinflusst.

Mit $E_\lambda = +0.866$ V und nachdem Peak 3 durchlaufen ist, können die Reduktionspeaks 6 und 8 beobachtet werden. Ist die Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v \geq 1.0$ Vs⁻¹, so ist Peak 6 deutlich vorhanden und man findet wieder einen *Ein*-Elektronenredoxschritt bei dem für $v \geq 5.0$ Vs⁻¹ Quasireversibilität beobachtet werden kann (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 17: Verschiebung von E_p^3 mit v , $\Delta E_p^{3/6} \approx 0.08$ V, $\bar{E}^{3/6} = +0.584 \pm 0.010$ V). Mit kleiner werdendem v nimmt Peak 6 an Intensität ab und verschwindet für $v < 1.0$ Vs⁻¹. Die in Peak 3 gebildete Spezies unterliegt einer irreversiblen chemischen Folgereaktion. Die Verschiebung von Peak 3 zu weniger positiven Potentialen bei $v < 1.0$ Vs⁻¹ (Tabelle 3.1 auf Seite 17) ist in Übereinstimmung mit dieser Hypothese.

Da die Spannungsvorschubgeschwindigkeit, ab der Peak 6 nicht mehr beobachtet werden kann, nicht von der Substratkonzentration abhängt, muss die Folgereaktion auf dieser Stufe entweder erster oder pseudo-erster Ordnung sein. Die Fehler, die man bei der Abschätzung des Stromes des dritten Oxidationsschrittes macht, sind groß². Aus diesem Grund wurde der Peakstrom i_p^3 in Cyclovoltammogrammen von **1** nicht weiter analysiert.

Das Produkt der chemischen Folgereaktion wird in Peak 8 reduziert. Die Peakstromfunktion wächst mit sinkendem v (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 18). Bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten unter 0.1 Vs⁻¹ nimmt i_p^8/\sqrt{vc} dramatisch ab. Möglicherweise wird bei dieser Zeitskala eine andere chemische Reaktion dominant, die die Spezies, die in Peak 8 reduziert wird, verbraucht. Außerdem ist E_p^8 von der Konzentration abhängig (siehe Tabelle 3.3 auf der nächsten Seite), was darauf hindeutet, dass hier eine chemische Reaktion höherer Ordnung beteiligt sein könnte.

Die beobachtete Peakverbreiterung von Peak 1 schließt den Vergleich der Peakstromfunktionen der Oxidationspeaks in Cyclovoltammogrammen, für die Bestimmung der Elektronenstöchiometrie der Oxidation von **1**, aus. Potentialschritttechniken wie Chronocoulometrie (CC) oder Chronoamperometrie (CA) dagegen arbeiten meist im Grenzstrombereich [53]. Damit können selbst Systeme mit langsamen Elektronentransferschritten aufgrund der erhöhten Triebkraft des Elektronentransfers unter diffusionskontrollierten Bedingungen untersucht werden. Effekte, die auf Quasireversibilität zurück-

²Peak 3 „sitzt“ auf dem Stromabfall von Peak 2, der wiederum auf dem Stromabfall von Peak 1 „aufsitzt“. Es genügt somit zur Bestimmung von i_p^3 nicht, den Abfall von Peak 2 zu extrapolieren und diese Linie als Basislinie zu verwenden, sondern es müsste noch um den Strombetrag, der von Peak 1 herrührt, korrigiert werden.

Tabelle 3.3: Variation von E_p^8 mit der Konzentration in Voltammogrammen von **1**.

$v/V \text{ s}^{-1}$	E_p^8/V		
	$c = 0.06$	0.12	0.24 mM
0.02	—	-0.016	—
0.05	-0.009	-0.027	-0.059
0.1	-0.044	-0.055	-0.065
0.2	-0.052	-0.063	-0.080
0.5	-0.067	-0.074	-0.092
1.0	-0.075	-0.081	-0.103
2.0	-0.081	-0.088	-0.118
5.12	-0.102	-0.101	-0.136
10.24	-0.120	-0.110	-0.112
20.48	-0.114	-0.128	-0.130

gehen können zumindest bei längeren Zeitskalen vernachlässigt und die relative Anzahl von Elektronen, die in den aufeinander folgenden Schritten übertragen werden, kann bestimmt werden.

CC und CA wurden genutzt, um die Oxidation von **1** bei Potentialen zwischen Peak 1 und 2 ($E = +0.166 \text{ V}$), zwischen Peak 2 und 3 ($E = +0.466 \text{ V}$) und bei Potentialen positiv von Peak 3 ($E = +0.866 \text{ V}$) zu untersuchen. Die Zeitskala wurde durch Variation der Pulsweite τ verändert. In Tabelle 3.4 auf der nächsten Seite sind die Ergebnisse für die Steigung in der ANSON-Darstellung (Q/\sqrt{tc}) der Chronocoulometrieexperimente, sowie die COTTRELL-Konstante ($i\sqrt{t}/c$) aus Chronoamperometrieexperimenten zusammengefasst. Diese beiden Werte sollten proportional zur Anzahl der übergegangenen Elektronen n sein. [53] Des weiteren sind in Tabelle 3.4 die Ergebnisse für das Verhältnis $Q(2\tau)/Q(\tau)$ dargestellt. Dieser Wert sollte, wenn keine Folgereaktionen auftreten, 0.414 betragen. [54]

Mit wachsendem Potential nehmen sowohl, die COTTRELL-Konstante als auch die Steigung in der ANSON-Darstellung zu. Beziehen wir die Daten auf das jeweilige Ergebnis für $E = +0.166 \text{ V}$, so erhält man ein Verhältnis von 1 : 1.48 : 1.91 (Mittelwerte über alle τ und CC- und CA-Daten). Da die Zahl übertragener Elektronen nur ganzzahlige Werte annehmen kann, muß n für die drei aufeinander folgenden Oxidationsschritte

Tabelle 3.4: Chronocoulometrische und chronoamperometrische Ergebnisse für Redoxreaktionen von **1** ^{a)}.

E/V	τ/s	+0.166	+0.466	+0.866
Q/\sqrt{tc} ^{b)}	0.1	51.5	80.3	104.2
	1.0	52.2	77.5	100.7
	10.0	57.6	87.9	107.3
$(Q/\sqrt{tc})/(Q/\sqrt{tc})_{E=+0.166V}$	0.1	1.00	1.56	2.02
	1.0	1.00	1.48	1.93
	10.0	1.00	1.53	1.86
$Q(2\tau)/Q(\tau)$	0.1	0.40 ± 0.01	0.45 ± 0.05	0.43 ± 0.04
	1.0	0.42 ± 0.01	0.43 ± 0.03	0.46 ± 0.03
	10.0	0.49 ± 0.01	0.51 ± 0.02	0.59 ± 0.03
$i\sqrt{t}/c$ ^{c)}		30.0	41.2	54.8
$(i\sqrt{t}/c)/(i\sqrt{t}/c)_{E=+0.166V}$		1.00	1.37	1.83

^{a)} Mittelwerte aus Experimenten mit $c = 0.06, 0.12$ und 0.24 mM.

^{b)} in $\text{Ccm}^3\text{s}^{-1/2}\text{mol}^{-1}$.

^{c)} in $\text{Acm}^3\text{s}^{1/2}\text{mol}^{-1}$, Mittelwerte über alle τ .

das Verhältniss 2 : 3 : 4 annehmen. Folglich werden im ersten Oxidationsschritt zwei Elektronen übertragen und das Dikation **1**²⁺ gebildet. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der CV wird in den beiden nachfolgenden Schritten jeweils ein Elektron übertragen. Man erzeugt also in Peak 2 das Trikation und in Peak 3 das Tetrakation von **1**.

Die Werte für das Verhältnis $Q(2\tau)/Q(\tau)$ in Tabelle 3.4 sind nahe bei 0.414, wenn $E_\lambda = +0.166$ V und $+0.466$ V ist. Für $E_\lambda = +0.866$ V nehmen sie dagegen mit τ zu. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Folgereaktion, die das Tetrakation **1**⁴⁺ verbraucht,

die sich schon in der cyclischen Voltammetrie zeigte.

3.1.2 Experimente mit HDMAB²⁺

HDMAB²⁺(PF₆)₂ ist durch einfache Elektrolyse von **1** darstellbar und ein schwarzes luftstabilen Pulver (¹H-NMR (DMSO₆, 250 MHz): $\delta = 3.07$ ppm (s); ¹³C-NMR (DMSO₆): $\delta = 44.09$ ppm, 144.05 ppm; Elementaranalyse gefunden: C 34.26 % (ber.: 34.51 %), H 5.64 % (5.79 %), N 12.71 % (13.42 %), F 37.02 % (36.39 %)). [28]

Mit **1**²⁺(PF₆⁻)₂ steht so eine Verbindung als Startmaterial zur Verfügung, bei der der noch nicht in allen Details geklärte erste *Zwei*-Elektronentransfer von **1** (vergleiche Abb. 3.2 auf Seite 19 und die Erläuterungen dazu im Text auf Seite 18) abgetrennt ist.

3.1.2.1 Röntgenkristallstrukturanalyse von **1**²⁺(PF₆⁻)₂

Kristallstrukturdaten für **1**²⁺(I₃⁻)₂ wurden schon publiziert [35]. Obwohl die dafür genutzten Kristalle nur von „mittelmäßiger“ Qualität waren, konnten die Hauptcharakteristika der Dikationkonformation beschrieben werden. Nichts desto trotz beinhalten die Daten einige große Temperaturfaktoren und die Einheitszelle [$a = 16.243(5)$, $b = 11.051(4)$, $c = 20.358(7)$ Å, $\beta = 112.02(3)^\circ$, $Z = 4$] und Raumgruppe ($P2/c$) könnten inkonsistent sein. [55] Eine C -zentrierte Zelle könnte eine Alternative zur primitiven Zelle sein.

Da **1**²⁺(PF₆⁻)₂ in Kristallen von guter Qualität erhalten wurde, wurde die Festkörperstruktur bestimmt und mit der Struktur, die CHANCE et al. [35] gefunden haben, verglichen. Wie für **1**²⁺(I₃⁻)₂ beschrieben [35], liegt der Benzolring des Dikations des Bis(hexafluorophosphat)-Salzes in einer verdrillten Konformation vor (siehe Abbildung 3.3 auf der nächsten Seite). Dabei setzt sich das Molekül aus zwei annähernd planaren Polymethinsystemen [56] zusammen, die jeweils aus drei Ringkohlenstoffatomen und zwei N(CH₃)₂-Gruppen bestehen. Das mittlere C-Atom jeder Polymethingruppe ist mit einer weiteren N(CH₃)₂-Gruppe substituiert. Der Winkel, den die beiden Polymethinsysteme bilden, beträgt 34.37°. Die Bindungslängen der beiden Systeme (N11–C1–C2–C3–N31 und N41–C4–C5–C6–N61) sind sehr ähnlich (vergleiche Tabelle 3.5 auf der nächsten Seite). Die Delokalisation der Elektronen bewirkt eine deutliche Verkürzung der in das Polymethinsystem einbezogenen C–N-Bindungen, wohingegen die Bindung zwischen den zentralen C-Atomen (z.B.: C2) und dem daran gebundenen Stickstoff

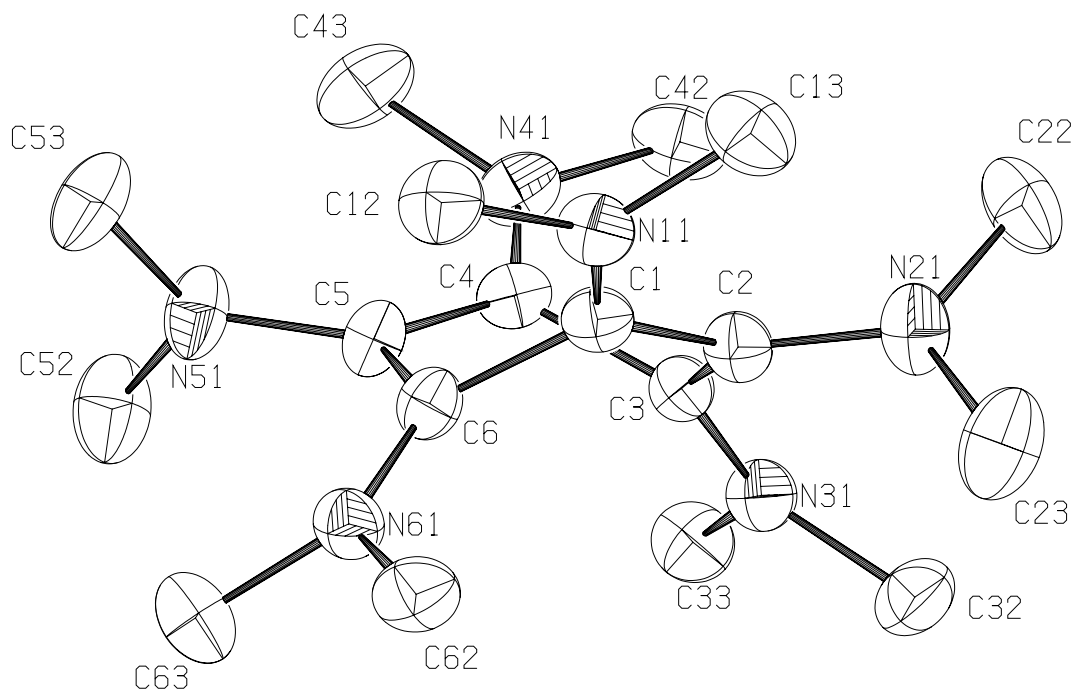


Abbildung 3.3: Struktur von HDMAB in $1^{2+}(\text{PF}_6)_2$ -Kristallen.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen in $1^{2+}(\text{PF}_6)_2$, verglichen mit röntgenkristallographischen Daten und AM1-berechneten Werten für das bis(triiodid)-Salz [35].

	$1^{2+}(\text{PF}_6)_2$	$1^{2+}(\text{I}_3)_2$ [35]	ber. [35]
C1–N11	1.329(4)	1.34(3)	1.337(0)
C1–C2	1.411(4)	1.38(3)	1.439(1)
C2–N21	1.400(4)	1.43(3)	1.398(0)
C2–C3	1.435(4)		
C3–N31	1.313(4)		
C1–C6	1.519(4)	1.57(5)	1.526(2)

(N21) deutlich länger ist. Die beiden C–C-Bindungen, die die Polymethinsysteme miteinander verbinden, haben Einfachbindungscharakter wie an dem C–C-Abstand von 1.519 Å deutlich zu erkennen ist. Die Bindungslängen die im Bis(hexafluorophosphat)-Salz bestimmt wurden (siehe Tabelle 3.5 auf der vorherigen Seite; zur Bestimmung der Kristallstruktur, vergleiche Abschnitt 5.2 auf Seite 86 und Tabelle 5.1 auf Seite 87) sind in guter Übereinstimmung mit den Längen die nach der AM1-Methode berechnet wurden. [35]

Zum Vergleich der beiden Datensätze ([35] und die hier vorgestellten Ergebnisse) kann gesagt werden, dass die von CHANCE et al. gefundene Raumgruppe ($P2/c$) [35] unsicher ist, wohingegen die jetzt gefundene Raumgruppe $Pbca$ eindeutig ist. Die Strukturlösung von CHANCE et al. [35] ist schlecht, was sich an den großen Temperaturfaktoren sowie $R = 0.132$ und $R_w = 0.102$ [35] zeigt und seine Ursache in der mittelmässigen Qualität der verwendeten Kristalle gehabt haben wird. Bei den hier präsentierten Ergebnissen wurden $R = 0.085$ und $R(\text{int}) = 0.0346$ und niedrigere Temperaturfaktoren erreicht, die Strukturlösung ist gut.

3.1.2.2 Versuch des UV/vis-spektroskopischen Nachweises von HDMAB¹⁺

Wie UPASANI et al. [37] berichten, lässt sich $\mathbf{1}^{1+}$ durch chemische Oxidation von **1** in Trifluoressigsäure mit 1 Äquivalent Nitrosoniumhexafluorophosphat darstellen. Diese Beobachtung konnte in der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert werden. Von dem, von UPASANI et al. so hergestellten $\mathbf{1}^{1+}$ wurden sowohl UV/vis- als auch ESR-Spektren angefertigt und diskutiert. [37] Für $\mathbf{1}^{1+}\text{PF}_6^-$ wurde berichtet, dass es paramagnetisch, mit der Curie-Konstante $C_M = 0.068 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, sei. Dieser Curie-Konstanten entspricht eine Spindichte von „0.18 spins $1/2$ “ je Molekül $\mathbf{1}^{1+}$. [37] Dazu wurde eine sehr negative Weisstemperatur beobachtet, die belegt, dass die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Spins stark antiferromagnetischer Natur sind. [37]

Ein UV/vis-Spektrum von **1** (siehe Abbildung 3.4 auf der nächsten Seite) zeigt im zugänglichen Wellenlängenbereich ($230 \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v) kein Maximum, wohingegen das Dikation ein Spektrum mit zwei klaren Maxima [$\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ nm}$, $\epsilon = (1.3 \pm 0.1) \times 10^4$; $\lambda_{\text{max}} = 474 \text{ nm}$, $\epsilon = (7.2 \pm 0.7) \times 10^3$] und eine breite Schulter bei 620 nm [$\epsilon = (1.5 \pm 0.2) \times 10^3$] aufweist. Das Spektrum einer äquimolaren Mischung von **1** und $\mathbf{1}^{2+}$ entspricht einer exakten Überlagerung der Spektren von HDMAB und seinem Dikation. Zumindest im untersuchten Wellenlängenbereich tritt kein zusätzliches Signal auf und es verändert sich keines der gefundenen Maxima. ESR-Messungen in Lösungen aus äquimolaren Mischungen von **1** und $\mathbf{1}^{2+}\text{PF}_6^-$ ergaben

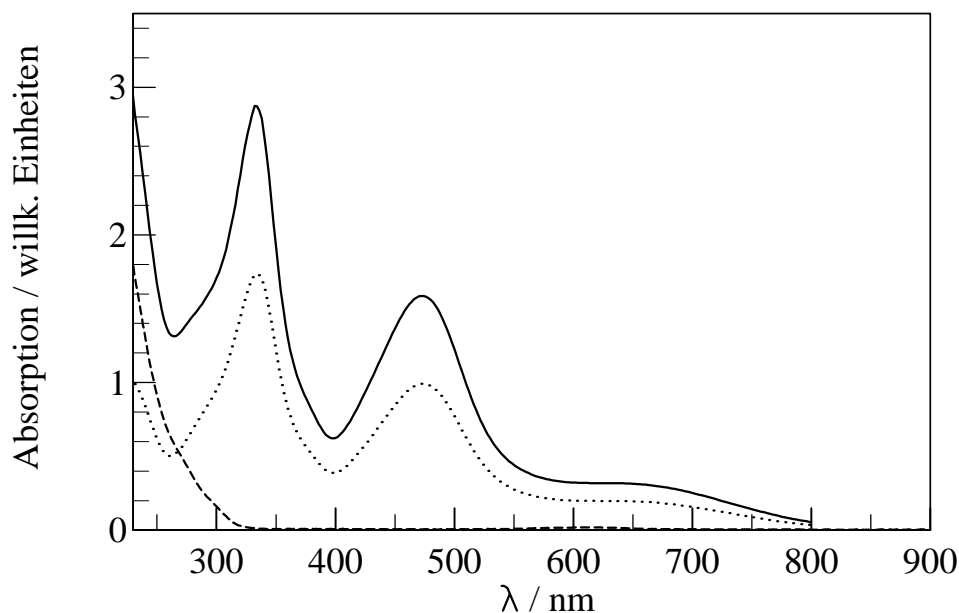


Abbildung 3.4: UV/vis Spektrum von **1**, $c = 0.255$ mM (---), von $\mathbf{1}^{2+}$, $c = 0.136$ mM (·····), und einer Mischung von **1** und $\mathbf{1}^{2+}$, $c(\mathbf{1}) = c(\mathbf{1}^{2+}) = 0.182$ mM (—), in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v).

keine Signale. Damit ist das Radikalkation, wenn es überhaupt gebildet wird, nur in Mengen unterhalb der Nachweisgrenze von UV/vis- und ESR-Spektroskopie vorhanden. In anderen Worten, die in Gleichung 1.3 auf Seite 3 allgemein formulierte Disproportionierungsreaktion liegt auf der rechten Seite. Ein möglicher Grund dafür ist eine Potentialinversion [57] der beiden Standardpotentiale [$E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{\bullet+})$ und $E^0(\mathbf{1}^{\bullet+}/\mathbf{1}^{2+})$] für die Oxidation von **1** zu $\mathbf{1}^{2+}$.

3.1.2.3 Elektroanalytische Experimente mit HDMAB^{2+} , die als höchste Oxidationsstufe das Tetrakation HDMAB^{4+} erzeugen

Cyclovoltammogramme von $\mathbf{1}^{2+}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v) (siehe Abbildung 3.5 auf der nächsten Seite) bestätigen das bislang erhaltene mechanistische Bild (vergleiche

³Dies gilt natürlich auch für die Reduktion von $\mathbf{1}^{2+}$ zu **1**.

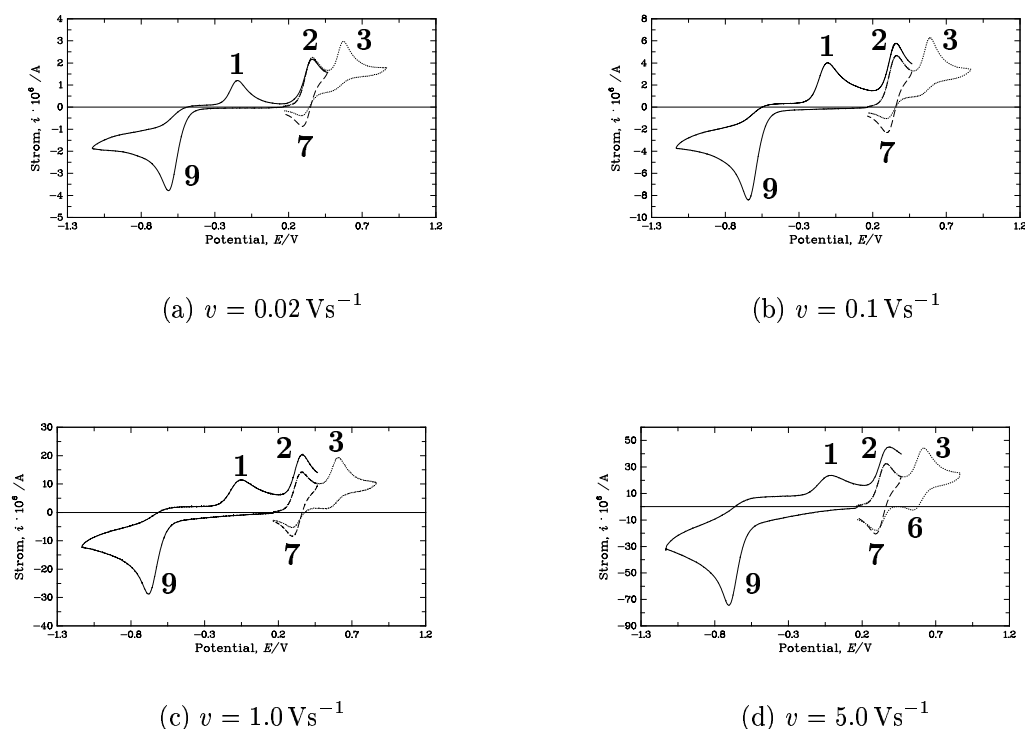


Abbildung 3.5: Experimentelle Cyclovoltammogramme von $\mathbf{1}^{2+}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v), $c = 0.208 \text{ mM}$, Pt-Arbeits Elektrode (oxidative Experimente mit $E_\lambda = +0.466 \text{ V}$: - - - -, $E_\lambda = +0.866 \text{ V}$: ······; reduktive Experimente: ———).

Abbildung 1.3 auf Seite 7) und geben zusätzliche Informationen. Wenn man die Experimente mit dem Bis(hexafluorophosphat) von $\mathbf{1}^{2+}$ bei einem Potential von $+0.166 \text{ V}$ startet, so beobachtet man keinen Anfangsstrom. Hier ist also $\mathbf{1}^{2+}$ gegen Oxidation und Reduktion stabil. Bei positiveren Potentialen wird das Dikation, wie erwartet, in zwei sukzessiven *Ein*-Elektronenschritten oxidiert (Abbildung 3.5, - - - - und ······; $\Delta E_p^{2/7} = 0.068 \pm 0.005 \text{ V}$, $\Delta E_p^{3/6} = 0.081 \pm 0.017 \text{ V}$; vergleiche Tabelle 3.6 auf der nächsten Seite). Das Peakpotential E_p^2 ist unabhängig von v und c bis zu einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 10.24 \text{ Vs}^{-1}$. Andererseits wird E_p^3 zu weniger positiven Werten bei langsamen v verschoben, so wie es schon in den Experimenten, die von **1** ausgehen, beobachtet wurde. Dies bestätigt wiederum die Wirkung der Folgereaktion, der

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.6: Peakpotentialcharakteristika in Cyclovoltammogrammen von $\mathbf{1}^{2+}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v).

$v/\text{V s}^{-1}$	E_p^9/V			$ E_p^9 - E_{p/2}^9 /\text{V}^{\text{a)}}$	$E_p^2/\text{V}^{\text{a)}}$	$E_p^3/\text{V}^{\text{a)}}$
	$c = 0.08$	0.18	0.29 mM			
0.01	-0.579	-0.602	-0.602	0.065	+0.361	+0.565
0.02	-0.590	-0.610	-0.613	0.061	+0.362	+0.572
0.05	-0.609	-0.628	-0.633	0.062	+0.364	+0.584
0.1	-0.616	-0.636	-0.643	0.063	+0.364	+0.588
0.2	-0.627	-0.650	-0.657	0.063	+0.360	+0.596
0.5	-0.643	-0.662	-0.675	0.062	+0.362	+0.604
1.0	-0.653	-0.666	-0.681	0.061	+0.360	+0.606
2.0	-0.658	-0.676	-0.688	0.060	+0.362	+0.611
5.12	-0.677	-0.687	-0.703	0.061	+0.367	+0.618
10.24	-0.690	-0.714	-0.741	0.067	+0.372	+0.623
20.48	-0.733	-0.718	-0.734	0.069	+0.379	+0.639
51.2	-0.766	-0.764	-0.772	0.074	+0.391	+0.642

$v/\text{V s}^{-1}$	$\Delta E_p^{2/7}/\text{V}^{\text{a)}}$	$\Delta E_p^{3/6}/\text{V}^{\text{a)}}$	E_p^1/V		
			$c = 0.08$	0.18	0.29 mM
0.01	0.068	- ^{b)}	-0.155	-0.164	-0.167
0.02	0.067	- ^{b)}	-0.139	-0.147	-0.147
0.05	0.070	- ^{b)}	-0.119	-0.136	-0.122
0.1	0.067	- ^{b)}	-0.104	-0.112	-0.107
0.2	0.064	- ^{b)}	-0.087	-0.097	-0.089
0.5	0.068	- ^{b)}	-0.065	-0.073	-0.068
1.0	0.062	0.074	-0.045	-0.053	-0.052
2.0	0.065	0.072	-0.031	-0.046	-0.039
5.12	0.072	0.068	-0.006	-0.033	-0.017
10.24	0.080	0.070	-0.002	± 0.000	+0.014
20.48	0.095	0.095	+0.029	+0.007	+0.017
51.2	0.119	0.108	+0.066	+0.038	+0.070

a) unabhängig von c , Mittelwerte für Daten mit $c = 0.08, 0.18$ und 0.29 mM.

b) nicht beobachtet, da Peak 6 nicht beobachtet.

das Tetrakation unterliegt. Wieder kann aus den Peaks 2, 3, 6 und 7 das jeweilige Mittelwertpotential bestimmt werden ($\overline{E}^{2/7} = +0.329 \pm 0.002$ V, $\overline{E}^{3/6} = +0.582 \pm 0.009$ V). Die so erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den Werten überein, die mit **1** erhalten wurden. Bei schneller Zeitskala macht sich in beiden Fällen die Quasireversibilität bemerkbar (durch wachsende ΔE_p^- -Werte und eine Verschiebung von E_p bei $v > 10.24$ Vs⁻¹). Bei langsamen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten verschwindet Peak 6, was wiederum auf die irreversible Folgereaktion des Tetrakations **1**⁴⁺ zurückzuführen ist.

