

# Elektrochemische Untersuchungen an Ir-Tripod-Komplexen

(Tripod =  
*cis,cis*-1,3,5-(PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-1,3,5-X<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:  
X = CN, COOMe, CH<sub>2</sub>OMe)

DISSERTATION

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

2002

vorgelegt von  
Silke Buchmann

Tag der mündlichen Prüfung:

05.08.2002

Dekan:

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. B. Speiser

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. A. Mayer

# Danksagungen

Herrn Prof. Dr. B. Speiser danke ich für die Themenstellung, die hervorragende Betreuung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und die bei der Durchführung der Arbeit gewährten Freiheiten.

Herrn Prof. Dr. H. A. Mayer danke ich für eine stets offene Tür und viele hilfreiche Diskussionen.

Den Mitarbeitern im AK Speiser Stefan Dümmling, Steffen Heiß, Kai Ludwig, Wolfgang Märkle, Filip Novak, Dirk Ruff, Andreas Stauß, Carsten Tittel, Tina Wizemann, Marc Würde, Ioannis Zagos und Robert Ziegler danke ich für viele Gespräche und Anregungen.

Vielen Dank den Kolleginnen und Kollegen vom Graduiertenkolleg „Chemie in Interphasen“ für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Strähle danke ich für die Möglichkeit, IR-Spektren aufzunehmen.

Für die unbürokratische Hilfe der Glaswerkstatt zu jeder Zeit danke ich den Glasbläsern.