Aus den Experimenten mit **1** und **1**²⁺(PF₆⁻)₂ berechnen sich die Werte der Formalpotentiale $E^0(\mathbf{1}^{2+}/\mathbf{1}^{3+}) = +0.330 \pm 0.005$ V und $E^0(\mathbf{1}^{3+}/\mathbf{1}^{4+}) = +0.58 \pm 0.01$ V für die beiden aufeinander folgenden *Ein*-Elektronentransferreaktionen.

Tabelle 3.7: Peakstrommerkmale in cyclischen Voltammogrammen von **1**²⁺ in CH₂Cl₂/CH₃CN (1 : 1, v/v).

$v/\text{V s}^{-1}$	i_p^2/\sqrt{vc} a)	i_p^3/\sqrt{vc} a,b)	i_p^9/\sqrt{vc} a)	i_p^1/\sqrt{vc} a)	i_p^7/i_p^2	i_p^3/i_p^2
0.01	63	43	96	14	0.94	0.68
0.02	59	43	94	27	0.88	0.72
0.05	56	42	91	37	0.88	0.76
0.1	54	42	92	39	0.90	0.78
0.2	52	43	92	39	0.96	0.82
0.5	51	45	92	36	1.00	0.88
1.0	52	44	92	32	1.00	0.85
2.0	51	45	93	27	1.05	0.89
5.12	56	46	93	22	1.06	0.82
10.24	53	46	92	19	1.17	0.86
20.48	50	45	92	16	1.30	0.90
51.2	46	48	89	14	1.43	1.04

a) in As^{1/2}cm³V^{-1/2}mol⁻¹, unabhängig von der Konzentration c , Mittelwerte für Daten mit $c = 0.08, 0.18, 0.20, 0.21$ und 0.29 mM.

b) bestimmt mit einer von Peak 2 extrapolierten Basislinie.

In den Experimenten, die mit dem Dikation als Startmaterial durchgeführt werden, ist die Basislinie für i_p^2 klar definiert, so dass die Stromfunktion i_p^2/\sqrt{vc} im Bereich $0.05 \leq v \leq 10.24$ Vs⁻¹ zu (53 ± 2) Acm³s^{1/2}V^{-1/2}mol bestimmt werden kann (Tabelle 3.7). Mit dem Peakstrom i_p^2 kann der Diffusionskoeffizient $D(\mathbf{1}^{2+}) = 8.2 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹ von

$\mathbf{1}^{2+}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v) berechnet werden. Das Peakstromverhältnis i_p^7/i_p^2 ist in den Voltammogrammen von $\mathbf{1}^{2+}$ mit $E_\lambda = +0.466 \text{ V } 1.0 \pm 0.1$, unabhängig von v ($0.05 \leq v \leq 10.24 \text{ Vs}^{-1}$), was die Stabilität von $\mathbf{1}^{3+}$ auf den Zeitskalen der Experimente demonstriert. Der Peakstrom i_p^3 kann dadurch abgeschätzt werden, dass man den abfallende Strom von Peak 2 extrapoliert und als Basislinie nimmt. Man findet dann das Verhältnis $i_p^3/i_p^2 = 0.8 \pm 0.1$, was die Annahme von zwei *Ein*-Elektronentransfers ebenfalls bestätigt.

Tabelle 3.8: Chronocoulometrische und chronoamperometrische Ergebnisse für Redoxreaktionen von $\mathbf{1}^{2+}$ ^{a)} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v).

E/V		+0.466	+0.866	-1.134
	τ/s			
Q/\sqrt{tc} ^{b)}	0.1	22.0	41.9	54.9
	1.0	23.3	41.7	51.8
	10.0	27.4	48.1	57.4
$(Q/\sqrt{tc})/(Q/\sqrt{tc})_{E=+0.466\text{V}}$	0.1	1.00	1.90	2.49
	1.0	1.00	1.79	2.22
	10.0	1.00	1.75	2.09
$Q(2\tau)/Q(\tau)$	0.1	0.46 ± 0.01	0.66 ± 0.01	0.51 ± 0.05
	1.0	0.53 ± 0.02	0.86 ± 0.02	0.49 ± 0.10
	10.0	0.69 ± 0.04	0.95 ± 0.04	0.61 ± 0.08
$i\sqrt{t}/c$ ^{c)}		10.6	21.5	22.3
$(i\sqrt{t}/c)/(i\sqrt{t}/c)_{E=+0.466\text{V}}$		1.00	2.03	2.10

^{a)} Mittelwerte aus Experimenten mit $c = 0.08, 0.18$ und 0.29 mM .

^{b)} in $\text{Ccm}^3\text{s}^{-1/2}\text{mol}^{-1}$.

^{c)} in $\text{Acm}^3\text{s}^{1/2}\text{mol}^{-1}$, Mittelwerte über alle τ .

In Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse der chronocoulometrischen und chronoamperometri-

schen Experimente mit $\mathbf{1}^{2+}(\text{PF}_6^-)$ zusammengefasst. Das Verhältnis der übertragenen Elektronen bei den Potentialen +0.466 und +0.866 V bestimmt sich zu 1 : 2, was konsistent mit der Annahme zweier aufeinanderfolgender *Ein*-Elektronentransfers ist. Da $Q(2\tau)/Q(\tau)$ mit τ für $E = +0.866$ V zunimmt wird auch die Hypothese einer Folge-reaktion auf der Tetrakationstufe gestützt. Auch für $E = +0.466$ V beobachtet man eine Zunahme von $Q(2\tau)/Q(\tau)$ mit τ . Diese fällt aber deutlich geringer aus als das bei $E = +0.866$ V gefundene Wachstum. Somit scheint auch die Tri- kationstufe einer Folge-reaktion zu unterliegen. Die Folge-reaktion auf der Tri- kationstufe hat dann aber eine kleinere Geschwindigkeitskonstante als die Folge-reaktion auf der Tetrakationstufe $\mathbf{1}^{4+}$. Mit der ANSON-Steigung und der COTTRELL-Konstante lässt sich zeigen, dass auch bei der Reduktion von $\mathbf{1}^{2+}$ zwei Elektronen übertragen werden.

3.1.2.4 Die Folgeprodukte auf der Tri- beziehungsweise Tetrakationstufe

Versuche, die Folgeprodukte auf der Tri- beziehungsweise Tetrakationstufe durch Elektrolyse darzustellen und zu isolieren, sind bislang gescheitert. Dies liegt einerseits daran, dass diese Reaktionsprodukte selbst nicht stabil sind und unter Zersetzung weiterreagieren und andererseits daran, dass das Leitsalz in einem 1000-fachen Überschuss die Abtrennung erschwert.

3.1.2.5 Reduktive Experimente mit HDMAB²⁺

In Cyclovoltammogrammen von $\mathbf{1}^{2+}$ (Abbildung 3.5 auf Seite 27, —) wird Peak 1 zunächst nicht beobachtet. Nachdem in Peak 9 reduziert wurde, kann die Oxidation von **1** in Peak 1 beobachtet werden. Peak 9 wird zu negativeren und Peak 1 zu positiveren Werten hin verschoben, wenn v erhöht wird (Tabelle 3.6 auf Seite 28). Gleichzeitig verbreitert sich Peak 1 erheblich. Weiter findet man, wie schon mit **1** als Startkomponente beobachtet wurde (vergleiche dazu Tabelle 3.1 auf Seite 17 mit Tabelle 3.6 auf Seite 28), eine Verschiebung von E_p^9 zu negativeren Potentialen bei wachsendem c . Allerdings fällt die Abhängigkeit von E_p^1 von der Konzentration unter diesen Bedingungen geringer aus. Die Breite von Peak 9 bei halbem Strom (Tabelle 3.6 auf Seite 28) ist bis $v = 10.24 \text{ Vs}^{-1}$ weitestgehend von c und v unabhängig. Die Peakstromfunktion i_p^9/\sqrt{vc} ist von v (Tabelle 3.7 auf Seite 29) unabhängig. Das ist ein Beweis dafür, dass unter den gewählten Bedingungen keine Adsorptionseffekte auftreten. Bei kleinen v wird keine Abnahme von i_p^9/\sqrt{vc} beobachtet. Bei langsamer Zeitskala findet man für i_p^1

eine ähnliche nichtlineare Abhängigkeit von \sqrt{v} , wie sie zuvor für i_p^9 (siehe Tabelle 3.2 auf Seite 18) in den Cyclovoltammogrammen von **1** beobachtet wurden.

3.1.2.6 Bestimmung von $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+})$

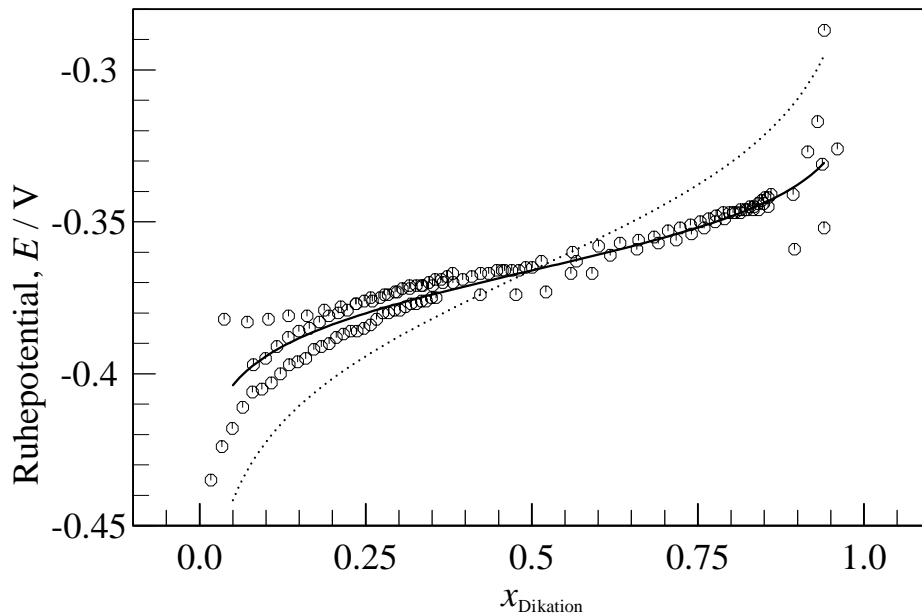


Abbildung 3.6: Ruhepotential an einer Pt-Arbeits Elektrode in einer Lösung aus **1** und $\mathbf{1}^{2+}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v). Aufgetragen gegen den Molenbruch des Dikations $x_{\mathbf{1}^{2+}}$ (Definition siehe Text), Symbole: Daten aus drei unabhängigen Experimenten; Theoretische Kurven mit $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+}) = -0.366 \text{ V}$ und $n = 2$: —, $n = 1$ ·····.

HU und EVANS haben gezeigt, dass der reversible E^0 -Wert der den Gesamtprozess eines Zwei-Elektronensystems beschreibt durch potentiometrische Experimente zugänglich ist. [58] Dazu wurde das Ruhepotential der Elektrolytlösung bei unterschiedlichen Zusammensetzungen bestimmt. HU und EVANS mussten einen der Partner des Redoxpaares als Startkomponente vorlegen und den anderen durch Elektrolyse erzeugen (potentiometrische Titration). [58] Die Menge an Produkt wurde über die geflossene

Ladung bestimmt. Das so erhaltene E^0 charakterisiert die Thermodynamik des Gesamtprozesses des *Zwei*-Elektronensystems und ist der Mittelwert der E^0 -Werte der beiden Einzelschritte.

$$E_{\text{Gesamtprozess}}^0 = (E_1^0 + E_2^0)/2 \quad (3.1)$$

Im Fall von **1** und $\mathbf{1}^{2+}$ sind beide Redoxpartner stabil und können in Reinform dargestellt werden. Somit ist $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+}) = [E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{\bullet+}) + E^0(\mathbf{1}^{\bullet+}/\mathbf{1}^{2+})]/2$ dadurch zugänglich, dass das Ruhepotential von Lösungen mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen $[\mathbf{1}]/[\mathbf{1}^{2+}]$ bestimmt wird. Die Konzentrationsverhältnisse stellt man durch das Mischen von Stammlösungen der beiden Verbindungen her. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 auf der vorherigen Seite gegen das Verhältnis (Molenbruch) $x_{\mathbf{1}^{2+}} = [\mathbf{1}^{2+}]/([\mathbf{1}^{2+}] + [\mathbf{1}])$ aufgetragen. Um nun den E^0 -Wert für den Gesamtprozess zu bestimmen, wird der Wendpunkt der Kurve gesucht. Das Potential, das dieser Punkt markiert ist das gesuchte Ergebnis und bestimmt sich zu -0.366 V. Theoretisch berechnete Kurven, die nach Gleichung 3.2 (abgeleitet aus der NERNST-Gleichung) bestimmt wurden, sind als Vergleich mit abgebildet ($T = 298$ K, R die allgemeine Gaskonstante, F das Faraday und $E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+}) = -0.366$ V).

$$E = E^0(\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+}) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{1}{x_{\mathbf{1}^{2+}}} - 1.0 \right) \quad (3.2)$$

Mit $n = 2$ (—) findet man gute Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischer Kurve. Verwendet man $n = 1$ (·····) in der theoretischen Rechnung, so findet man keine gute Übereinstimmung. An den extremen Enden der Kurven (große und kleine $x_{\mathbf{1}^{2+}}$) beobachtet man eine Verbreiterung der experimentellen Kurven, die wahrscheinlich auf Unbestimmtheiten in der Konzentrationsbestimmung der beiden Redoxpartner zurückzuführen ist. Das Ergebnis liefert mit $E^0 = -0.366$ V eine Abschätzung für das Redoxpotential des Gesamtprozesses für $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{1}^{2+} + 2e^-$. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die man erhält, wenn man die Mittelwerte der Peakpotentiale der Peaks 1 und 9 bildet. Dabei erhält man, wenn **1** das Startmaterial ist, $E^0 = -0.365 \pm 0.005$ V (mit den Werten aus Tabelle 3.1 auf Seite 17) und $E^0 = -0.365 \pm 0.011$ V (Werte aus Tabelle 3.6 auf Seite 28) für $\mathbf{1}^{2+}$ als Startmaterial.

3.1.2.7 Diskussion der Elektrodenreaktion $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}^{2+}$

Die Peakpotentialdifferenz beträgt in einem reversiblen System bei 25°C $0.058/n$ V und die Peakbreite bei halbem Strom ist $0.029/n$ V [59]. In unserem Fall sollte also

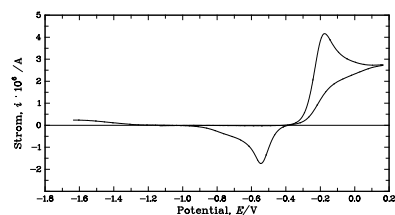
$\Delta E_p^{1/9} = 0.029 \text{ V}$ und $|E_p^1 - E_{p/2}^1| = 0.015 \text{ V}$ betragen. Allerdings findet man eine Peakpotentialdifferenz zwischen den Peaks 1 und 9 von $0.332 - 0.778 \text{ V}$ (abhängig von v und c ; siehe Tabelle 3.1 auf Seite 17) und auch die Peakbreite bei halbem Strom $|E_p^1 - E_{p/2}^1| = 0.066 - 0.105 \text{ V}$ (Abhängig von v ; siehe Tabelle 3.1 auf Seite 17) zeigt an, dass der Gesamtreduxprozess kinetisch gehemmt ist. Des weiteren würde man für reversible ETs erwarten, dass die Peakpotentiale E_p^1 und E_p^9 und mit ihnen $\Delta E_p^{1/9}$ von v unabhängig sind. Auch dieses Verhalten von E_p^1 und E_p^9 findet sich in den Experimenten nicht.

Langsame Elektronentransferreaktionen können ihre Ursache darin haben, dass eine strukturelle Änderung während der Redoxreaktion auftritt, die konzertiert mit zumindest einem der heterogenen Schritte ist. [58] Dies ist gleichbedeutend mit einer großen *inneren Reorganisationsenergie* λ_i während der Oxidation. Es wurde schon gezeigt [60–62], dass der Effekt von λ_i und der einer Bindungsdissoziation konzertiert zu einem ET auf die Aktivierungsbarriere eines *Ein*-Elektronentransferprozesses ähnlich ist. Aufgrund der zahlreichen alternativen Reaktionswege ist der hier vorliegende Fall eines *Zwei*-Elektronensystems allerdings deutlich komplizierter (siehe Abbildung 3.2 auf Seite 19). Beispielsweise könnte die Strukturänderung konzertiert mit einem der beiden ETs erfolgen oder entweder auf der Stufe des Radikalkations oder aber auch erst auf der Dikationstufe. Ferner können beachtliche Änderungen der Struktur während *beiden* Elektronentransferprozessen auftreten. Und selbst die beiden Elektronentransfers könnten konzertiert in einer einzigen Elementarreaktion eintreten. Eine detailliertere Analyse der Kinetik der Reaktion $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{1}^{2+}$ wäre somit erst nach zusätzlichen theoretischen Berechnungen möglich.

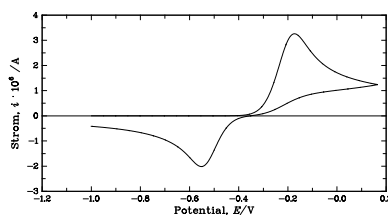
Simulationen einer EE-Reaktion mit

- invertierten Potentialen,
- einer schnellen (diffusionskontrollierten) homogenen Disproportionierungsreaktion von $\mathbf{1}^{\bullet+}$,
- langsamer ET-Kinetik für beide Schritte und
- einem potentialabhängigen Transferkoeffizienten α

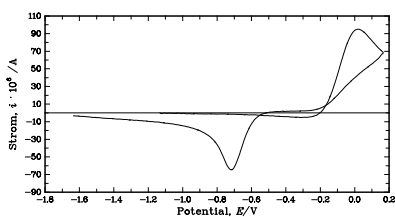
zeigen, dass zumindest die Form der Voltammogramme im $\mathbf{1}/\mathbf{1}^{2+}$ -System reproduziert werden kann (siehe Abbildung 3.7 auf der nächsten Seite). Die Kurven in Abbildung 3.7 (a) und (c) sind aus Experimenten mit $\mathbf{1}$, die Kurven in Abbildung 3.7 (e) und (g) aus Experimenten mit $\mathbf{1}^{2+}$. Für die den Experimenten entsprechenden Simulationen wurden lediglich die Spannungsvorschubgeschwindigkeit v und die Konzentra-



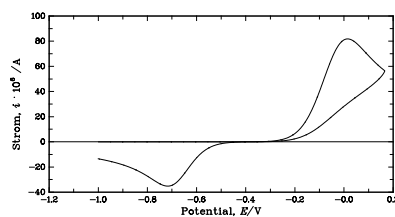
(a) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.237 \text{ mM}$



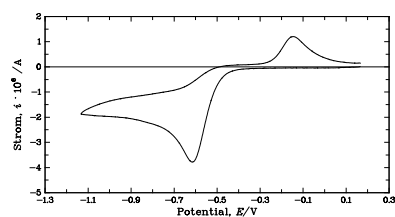
(b) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$, Simulation



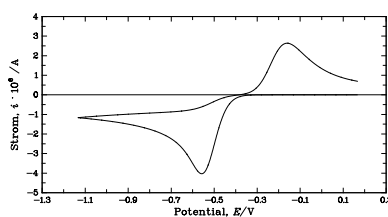
(c) $v = 20.48 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.237 \text{ mM}$



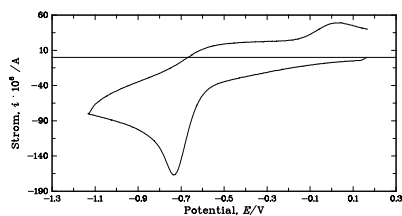
(d) $v = 20.48 \text{ Vs}^{-1}$, Simulation



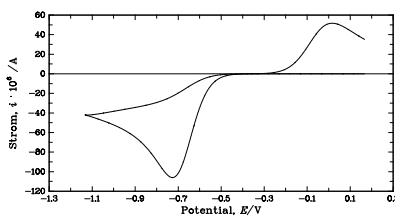
(e) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.287 \text{ mM}$



(f) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$, Simulation



(g) $v = 20.48 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.287 \text{ mM}$



(h) $v = 20.48 \text{ Vs}^{-1}$, Simulation

Abbildung 3.7: Experimentelle (a, c, e, g) und simulierte (b, d, f, h) Cyclovoltammogramme des Peakpaares 1/9 von HDMAB in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v)/0.1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$. Startmaterial ist **1** (a – d) beziehungsweise $\mathbf{1}^{2+}$ (e – h).

tion c auf die experimentellen Werte verändert. Alle anderen Parameter (E^0 , k_s , k , K , die Variation von α mit dem Potential, ...) wurden in den Simulationen nicht geändert. Simulationen mit einem ECE-Modell waren weniger erfolgreich. Die Formulierung als EE-Reaktion impliziert, dass die strukturellen Änderungen mit einem oder beiden Elektronenübertragungen konzertiert erfolgen. Insbesondere die Tatsache, dass bei schnellen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten die Peakbreite bei halbem Strom der Peaks 1 und 9 verschieden sind, wobei Peak 1 breiter ist als Peak 9, (vergleiche Tabelle 3.1 auf Seite 17 und 3.6 auf Seite 28 sowie Abbildung 3.5(c) auf Seite 27) ist in den Simulationen zu erkennen. Auch eine konzentrationsabhängige Verschiebung der Peakpotentiale, die wahrscheinlich auf den Einfluss der Disproportionierungsreaktion zweiter Ordnung zurückgeht, ist in diesen Simulationen erkennbar. Trotz allem bleiben die Übereinstimmungen nur qualitativer Natur und dieser ET somit ein Feld für weitere Untersuchungen.

3.1.2.8 Simulationen der Cyclovoltammogramme ausgehend vom Dikation HDMAB^{2+}

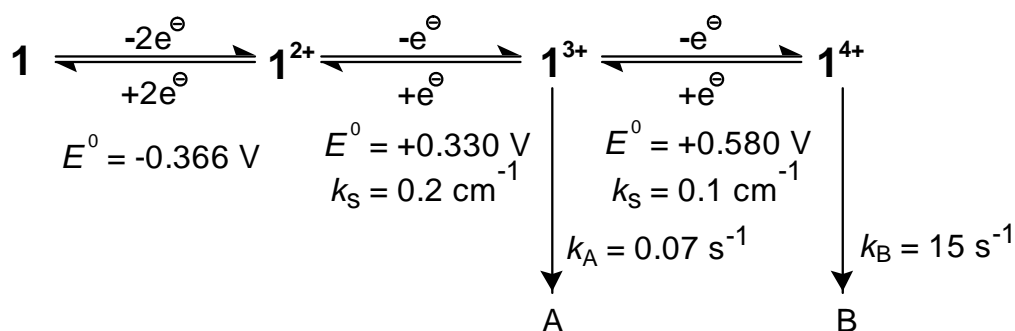


Abbildung 3.8: Mechanismus der Oxidation von $\mathbf{1}$ bis zum Tetrakation.

Unter der Annahme zweier quasireversibler Elektronentransfers (E) und einer irreversiblen chemischen (C) Folgereaktion (also eines EEC-Mechanismus), sowie linearer Diffusion wurden die oxidativen Cyclovoltammogramme von $\mathbf{1}^{2+}$ mit dem Programm CV-SIM [63] simuliert. In der Abbildung 3.9 auf der nächsten Seite sind mit diesem Modell simulierte und entsprechende experimentelle Kurven zusammengefasst. Es wurde mit drei verschiedenen Konzentrationen und über einen Bereich der Spannungsvorschubgeschwindigkeit, der drei Größenordnungen ($0.02 - 20.48 \text{ Vs}^{-1}$) umfasst, gerechnet.

3.1 Hexakisdimethylaminobenzol (HDMAB, 1)

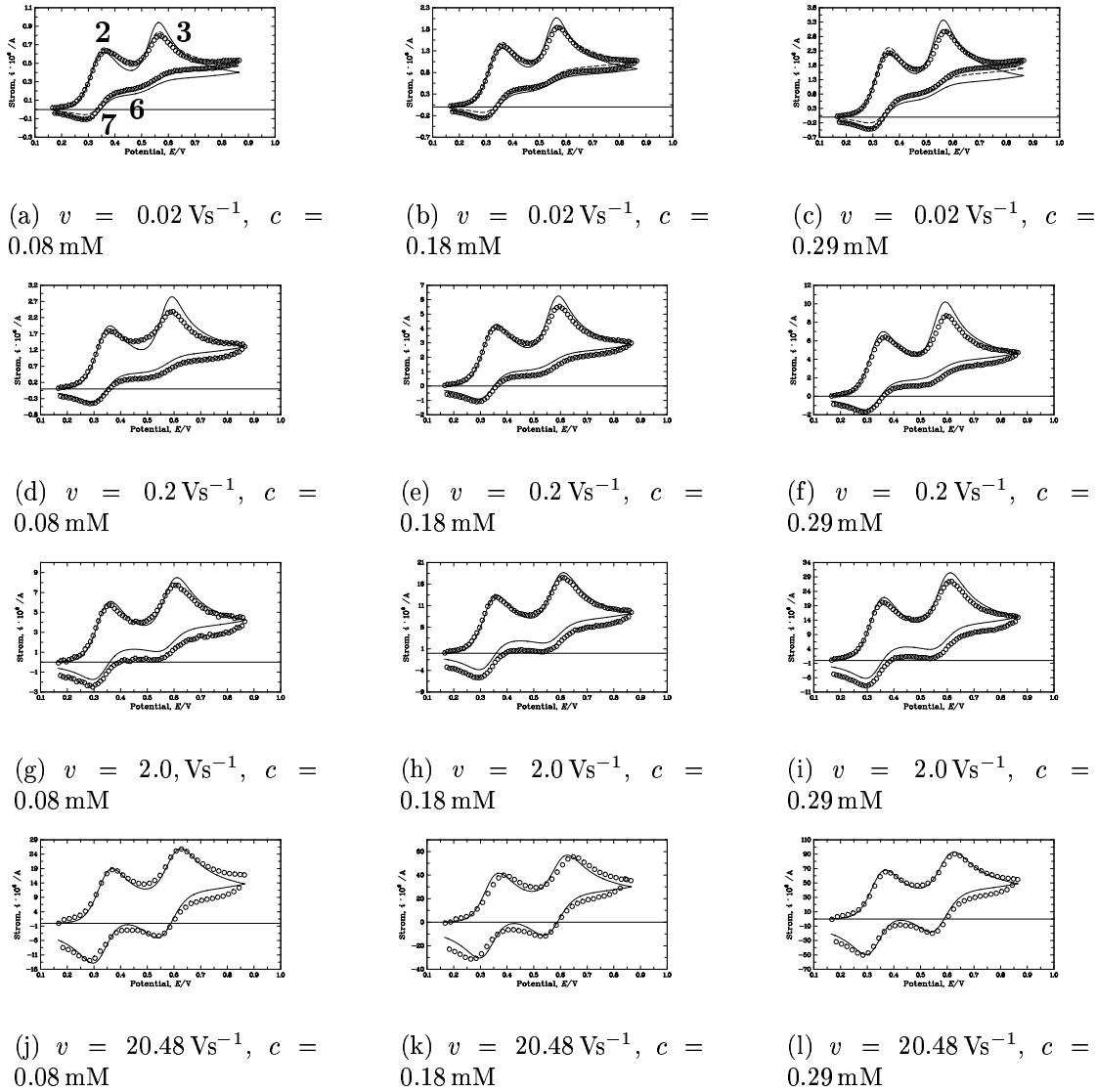


Abbildung 3.9: Experimentelle (Kreise) und simulierte (—) Cyclovoltammogramme von $1^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v)/0.1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, unter Variation von v und c . $E^0(1^{2+}/1^{3+}) = +0.331$ V, $E^0(1^{3+}/1^{4+}) = +0.582$ V, $k_{s1} = 0.2$ cm $^{-1}$, $k_{s2} = 0.1$ cm $^{-1}$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$, $k = 15$ s $^{-1}$, $D = 8.2 \times 10^{-6}$ cm 2 s $^{-1}$; Pt-Arbeits Elektrode ($A = 0.071$ cm 2); Anzahl der Kollokationspunkte $N = 9$, Spline-Kollokation [64], Expandierender Simulationsraum [65], EEC-Modell CVSIM [63]; für $v = 0.02$ Vs $^{-1}$ zusätzlich: - - -: Simulationen mit DigiSim [66] unter Berücksichtigung von Kantendiffusion [58] und einer Folgereaktion von 1^{3+} (E(C)EC-Modell, Geschwindigkeitskonstante $k = 0.07$ s $^{-1}$).

Berücksichtigt man die Spanne experimenteller Parameter ($0.02 \leq v \leq 20.48 \text{ Vs}^{-1}$ und $c = 0.08, 0.18$ und 0.29 mM), die in die Simulationen eingeflossen sind, so ist die Übereinstimmung zwischen den Experimenten und Simulationen sehr gut (siehe Abbildung 3.9 auf der vorherigen Seite). Nur bei der langsamsten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v scheint Kantendiffusion die experimentellen Kurven zu beeinflussen. Bei $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ kann die Übereinstimmung von Simulation und Experiment noch dadurch erhöht werden, dass solche nichtlinearen Diffusionsanteile berücksichtigt werden (Simulation mit DigiSim [66]). Dennoch bleibt Peak 3 in den Simulationen zu intensiv. Dies ist ein Hinweis auf eine langsame Folgereaktion, der $\mathbf{1}^{3+}$ unterliegt. Tatsächlich verbessert ein chemischer Reaktionsschritt C im mechanistischen Schema E(C)EC die Übereinstimmung bei der langsamsten Zeitskala (Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion des Trikatons $\mathbf{1}^{3+}$: $k = 0.07 \text{ s}^{-1}$, vergleiche Abbildung 3.9(a), (e) und (i) auf der vorherigen Seite, ebenfalls mit DigiSim gerechnet).

Zusammenfassend ist für $v > 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ das EEC-Modell mit zwei quasireversiblen Elektronentransfers geeignet, um die Oxidation von $\mathbf{1}^{2+}$ zu beschreiben. Allerdings muss für $v \leq 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ eine zusätzliche Reaktion von $\mathbf{1}^{3+}$ berücksichtigt werden (siehe Schema 3.8 auf Seite 36).

3.1.3 Untersuchung der Oxidation über die Tetrakationstufe hinaus

Wie schon berichtet, fanden DIETRICH und HEINZE für $\mathbf{1}$ ebenfalls drei Redoxschritte, allerdings bestimmten sie die Zahl der übergehenden Elektronen n in den einzelnen Redoxprozessen zu $1 : 1 : 2$ [36]. In den hier vorgestellten Experimenten wurde ein Verhältnis der übergegangenen Elektronen von $2 : 1 : 1$ gefunden. Vergleicht man jedoch die Formalpotentiale, die für die ersten beiden Oxidationen angegeben werden [36], mit den hier schon vorgestellten Daten (siehe Tabelle 3.1 auf Seite 17 und Tabelle 3.6 auf Seite 28) so scheint es, als hätten DIETRICH und HEINZE ihre voltammetrischen Experimente mit dem stabilen Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ begonnen und würden damit nach drei Oxidationsschritten nicht das Tetrakation sondern ein höher oxidiertes Teilchen erhalten.

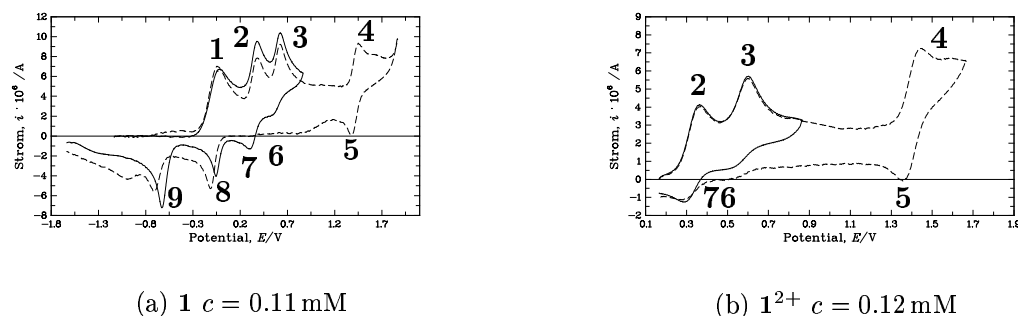


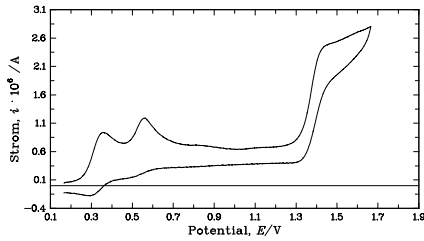
Abbildung 3.10: Cyclovoltammogramme von **1** und $\mathbf{1}^{2+}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v), bei Potentialen positiver als zur Generierung des Tetrakations nötig, Pt-Arbeits Elektrode, $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$.

3.1.3.1 Experimente

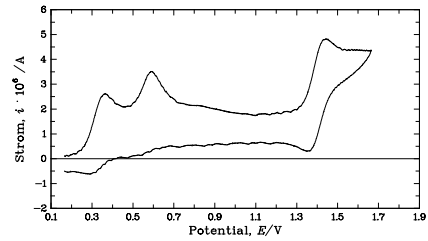
Aus denselben Gründen wie schon bei der Analyse der Oxidation zum Tetrakation (vergleiche Abschnitt 3.1.2 auf Seite 23: leichte Zugänglichkeit, Abtrennung des noch nicht vollständig geklärten ersten ETs und keine Unterschiede zwischen den Cyclovoltammogramme ausgehend von **1** bzw. $\mathbf{1}^{2+}$) wurde für die weitere Untersuchung jeweils das Dikation $\mathbf{1}^{2+}$ als Startmaterial verwendet (siehe Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite). Schon weiter oben (Abschnitt 3.1.2.8 auf Seite 36) wurden die Elektrodenvorgänge bei der Oxidation bis zum Tetrakation $\mathbf{1}^{4+}$ ausführlich diskutiert. Der dort vorgestellte Mechanismus ist in Abbildung 3.8 auf Seite 36 nochmals zusammengefasst.

Der in den Experimenten (Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite) bei deutlich positiverem Potential gefundene Oxidationspeak 4 zeigt an, dass entweder $\mathbf{1}^{4+}$ und/oder die Reaktionsprodukte **A** und **B** (siehe den Mechanismus in Abbildung 3.8 auf Seite 36) in eine höher oxidierte Spezies umgewandelt werden.

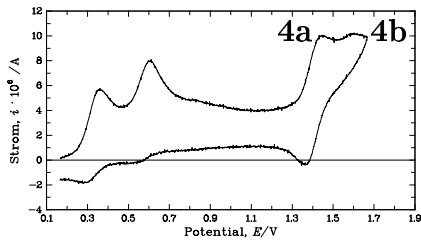
Die im folgenden besprochenen Merkmale der Voltammogramme bei einem Umschaltpotential $E_\lambda = +1.666 \text{ V}$ (Abbildung 3.11 auf der nächsten Seite) liefern Details, die zur Formulierung eines hypothetischen Mechanismus, wie er in Abbildung 3.12 auf Seite 41 dargestellt ist, führen. Bei mäßigen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($1 < v \leq 20 \text{ Vs}^{-1}$) ist das Signal bei $\approx +1.6 \text{ V}$ aus zwei Peaks (4a, 4b; vgl. Abbildung 3.11(c) auf der nächsten Seite) zusammengesetzt. Die relative Intensität dieser beiden Peaks hängt von der Vorschubgeschwindigkeit v , also der Zeitskala des Experiments,



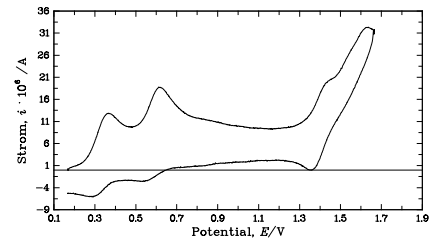
(a) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$



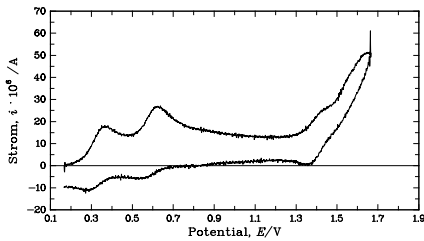
(b) $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$



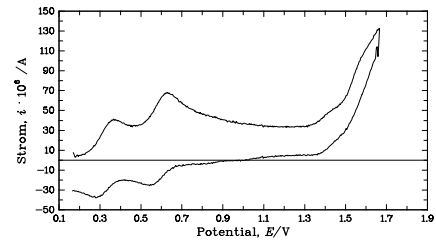
(c) $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$



(d) $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$



(e) $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$



(f) $v = 50 \text{ Vs}^{-1}$

Abbildung 3.11: Experimentelle Cyclovoltammogramme von 1^{2+} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v), Pt-Arbeitslektrode, $c = 0.12 \text{ mM}$ bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten und Potentialen positiver als zur Erzeugung des Tetrakations nötig.

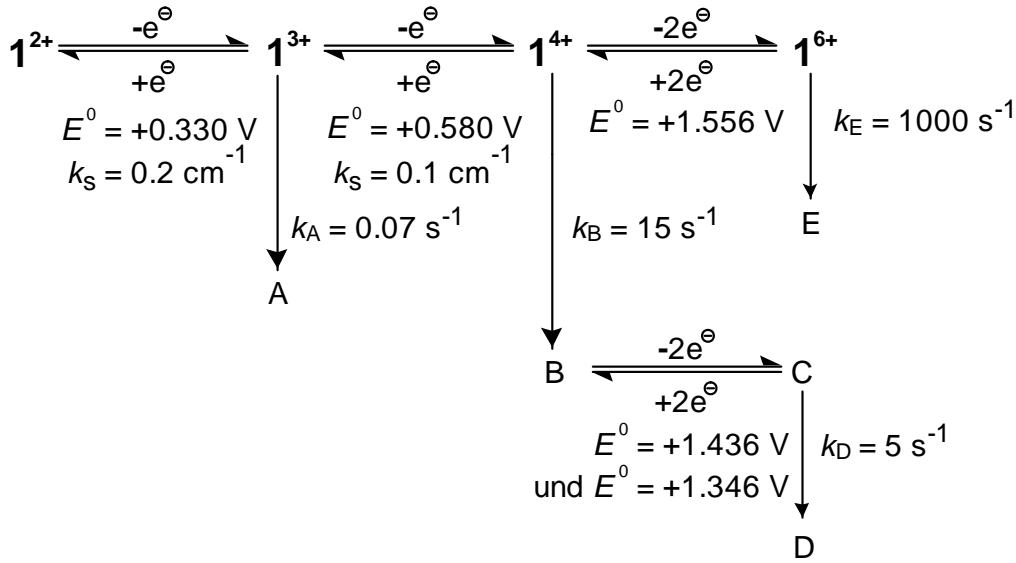


Abbildung 3.12: Postulierter Mechanismus für die Oxidation von $\mathbf{1}^{2+}$ bis zu Potentialen von $+1.666 \text{ V}$.

ab. Folglich muss hier ein chemischer Schritt mit der entsprechenden Kinetik einbezogen sein. Tatsächlich wird Peak 4a (bei weniger positivem Potential) mit wachsendem v kleiner, während Peak 4b (bei positiverem Potential) intensiver wird. Gleichzeitig wird mit steigender Intensität von Peak 4b der Reduktionspeak 6 (in dem die Reduktion $\mathbf{1}^{4+} \rightarrow \mathbf{1}^{3+}$ abläuft) ebenfalls intensiver. Daraus kann geschlossen werden, dass in Peak 4b das Tetrakation $\mathbf{1}^{4+}$ weiteroxidiert wird. Das Signal 4a muss der Oxidation von **B**, dem Produkt der Folgereaktion von $\mathbf{1}^{4+}$, zugeordnet werden. Für die nun folgende Diskussion nehme ich an, dass sowohl $\mathbf{1}^{4+}$ als auch **B** in einem *Zwei*-Elektronenprozess oxidiert werden, der zu $\mathbf{1}^{6+}$ beziehungsweise **C** führt. Die Höhe von Signal 4 lässt sich nur mit der Übertragung von zwei Elektronen erklären, *Ein*-Elektronenoxidationen von $\mathbf{1}^{4+}$ beziehungsweise **B** würden ein deutlich kleineres Signal ergeben. Eine Weiteroxidation von **A** kann hier ausgeschlossen werden, da diese Spezies aus $\mathbf{1}^{3+}$ auf einer sehr viel langsameren Zeitskala gebildet wird.

Bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten $v \geq 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ beobachtet man einen Rückpeak 5, der mit Peak 4a zusammenhängt. Auf dieser Zeitskala scheint **C** persistent zu sein. Jedoch wird bei langsamerem v , in einer langsamen Folgereaktion, **D** aus **C** erzeugt. Zeitgleich mit der Abnahme der Intensität des Signales 4a bei $v > 5 \text{ Vs}^{-1}$

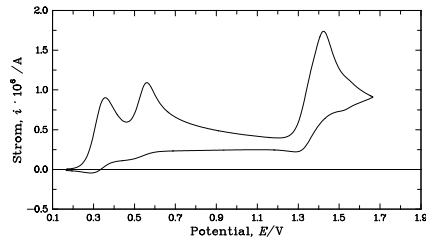
verschwindet auch Peak 5. Nun wird, aufgrund der schnelleren Zeitskala, bevorzugt **B** gebildet. Bis zu einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ Vs}^{-1}$ konnte kein Rückpeak beobachtet werden, der mit Peak 4b verknüpft ist. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf eine schnelle Folgereaktion der Spezies $\mathbf{1}^{6+}$, die diese vollständig verbraucht.

Für Vorschubgeschwindigkeiten $v \leq 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ fällt der Strom nach Signal 4 nicht mehr ab, sondern erreicht einen nahezu potentialunabhängigen, steady-state artigen Wert. Dieses Merkmal wird durch den vorgeschlagenen Mechanismus nicht erklärt, könnte aber auf Kanteneffekten, wie sie bei derart langen Zeitskalen zu erwarten sind, zurückzuführen sein.

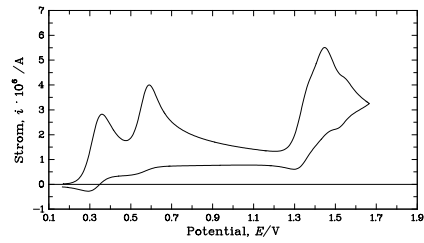
3.1.3.2 Simulationen

Der in Abbildung 3.12 auf der vorherigen Seite vorgestellte, komplizierte Elektrodenreaktionsmechanismus wurde als Ausgangspunkt für die Simulationsrechnungen der entsprechenden Cyclovoltammogramme verwendet. Die Kurven, die sich aus diesen Rechnungen unter den Bedingungen der experimentellen Kurven (Abbildung 3.11 auf Seite 40) ergeben, sind in Abbildung 3.13 auf der nächsten Seite gezeigt. Die Werte der Formalpotentiale für die Oxidation bis $\mathbf{1}^{4+}$, die Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktionen, die zu **A** und **B** führen, und die heterogene Geschwindigkeitskonstante k_s der beiden Redoxschritte sind aus den weiter oben (Abschnitt 3.1.2.8 auf Seite 36) vorgestellten Experimenten und Simulationen entnommen. Für die qualitativen Simulationen, die hier beschrieben sind, wurden die weiteren Oxidationsschritte als reversibel angenommen. Die *Zwei*-Elektronentransfers wurden durch zwei sukzessive *Ein*-Elektronenübertragungen modelliert. Für die beiden *Ein*-Elektronenoxidationen die von $\mathbf{1}^{4+}$ zu $\mathbf{1}^{6+}$ führen, wurden identische E^0 -Werte (+1.556 V) in den Rechnungen benutzt. Anfänglich wurden für die beiden Schritte, die **C** aus **B** erzeugen, ebenfalls identische Werte (+1.436 V) angenommen. Als Folge dieser Näherungen kann eine volle quantitative Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Kurven nicht erwartet werden. Weiterhin bereitet die Position des Oxidationssignals bei $\approx +1.5 \text{ V}$ am Rand des Potentialfensters und das Auftreten zusätzlicher Komplikationen bei langsamen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (siehe oben) Schwierigkeiten, die ein quantitatives Fitting behindern. Deutliche Verbesserungen erhält man, wenn man zwei verschiedene E^0 -Werte für die Reaktion $\mathbf{B} - 2e^- \rightarrow \mathbf{C}$ wählt.

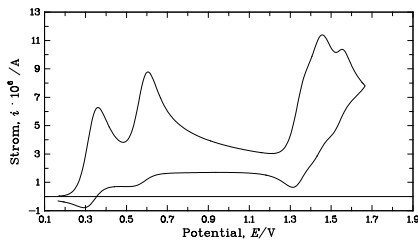
Die Simulationen spiegeln das spannungsvorschubgeschwindigkeitsabhängige Verhalten der Signale in den Cyclovoltammogrammen bei hohem Potential klar wieder. Insbesondere das Wechselspiel zwischen Anwachsen von Peak 4a und Abnahme von Peak 4b und



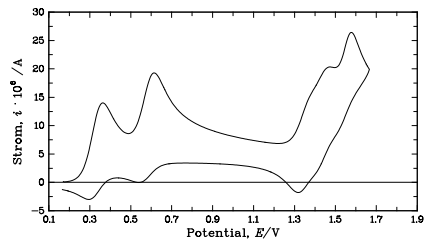
(a) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$



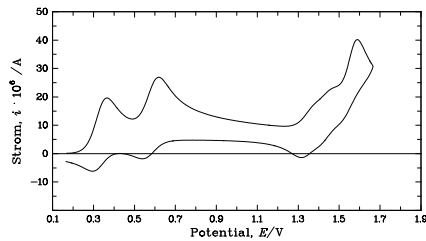
(b) $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$



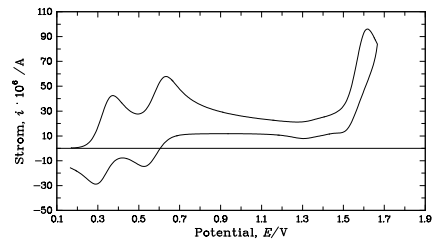
(c) $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$



(d) $v = 5 \text{ Vs}^{-1}$



(e) $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$



(f) $v = 50 \text{ Vs}^{-1}$

Abbildung 3.13: Simulierte Cyclovoltammogramme von $\mathbf{1}^{2+}$ bei Potentialen, positiver als zur Erzeugung des Tetrakations nötig. Rechnungen auf der Basis des Mechanismus, wie er in Abbildung 3.12 auf Seite 41 dargestellt ist und mit den experimentellen Parameter der Cyclovoltammogramme aus Abbildung 3.11 auf Seite 40.

umgekehrt, sowie das Auftreten und Verschwinden des Rückpeaks 5, ist mit den kinetischen Geschwindigkeitskonstanten und Formalpotentialen in Abbildung 3.12 auf Seite 41 korrekt modelliert. Weiterhin zeigen die Rechnungen, dass die Oxidationsschritte, die für das Signal 4 verantwortlich sind, keine Prozesse mit einem Nettoladungstransfer von nur *einem* Elektron sind. Letzteres wäre nicht ausreichend, um die Ströme, die in den Experimenten beobachtet werden, zu erklären.

Damit unterstützen die Simulationen den vorgeschlagenen Mechanismus⁴. Wie für jede Art von Simulationen gilt auch hier, dass der Mechanismus durch Simulationen nicht in einem engeren Sinn bewiesen werden kann⁵. Allerdings kann hier über mehr als drei Größenordnungen der Zeitskala hinweg das Experiment erfolgreich durch die Simulationen nachgebildet werden, was ein sehr deutlicher Hinweis auf die angenommenen kinetischen Schritte bei der Weiteroxidation von $\mathbf{1}^{4+}$ ist. Somit ist zumindest die Größenordnung dieser kinetischen Parameter (k_D und k_E) signifikant.

3.2 Von HDMAB abgeleitete Verbindungen

Wie bereits erwähnt (vergleiche Kapitel 1.2.2 auf Seite 8), unterscheidet sich das Redoxverhalten von **2** nur wenig von **1**, zumindest was die Oxidation bis zur Tetrakationstufe anbelangt. Kann **2** ebenfalls über die Tetrakationstufe hinaus oxidiert werden? Wie wirkt sich die Verknüpfung zweier solcher Einheiten aus? Hat die Art der Verknüpfung einen weitergehenden Einfluss?

Dazu wurden 1,11-Diaza-1,11-dimethyl-13,15,17-tris(dimethylamino)-14-(4,4-dimethylpiperidino)-[11]metacyclophan (**2**), das zweifach verbrückte 1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl-*N*-methylamino)-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,13,18-tetramethyl-[6₂](1,3)cyclophan (**3**) und das noch steifere, dreifach verbrückte 1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-[6₃](1,3,5)cyclophan (**4**) qualitativ untersucht.

⁴Ich danke Frau Dr. Maria Gloria Quintanilla für die vielen durchgeführten Simulationsrechnungen, die zur Aufklärung des Mechanismus beigetragen haben.

⁵Verschiedene Mechanismen können durch Anpassung der thermodynamischen und kinetischen Parameter experimentellen Kurven ähnlich „gut“ nachbilden.

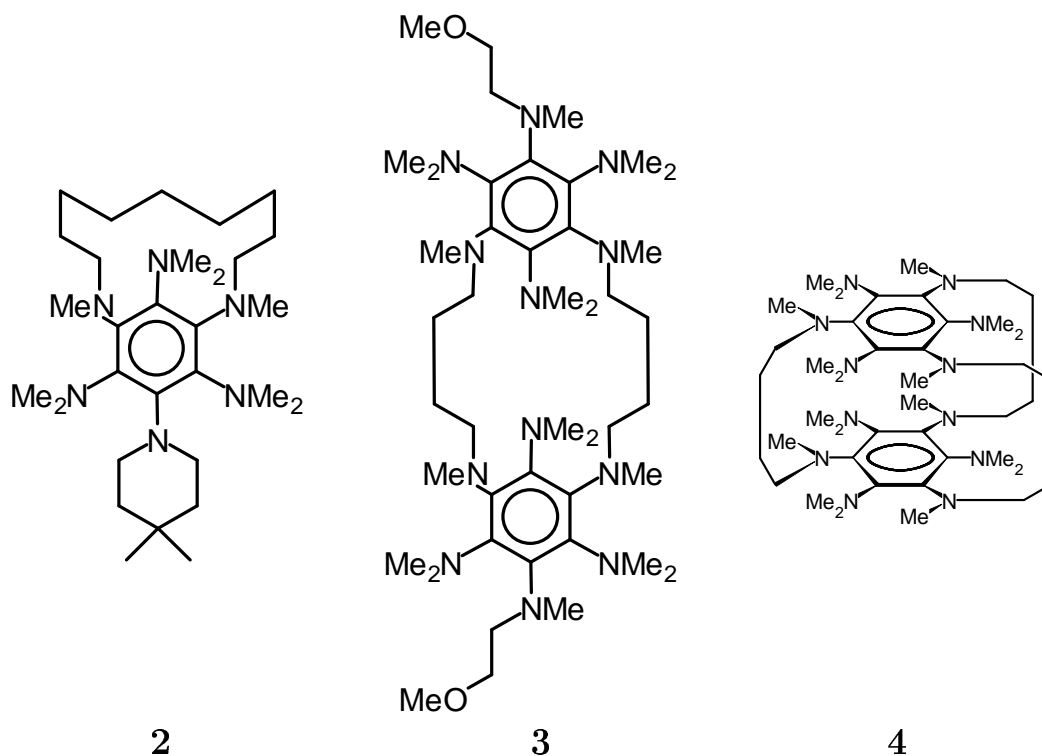


Abbildung 3.14: Strukturen der von 1 abgeleiteten Verbindungen 2, 3 und 4.

3.2.1 1,11-Diaza-1,11-dimethyl-13,15,17-tris(dimethylamino)-14-(4,4-dimethyl-piperidino)-[11]metacyclophan (2)

Bei der Oxidation zeigt **2** (siehe Abbildung 3.15 auf der nächsten Seite) analoges Verhalten zu **1**. Man findet auch hier das Aufspalten von Peak 4 und bei der Rereduktion das langsame Herauswachsen und Wiederverschwinden des Reduktionspeaks 5. Allerdings zeigt sich bei der Reduktion das neue Signal 6, zu dem es keine Entsprechung bei **1** gibt. Die Zuordnung der Peaks zueinander erfolgt mit den aus [28] bekannten Fakten und dem, was man in Abbildung 3.15 auf der nächsten Seite erkennen kann. Daraus ergibt sich folgendes Bild:

- Die Peaks 1 und 10 bilden ein Paar,
- in Peak 8 wird das Trikation, das in Peak 2 gebildet wird zum Dikation reduziert,
- das Tetrakation, das in Peak 3 gebildet wird, wird in Peak 7 reduziert und das

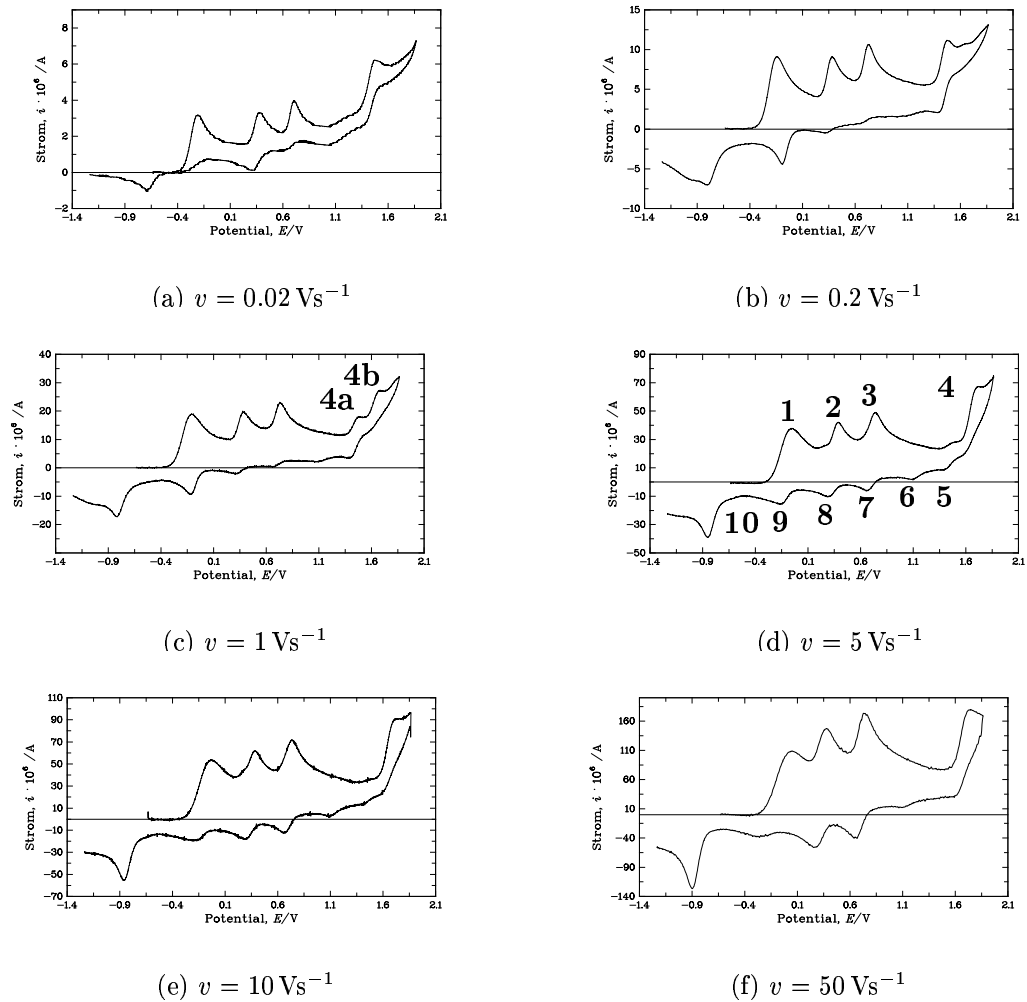


Abbildung 3.15: Experimentelle Cyclovoltammogramme von **2** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v), Pt-Arbeitslektrode, $c = 0.21 \text{ mM}$ bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten und Potentialen positiver als zur Generierung des Tetrakations nötig.

Tabelle 3.9: Oxidationspeakpotentiale in cyclischen Voltammogrammen von **2**, $c = 0.21$ mM.

$v/\text{V s}^{-1}$	$E_p^{\text{ox1}}/\text{V}$	$E_p^{\text{ox2}}/\text{V}$	$E_p^{\text{ox3}}/\text{V}$	$E_p^{\text{ox4a}}/\text{V}$	$E_p^{\text{ox4b}}/\text{V}$
0.02	-0.212	+0.378	+0.705	+1.473	—
0.05	-0.188	+0.383	+0.716	+1.473	—
0.1	-0.161	+0.381	+0.719	+1.475	—
0.2	-0.149	+0.381	+0.725	+1.473	—
0.5	-0.119	+0.386	+0.729	+1.488	+1.674
1.0	-0.102	+0.377	+0.733	+1.491	+1.683
2.0	-0.081	+0.386	+0.738	+1.481	+1.712
5.12	-0.048	+0.393	+0.742	+1.477	+1.728
10.24	-0.028	+0.382	+0.737	—	+1.728
20.48	+0.007	+0.378	+0.730	—	+1.731
51.2	+0.046	+0.380	+0.734	—	+1.748

Tabelle 3.10: Reduktionspeakpotentiale in cyclischen Voltammogrammen von **2**, $c = 0.21$ mM.

$v/\text{V s}^{-1}$	$E_p^{\text{red5}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red6}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red7}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red8}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red9}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red10}}/\text{V}$
0.02	—	—	+0.615	+0.325	—	-0.688
0.05	—	+1.025	+0.599	+0.322	-0.063	-0.760
0.1	—	+1.058	+0.614	+0.334	-0.079	-0.806
0.2	+1.402	+1.079	+0.583	+0.309	-0.091	-0.809
0.5	+1.410	+1.067	+0.627	+0.314	-0.105	-0.810
1.0	+1.412	+1.080	+0.658	+0.310	-0.116	-0.825
2.0	+1.407	+1.081	+0.660	+0.308	-0.132	-0.833
5.12	+1.402	+1.091	+0.665	+0.285	-0.171	-0.861
10.24	—	+1.093	+0.660	+0.292	-0.169	-0.859
20.48	—	+1.097	+0.662	+0.273	-0.241	-0.875
51.2	—	+1.108	+0.656	+0.262	—	-0.900

Produkt **A** der Reaktion des Tetrakations kann in Peak 9 wieder reduziert werden,

- die Peaks 4a und 4b haben nur einen Rückpeak 5, der nicht explizit einem der beiden Oxidationspeaks zugeordnet werden kann. Auf dieser Stufe erzeugt eine chemische Reaktion ein Produkt **B**, das in Peak 6 reduziert werden kann.

Die schon in [28] beschriebene Abhängigkeit der Lage der Potentiale $E_p^{\text{ox}1}$, $E_p^{\text{red}9}$ und $E_p^{\text{red}10}$ von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v und der Konzentration c wurde wieder gefunden (siehe die Tabellen 3.9 und 3.10 auf der vorherigen Seite). Die E^0 -Werte der Peakpaare 2/8 und 3/7 bestimmen sich zu $E^0(2/8) = +0.343 \pm 0.011$ V ($E^0(2/8) = +0.332 \pm 0.004$ V [28]) beziehungsweise zu $E^0(3/7) = +0.682 \pm 0.018$ V ($E^0(3/7) = +0.681 \pm 0.016$ V [28]). Aus den Peakpotentialen 1 und 10 ergibt sich als Mittelwert über alle v $E^0(1/10) = -0.458 \pm 0.017$ V.

Mit einem Vorgehen wie bei **1**, also Isolierung von $\mathbf{2}^{2+}$, Untersuchung dessen Oxidation bis zum Tetrakation $\mathbf{2}^{4+}$ und anschließend dann die Analyse der Oxidation von $\mathbf{2}^{2+}$ zu $\mathbf{2}^{6+}$ sollte es möglich sein, dieses System quantitativ zu charakterisieren, wenn ausreichend Substanz zur Verfügung steht.

3.2.2 **1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl-*N*-methyldimino)-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,13,18-tetramethyl-[6₂](1,3)cyclophan (3)**

3 verhält sich analog zu **2**, nur ist die Aufspaltung von Peak 4 nicht so ausgeprägt (vergleiche Abbildung 3.17 auf Seite 51 mit Abbildung 3.15 auf Seite 46). Demnach entspricht auch die Zuordnung der Reduktionspeaks zu den Oxidationspeaks, der, wie sie bei **2** vorgenommen wurde. Wieder findet sich der Peak 6, der bei **1** keine Entsprechung hat. $E^0(2/8) = +0.322 \pm 0.003$ V (aus den Werten die in Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12 auf der nächsten Seite angegeben sind) ist geringfügig negativer als der entsprechende Wert bei **2**, $E^0(3/7) = +0.700 \pm 0.011$ V (siehe die Tabellen 3.11 und 3.12 auf der nächsten Seite) liegt dagegen etwas positiver als der bei **2** gefundene Wert. Mit den Peakpotentialen der Peaks 1 und 10 kann wieder der Mittelwert $E^0(1/10) = -0.341 \pm 0.012$ V errechnet werden, der dem E^0 -Wert des Gesamtprozesses der Übertragung der Oxidation von **3** zu $\mathbf{3}^{4+}$ entspricht.

Das Gesamtgerüst des Moleküls ist offensichtlich so flexibel, dass die Verzerrung, die bei **1** und **2** für die Stabilisierung der Dikationstufe und die Destabilisierung der Monokationstufe verantwortlich ist, auch hier möglich ist. Außerdem sind die beiden

Tabelle 3.11: Oxidationspeakpotentiale in cyclischen Voltammogrammen von **3**, $c = 0.0922$ mM.

$v/\text{V s}^{-1}$	$E_p^{\text{ox1}}/\text{V}$	$E_p^{\text{ox2}}/\text{V}$	$E_p^{\text{ox3}}/\text{V}$	$E_p^{\text{ox4}}/\text{V}$
0.02	-0.081	+0.370	+0.724	+1.650
0.05	-0.009	+0.369	+0.734	+1.664
0.1	+0.021	+0.362	+0.741	+1.693
0.2	+0.045	+0.366	+0.740	+1.704
0.5	+0.083	+0.368	+0.744	+1.723
1.0	+0.117	+0.360	+0.748	+1.726
2.0	+0.126	+0.366	+0.738	+1.743
5.12	—	+0.376	+0.753	+1.778
10.24	—	+0.368	+0.741	+1.763
20.48	—	+0.373	+0.747	+1.797
51.2	—	+0.400	+0.742	+1.816

Tabelle 3.12: Reduktionspeakpotentiale in cyclischen Voltammogrammen von **3**, $c = 0.0922$ mM.

$v/\text{V s}^{-1}$	$E_p^{\text{red5}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red6}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red7}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red8}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red9}}/\text{V}$	$E_p^{\text{red10}}/\text{V}$
0.02	—	—	+0.644	+0.261	—	-0.634
0.05	—	—	+0.653	+0.275	-0.054	-0.664
0.1	+1.406	—	+0.622	+0.294	-0.071	-0.731
0.2	+1.430	—	+0.642	+0.284	-0.068	-0.736
0.5	+1.452	+1.072	+0.657	+0.282	-0.085	-0.758
1.0	+1.466	+1.077	+0.673	+0.279	-0.090	-0.767
2.0	—	+1.081	+0.674	+0.279	-0.108	-0.777
5.12	—	+1.086	+0.676	+0.271	—	-0.826
10.24	—	+1.093	+0.672	+0.273	—	-0.845
20.48	—	+1.105	+0.668	+0.260	—	-0.858
51.2	—	+1.112	+0.667	+0.247	—	-0.869

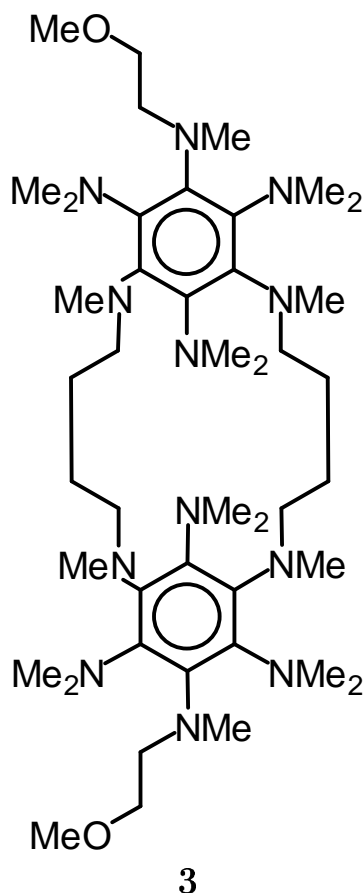


Abbildung 3.16: Struktur von 1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl-*N*-methylamino)-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,13,18-tetramethyl-[6₂](1,3)cyclophan **3**.

Teileinheiten des Moleküls weit genug voneinander entfernt, dass sie sich in ihrem Redoxverhalten nicht beeinflussen. Durch Elektrolyse wurde gezeigt, dass im ersten Oxidationsschritt 4 Elektronen übertragen werden. Chronocoulometrie (Steigungen in der ANSON-Darstellung) und Chronoamperometrie (COTTRELL-Konstanten) zeigen für die ersten drei Oxidationsschritte ein Verhältnis der übergegangenen Elektronen von $n_1 : n_2 : n_3 \approx 1 : 1.5 : 2$ an (siehe Tabelle 3.13 auf Seite 52). Das Verhältnis $Q(2\tau)/Q(\tau)$ (Tabelle 3.13 auf Seite 52) deutet darauf hin, dass auf allen drei Oxidationsstufen von **3** (langsame) Folgereaktionen statt finden. Aus der Bildung des Tetrakations im ersten Oxidationsschritt folgt, mit dem Verhältnis der übergegangenen Elektronen (4 : 6 : 8), dass im zweiten Oxidationsschritt das Hexa- und danach das Oktakation gebildet wird.

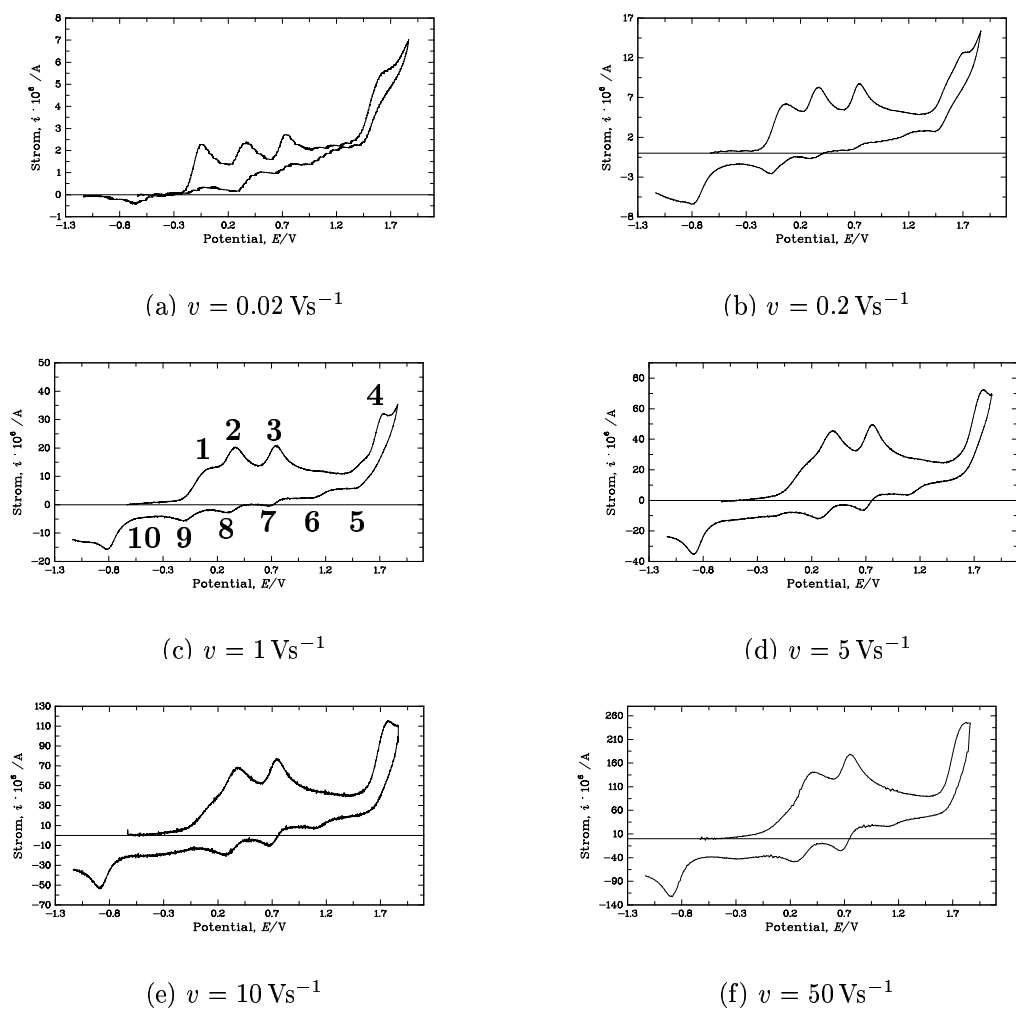


Abbildung 3.17: Experimentelle Cyclovoltammogramme von **3** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v), Pt-Arbeits Elektrode, $c = 0.0922 \text{ mM}$ bei verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten und sehr positiven Potentialen.

Tabelle 3.13: Chronocoulometrische und chronoamperometrische Ergebnisse für Oxidation von **3** bis zum Oktakation $\mathbf{3}^{8+}$, $c = 0.0922$ mM.

E/V		+0.216	+0.566	+1.066
	τ/s			
Q/\sqrt{tc} ^{a)}				
	0.1	89.8	128.4	175.8
	1.0	81.3	125.4	171.9
	10.0	96.7	135.4	220.2
$(Q/\sqrt{tc})/(Q/\sqrt{tc})_{E=+0.216V}$				
	0.1	1.00	1.43	1.96
	1.0	1.00	1.54	2.11
	10.0	1.00	1.40	2.28
$Q(2\tau)/Q(\tau)$				
	0.1	0.47	0.46	0.45
	1.0	0.49	0.50	0.49
	10.0	0.37	0.67	0.64
$i\sqrt{t}/c$ ^{b)}				
		43.1	66.5	83.7
$(i\sqrt{t}/c)/(i\sqrt{t}/c)_{E=+0.216V}$				
		1.00	1.54	1.94

a) in $Ccm^3s^{-1/2}mol^{-1}$.

b) in $Acm^3s^{1/2}mol^{-1}$, Mittelwerte über alle τ .

In Analogie zu **1** müsste dann nach der vierten Oxidation ein Dodekakation vorliegen.

3.2.3 1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,-10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-[6₃](1,3,5)cyclophan (**4**)

Das Verhalten von **4** bei der Oxidation stellt einen Übergang zwischen **1**, **2** und **3** auf der einen Seite und Hexaazaoctadecahydrocoronen (HOC) [67] auf der anderen Seite

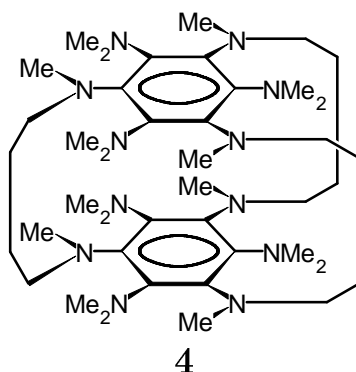


Abbildung 3.18: Struktur von 1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,-10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-[6₃](1,3,5)cyclophan **4**.

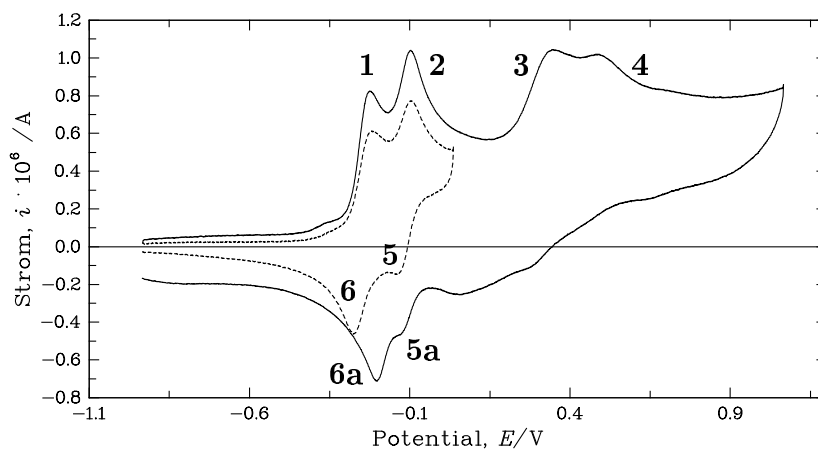
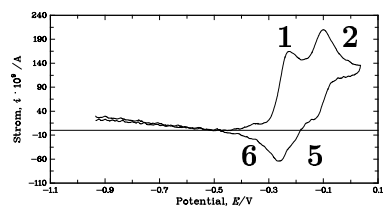


Abbildung 3.19: Experimentelle Cyclovoltammogramme von **4** in CH₂Cl₂/CH₃CN (1 : 1, v/v), Pt-Arbeits Elektrode, $c = 0.033 \text{ mM}$, $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ und $E_{\lambda} = +0.036$ beziehungsweise $+1.066 \text{ V}$.

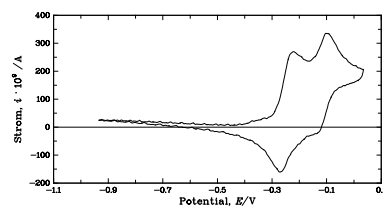
dar.

HOC wird (in CH₃CN) in **4** reversiblen *Ein*-Elektrontransferschritten via Mono-, Di- und Triktion mit $E^0 = -0.832, -0.332, +0.128$ und $+0.528 \text{ V}$ [67]⁶ (beziehungsweise

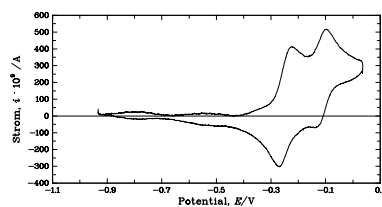
⁶Umgerechnet von SCE auf Fc/Fc⁺ mit $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+)_{\text{SCE}} = +0.392 \text{ V}$



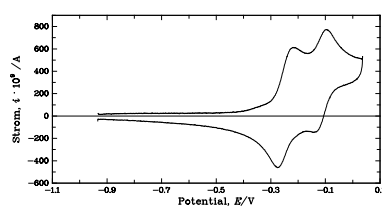
(a) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$



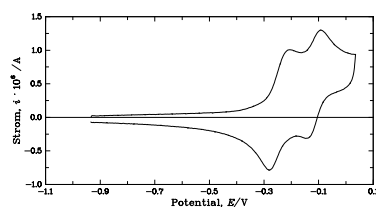
(b) $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$



(c) $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$

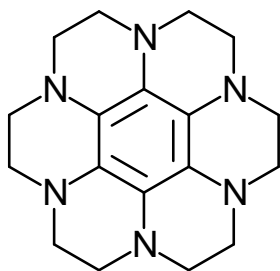


(d) $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$



(e) $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$

Abbildung 3.20: Experimentelle Cyclovoltammogramme von **4** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (1 : 1, v/v), $E_\lambda = +0.036 \text{ V}$, Pt-Arbeits Elektrode, $c = 0.033 \text{ mM}$.



HOC

Abbildung 3.21: Struktur von Hexaaza-octa-decahydrocoronen (HOC).

$E^0 = -0.853, -0.367, +0.096$ und $+0.404$ V [34]⁷) zum Tetrakation oxidiert. Die Verbindungen **1** (Abschnitt 1.2.1 auf Seite 5) und **2** (Abschnitt 1.2.2 auf Seite 7) liegen nach der ersten Oxidation als Dikationen vor, **3** (siehe Abschnitt 3.2.2 auf Seite 48) als Tetrakation. Elektrolyse nach dem ersten ($n = 1$) beziehungsweise zweiten Oxidationspeak ($n = 2$) zeigt, dass **4** im ersten Oxidationsschritt wie HOC zum Monokation umgesetzt wird.

In cyclischen Voltammogrammen von **4** findet man vier Oxidationspeaks von denen jeweils zwei dicht benachbart sind (siehe Tabelle 3.14 auf der nächsten Seite). Die Oxidationspeaks 1 und 2 sind etwas deutlicher getrennt als die breiteren Oxidationspeaks 3 und 4 (vergleiche Abbildung 3.19 auf Seite 53, sowie Tabelle 3.14 auf der nächsten Seite). Für die Peaks 3 und 4 werden keine entsprechenden Rückpeaks gefunden. Die Peaks 5 und 6, die die Rückpeaks zu den Signalen 1 und 2 sind, sind ebenfalls nur wenig von einander separiert (siehe Abbildung 3.20 auf der vorherigen Seite). Bei Peak 5 beobachtet man, dass dieser in den Voltammogrammen mit Umschaltpotential $E_\lambda = +0.036$ V (siehe Abbildung 3.20 auf der vorherigen Seite) mit v wächst. Dies ist ein Hinweis auf eine Folgereaktion, die das in Peak 2 erzeugte Produkt verbraucht. Ausserdem findet man noch die Peaks 5a und 6a in den Cyclovoltammogrammen mit Umschaltpotential $E_\lambda = +1.066$ V. Dabei ist nicht sicher, ob Peak 5a mit Peak 5 identisch ist, da Peak 5a nur als Schulter des gegenüber Peak 6 zu positiveren Werten hin verschobenen Peak 6a beobachtet wird. Ob in Peak 6a, wie in Peak 6, die neutrale Spezies **4** zurückgebildet wird, ist nicht gesichert. Ebenso ist die Frage, warum Peak 6a, verglichen mit dem Peak 6, um $0.06 - 0.07$ V verschoben ist, nicht geklärt.

⁷Umgerechnet von Ag/Ag⁺ auf Fc/Fc⁺ mit $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+)_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = +0.082$ V

Tabelle 3.14: Peakpotentiale in cyclischen Voltammogrammen von **4**, $c = 0.033$ mM.

$v/\text{V s}^{-1}$	$E_p^{\text{ox1}}/\text{V}$ a)	$E_p^{\text{ox2}}/\text{V}$ a)	$E_p^{\text{ox3}}/\text{V}$ b)	$E_p^{\text{ox4}}/\text{V}$ b)
0.02	-0.225	-0.098	—	—
0.05	-0.221	-0.098	+0.337	+0.486
0.1	-0.225	-0.098	+0.339	+0.475
0.2	-0.222	-0.097	+0.347	+0.488
0.5	-0.214	-0.096	+0.334	—

$v/\text{V s}^{-1}$	$E_p^{\text{red5}}/\text{V}$ c)	$E_p^{\text{red6}}/\text{V}$ c)	$E_p^{\text{red6a}}/\text{V}$ b)
0.02	-0.137	-0.261	-0.203
0.05	-0.142	-0.271	-0.206
0.1	-0.138	-0.270	-0.205
0.2	-0.141	-0.276	-0.205
0.5	-0.146	-0.281	-0.201

- a) aus Experimenten mit Umschaltpotential $E_\lambda = +0.036$ und $+1.066$ V
b) aus Experimenten mit Umschaltpotential $E_\lambda = +1.066$ V
c) aus Experimenten mit Umschaltpotential $E_\lambda = +0.036$ V

Tabelle 3.15: Peakpotentialcharakteristika in cyclischen Voltammogrammen von **4**.

$v/\text{V s}^{-1}$	$\Delta E_p^{1/6}/\text{V}$	$\Delta E_p^{1/6a}/\text{V}$	$\bar{E}^{1/6}/\text{V}$	$\Delta E_p^{2/5}/\text{V}$	$\bar{E}^{2/5}/\text{V}$
0.02	0.036	-0.012	-0.243	0.039	-0.117
0.05	0.049	-0.015	-0.246	0.044	-0.120
0.1	0.045	-0.020	-0.248	0.040	-0.118
0.2	0.054	-0.017	-0.249	0.044	-0.119
0.5	0.067	-0.013	-0.248	0.050	-0.121

In Peak 6a wird wahrscheinlich das Produkt einer Folgereaktion der höheren Oxidationsstufen von **4** reduziert. Auch wie die Ladungen in den einzelnen Oxidationsstufen verteilt beziehungsweise lokalisiert sind, ist nicht bekannt.

Für die Peakpaare 1/6 und 2/5 wurde die Differenz der Peakpotentiale bestimmt (siehe Tabelle 3.15 auf der vorherigen Seite). ΔE_p scheint in beiden Fällen von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit abhängig zu sein. Da aber nicht genügend Messungen möglich waren, kann dies auch ein Artefakt sein. $\Delta E_p^{1/6}$ ist, ausser für $v = 0.5 \text{ Vs}^{-1}$, kleiner als 0.058 V, dem Wert den man für einen reversiblen *Ein*-Elektronentransfer erwartet, [59] aber doch stets größer als 0.029 V, dem Wert für einen reversiblen *Zwei*-Elektronentransfer. Wenn Peak 6a in den Cycovoltammogrammen mit Umschaltpotential $E_\lambda = +1.066 \text{ V}$ der Rückpeak zu Peak 1 wäre, so ergäben sich für $\Delta E_p^{1/6a}$ negative Werte (vergleiche Tabelle 3.15 auf der vorherigen Seite), die sich ohne weitere Prüfung nicht erklären lassen. Trotz all dieser Einwände wurden aus den Peakpotentialen die Mittelwertpotentiale $\bar{E}^{1/6} = -0.247 \pm 0.002 \text{ V}$ und $\bar{E}^{2/5} = -0.119 \pm 0.001 \text{ V}$ bestimmt.

Die Veränderungen im Redoxverhalten von **4** verglichen mit den Verbindungen **1**, **2** und **3** gehen sehr wahrscheinlich auf die drei Butano-Brücken zurück. Durch sie wird das Molekül derart versteift, dass die Verzerrung, wie sie bei **1**, **2** und **3** möglich ist, energetisch ungünstig wäre und ein anderer Reaktionsweg bevorzugt wird. Trotzdem ist ein *Ein*-Elektronenoxidationsprodukt auch hier nicht isolierbar, da die zweite Oxidation bei nur wenig positiveren Potentialen ($E_p(2) - E_p(1) < 0.13 \text{ V}$, Tabelle 3.14 auf der vorherigen Seite) als die erste Elektronenübertragung erfolgt.

4 ist in den verwendeten Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich. Dadurch ist das Verhältnis von Signalstrom zu Hintergrundstrom ungünstig. Durch die Hintergrundstromsubtraktion können so zusätzliche Artefakte die Interpretation der Kurven erschweren. Insbesondere in den Kurven mit $E_\lambda = 1.066 \text{ V}$ macht sich dies bemerkbar.

3.2.4 Vergleich der Verbindungen 1, 2 und 3

Wenn man die Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4** miteinander vergleicht, so findet man für **1**, **2** und **3** sehr ähnliches Redoxverhalten. Der Vergleich von **4** mit den vorgenannten Verbindungen wurde schon in Abschnitt 3.2.3 auf Seite 52 durchgeführt.

1, **2** und **3** werden in 4 Schritten sukzessive bis zum Hexakation (Dodekakation bei **3**) oxidiert. Die Lage von Peak 1 ist bei allen drei Verbindungen stark von v und c abhängig, ebenso das Potential des zugehörigen Rückpeaks. $\Delta E_p^{1/9}$ (beziehungsweise

$\Delta E_p^{1/10}$) schwankt zwischen 0.33 – 0.775 V (**1**), 0.424 – 0.842 V (**2**) und 0.476 – 0.946 V (**3**), was stark von dem Wert den man für einen reversiblen *Zwei*-Elektronentransfer beziehungsweise für eine *Vier*-Elektronenübertragung erwartet abweicht⁸.

Für **1** wurde das Standardpotential des Gesamtprozesses der *Zwei*-Elektronenübertragung $E^0(1/9) = -0.366$ V durch potentiometrische Titration bestimmt. Bildet man das Formalpotential⁹ $\bar{E}^{1/9}$ und errechnet davon die Mittelwerte über alle c und v , so erhält man $\bar{E}^{1/9} = -0.365$ V in sehr guter Übereinstimmung mit $E^0(1/9)$. Für die Verbindungen **2** und **3** liegen keine potentiometrischen Titrationsergebnisse vor, aber ein Schätzwert für $\bar{E}^{1/10}$ lässt sich in zu **1** analoger Weise aus den vorhandenen Daten leicht bestimmen. Bei **2** erhält man für $\bar{E}^{1/10} = -0.458 \pm 0.017$ V und bei **3** findet man $\bar{E}^{1/10} = -0.341 \pm 0.012$ V.

Tabelle 3.16: Vergleich der Formalpotentiale der Verbindungen **1**, **2** und **3**.

ET	Formalpotential E/V		
	1	2	3
1.	-0.366^a	-0.458 ± 0.017	-0.341 ± 0.012
2.	$+0.331 \pm 0.005$	$+0.343 \pm 0.011$	$+0.322 \pm 0.003$
3.	$+0.582 \pm 0.010$	$+0.682 \pm 0.018$	$+0.700 \pm 0.011$

^a) Dieser Wert ergab sich aus der Auswertung der potentiometrischen Titration mit der Gleichung 3.2 auf Seite 33.

MILLER et al. beschreiben die Elektronenverteilung in $[\text{HOC}]^n$ ($n = 0, 1+, 2+, 3+, 4+$). [67] Unter Berücksichtigung der, verglichen mit HOC, in den Verbindungen **1**, **2** und **3** abweichenden Strukturelemente kann die in [67] vorgestellte Elektronenverteilung Anhaltspunkte für die Unterschiede der Standardpotentiale bei den einzelnen Oxidationsstufen geben.

Der 1.ET (Bildung des Dikations von **1** und **2**, beziehungsweise Bildung des Tetrakations **3**) erfolgt bei **1** ($E^0 = -0.366$ V) und **3** ($E^0 = -0.341$ V) bei annähernd dem selben Potential, bei **2** dagegen schon früher ($E^0 = -0.458$ V). Die Struktur von

⁸Die Peakpotentialdifferenz beträgt für einen reversiblen Elektronentransfer $0.059/n$ V, also mit $n = 2$ $\Delta E_p = 0.029$ V und mit $n = 4$ $\Delta E_p = 0.015$ V.

⁹Das Formalpotential ergibt sich als Mittelwert der Peakpotentiale, ist also eine experimentelle Grösse. Das Standardpotential ist jedoch eine thermodynamische Grösse

1^{2+} und wie es sich aus zwei Polymethinsystemen zusammensetzt wurde schon in Abschnitt 3.1.2.1 auf Seite 23 vorgestellt. Die leichtere Oxidierbarkeit von **2**, verglichen mit **1** und **3** deutet darauf hin, dass durch die Ausbildung der beiden Polymethinsysteme noch vorhandene Spannungen im Metacyclophanring abgebaut werden, die bei **1** (kein Metacyclophanring) und **3** (höhere Zahl der Ringglieder) keine Rolle spielen. Die Bildung des Tri- (**1** und **2**) beziehungsweise des Hexakations (**3**) erfolgt für alle drei Verbindungen bei etwa +0.330 V (vergleiche Tabelle 3.16 auf der vorherigen Seite), was deutlich darauf hinweist, dass hier bei den verschiedenen Teilchen doch sehr ähnliche Prozesse ablaufen, das heisst, dass die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzuständen durch die divergierenden Strukturmerkmale der drei Verbindungen wenig beeinflusst wird. Die dritte Oxidation (vergleiche die Tabelle 3.16) erfolgt nun wiederum bei leicht unterschiedlichen Potentialen, was darauf hindeutet, dass die zusätzlichen Strukturmerkmale in **2** und **3** diesen Vorgang erschweren.

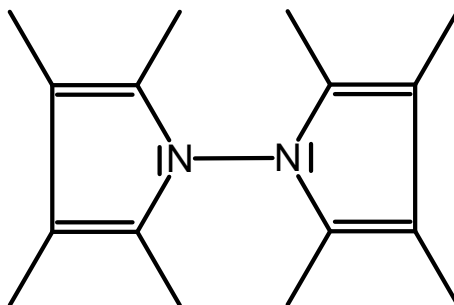
Normiert man die ANSON-Steigungen beziehungsweise die COTTRELL-Konstanten in Chronoamperogrammen und Chronocoulogrammen auf die Konzentration und die Zahl der übergegangenen Elektronen und bildet dann das Verhältnis zwischen solchen Steigungen (Konstanten), so können relative Diffusionskoeffizienten $D(\mathbf{1}) : D(\mathbf{2}) : D(\mathbf{3}) = 1.000 : 0.849 : 0.815$ bestimmt werden. Daraus ergeben sich dann mit $D(\mathbf{1}) = 8.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, dem Diffusionskoeffizienten von **1**, Schätzwerte für die Diffusionskoeffizienten von **2** ($D(\mathbf{2}) = 7.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) und **3** ($D(\mathbf{3}) = 6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$).

3.3 Oktamethyl-1,1'-bispyrrol (5)

5 wurde von KOTOWSKI dargestellt und charakterisiert. [32] Im folgenden Abschnitt sollen zunächst die wichtigsten chemischen Eigenschaften vorgestellt werden. Danach werden die Experimente, die zur Aufklärung des Redoxverhaltens von **5** führten, diskutiert.

3.3.1 Überblick über die chemischen Eigenschaften von **5** [32]

Bei der Untersuchung von Metallkomplexen, die π -koordinierte Pyrrole enthalten [68–70], war die reduktive Spaltung der N-N'-Bindung von 1,1'-Bispyrrolen von Interesse. Diese Komplexe werden durch peralkylierte Liganden in bemerkenswerter Weise stabilisiert [71]. Die permethylierte Verbindung 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Oktamethyl-1, 1'-bispyrrol



5

Abbildung 3.22: Struktur von 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Oktamethyl-1, 1'-bipyrrrol **5**.

5 wird in diesem Zusammenhang ohne weitere Angaben zu ihren Eigenschaften [72–75] in der Literatur angeführt.

Der Aufbau von Carboxyalkyl-substituierten 1, 1'-Bipyrrrolen durch schrittweise Kondensation von Hydrazin mit 1,4-Diketonen ist schon frühzeitig beschrieben worden. [76, 77] Ein anderes Syntheseprinzip ist die oxidative Kupplung von Alkalipyrroliden. [43, 45] Beide Synthesewege werden heute noch verfolgt. [78, 79]

2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Oktamethyl-1, 1'-bipyrrrol **5** wurde durch Kondensation von 3,4-Dimethylhexan-2,5-dion [80] mit Hydrazin dargestellt. **5** fällt bei dieser Reaktion in guten Ausbeuten als farbloser Feststoff an. Die NMR-Spektren ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.98, 1.78$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 123.80, 112.5, 10.10, 9.20$ ppm) zeigen gegenüber Pentamethylpyrrrol [72] ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.25, 2.03, 1.80$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 121.93, 112.57, 29.55, 9.93, 9.81$ ppm) keine nennenswerten Verschiebungsdifferenzen.

Eine Strukturanalyse von **5** zeigt, dass die beiden Ringebenen, wie erwartet, orthogonal orientiert sind. [32]

Im Vergleich mit Pentamethylpyrrrol ist **5** deutlich stabiler gegen Oxidation¹⁰. Im Bezug auf die Koordination an Metallzentren findet man, wieder verglichen mit Pentamethylpyrrrol, eine deutliche Abschwächung der Reaktivität.

Oxidation mit einem Äquivalent $\text{NO}[\text{BF}_4]$ in CH_2Cl_2 bei 0°C liefert einen dunkelroten, paramagnetischen Feststoff, der $\mathbf{5}^{\bullet+}\text{BF}_4^-$ entspricht. Diese Reaktion kann umgekehrt werden durch Zusatz von Magnesium in Benzol und ergibt wieder **5**. [32]

¹⁰ **5** ist luftstabil, Pentamethylpyrrrol nicht.

Pyrrrole werden bevorzugt in der 2-Position elektrophil angegriffen und sind schwache Brønsted-Basen (Pyrrrol: $\text{pK}_a = -3.8$, alkylierte Pyrrrole: $\text{pK}_a \approx 2$). Auf Grund des Substituenteneffektes erwartet man für **5** eine geringere Basizität als in monocyclischen Pyrrrolen. Die Protonierung von **5** kann tatsächlich nur mit starken Brønsted-Säuren erzwungen werden. Das Salz ist farblos, sehr hydrolyseempfindlich und nur in basischen Solventien (wie Pyridin) unter Deprotonierung löslich. Wird **5** mit Iod in Pentan umgesetzt, so erhält man einen Feststoff, bei dem durch Röntgenkristallstrukturanalyse, ebenfalls eine Protonierung in der 2-Position nachgewiesen werden kann. Dieses Proton stammt wahrscheinlich aus dem Lösungsmittel.

3.3.2 Elektroanalytische Untersuchungen — erste Ergebnisse

Cyclische Voltammogramme von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ lassen das Oxidationsverhalten von 1, 1'-Bispyrrol erkennen. Bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten bis $v = 10 \text{ Vs}^{-1}$ findet man zwei getrennte Peakpaare (siehe Abbildung 3.23 auf Seite 63, $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$) mit den Mittelwertpotentialen $\bar{E}^{1/4} = +0.489 \pm 0.004 \text{ V}$ (Peaks 1 und 4) und $\bar{E}^{2/3} = +0.918 \pm 0.003 \text{ V}$ (Peaks 2 und 3, siehe Tabelle 3.17 auf der nächsten Seite). Ändert man die Spannungsvorschubgeschwindigkeit v oder die Konzentration c so kommen keine neuen Peaks hinzu und es verschwinden keine Peaks, die zuvor beobachtet werden konnten. Sowohl \bar{E} als auch die einzelnen Peakpotentiale sind unabhängig von v und c mit den Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_p^{1/4} = 0.067 \pm 0.008 \text{ V}$ beziehungsweise $\Delta E_p^{2/3} = 0.076 \pm 0.008 \text{ V}$. Diese Werte deuten auf zwei reversible *Ein*-Elektronentransfers. [59] Die Reversibilität des ersten Elektronentransfers lässt sich auch anhand der von v und c unabhängigen Peakstromfunktion i_p^1/\sqrt{vc} belegen (Tabelle 3.18 auf Seite 64). Nimmt man an, dass in Peak 1 ein *Ein*-Elektronenübergang stattfindet, kann aus dem Peakstrom $i_p^{\text{ox}1}$ der Diffusionskoeffizient von **5** zu $D = 1.09 \pm 0.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ berechnet werden. Bei einem Umschaltpotential $E_\lambda = +0.789 \text{ V}$ und $v \geq 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ist das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}4}/i_p^{\text{ox}1}$ nahe beim Wert 1. Für langsamere Zeitskalen wird $i_p^{\text{red}4}/i_p^{\text{ox}1}$ kleiner. Somit kann zusammengefasst werden, dass der erste Oxidationsprozess bei schnellen Zeitskalen chemisch reversibel ist, aber bei langsameren Zeitskalen eine chemische Reaktion das erste Oxidationsprodukt verbraucht. Das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{ox}2}/i_p^{\text{ox}1}$ (bei schnellen v ebenfalls nahe 1; siehe Tabelle 3.18 auf Seite 64) belegt, dass im ersten und zweiten Oxidationsprozess die gleiche Anzahl an Elektronen übertragen wird. Bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit wird $i_p^{\text{ox}2}/i_p^{\text{ox}1}$ allerdings deutlich größer als eins.

Tabelle 3.17: Peakpotentialmerkmale^{a)} in Cyclovoltammogrammen von **5** in CH₂Cl₂/0.1 M (*n*-Bu)₄NPF₆.

$v/\text{V s}^{-1}$	E_p^1/V	E_p^2/V	E_p^3/V	E_p^4/V	$\Delta E_p^{1/4}/\text{V}$	$\Delta E_p^{2/3}/\text{V}$	$\overline{E}^{1/4}/\text{V}^{\text{b)}$	$\overline{E}^{2/3}/\text{V}^{\text{b)}$
0.02	+0.520	+0.955	+0.873	+0.459	0.061	0.082	+0.490	+0.914
0.05	+0.522	+0.955	+0.877	+0.460	0.062	0.078	+0.491	+0.916
0.1	+0.518	+0.950	+0.883	+0.463	0.055	0.067	+0.491	+0.917
0.2	+0.528	+0.961	+0.880	+0.453	0.075	0.081	+0.491	+0.921
0.5	+0.525	+0.952	+0.883	+0.457	0.068	0.069	+0.491	+0.918
1.0	+0.522	+0.949	+0.885	+0.460	0.062	0.064	+0.491	+0.917
5.12	+0.529	+0.962	+0.877	+0.449	0.080	0.085	+0.489	+0.920
10.24	+0.521	+0.957	+0.874	+0.449	0.072	0.083	+0.485	+0.916

^{a)} für $0.02 \leq v/\text{Vs}^{-1} \leq 1$: Mittelwerte aus Experimenten mit drei verschiedenen Konzentrationen ($0.21 \leq c/\text{mM} \leq 0.45$); für $v > 1 \text{Vs}^{-1}$: $c = 0.12 \text{mM}$

^{b)} Mittelwertpotentiale: Mittelwerte der Peakpotentiale des jeweiligen Redoxpaares.

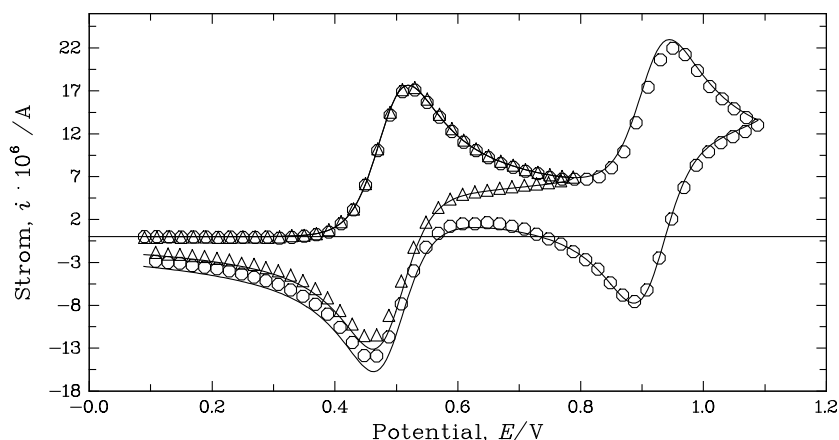


Abbildung 3.23: Experimentelle (Kreise) und simulierte (Linien) Cyclovoltammogramme von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.28 \text{ mM}$, Pt-Arbeits Elektrode, Umschaltpotential $E_\lambda = +0.789 \text{ V}$ (Dreiecke); $E_\lambda = +1.089 \text{ V}$ (Kreise); Die Simulation erfolgte unter der Annahme zweier aufeinanderfolgender, reversibler *Ein*-Elektronentransfers.

3.3.3 Elektrochemische Oxidation bei schneller Zeitskala — Cyclische Voltammetrie bei hohen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten

Die experimentellen Cyclovoltammogramme bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten $v \geq 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ (Symbole in Abbildung 3.23) können sowohl mit Umschaltpotential E_λ nach dem ersten als auch nach dem zweiten Oxidationspeak auf der Basis eines EE-Mechanismus erfolgreich simuliert werden (— in Abbildung 3.23). Dies unterstützt die mechanistische Hypothese einer schrittweisen *Zwei*-Elektronenoxidation von **5**.

Verwandte, kompliziertere Mechanismen können in Simulationsrechnungen ähnliche Strom/Spannungskurven ergeben. Insbesondere können Mechanismen, bei denen schnelle, reversible Gleichgewichte mit den beiden ETs gekoppelt sind nicht von einem einfachen EE-Mechanismus unterschieden werden. Da das Produkt der *chemischen* Oxidation von **5** bei 0°C in CH_2Cl_2 isoliert und danach wieder zu **5** reduziert werden kann (vergleiche dazu Abschnitt 3.3.1 auf Seite 59), muss der C-Schritt einer hypothetischen

Tabelle 3.18: Ausgewählte Peakstromeigenschaften^{a)} in Cyclovoltammogrammen von **5** in CH₂Cl₂/0.1 M (*n*-Bu)₄NPF₆.

$v/V \text{ s}^{-1}$	i_p^1/\sqrt{vc} ^{b)}	i_p^4/i_p^1 ^{c)}	i_p^2/i_p^1
0.02	65	0.70	1.28
0.05	63	0.85	1.07
0.1	61	0.90	1.11
0.2	63	0.93	1.08
0.5	63	0.95	1.04
1.0	63	0.96	1.07

^{a)} für $0.02 \leq v/Vs^{-1} \leq 1$: Mittelwerte aus Experimenten mit drei verschiedenen Konzentrationen ($0.21 \leq c/mM \leq 0.45$); für $v \geq 1 Vs^{-1}$: $c = 0.12 mM$

^{b)} in $As^{1/2}cm^3V^{-1/2}mol^{-1}$;

^{c)} für $E_\lambda = +0.789 V$, berechnet nach NICHOLSON. [81]

ECE-Sequenz das Bispyrrol als solches intakt belassen. Somit kommen als Reaktionen nur eine Dimerisation des Radikalkations oder eine innere Strukturänderung in Frage.

SMIE und HEINZE konnten zeigen, dass Radikalionendimerisationen in einigen Redoxsystemen eine wichtige Rolle spielen. [82] MERZ et al. wiederum fand, dass ein 2, 2'-Bispyrrolradikalkation eine schnelle reversible Dimerisation eingeht und dabei in Lösung eine σ -Bindung und im Festkörper ein π -Dimeres bildet. [83] Simulationen, die eine schnelle Dimerisation im Mechanismus einschließen, zeigen, dass in einem solchen Fall die Mittelwertpotentiale von der Substratkonzentration abhängig sind (siehe auch [84]). Ein solcher Effekt wurde unter den vorliegenden Bedingungen ($0.28 \leq c/mM \leq 1.2$) nicht beobachtet. Das heisst, dass bei der hier untersuchten Verbindung eine Dimerisation des Radikalkations unwahrscheinlich ist.

Deshalb wird die Oxidation von **5** durch zwei diffusionskontrollierte *Ein*-Elektronentransfers mit $E^0(\mathbf{5}/\mathbf{5}^{\bullet+}) = +0.489 V$ und $E^0(\mathbf{5}^{\bullet+}/\mathbf{5}^{2+}) = +0.918 V$ beschrieben, wobei man das Radikalkation $\mathbf{5}^{\bullet+}$ und das Dikation $\mathbf{5}^{2+}$ erhält (erste Zeile in Abbildung 3.24 auf der nächsten Seite). Da keine direkten Strukturbeweise für $\mathbf{5}^{\bullet+}$ und $\mathbf{5}^{2+}$ vorliegen, kann eine mögliche Verzerrung des Moleküls (Strukturänderung) während der Oxidationsschritte nicht ausgeschlossen werden. Diese möglichen Reaktionen werden hier nicht explizit formuliert, sondern sind, sofern sie stattfinden, in der Elektronentransferreak-

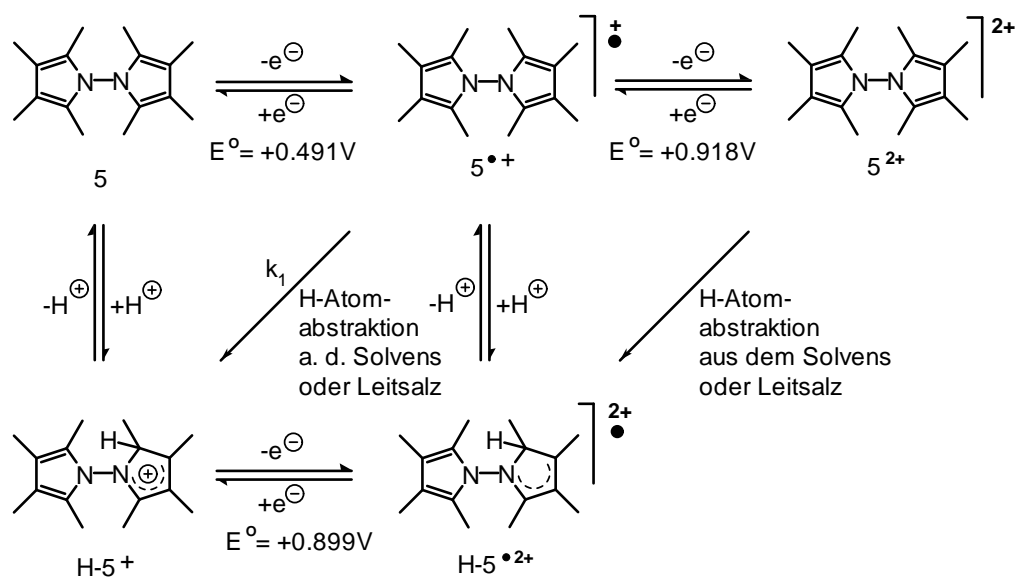


Abbildung 3.24: Oxidations- und Protonierungsreaktionen von 1,1'-Bispyrrol **5** wie sie in den Simulationen benutzt wurden. Die angegebenen Potentiale sind durch Simulation optimiert worden.

tion eingeschlossen. Beide Oxidationsprodukte sind auf der Zeitskala der cyclischen Voltammetrie stabil für $v > 0.1 \text{ Vs}^{-1}$.

PHELPS und BARD haben auf der Basis von elektrostatischen Effekten und in Abwesenheit anderer Faktoren (Beispiele siehe weiter unten) die Potentialdifferenz errechnet, die zwei aufeinanderfolgende Elektronenübertragungen in einem aprotischen Lösungsmittel aufweisen. Diese Differenz der Formalpotentiale beträgt $0.4 - 0.5 \text{ V}$. [15] In den vorliegenden Experimenten findet man den Wert $\Delta E^0 = E^0(5^{\bullet+}/5^{2+}) - E^0(5^{\bullet+}/5) = 0.492 \text{ V}$, der innerhalb des angegebenen Bereiches liegt.

Faktoren die einen Einfluss auf E^0 und damit auch auf die Differenz der Formalpotentiale haben können, sind zum Beispiel Solvation [15], sterisch bedingte Spannungen im Molekül [15, 85] oder Substituenteneffekte [86] (siehe auch Abschnitt 1.1.1 auf Seite 3). Drastische Strukturänderungen, insbesondere Konformationsänderungen konzertiert mit dem zweiten Elektronentransferschritt (oder in einer schnellen schrittweisen Abfolge) stabilisieren oft das *Zwei*-Elektronenredoxprodukt und ΔE^0 wird kleiner. [16, 85] Dabei ergeben sich dichter beieinander liegende oder sogar „invertierte“

Formalpotentiale [16] ($\Delta E^0 < 0$). Ein solcher Effekt wurde für das 1,1'-Bispyrrol **5** nicht beobachtet.

3.3.4 Vergleich von 1,1'-Bispyrrol mit potentiell verwandten Verbindungsklassen

5 könnte, da die Bindung der beiden Ringsysteme über die Stickstoffatome erfolgt, als Hydrazin betrachtet werden. Welche Gründe für und gegen diese Betrachtungsweise sprechen soll im folgenden diskutiert werden.

Ein Vergleich mit einem exemplarisch ausgewählten 2,2'-Bispyrrol soll dann zeigen, wodurch sich diese beiden in der Art der Ringverknüpfung unterschiedlichen Verbindungen unterscheiden und worin sie sich ähneln.

3.3.4.1 Vergleich von 1,1'-Bispyrrol **5** mit Hydrazinen

Die erste Oxidation von **5** ist der von Hydrazinen nicht unähnlich (Elektronentransferreaktionen dieser Verbindungen siehe zum Beispiel [87–90]). Sie findet bei relativ niedrigen Potentialen statt und ergibt relativ stabile Radikalkationen. Andererseits jedoch führt die Weiteroxidation der Hydrazine zu ihren Dikationen zu sehr reaktiven Verbindungen, die nur unter extremen experimentellen Bedingungen (flüssiges SO₂ oder vollkommen getrocknetes CH₂Cl₂ als Lösungsmittel) [91,92] oder wenn sie nach der „Bredt’schen Regel“ geschützt [93] sind, nachgewiesen werden können. Im Gegensatz dazu ist das Produkt der *Zwei*-Elektronenoxidation von **5** sogar bei Raumtemperatur auf relativ langer Zeitskala ($v \geq 0.1 \text{ Vs}^{-1}$) stabil.

Wie im Fall der Hydrazine, muss **5**/**5**^{•+}/**5**²⁺ als offenkettiges Redoxsystem mit mehreren Redoxzentren und direkt gekoppelten Endgruppen bezeichnet werden. [26] In Hydrazinen sind die Stickstoffatome sp³-Hybride, in **5** sind die Redoxzentren jedoch durch sp²-N-Atome verbunden. Außerdem sind diese Stickstoffatome in einen fünfgliedrigen Pyrrolring eingebunden. In der Notation für Radikalkationen von SCHMITTEL und BURGHART [94] ist **5** ein π - π -System, wohingegen Hydrazine als n-n-System zu beschreiben sind. Folglich ist es nicht überraschend, dass das Redoxverhalten von **5** verschieden von dem von Hydrazinderivaten ist. Es ist deshalb nur konsequent, **5**, zumindest unter redoxchemischen Gesichtspunkten, *nicht* als Hydrazin zu bezeichnen. Es wäre jetzt noch interessant, **5**^{•+} mit Hydrazinradikalkationen und **5**²⁺ mit Hydra-

zindikationen zu vergleichen. Aber da für $\mathbf{5}^{\bullet+}$ und $\mathbf{5}^{2+}$ keine Strukturinformationen vorliegen, muss dieser Vergleich vorerst unterbleiben.

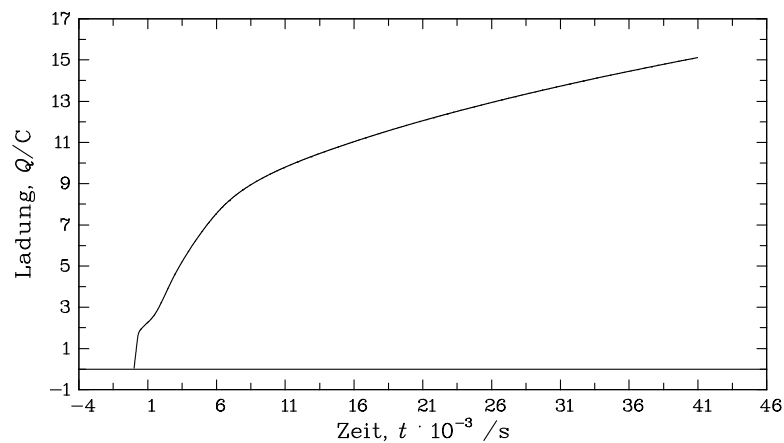
3.3.4.2 Vergleich von 1,1'-Bispyrrol **5** mit 5,5'-Diphenyl-3,3',4,4'-tetramethoxy-2,2'-bispyrrol

Verglichen mit **5** wird das methoxysubstituierte 2,2'-Bispyrrol, das von MERZ et al. [83] beschrieben wird, bei wesentlich niedrigeren Potentialen oxidiert (-0.38 V vs. fc/fc⁺). Dies ist wahrscheinlich auf die elektronenschiebenden Substituenten zurückzuführen. Ferner liegt in der letztgenannten Verbindung eine koplanare Konformation der beiden Pyrrolringe, sowohl in der neutralen Ausgangsverbindung als auch im Radikalkation vor. Somit ist eine Delokalisierung der Elektronen über beide Heteroringe möglich. Da zumindest **5** eine orthogonale Konformation hat, kann dieser stabilisierende Effekt hier nicht greifen.

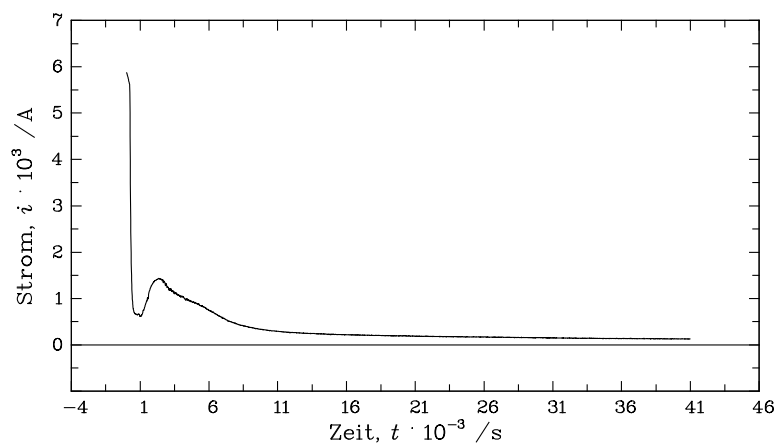
3.3.5 Messungen bei langsamer Zeitskala — Elektrolyse und cyclische Voltammetrie

Versuche, $\mathbf{5}^{2+}$ durch chemische Oxidation von **5** mit 2 Äquivalenten NO[BF₄] darzustellen, scheiterten [32] und nur das *Ein*-Elektronenoxidationsprodukt konnte isoliert werden. Dieses Verhalten wurde gefunden, obwohl das Redoxpotential des Oxidationsmittels (≈ 1.0 V vs. fc/fc⁺ in CH₂Cl₂ [95]) etwas positiver ist als $E^0(\mathbf{5}^{\bullet+}/\mathbf{5}^{2+}) \approx +0.92$ V. Allerdings ist der Unterschied der E^0 -Werte sehr gering (< 0.1 V), was möglicherweise eine ausreichende Oxidation von $\mathbf{5}^{\bullet+}$ verhindert. Diese Beobachtungen bei der nasschemischen Oxidation sind ein Hinweis darauf, dass die Experimente bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($v \leq 0.1$ Vs⁻¹) genauer betrachtet und analysiert werden müssen, da sich in diesen Experimenten mögliche chemische Reaktionen mit langsamer Kinetik widerspiegeln würden.

Bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten, die kleiner sind als $v = 0.1$ Vs⁻¹, wird das Peakstromverhältnis i_p^4/i_p^1 kleiner 1 (siehe Tabelle 3.18 auf Seite 64). Dies ist ein Hinweis auf eine Folgereaktion von $\mathbf{5}^+$. Die „sensitivity analysis“ der voltammetrischen Daten zeigt ebenfalls eine Folgereaktion an. [96] Gleichzeitig wird das Verhältnis i_p^2/i_p^1 größer als eins. Dies deutet darauf, dass in Peak 2 außer $\mathbf{5}^+$ noch eine andere Spezies oxidiert wird.



(a) Ladung



(b) Strom

Abbildung 3.25: Verlauf von Ladung und Strom bei der Elektrolyse von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.962 \text{ mM}$, Pt-Arbeits Elektrode, Elektrolyse bei einem Potential von $E = +0.789 \text{ V}$.

Um das Produkt der Folgereaktion zu identifizieren, wurde **5** bei einem Potential von $E = +0.789$ V elektrolysiert. Dieses Potential liegt zwischen den Peaks 1 und 2 in cyclischen Voltammogrammen von **5**. Man erhält dabei zu Anfang den üblichen exponentiellen Abfall des Stromes. Nachdem aber eine Ladung, die 1 F entspricht, übertragen wurde (siehe Abbildung 3.25 auf der vorherigen Seite), steigt der Strom wieder an, geht durch ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Dieser Stromanstieg muss seine Ursache in der Elektrolyse von Produkten haben, die durch eine langsame chemische Reaktion aus 5^+ entstehen. Nachdem eine Gesamtladung von 8 F übertragen worden war, wurde das Experiment abgebrochen.

Wird die anodische Oxidation von **5** unterbrochen, nachdem das Minimum des Stromes erreicht ist (1 F), so liegt eine tiefrot gefärbte Lösung vor. Die Farbe der Lösung verschwindet schnell und nach der Entfärbung kann H- 5^+ als Reaktionsprodukt identifiziert werden (durch Behandlung mit NaOH erhält man **5**, das mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann). Andere Produkte wurden im Elektrolyten nicht identifiziert. Nach der Entfärbung kann kein ESR-Signal beobachtet werden.

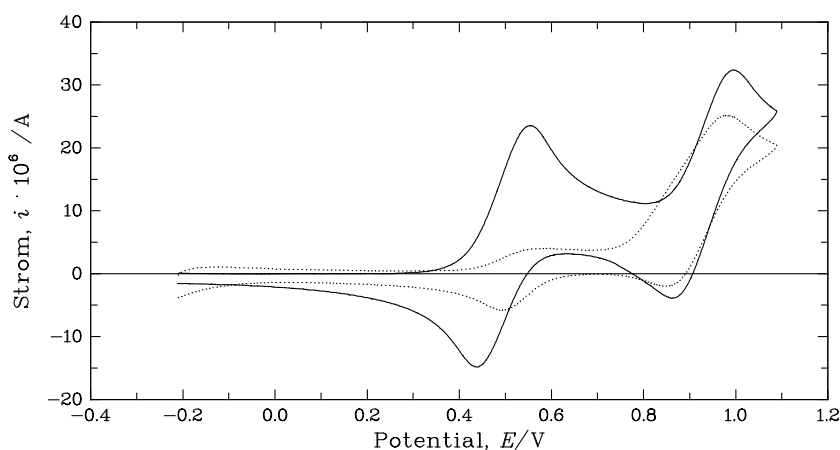


Abbildung 3.26: Experimentelle Cyclovoltammogramme von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1$ M $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1$ Vs^{-1} , $c = 1.18$ mM, Pt-Arbeits Elektrode, vor (—) und nach (·····) Elektrolyse bei $+0.789$ V, nachdem eine Ladung, die 1 F entspricht, übertragen wurde.

In der noch gefärbten Lösung wurden Cyclovoltammogramme aufgenommen. Die so erhaltene Strom-Spannungskurve (····· in Abbildung 3.26) wurde mit Voltammo-

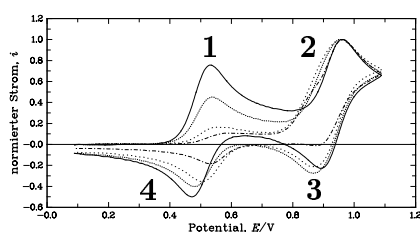
grammen, die vor der Elektrolyse aufgenommen wurden (— in Abbildung 3.26), verglichen. Peak 1 ist bis auf ein kleines Signal zurückgegangen. Folglich muss **5** fast vollständig verbraucht sein. Im Potentialbereich um 0.5 V hat die Kurve eher eine sigmoidale Form als die eines Peaks. Dies zeigt ein vorgelagertes chemisches Gleichgewicht bei der Oxidation von verbliebenem **5** an. Das zweite Oxidationssignal bei $E \approx 0.9$ V ist verbreitert und scheint aus zwei sich stark überlappenden Peaks zu bestehen. Peak 3 verschwindet fast vollständig, während Peak 4 in der Intensität abnimmt und zu positiveren Werten verschoben ist.

Diese Beobachtungen zeigen, dass für langsame Zeitskalen das anodische Verhalten von **5** sehr viel komplexer ist als der einfache, schrittweise *Zwei*-Elektronenprozess, der für schnelle Zeitskalen gefunden wurde. Zusätzliche chemische Reaktionen müssen zumindest die protonierte Verbindung H-5^+ bilden.

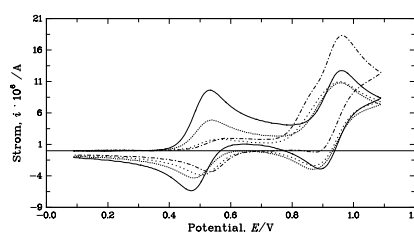
3.3.6 Cyclische Voltammetrie von **5** in Gegenwart von Protonen

Wenn das Produkt der *Ein*-Elektronenoxidation von **5** auf der Zeitskala der Elektrolyse tatsächlich die protonierte Verbindung H-5^+ ist, sollten Cyclovoltammogramme, die in Lösungen von **5** nach der Zugabe eines Äquivalents Säure aufgenommen werden, denen gleichen, die man erhält, nachdem bei einer Elektrolyse eine Ladung, die 1 F entspricht, übergegangen ist. Wie schon geschildert (siehe Abschnitt 3.3.1 auf Seite 59), sind starke Säuren nötig, um **5** zu protonieren.

In Abbildung 3.27(a) auf der nächsten Seite sind cyclische Voltammogramme mit unterschiedlichen Mengen an zugegebener Säure HBF_4 miteinander verglichen. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit beträgt $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, die Ströme sind auf den Strom bei +0.9 V skaliert. Mit steigender Protonenkonzentration wird Peak 1 in den Voltammogrammen kleiner, bis nur noch ein sigmoidaler Verlauf beobachtet wird. Gleichzeitig verändert sich auch die Form von Peak 2, der dann aus zwei dicht beieinander liegenden Signalen aufgebaut scheint. Der absolute Gesamtstrom (vergleiche Abbildung 3.27(b) auf der nächsten Seite) in Peak 2 (bezogen auf den Strom des abnehmenden Peak 1 als Basislinie in der jeweiligen Kurve) nimmt stark zu, bis er annähernd doppelt so groß ist wie der Strom von Peak 1 vor der Zugabe von Säure. Reduktionspeak 3 nimmt schrittweise ab und wird etwas zu weniger positiven Potentialen hin verschoben. Die Intensität von Peak 4 nimmt ebenfalls ab und er wird bei Zugabe der Säure zu etwas positiveren Potentialen hin verschoben.



(a) Voltammogramme normiert auf den Strom des Oxidationspeaks bei +0.9 V



(b) Absolute Stromwerte

Abbildung 3.27: Experimentelle Cyclovoltammogramme von **5** in CH_2Cl_2 , mit und ohne HBF_4 , $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $c = 0.45 \text{ mM}$, Pt-Arbeits Elektrode, zugegebene Menge an HBF_4 : 0, 0.5, 1.0, und 2.0 Äquivalente (mit abnehmender Intensität der Peaks 1 und 4).

Somit ähneln die Voltammogramme mit zunehmendem Säuregehalt mehr und mehr denen, die nach einer Elektrolyse mit 1 F aufgenommen wurden. Entsprechende Voltammogramme sind in Abbildung 3.28 auf der nächsten Seite gemeinsam dargestellt (wiederum auf den Strom des zweiten Oxidationspeak normiert). Abgesehen von kleinen Verschiebungen der Peakpotentiale (die eventuell auf unkompenzierten iR -Drop in den Experimenten nach der Elektrolyse zurückgehen, da hier mit relativ hoher Konzentration gearbeitet wurde) sind die Voltammogramme weitgehend identisch.

Bei schnelleren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten ($> 1 \text{ Vs}^{-1}$) ist das Anwachsen des zweiten Signales bei Zugabe von Säure geringer und bei $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$ ist dieses Signal nur noch um den Faktor 1.6 größer als Peak 1. Unter diesen Bedingungen ist das Peakpotential E_p^2 zu weniger positiven Werten hin verschoben ($\approx 0.03 \text{ V}$ von 0 Äquivalenten zu 2 Äquivalenten HBF_4). Gleichzeitig kann Peak 3 weiterhin, auch bei Anwesenheit von Protonen, beobachtet werden. Die Peakverschiebung von Signal 4 verschwindet und das Potential E_p^4 ist nicht mehr von der zugegebenen Menge Säure abhängig.

Letztlich liefert chemisch hergestelltes und isoliertes H-5^+ nach dem Auflösen in einem CH_2Cl_2 -Elektrolyten analoge Cyclovoltammogramme (vergleiche Abbildung 3.29 auf Seite 73 mit Abbildung 3.28 auf der nächsten Seite). Dennoch beobachtet man, dass die Strom-Spannungskurven mit der Zeit subtilen Veränderungen unterworfen sind. Eine mögliche Erklärung ist, dass H-5^+ im Kristall an einer anderen Stelle protoniert ist,

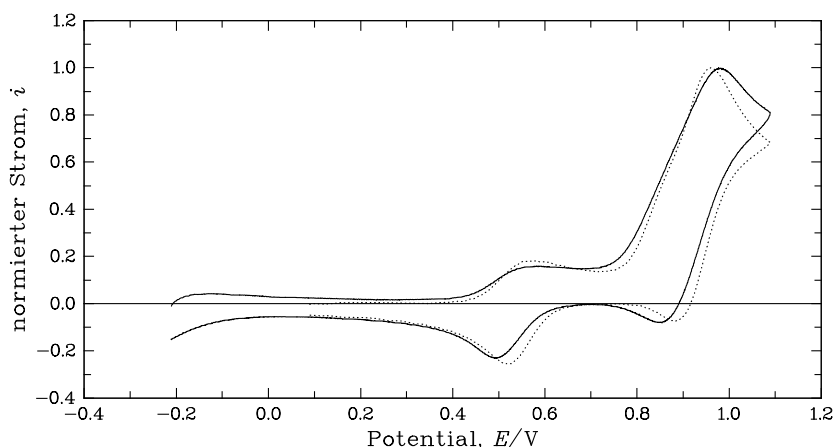


Abbildung 3.28: Experimentelle Cyclovoltammogramme von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M}$ $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1\text{ Vs}^{-1}$, Pt-Arbeits Elektrode, nach Elektrolyse bei $+0.789\text{ V}$ (1 F , $c = 1.18\text{ mM}$, —) und nach Zugabe von 1.25 Äquivalenten von HBF_4 ($c = 0.45\text{ mM}$ ·····), skaliert auf den Strom des Signals bei $\approx +0.9\text{ V}$.

als dies in Lösung der Fall ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit von H-5^+ in CH_2Cl_2 kann diese Änderung allerdings nicht durch NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

Die angeführten elektroanalytischen Experimente zeigen aber zumindest qualitativ, dass das Produkt der Folgereaktion, die $\mathbf{5}^{\bullet+}$ einget, die protonierte Form H-5^+ der Ausgangsverbindung ist.

3.3.7 Redoxmechanismus für die Oxidation von **5** unter unterschiedlichen Bedingungen

Um die verschiedenen mechanistischen Facetten der anodischen Oxidation von **5** aus den Experimenten zusammenzuführen, wird der in Abbildung 3.24 auf Seite 65 gezeigte Mechanismus vorgeschlagen.

Die neutrale Ausgangsverbindung **5** wird in zwei *Ein*-Elektronenübergängen über $\mathbf{5}^{\bullet+}$ zu $\mathbf{5}^{2+}$ oxidiert. Diese einfache Folge von Oxidationsschritten beobachtet man ausschlie-

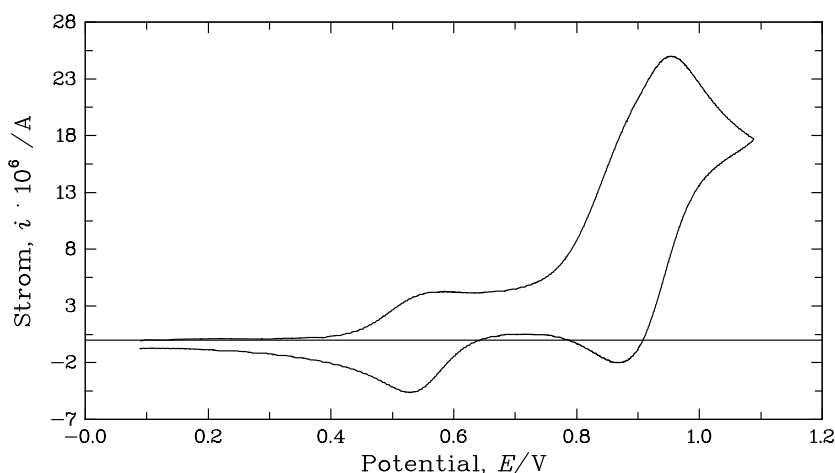


Abbildung 3.29: Experimentelles Cyclovoltammogramm von H-5^+ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, $c \approx 0.1 \text{ mM}$.

ßlich für Experimente mit schneller Zeitskala (siehe Abbildung 3.23 auf Seite 63) und wurde schon (Abschnitt 3.3.3 auf Seite 63) besprochen.

Betrachtet man Experimenten mit langsameren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten, wird eine Folgereaktion von $\mathbf{5}^{\bullet+}$ in den Cyclovoltammogrammen sichtbar (Abnahme von i_p^4/i_p^1). Durch Elektrolyse wird H-5^+ als Produkt der *Ein*-Elektronenoxidation von **5** identifiziert.

Formell kann die Reaktion, die von $\mathbf{5}^{\bullet+}$ zu H-5^+ führt, als Wasserstoffabstraktion durch das Bispyrrolradikal betrachtet werden. Das Wasserstoffatom könnte dabei sowohl aus dem Leitsalz ($(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$) als auch aus dem Lösungsmittel (CH_2Cl_2) stammen. In der Literatur sind nur wenige Beispiele für ein vergleichbares Reaktionsverhalten von stickstoffhaltigen Radikalkationen bekannt, so zum Beispiel für Zwischenstufen, die aus Triethylamin [97, 98] oder 9-Arylacridinen [99] entstanden sind. Allerdings wurde in diesen Fällen, im Gegensatz zu $\mathbf{5}^{\bullet+}$, N-Protonierung beobachtet. Eine analoge H-Atomübertragung ist die Basis der Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion [94].

Das protonierte Bispyrrol H-5^+ bildet mit **5** ein Säure-Base-Gleichgewicht. Diese Reaktion erklärt die sigmoidale Form des ersten Oxidationssignales in der Lösung nach Elektrolyse [100] und in Lösungen nach der Zugabe von HBF_4 . Sie wirkt als vorge-

lagertes Gleichgewicht für den Elektronentransfer $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{5}^{\bullet+} + e^-$ unter Bedingungen, bei denen fast alles $\mathbf{5}$ als $\text{H-}\mathbf{5}^+$ vorliegt (in Gegenwart von Protonen). Die genaue Protonierungsstelle von $\text{H-}\mathbf{5}^+$ in Lösung ist unbekannt. Im Festkörper ist durch Röntgenkristallstrukturanalyse die Protonierung an C_α (in $(\text{H-}\mathbf{5}^+)_2\text{I}_8^{2-}$) belegt und auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet auf Protonierung an C_α hin. [32] Deshalb ist $\text{H-}\mathbf{5}^+$ in Abbildung 3.24 auf Seite 65 auf diese Weise formuliert.

Die Verbindungen $\mathbf{5}$, $\mathbf{5}^{\bullet+}$ und $\text{H-}\mathbf{5}^+$ bilden ein Reaktionszyklus. Dieser Reaktionszyklus (siehe den Mechanismus in Abbildung 3.24 auf Seite 65) erklärt den ungewöhnlichen Strom-Zeit-Verlauf während der Elektrolyse [vergleiche Abbildung 3.25(b) auf Seite 68]. Das Radikalkation $\mathbf{5}^{\bullet+}$, das durch Oxidation erzeugt wird, reagiert langsam zu $\text{H-}\mathbf{5}^+$, das wiederum im Gleichgewicht mit $\mathbf{5}$ steht. Letzteres kann wieder oxidiert werden, was die übertragene Gesamtladung auf Werte ansteigen lässt, die größer sind als die, die man für eine *Ein*-Elektronenoxidation erwartet, vorausgesetzt, man elektrolysiert lange genug.

Zu beachten ist, dass $\text{H-}\mathbf{5}^+$ aus $\mathbf{5}$ durch *Oxidation* entsteht. Dies ist analog zur Bildung von $(\text{H-}\mathbf{5}^+)_2\text{I}_8^{2-}$ aus $\mathbf{5}$ durch Oxidation mit Iod (vergleiche Abschnitt 3.3.1 auf Seite 59).

Bei langsamer Spannungsvorschubgeschwindigkeit wird $\text{H-}\mathbf{5}^+$ auch unter cyclovoltammetrischen Bedingungen aus $\mathbf{5}^{\bullet+}$ gebildet. Als Folge dieser Reaktion nimmt das Peakstromverhältnis i_p^4/i_p^1 ab. Man würde nun erwarten, dass auch das Peakstromverhältnis i_p^2/i_p^1 abnehmen wird. Aber das Gegenteilige wird beobachtet, i_p^2/i_p^1 nimmt mit abnehmendem v zu. Eine vergleichbare Beobachtung wurde für die Protonierung von $\mathbf{5}$ mit HBF_4 gemacht. Während Peak 1 fast vollständig verschwindet, bleibt Peak 2 weiterhin sichtbar, er nimmt sogar an Intensität um einen von der Zeitskala abhängigen Faktor zu. Folglich kann das Signal bei +0.9 V nicht nur der Oxidation von $\mathbf{5}^{\bullet+}$ zu $\mathbf{5}^{2+}$ zugeordnet werden, sondern es muss auch die Oxidation des Produktes, das aus $\mathbf{5}^{\bullet+}$ gebildet wird, erfassen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass dieses Signal aus zwei dicht benachbarten Peaks zusammengesetzt ist (zu erkennen zum Beispiel in Abbildung 3.27(b) auf Seite 71).

Isoliertes $\text{H-}\mathbf{5}^+$ zeigt dieses Signal ebenfalls. Dies legt nahe, dass bei +0.9 V nicht nur $\mathbf{5}^{\bullet+}$ sondern auch $\text{H-}\mathbf{5}^+$ oxidiert wird. Für die weitere Diskussion nehme ich eine *Ein*-Elektronenoxidation von $\text{H-}\mathbf{5}^+$ zu einem hypothetischen Radikaldikation $\text{H-}\mathbf{5}^{\bullet 2+}$ an (siehe Abbildung 3.24 auf Seite 65). Das Potential des entsprechenden voltammetrischen Signals findet sich in Übereinstimmung mit der einleuchtenden Annahme, dass das Oxidationspotential zunimmt, wenn man von einer Spezies ($\mathbf{5}$) zu ihrer konjugierten Säure ($\text{H-}\mathbf{5}^+$) übergeht. Wird $\text{H-}\mathbf{5}^{\bullet 2+}$ deprotoniert, so sollte man das Radikalkation $\mathbf{5}^{\bullet+}$ erhalten.

Bei Potentialen, bei denen H-5^+ zu $\text{H-5}^{\bullet 2+}$ oxidiert wird, kann auch $\mathbf{5}^{\bullet+}$ zu $\mathbf{5}^{2+}$ oxidiert werden, das bei relativ schnellen Vorschubgeschwindigkeiten stabil ist. Die ECE-Reaktionsfolge $\text{H-5}^+ \xrightarrow{e^-} \text{H-5}^{\bullet 2+} \longrightarrow \mathbf{5}^{\bullet+} \xrightarrow{e^-} \mathbf{5}^{2+}$ (insgesamt eine *Zwei*-Elektronenoxidation) erklärt somit das Auftreten des recht intensiven voltammetrischen Signals bei +0.9 V unter Bedingungen, bei denen H-5^+ das Ausgangsmaterial ist (nach einer Elektrolyse oder mit isoliertem H-5^+).

Wenn die Bildung von $\mathbf{5}^{\bullet+}$ aus $\text{H-5}^{\bullet 2+}$ auf der Zeitskala des Experimentes schnell ist (kleine v), ist die Elektronenstöchiometrie des Gesamtprozesses unter Peak 2 die eines Zwei-Elektronenprozesses. Dies erklärt das Ansteigen des Peakstromes bei $E \approx +0.9$ V und $v < 1.0 \text{ Vs}^{-1}$ bei Zugabe von HBF_4 auf ungefähr den doppelten Wert verglichen mit Peak 1 ohne Säure. Bei größeren Spannungsvorschubgeschwindigkeiten limitiert die Kinetik dieser Reaktion die Bildung von $\mathbf{5}^{\bullet+}$. Folglich stehen weniger Moleküle für die Zwei-Elektronenoxidation zur Verfügung und der Stromanstieg von Signal 2 bei Zugabe von Protonen ist weniger stark ausgeprägt. Weniger $\mathbf{5}^{2+}$ wird gebildet und gleichzeitig verbleibt mehr $\text{H-5}^{\bullet 2+}$ in der Nähe der Elektrode.

Wie von den überlappenden Peaks in Signal 2 und durch ihre Interpretation nahegelegt, ist $E^0(\text{H-5}^+/\text{H-5}^{\bullet 2+})$ etwas weniger positiv als $E^0(\mathbf{5}^{\bullet+}/\mathbf{5}^{2+})$. Das bedeutet, dass die Potentialverschiebung des zusammengesetzten Signales 2 auf einen Wechsel des Peakpotentials für den Oxidationsstrom von $\mathbf{5}^{\bullet+}$ zu H-5^+ beruht. Dieser Wechsel der überwiegend vorhandenen Spezies erklärt auch die Peakpotentialverschiebung von Peak 3 bei hoher Spannungsvorschubgeschwindigkeit, da die reduzierbare Spezies, unter diesen Bedingungen hauptsächlich $\text{H-5}^{\bullet 2+}$ und nicht mehr $\mathbf{5}^{2+}$ ist.

Der zweite Reaktionszyklus mit drei Komponenten ($\mathbf{5}^{2+}$, $\text{H-5}^{\bullet 2+}$ und $\mathbf{5}^{\bullet+}$) in Abbildung 3.24 auf Seite 65 ist der Grund, warum Peak 3 für kleine v abnimmt. Er senkt die Konzentration des Dikations $\mathbf{5}^{2+}$ in der Diffusionsschicht, sobald das Potential auf Werte sinkt, die kleiner sind als die, bei denen diese Spezies an der Elektrode gebildet wird. Schnelle Spannungsvorschubgeschwindigkeiten wirken diesem Abbau entgegen und die Reduktion von $\mathbf{5}^{2+}$ kann auch weiterhin beobachtet werden. Dies entspricht den Beobachtungen bei Peak 4 in Voltammogrammen mit langsamem v und mit einem Umschaltpotential $E_\lambda = +0.789$ V.

Der Einfluss der zugegebenen Protonen auf das Gleichgewicht zwischen $\mathbf{5}$ und H-5^+ , zum Beispiel die Verschiebung auf die Seite von H-5^+ , erklären das Verhalten von E_p^4 , wie es in den Experimenten beobachtet wird und weiter oben beschrieben ist. Eine wachsende Protonenkonzentration in einem vorgelagerten (angekoppelten) Gleichgewicht zweiter Ordnung bewirkt eine Peakpotentialverschiebung [101] wie sie in den

Experimenten von **5** bei Protonenzugabe gefunden wird. Schnelle Spannungsvorschubgeschwindigkeiten vermindern den Effekt eines gekoppelten Gleichgewichtes und aus diesem Grund verschwindet die Peakverschiebung für große v .

3.3.8 Simulation der cyclischen Voltammogramme von **5** bei langsamen Zeitskalen

Simulationssoftware [102] für Cyclovoltammogramme erlaubt es, selbst für so komplexe Elektrodenreaktionen wie sie in Abbildung 3.24 auf Seite 65 dargestellt sind, theoretische Strom/Spannungskurven zu berechnen. Dennoch ist es nicht einfach, sinnvolle Parameterkombinationen zu finden, die das Experiment beschreiben. Aus diesem Grund wurde bei der Bestimmung und Optimierung der Parameter schrittweise vorgegangen und die einzelnen Teilreaktionen erst nach und nach in die Rechnung einbezogen.

Cyclische Voltammogramme bei schnellen Zeitskalen ($v \geq 1.0 \text{ Vs}^{-1}$) wurden erfolgreich simuliert, indem nur die Reaktionssequenz $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{5}^{\bullet+} \rightleftharpoons \mathbf{5}^{2+}$ berücksichtigt wurde (siehe Abschnitt 3.3.3 auf Seite 63 und Abbildung 3.23 auf Seite 63). Die Geschwindigkeitskonstanten für die heterogenen Elektronentransfers wurde als sehr schnell angenommen (reversibler ET). Die Formalpotentiale der beiden Elektronenübertragungen ($E^0(\mathbf{5}/\mathbf{5}^{\bullet+}) = +0.491 \text{ V}$ und $E^0(\mathbf{5}^{\bullet+}/\mathbf{5}^{2+}) = +0.917 \text{ V}$), die in den Rechnungen benutzt wurden, sind nahe bei den experimentell (aus den Peakpotentialen) bestimmten Werten. Der Diffusionskoeffizient wurde für alle Spezies auf $D = 1.09 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ gesetzt, den Wert, der aus den Peakstromdaten bestimmt wurde. Durchweg wurden die eingewogenen Konzentrationen in den Rechnungen verwendet. Alle Parameter sind in Tabelle 3.19 auf Seite 78 zusammengefasst.

Bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten $v \leq 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ müssen jedoch die weiter oben (Abschnitt 3.3.7 auf Seite 72) in der qualitativen Analyse der Cyclovoltammogramme besprochenen zusätzlichen Reaktionen berücksichtigt werden. In dieser Zeitskala beobachtet man Abweichungen zwischen experimentellen Voltammogrammen und Simulationen auf der Basis eines einfachen EE-Mechanismus.

Nimmt man eine Folgereaktion erster Ordnung für $\mathbf{5}^{\bullet+}$ (siehe Abbildung 3.30(a), (b) auf der nächsten Seite) sowie das Protonierungsgleichgewicht zwischen **5** und H-**5**⁺ (Abbildung 3.30(c) auf der nächsten Seite) an, so stimmen experimentelle (Symbole) und simulierte (Linien) Voltammogramme für $v \leq 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ und $E_\lambda = +0.789 \text{ V}$ sehr gut überein. Das benutzte Simulationsprogramm verlangt, dass chemische Reaktionen als Gleichgewicht formuliert werden. Um die postulierte Irreversibilität des Wasserstoffab-

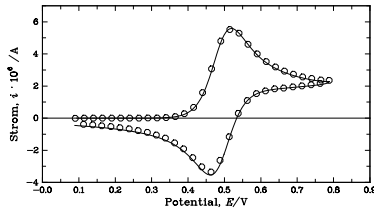
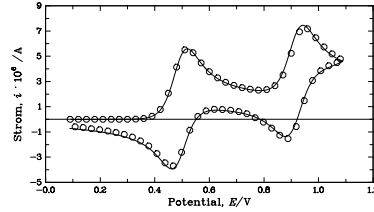
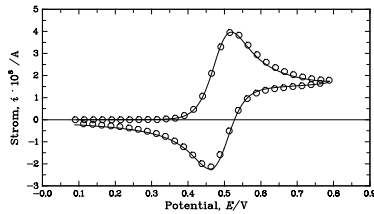
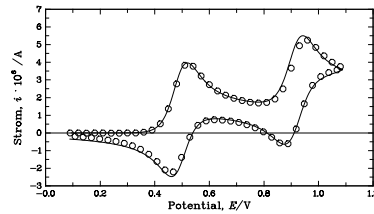
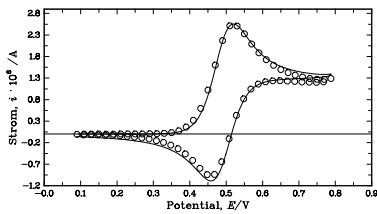
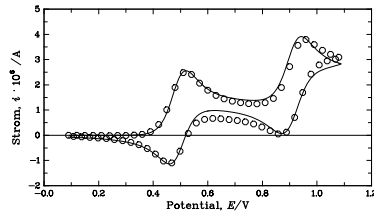
(a) $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ (b) $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ (c) $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (d) $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (e) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ (f) $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$

Abbildung 3.30: Experimentelle (Kreise) und simulierte (—) Cyclovoltammogramme von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ bei langsamer Zeitskala, $c = 0.28 \text{ mM}$, Pt-Arbeits Elektrode, a), c), e): $E_\lambda = +0.789 \text{ V}$, b), d) und f): $E_\lambda = +1.089 \text{ V}$. Rechnung auf der Basis des Mechanismus, wie er in Abbildung 3.24 auf Seite 65 dargestellt ist und mit den Parametern aus Tabelle 3.19 auf der nächsten Seite.

Tabelle 3.19: Optimierte Simulationen der cyclischen Voltammogramme von **5** in CH₂Cl₂, Reaktionsparameter.

Parameter	Optimierter Wert ^{a)}	
$E^0(\mathbf{5}/\mathbf{5}^{\bullet+})$	+0.491 V	+0.502 V
$E^0(\mathbf{5}^{\bullet+}/\mathbf{5}^{2+})$	+0.917 V	+0.933 V
$E^0(\text{H-}\mathbf{5}^+/\text{H-}\mathbf{5}^{2+})$	+0.887 V	+0.899 V
K_1	10^{10} ^{b)}	10^{10} ^{b)}
k_1	0.05 s^{-1}	0.05 s^{-1}
K_2	10^{-3} ^{c)}	10^{-5} ^{c)}
k_2	$0.277 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$0.8959 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
K_3	$4927^{\text{d,e)}}$	$50.23^{\text{d,e)}}$
k_3	$0.5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$19 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
K_4	3.2×10^{10} ^{b,e)}	3.8×10^{10} ^{b,e)}
k_4	0.12 s^{-1}	0.122 s^{-1}

a) linke Spalte: Fitting für Experimente ohne Säurezugabe, rechte Spalte: Fitting für Experimente mit Säurezugabe.

b) Festgesetzter Wert, der eine irreversible chemische Reaktion bedeutet.

c) $K_2 = [\mathbf{5}][\text{H}^+]/[\text{H-}\mathbf{5}^+]$.

d) $K_3 = [\mathbf{5}^{\bullet+}][\text{H}^+]/[\text{H-}\mathbf{5}^{2+}]$;

e) „thermodynamically superfluous reaction“ vergleiche [103]; dieser Wert wird von Di-giSim berechnet.

straktionsschrittes $\mathbf{5}^{\bullet+} \rightarrow \text{H-}\mathbf{5}^+$ im Programm einzubinden, wurde die Gleichgewichtskonstante K_1 auf einen großen Wert gesetzt (10^{10}). Eine Serie von Simulationen zeigt, dass der genaue Wert von K_1 die erhaltenen Strom/Spannungskurven nicht wesentlich beeinflusst. Alle anderen kinetischen und thermodynamischen Parameter wurden optimiert, um eine bestmögliche Anpassung an die experimentellen Daten zu erhalten.

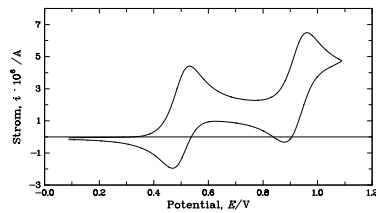
Um die Strom/Spannungskurven mit einem Umschaltpotential $E_\lambda = +1.089 \text{ V}$ bei $v \leq 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ nachzubilden, wurden weitere Reaktionen in die Simulation integriert. Werden nur die Redoxreaktionen, die mit den Spezies $\mathbf{5}^{\bullet+}$ und $\text{H-}\mathbf{5}^+$ (wiederum mit hohen heterogene Geschwindigkeitskonstanten für den Elektronentransfer) verknüpft sind, berücksichtigt, so erhält man Voltammogramme mit starken Abweichungen von den experimentellen Kurven nahe bei Peak 2 und 3. Nimmt man jedoch die Depro-

tonierung $\text{H-5}^+ \longrightarrow \mathbf{5}^{\bullet+} + \text{H}$ und insbesondere eine Wasserstoffabstraktionsreaktion analog derer, die H-5^+ aus $\mathbf{5}^{\bullet+}$ erzeugt, aber mit $\mathbf{5}^{2+}$ als Ausgangsverbindung und $\text{H-5}^{\bullet 2+}$ als Produkt dieser Reaktion hinzu, so erhält man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation (Abbildung 3.30 (d)–(f) auf Seite 77). Wiederum wurden die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten optimiert, wo es nötig war. Wichtig dabei ist, dass K_3 und K_4 für die beiden weiteren chemischen Reaktionen vom Simulationsprogramm auf feste Werte gesetzt wurden. Das liegt daran, dass in dem vorliegenden Schema diese Gleichgewichte als „thermodynamically superfluous reactions“ (TSR)¹¹ betrachtet werden. [103]

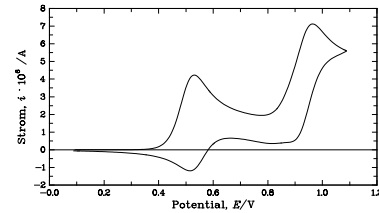
Die Reaktionsparameter, die für die Berechnung der optimierten Simulationen bei den verschiedenen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten und Umschaltpotentialen (siehe Tabelle 3.19 auf der vorherigen Seite) verwendet wurden, passen in das für die Oxidation von **5** vorgestellte Bild. Alle chemischen Reaktionen sind relativ langsam, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass Voltammogramme mit $v > 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ durch ein einfaches EE-Modell beschrieben werden können. Der Wert für $E^0(\text{H-5}^+/\text{H-5}^{\bullet 2+})$ ist nur um 0.03 V verschieden von dem Wert für $E^0(\mathbf{5}^{\bullet+}/\mathbf{5}^{2+})$, was die sich annähernd überlappenden Peaks in Signal 2 erklärt. Die TSR-Gleichgewichtskonstanten haben vernünftige Werte für ein Dikationradikal $\text{H-5}^{\bullet 2+}$, das sehr wahrscheinlich sauer und für die erwartete Irreversibilität der Wasserstoffabstraktion durch $\mathbf{5}^{2+}$ verantwortlich ist. Der letztgenannte Reaktionsschritt war essenziell notwendig, um das Voltammogramm bei $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ mit dem erweiterten Potentialbereich in Abbildung 3.30 (f) auf Seite 77 zu simulieren. Des weiteren erklärt er wahrscheinlich das Scheitern des Versuches, $\mathbf{5}^{2+}$ aus **5** durch chemische Oxidation darzustellen. Möglicherweise ist er auch ein Indiz dafür, dass $\mathbf{5}^{2+}$ Eigenschaften eines Triplett-Biradikals hat. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht aufgeklärt werden.

Jetzt fehlen nur noch die Simulationen der Cyclovoltammogramme, die in Gegenwart von Säure erhalten werden. Auch hier wird das bislang besprochene Modell (siehe Abbildung 3.24 auf Seite 65) verwendet. Die numerischen Werte (siehe Tabelle 3.19 auf der vorherigen Seite) der einzelnen Reaktionsparameter mussten geringfügig angepasst werden, da das Experiment ein von den zuvor diskutierten Experimenten vollkommen unabhängig war. Die quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist in diesem aufwendigeren Fall nicht ganz so befriedigend. Dennoch zeigt ein qualitativer Vergleich (siehe Abbildung 3.31 auf der nächsten Seite für eine Auswahl

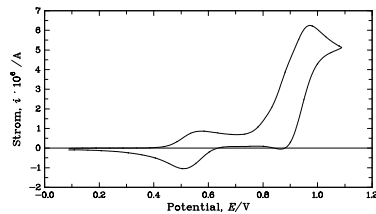
¹¹In einem zyklischen Reaktionsschema sind Gleichgewichtskonstanten und Formalpotentiale nicht voneinander unabhängig. Das heisst, dass wenn in einem Reaktionszyklus alle Gleichgewichtskonstanten beziehungsweise Formalpotentiale bis auf einen einzigen Wert gegeben (bestimmt) sind, so ist dieser letzte Wert durch die anderen festgelegt.



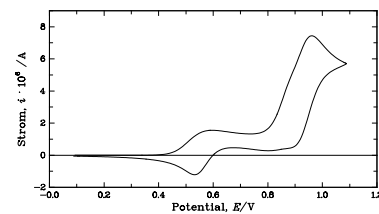
(a) $c(\text{H}^+) = 0.00 \text{ mM}$, Experiment



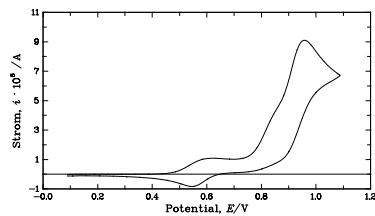
(b) $c(\text{H}^+) = 0.00 \text{ mM}$, Simulation



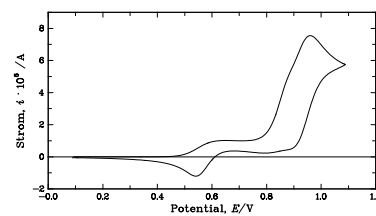
(c) $c(\text{H}^+) = 0.45 \text{ mM}$, Experiment



(d) $c(\text{H}^+) = 0.45 \text{ mM}$, Simulation



(e) $c(\text{H}^+) = 0.90 \text{ mM}$, Experiment



(f) $c(\text{H}^+) = 0.90 \text{ mM}$, Simulation

Abbildung 3.31: Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M } (n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$, $c = 0.47 \text{ mM}$, $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$, Pt-Arbeits Elektrode, in Gegenwart von HBF_4 . Rechnung auf der Basis des Mechanismus, wie er in Abbildung 3.24 auf Seite 65 dargestellt ist und mit den Parametern aus Tabelle 3.19 auf Seite 78.

an Cyclovoltammogrammen bei $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ und verschiedene Protonenkonzentrationen), dass das vorgestellte Modell tatsächlich die Änderungen in der Kurvenform bei Protonenzugabe (Abschnitt 3.3.6 auf Seite 70) korrekt vorhersagt.

Auf den ersten Blick erschien der Mechanismus der Oxidation von **5** durch einen einfachen EE-Mechanismus ausreichend beschrieben. Als jedoch die experimentellen Bedingungen variiert wurden zeigte sich, dass weitere Mosaiksteine zum Gesamtbild gehören. Die beiden Reaktionszyklen mit den H-Atomabstraktionen und den Protonierungsgleichgewichten sind notwendig um den Gesamtprozess zu beschreiben und führen zu dem Mechanismus, wie er in der Abbildung 3.24 auf Seite 65 gezeigt wurde.

4 Zusammenfassung

Der Redoxmechanismus von Hexakisdimethylaminobenzol **1** wurde ausgehend vom stabilen und verglichen mit **1** verzerrten Dikation $\mathbf{1}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ aufgeklärt. Dabei wurde als höchste Oxidationsstufe das Hexakation $\mathbf{1}^{6+}$ erzeugt. Die thermodynamischen und kinetischen Parameter der einzelnen Reaktionsschritte in diesem Mechanismus wurden ermittelt, E^0 -Werte bestimmt. Der *Zwei*-Elektronentransfer, der ausgehend von **1** zum Dikation führt, beziehungsweise, wenn $\mathbf{1}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ das Startmaterial ist, wieder die Neutralverbindung **1** erzeugt, ist ein sehr komplexer Vorgang. Man findet, dass stark invertierte Potentiale, eine drastische Strukturverzerrung und sehr wahrscheinlich ein potentialabhängiger Transferkoeffizient α die Komplexität dieses Vorganges bestimmen. Erste Simulationen zeigen, dass zumindest die Form der experimentellen Kurven, und zwar oxidativ für **1** und reduktiv für $\mathbf{1}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ mit einem einzigen Satz kinetischer und thermodynamischer Parameter nachgebildet werden kann.

1,11-Diaza-1,11-dimethyl-13,15,17-tris(dimethylamino)-14-(4,4-dimethyl-piperidino)-[11]metacyclophan (**2**), 1,6,13,18-Tetraaza-9,21-bis(2-methoxyethyl-*N*-methylamino)-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-1,6,13,18-tetramethyl-[6₂](1,3)cyclophan (**3**) und 1,6,13,18,22,27-Hexaaza-1,6,13,18,22,27-hexamethyl-8,10,12,20,22,24-hexakis(dimethylamino)-[6₃](1,3,5)cyclophan (**4**) sind zunehmend sterisch anspruchsvollere Abkömmlinge von **1**. **2** und **3** unterscheiden sich, was das Redoxverhalten anbelangt, nur wenig von **1** und werden, wie **1**, in vier Schritten oxidiert. Dabei kann **2** ebenfalls bis zum Hexakation oxidiert werden, **3** hat als höchste Oxidationsstufe ein (instabiles) Dodekakation. Bei **4** dagegen zeigt sich ein völlig anderes Bild. Man findet zwar auch vier Oxidationssignale, aber im ersten Elektronentransfer wird nur ein Elektron übertragen und ein Produkt mit der Oxidationsstufe eines Monokations gebildet. Dieses veränderte Oxidationsverhalten hat seine Ursache in den drei Brücken des [6₃]-Cyclophans, die verhindern, dass sich das Molekülgerüst verzerren und dadurch die Dikationstufe stabilisieren kann.

2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Oktamethyl-1, 1'-bispyrrol **5** unterliegt einem komplexen Redoxmechanismus, der sich nur für schnelle Zeitskalen auf zwei sukzessive *Ein*-Elektronen-

transfers reduziert. Geht man zu langsameren Zeitskalen über, so beobachtet man, dass langsame Reaktionen, wie die ungewöhnliche H-Atomabstraktion, die Bestandteil zweier Reaktionszyklen des Gesamtmechanismus ist, wirksam werden und die Form der Strom-Spannungskurven beeinflussen. Mit den schrittweise bestimmten thermodynamischen und kinetischen Parametern des Mechanismus lassen sich alle experimentellen Kurven nachbilden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

5.1.1 Geräte und Messbedingungen

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: BRUKER AC 250, Datensystem Aspect 3000. Alle Messwerte sind in ppm angegeben und auf internes Tetramethylsilan bezogen.

UV/vis-Spektroskopie: Registrierendes Spektralphotometer SPECORD M 500, Zeiss, Jena mit 1 cm Quarz-Küvetten.¹ Als Referenz diente das reine Lösungsmittel und die Konzentrationen wurden so gewählt, dass die Extinktion zwischen 0.1 und 1.5 liegt. Die Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration liefert eine Ursprungsgerade, deren Steigung der Extinktionskoeffizient ist.

Elektroanalytische Untersuchungen (CV, CC, CA und Elektrolyse): Potentiostat BAS 100B/W Electrochemical Workstation von BIOANALYTICAL SYSTEMS (BAS, West Lafayette, IN, USA) mit Steuersoftware Version 2.0 und Voltammetric Analyzer CV-50W mit Steuersoftware Version 2.0 ebenfalls von BIOANALYTICAL SYSTEMS.

Elektroden:

Elektrolyseelektroden: Pt-Netzelektroden, Pt/Ir 90/10, Nr. 304 und 306 von DEGUSSA (Hanau).

Arbeitselektrode: Pt-Scheibenelektrode von METROHM (Filderstadt).

Gegenelektrode: Pt-Draht (1 mm Ø, circa 1 cm Eintauchtiefe oder 1 mm Ø, spiralförmig aufgewickelt, Eintauchtiefe der Spirale circa 1 cm).

¹Das Spektrometer mit Quarz-Küvetten wurde vom AK Prof. Gauglitz zur Verfügung gestellt.

Referenzelektrode [104]: Ein Silberdraht ($\varnothing = 0.5$ mm) taucht in eine Lösung von 0.01 M Silberperchlorat AgClO_4 und 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ (Leitsalz) in Acetonitril. Diese Lösung ist über eine Fritte elektrisch leitend mit einer weiteren Lösung von 0.1 mol/l Leitsalz in Acetonitril verbunden. Die Lösung ohne Silbersalz ist über eine Fritte im Kontakt mit einer Haber-Lugin-Kapillare, die mit der Elektrolytlösung des Experimentes gefüllt ist (0.1 M Leitsalz im jeweiligen Lösungsmittel oder -gemisch). Parallel zur Haber-Lugin-Kapillare ist ein in Glas eingeschmolzener Pt-Draht (0.5 mm \varnothing) angebracht, der nur nahe der Spitze der Haber-Lugin-Kapillare mit dem Elektrolyten im Kontakt steht. Der Pt-Draht ist über einen Kondensator ($C = 0.01$ μF) mit dem Silberdraht verbunden.

5.1.2 Material und Chemikalien

Die Grundchemikalien wurden von den Firmen ALDRICH EUROPE (Steinheim), FLUKA (Neu-Ulm) und MERCK (Darmstadt) bezogen. Als Schutzgas diente Argon 4.8 der Firma MESSER-GRIESHEIM (Krefeld).

5.2 Röntgenkristallstrukturbestimmung²

Kristalle von $\text{HDMAB}^{2+}(\text{PF}_6)_2$ wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Salzes in Acetonitril erhalten. Die Röntgenkristallstrukturdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-Diffraktometer aufgenommen. Die Kristalldaten sind in Tabelle 5.1 auf der nächsten Seite zusammengefasst. Die Werte wurden mit $5.6 \leq \theta \leq 65$ gemessen. Es gab 4912 Reflexe, von denen 4489 mit $I \geq 2\sigma$ für die Strukturbestimmung genutzt wurden. Die Struktur wurde mit Anwendung direkter Methoden [105] bestimmt und mit der Vollmatrix-Least-Squares-Methode [106] verfeinert. Die Modellverfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern und den Wasserstoffatomen auf idealen Positionen führte zu $R = 0.085$ mit stark fehlgeordneten PF_6^- -Ionen.

²Ich danke Frau Dr. C. Maichle-Mössmer für die Aufnahme, Auswertung und Interpretation der Röntgenkristallstrukturdaten

Tabelle 5.1: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für $\mathbf{1}^{2+}(\text{PF}_6)_2$.

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2$
Molmasse M_r	626.47 g/mol
Messtemperatur T	293(2) K
Wellenlänge λ	1.54056 Å/Cu $_{K\alpha}$
Kristallsystem/Raumgruppe	orthorhombisch/ $Pbca$
Dimensionen der Einheitszelle:	
a	18.972(2) Å
b	12.6050(14) Å
c	22.8100(12) Å
V	5454.8(9) Å ³
Z	8
Berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$	1.526 mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.408 mm ⁻¹
$F(000)$	2592
Kristallgröße	0.6 × 0.2 × 0.15 mm
Indexbereich	$0 \leq h \leq 22, -1 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 0$
Anzahl gemessener Reflexe	4912
Unabhängige Reflexe	4489 [$R(\text{int}) = 0.0346$]
Beobachtete Reflexe	3285
Kriterium für Beobachtung	$\geq 2\sigma(I)$
Absorptionskorrektur	keine
Daten/Restraints/Parameter	4489/0/347

5.3 Elektroanalytische Untersuchungen

5.3.1 Leitsalz

Als Leitsalz wurde in allen Experimenten Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ($n\text{-Bu}$)₄NPF₆ in einer Konzentration von 0.1 mol/l verwendet. Die Synthese erfolgt entsprechend der von DÜMMLING et al. beschriebenen Methode, desgleichen das Recycling. [107]

5.3.2 Lösungsmittel

Bei den elektrochemischen Untersuchungen wurden Dichlormethan, Acetonitril und eine Mischung dieser beiden Lösungsmittel im Volumenverhältnis (1 : 1) verwendet.

5.3.2.1 Dichlormethan

Das bei den Messungen eingesetzte Dichlormethan stammte von BURDICK & JACKSON (reinst; Stabilisator: Cyclohexen). Dieser Stabilisator lässt sich im Gegensatz zum sonst gebräuchlichen Amylen gut durch fraktionierte Destillation abtrennen. Dazu wurde CH_2Cl_2 über eine Füllkörperkolonne destilliert und danach direkt im Argongegenstrom in einen braunen Stickstoffkolben auf aktiviertes (siehe Abschnitt 5.3.2.4 auf der nächsten Seite), basisches Al_2O_3 gegeben. Dort verblieb es mindestens drei Stunden zum Trocknen und wurde innerhalb weniger Tage verbraucht.

5.3.2.2 Acetonitril

Acetonitril wurde einerseits in der Lösungsmittelmischung aus Dichlormethan und Acetonitril und, in kleinen Mengen, bei jeder Messung für die Referenzelektrode benötigt. Bei der Verwendung von CH_2Cl_2 oder CH_2Cl_2 -haltiger Lösungsmittelmischungen diente CH_3CN auch als „Puffer“ in der Zwischenfritte, um eine Diffusion von Chloridionen aus der Haber-Luggin-Kapillare in die AgClO_4 -Referenzlösung zu unterbinden. Wenn Cl^- -Ionen in die AgClO_4 -Referenzlösung eindiffundieren, fällt AgCl aus und mit der Konzentrationsänderung verschiebt sich auch das Potential der Referenzelektrode.

CH_3CN wurde über CaCl_2 vorgetrocknet, jeweils vier Stunden mit P_2O_5 , Natriumhydrid-Dispersion und nochmals P_2O_5 unter Rückfluss am Sieden gehalten und schließlich abdestilliert. Danach wurde das so vorbereitete CH_3CN in einem Schlenckrohr oder -kolben auf aktiviertes (siehe Abschnitt 5.3.2.4 auf der nächsten Seite) basisches Al_2O_3 gegeben. Die gesamte Trocknung fand unter Argonatmosphäre statt und ergab ein Lösungsmittel, das unter Schutzgas etwa zwei Monate haltbar war.

5.3.2.3 Acetonitril/Dichlormethan (1:1)

Die in vielen Experimenten benutzte Lösungsmittelmischung aus Acetonitril und Dichlormethan wurde wie folgt vorbereitet. In einem braunen Schlenckrohr wird akti-

viertes (siehe Abschnitt 5.3.2.4) basisches Al_2O_3 vorgelegt, auf das gleiche Volumina von dreifach destilliertem Acetonitril (vergleiche Abschnitt 5.3.2.2 auf der vorherigen Seite) und einfach destilliertem Dichlormethan (vergleiche Abschnitt 5.3.2.1 auf der vorherigen Seite) gegeben wurden. Das Lösungsmittel wurde mindestens über Nacht über Al_2O_3 getrocknet und konnte für circa 2 Wochen ohne merklichen Qualitätsverlust gelagert werden.

5.3.2.4 Aktivieren von Aluminiumoxid zur Trocknung der Lösungsmittel

Das bei allen Lösungsmitteln zur Trocknung benötigte basische Al_2O_3 wurde im Hochvakuum ($\leq 10^{-3}$ mbar) mindestens vier Stunden bei 400°C aktiviert [85] und nach Abkühlen unter Argon im Schlenckrohr aufbewahrt.

5.3.3 Messbedingungen

Alle Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur und unter einer Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Bei den Elektrolysen wurde die Zelle auf 17°C (beziehungsweise die jeweils angegebene Temperatur) thermostatiert.

5.3.4 Die Messzellen

Für CV-, CC- und CA-Messungen sowie für Elektrolysen wurden Vollglaszellen verwendet. Diese Zellen besitzen Anschlüsse für Arbeits-, Gegen- und Referenzelektroden und außerdem noch einen Anschluss für Schutzgas/Vakuum.

5.3.4.1 Die Zelle für CV-, CC- und CA-Messungen

Hier wurde eine einteilige Vollglaszelle verwendet, die für ein Volumen von circa 20–30 ml konstruiert wurde. [107] Die Meßzelle wurde bei 140°C im Trockenschrank aufbewahrt und heiß mit der Gegenelektrode bestückt. Danach wurde dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Unter Argon wurden Lösungsmittel in die Zelle einpipettiert, dann die Haber-Luggin-Kapillare eingesetzt. Die Arbeitselektrode wurde etwa 5 min auf einem Filzplättchen mit einer Aufschlammung von Al_2O_3 (WIRTZ-BUEHLER (Düsseldorf), Korngröße etwa $0.3\ \mu\text{m}$) in Wasser poliert und eingesetzt.

5.3.4.2 Die Zelle für Elektrolysen

Die Zelle für Elektrolysen ist thermostatierbar und für ein Volumen von circa 20–45 ml konstruiert. Als Arbeits- beziehungsweise Gegenelektrode dienten die weiter oben (vergleiche Abschnitt 5.1.1 auf Seite 85) beschriebenen Netzelektroden. Arbeits- und Gegenelektrodenraum sind durch eine Fritte räumlich aber nicht elektrisch getrennt.

Diese Elektrolysezelle konnte auch für das Messen von Cyclovoltammogrammen verwendet werden. Dazu wird über einen Anschluss eine Tip-Elektrode in den Arbeitselektrodenraum der Zelle eingeführt. Diejenige Netzelektrode, die in den Elektrolyseexperimenten als Arbeitselektrode dient, wird in den CV-Experimenten als Gegenelektrode geschaltet.

5.3.5 Grundstromkorrektur

Bei CV- CC- und CA-Experimenten ist eine „Grundstromkorrektur“ möglich und auch nötig. Dazu werden jeweils alle geplanten Messungen mit dem reinen Elektrolyten, also ohne Substrat, durchgeführt. Anschließend wird das Substrat zugegeben und die Messserie für jede gewünschte Konzentration wiederholt. Nach beendetem Experiment kann die Grundstromkurve digital (mit der Steuersoftware Version 2.0 der verwendeten BAS 100B/W Electrochemical Workstation) von der entsprechenden Messkurve subtrahiert werden.

5.3.6 Die Potentialreferenz

Alle angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Ferrocen/Ferrocinium-Potential, das als externer Standard verwendet wurde. [108]

Die Potentialkorrektur erfolgte gemäß:

$$E_{p, \text{ kor.}} = E_{p \text{ vs. Ag/Ag}^+} - E^0(\text{Cp}_2\text{Fe/Cp}_2\text{Fe}^+) \quad (5.1)$$

wobei $E_{p \text{ vs. Ag/Ag}^+}$ das Potential (gemessen gegen die Ag/Ag⁺-Referenzelektrode) und $E^0(\text{Cp}_2\text{Fe/Cp}_2\text{Fe}^+) = +0.211 \text{ V}$ (Dichlormethan) beziehungsweise $+0.134 \text{ V}$ (Dichlormethan/Acetonitril (1:1)) ist. [28]

5.3.7 Die iR -Kompensation

Insbesondere wenn große Ströme fließen (wegen hoher Konzentration), oder wenn der Widerstand der Analytlösung hoch ist (zum Beispiel in Dichlormethan), beobachtet man den sogenannten iR -Drop, ein Artefakt, das sowohl die Lage als auch die Form von Peaks verändern kann.

Der iR -Drop ist der Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Gegenelektrode über die Lösung hinweg. Sobald ein Strom fließt muss dieses Glied berücksichtigt werden.

Das BAS 100B/W und das CV 50W bietet eine elektronische Kompensationsschaltung für den iR -Drop an.

Folgendes Vorgehen hat sich dabei als geeignet erwiesen: Nachdem alle relevanten Parameter einer Messung (Vorschubgeschwindigkeit, Scanbereich und insbesondere die Empfindlichkeit) eingestellt wurden, bestimmt man das Ruhepotential der Lösung. Dieses Ruhepotential dient als Testpotential³ für den iR -Test. Nach erfolgtem iR -Test werden die Filteroptionen auf „manuell“ gestellt, aber die automatisch vorgewählten Werte beibehalten.⁴ Danach startet man die eigentliche Messung.

5.3.8 Simulationsrechnungen

Für Simulationsrechnungen stehen mittlerweile mehrere (kommerzielle) Programme zur Verfügung. In der hier vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Programme, CVSIM und DigiSim, eingesetzt.

5.3.8.1 Das Programm CVSIM

Numerische Simulationen [102] mit dem CVSIM-Paket [63] wurden auf einer CONVEX C3860 beziehungsweise einem HP V-Class V2200 des Rechenzentrums der Universität

³Bei der Testmessung darf kein Faradayscher Strom fließen, da dieser die Messung unzuverlässig machen würde. Am Ruhepotential ist man in der Regel weit genug von allen Faradayschen Prozessen entfernt.

⁴Das Umschalten auf „manuell“ bewirkt, dass eine weitere Kapazität in den Steuerkreis des Potentiostaten geschaltet wird, die den Stromkreis zusätzlich stabilisiert. [109]

Tübingen durchgeführt. Das Paket nutzt Splinekollokation [64] mit einem expandierendem Simulationsraum [65]. Im Programm ist entsprechend Gleichung 5.2

$$\alpha = \alpha_0 + (E - E^0) \frac{d\alpha}{dE} \quad (5.2)$$

ein potentialabhängiger Transferkoeffizient α für quasireversible Elektronentransferprozesse implementiert.

5.3.8.2 Das Programm DigiSim

DigiSim ist eine kommerzielle Software (Version 2.1, Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN, USA), die auf herkömmlichen Personalcomputern installiert und betrieben werden kann. Das Programm arbeitet mit dem FIFD-Algorithmus, numerischen Standardoptionen wurden gesetzt. [66] Es wurde semiinfinite Diffusion angenommen. Die „pre-equilibrium“ Option wurde nur für chemische Gleichgewichte freigegeben. Die Temperatur wurde auf 298.2 K gesetzt, alle Transferkoeffizienten mit $\alpha = 0.5$ angenommen und der unkompensierte Widerstand sowie die Doppelschichtkapazität auf den Wert 0 gesetzt. Irreversible chemische Reaktionen wurden durch eine große Gleichgewichtskonstante (10^8 oder 10^{10}) modelliert.

Literaturverzeichnis

- [1] A.J. BIRCH, *J. Chem. Soc.* 430 – 436 (1944).
- [2] A. CALHOUN und G.A. VOTH, *J. Chem. Phys.* 109, 4569 – 4575 (1998).
- [3] D.H. EVANS, *Acta Chem. Scand.* 52, 194 – 197 (1998).
- [4] C.P. ANDRIEUX, *Pure Appl. Chem.* 66, 2445 – 2450 (1994).
- [5] C.P. ANDRIEUX und J.M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem.* 28, 339–348 (1970).
- [6] T. MATSUE und D.H. EVANS, *J. Electroanal. Chem.* 168, 287 (1984).
- [7] K. HINKELMANN und J. HEINZE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91, 243 – 249 (1987).
- [8] T. MATSUE, D.G. WILLIAMS und D.H. EVANS, *J. Electroanal. Chem.* 233, 63 – 76 (1987).
- [9] G.N. KAMAU und J.F. RUSLING, *J. Electroanal. Chem.* 292, 187 (1990).
- [10] J.D. NORTON, W.E. BENSON, H.S. WHITE, B.D. PENDLEY und H.D. AB-
RUÑA, *Anal. Chem.* 63, 1909 – 1914 (1991).
- [11] J.D. NORTON und H.S. WHITE, *J. Electroanal. Chem.* 325, 341 (1992).
- [12] R.F. ZHOU und D.H. EVANS, *J. Electroanal. Chem.* 385, 201 – 207 (1995).
- [13] C. AMATORE, M.F. BENTO und M.I. MONTENEGRO, *Anal. Chem.* 67, 2800 –
2811 (1995).
- [14] C. AMATORE, S.C. PAULSON und H.S. WHITE, *J. Electroanal. Chem.* 439, 173 –
182 (1997).
- [15] J. PHELPS und A.J. BARD, *J. Electroanal. Chem.* 68, 313 – 335 (1976).
- [16] D.H. EVANS und K. HU, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, 3983 – 3990 (1996).

- [17] F. AMMAR und J.M. SAVÉANT, *J. Electroanal. Chem.* **47**, 115 – 125 (1973).
- [18] M.D. RYAN, D.D. SWANSON, R.S. GLASS und G.S. WILSON, *J. Phys. Chem.* **85**, 1069 – 1075 (1981).
- [19] M.C. MIRAS, J.J. SILBER und L. SERENO, *J. Electroanal. Chem.* **201**, 367 – 386 (1986).
- [20] D.H. EVANS, *Chem. Rev.* **90**, 739 – 751 (1990).
- [21] E. AHLBERG, O. HAMMERICH und V.D. PARKER, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 844 – 849 (1981).
- [22] B.A. OLSEN und D.H. EVANS, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 839 – 843 (1981).
- [23] D.H. EVANS und N. XIE, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 315 – 320 (1983).
- [24] A. FITCH und D.H. EVANS, *J. Electroanal. Chem.* **202**, 83 – 92 (1986).
- [25] W.J. BOWYER, E.E. ENGELMAN und D.H. EVANS, *J. Electroanal. Chem.* **262**, 67 – 82 (1989).
- [26] K. DEUCHERT und S. HÜNIG, *Angew. Chem.* **90**, 927 – 1018 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 875 (1978).
- [27] J. HEINZE, *Angew. Chem.* **93**, 186 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 202 (1981).
- [28] M. WÜRDE, *Oxidation von Hexaaminobenzolderivaten—Untersuchung mit elektrochemischen Methoden*, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1996.
- [29] J.J. WOLFF, S.F. NELSEN, D.R. POWELL und B. NUBER, *Angew. Chem.* **104**, 899 – 901 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 882 – 884 (1992).
- [30] A. ZIETSCH, *Dimere Hexaaminobenzole — Synthese, Struktur und Redox Eigenschaften neuartiger Azacyclophane*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1997.
- [31] J.J. WOLFF, A. ZIETSCH, H. IRNGARTINGER und T. OESER, *Angew. Chem.* **109**, 637 – 639 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 621 – 623 (1997).
- [32] H. KOTOWSKI, *Zyklische Liganden mit ringständigen und peripheren Stickstoffatomen: Zur Koordinationschemie des Pyrrols, Imidazols und 2-Iminoimidazolins*, Dissertation, Universität Tübingen, 1997.
- [33] R.W. JOHNSON, *Tetrahedron Lett.* **8**, 589 – 592 (1976).

-
- [34] J. THOMAIDES, P. MASLAK und R. BRESLOW, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3970 – 3979 (1988).
- [35] J.M. CHANCE, B. KAHR, A.B. BUDA, J.P. TOSCANO und K. MISLOW, *J. Org. Chem.* **53**, 3226 – 3232 (1988).
- [36] M. DIETRICH und J. HEINZE, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5142 – 5145 (1990).
- [37] R.B. UPASANI, L.Y. CHIANG, D.P. GOSHORN und P. TINDALL, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **190**, 35 – 43 (1990).
- [38] D. HENSELER und G. HOHLNEICHER, *Journal of Molecular Structure—Theochem* **497**, 145 – 156 (2000).
- [39] A.R. KATRITZKY, C.W. REES und K.T. POTTS (Hrsg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Band 4, Pergamon, Oxford, 1984.
- [40] R.A. JONES, *Pyrrroles (The Chemistry of Heterocyclic Compounds)*, John Wiley & Sons, New York, 1990/1992.
- [41] A.R. KATRITZKY, C.W. REES und E.F.V. SCRIVEN (Hrsg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Band 2, Pergamon, Oxford, 1996.
- [42] R. KUHN und H. KAINER, *Biochim. Biophys. Acta* **12**, 325 – 328 (1953).
- [43] H. ZIMMERMANN, H. BAUMGÄRTEL und F. BAKKE, *Angew. Chem.* **73**, 808 (1961).
- [44] S.M. BLINDER, M.L. PELLER, N.W. LORD, L.C. AAMODT und N.S. IVANCHUKOV, *J. Chem. Phys.* **36**, 540 – 544 (1962).
- [45] K. SCHILFFARTH und H. ZIMMERMANN, *Chem. Ber.* **98**, 3124 – 3132 (1965).
- [46] R.A. ALLENDOERFER und A.S. POLLOCK, *Mol. Phys.* **22**, 661 – 672 (1971).
- [47] M.R.C. GERSTENBERGER, A. HAAS, B. KIRSTE, C. KRÜGER und H. KURRECK, *Chem. Ber.* **115**, 2540 – 2547 (1982).
- [48] W. FLITSCH, H. PEETERS, W. SCHULTEN und P. RADEMACHER, *Tetrahedron* **34**, 2301 – 2304 (1978).
- [49] E. ORTI, J. SANCHEZ-MARIN, P.M. VIRUELA-MARTIN und F. TOMAS, *Chem. Phys. Lett.* **130**, 285 – 290 (1986).
- [50] W.M.F. FABIAN, *J. Comput. Chem.* **9**, 369 – 377 (1988).

- [51] W. FLITSCH und H. PEETERS, *Chem. Ber.* **106**, 1731 – 1735 (1973).
- [52] W. FLITSCH und H. PEETERS, *Chem. Ber.* **110**, 273 – 279 (1977).
- [53] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 138 ff., John Wiley, New York, 1980.
- [54] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 203, John Wiley, New York, 1980.
- [55] Persönliche Mitteilung von Frau Dr. C. Maichle-Mössmer, Universität Tübingen.
- [56] S. DÄHNE und D. LEUPOLD, *Angew. Chem.* **78**, 1029 – 1039 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 984 (1966).
- [57] K. HU und D.H. EVANS, *J. Electroanal. Chem.* **423**, 29 – 35 (1997).
- [58] K. HU und D.H. EVANS, *J. Phys. Chem.* **100**, 3030 – 3036 (1996).
- [59] R.S. NICHOLSON und I. SHAIN, *Anal. Chem.* **36**, 706 – 723 (1964).
- [60] J.-M. SAVÉANT, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6788 – 6795 (1987).
- [61] J.-M. SAVÉANT, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10595 – 10602 (1992).
- [62] J.-M. SAVÉANT, *Acc. Chem. Res.* **26**, 455 – 461 (1993).
- [63] B. SPEISER, *Comput. Chem.* **14**, 127 – 140 (1990).
- [64] P. HERTL und B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* **217**, 225 – 238 (1987).
- [65] P. URBAN und B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* **241**, 17 – 31 (1988).
- [66] M. RUDOLPH, D.P. REDDY und S.W. FELDBERG, *Anal. Chem.* **66**, 589A – 600A (1994).
- [67] J.S. MILLER, D.A. DIXON, J.C. CALABRESE, C. VAZQUEZ, P.J. KRUSIC, M.D. WARD, E. WASSERMAN und R.L. HARLOW, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 381 – 398 (1990).
- [68] N. KUHN, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **99**, 707 – 715 (1990).
- [69] J. ZAKRZEWSKI, *Heterocycles* **31**, 383 (1990).
- [70] CH. JANIAK und N. KUHN, in *Advances in Nitrogen Heterocycles*, Band 2, 179 – 210, JAI Press, Greenwich, Connecticut (1996).

-
- [71] G. MAIER, N.H. WIEGAND, S. BAUM, R. WÜLLNER, W. MAYER und R. BOESE, *Chem. Ber.* *122*, 767 – 779 (1989).
- [72] N. KUHN, E.-M. HORN, E. ZAUDER, D. BLÄSER und R. BOESE, *Angew. Chem.* *100*, 572 – 573 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *27*, 579 – 580 (1988).
- [73] N. KUHN, M. SCHULTEN, E. ZAUDER, N. AUGART und R. BOESE, *Chem. Ber.* *122*, 1891 – 1896 (1989).
- [74] N. KUHN, A. KUHN und E.-M. LAMPE, *Chem. Ber.* *124*, 997 – 1002 (1991).
- [75] N. KUHN, J. KREUTZBERG, E.-M. LAMPE, D. BLÄSER und R. BOESE, *J. Organomet. Chem.* *458*, 125 – 129 (1993).
- [76] G. KORSCHUN, *Ber. Dt. Chem. Ges.* *37*, 2183 – 2195 (1904).
- [77] C. CHANG und R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.* *53*, 2353 – 2357 (1931).
- [78] W. FLITSCH, U. KRÄMER und H. ZIMMERMANN, *Chem. Ber.* *102*, 3268 – 3276 (1969).
- [79] W. FLITSCH und W. SCHULTEN, *Synthesis* 414 – 415 (1977).
- [80] K.G. HANCOCK und P.L. WYLIE, *J. Org. Chem.* *42*, 1850 – 1856 (1977).
- [81] R.S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* *38*, 1406 (1966).
- [82] A. SMIE und J. HEINZE, *Angew. Chem.* *109*, 375 – 379 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* *36*, 363 – 367 (1997).
- [83] A. MERZ, J. KRONBERGER, L. DUNSCH, A. NEUDECK, A. PETR und L. PARKANYI, *Angew. Chem.* *111*, 1533 – 1538 (1999).
- [84] J.M. SAVÉANT und E. VIANELLO, *Electrochim. Acta* *12*, 629 – 646 (1967).
- [85] S. DÜMMLING, B. SPEISER, N. KUHN und G. WEYERS, *Acta Chem. Scand.* *53*, 876 – 886 (1999).
- [86] K. HESSE, S. HÜNIG und H. WENNER, *Liebigs Ann. Chem.* 2079 – 2086 (1982).
- [87] S.F. NELSEN, *Acc. Chem. Res.* *14*, 131 – 145 (1981).
- [88] S.F. NELSEN, *Adv. Electr. Transf. Chem.* *3*, 167 – 189 (1993).
- [89] S.F. NELSEN, L.-J. CHEN, P.A. PETILLO, D.H. EVANS und F.A. NEUGEBAUER, *J. Am. Chem. Soc.* *115*, 10611 – 10620 (1993).

- [90] S.F. NELSEN, L.-J. CHEN, M.T. RAMM, G.T. VOY, D.R. POWELL, M.A. ACCOLA, T.R. SEEHAFFER, J.J. SABELKO und J.R. PLADZIEWICZ, *J. Org. Chem.* **61**, 1405 – 1412 (1996).
- [91] M. DIETRICH, J. HEINZE, H. FISCHER und F.A. NEUGEBAUER, *Angew. Chem.* **98**, 999 – 1000 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 1021 (1986).
- [92] M. DIETRICH, J. HEINZE, C. KRIEGER und F.A. NEUGEBAUER, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5020 – 5030 (1996).
- [93] S.F. NELSEN, S.C. BLACKSTOCK und K.J. HALLER, *Tetrahedron* **42**, 6101 – 6109 (1986).
- [94] M. SCHMITTEL und A. BURGHART, *Angew. Chem.* **109**, 2659 – 2699 (1997); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2551 – 2589 (1997).
- [95] N.G. CONNELLY und W.E. GEIGER, *Chem. Rev.* **96**, 877 – 910 (1996).
- [96] L.K. BIENIASZ, S. DÜMMLING, B. SPEISER und M. WÜRDE, *J. Electroanal. Chem.* **447**, 173 – 186 (1998).
- [97] R.F. DAPO und C.K. MANN, *Anal. Chem.* **35**, 677 – 680 (1963).
- [98] C.D. RUSSELL, *Anal. Chem.* **35**, 1291 – 1292 (1963).
- [99] K.L. HANDOO, J.-P. CHENG und V.D. PARKER, *Acta Chem. Scand.* **47**, 626 – 628 (1993).
- [100] J.M. SAVÉANT und E. VIANELLO, *Electrochim. Acta* **8**, 905 – 923 (1963).
- [101] P. HERTL und B. SPEISER, *J. Electroanal. Chem.* **250**, 237 – 256 (1988).
- [102] B. SPEISER, in A.J. BARD und I. RUBINSTEIN (Hrsg.), *Electroanalytical Chemistry*, Band 19, 1 – 108, Marcel Dekker, New York (1996).
- [103] W. LUO, S.W. FELDBERG und M. RUDOLPH, *J. Electroanal. Chem.* **368**, 109 – 113 (1994).
- [104] B. GOLLAS, B. KRAUSS, B. SPEISER und H. STAHL, *Curr. Sep.* **13**, 42 – 44 (1994).
- [105] G.M. SHELDRIK, SHELX-86, Programm for Solving Crystal Structures, Technical report, Universität Göttingen, 1986.
- [106] G.M. SHELDRIK, SHELXL-93, Programm for Crystal Structure Refinement, Technical report, Universität Göttingen, 1993.

-
- [107] S. DÜMMLING, E. EICHHORN, S. SCHNEIDER, B. SPEISER und M. WÜRDE, *Curr. Sep.* 15, 53 – 56 (1996).
- [108] G. GRITZNER und J. KŮTA, *Pure Appl. Chem.* 56, 461 – 466 (1984).
- [109] Persönliche Mitteilung von J. Howell, BAS, West Lafayette, IN, USA.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, B. Koppenhoefer, D. Krug, W. Koch, E. Lindner, H. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, A. Rieker, W. Rundel, V. Schurig, E. Schweda, F.F. Seelig, H.-U. Siehl, B. Speiser, Ha. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, H.-D. Wiemhöfer, M. Wolff, K.-P. Zeller, C. Ziegler.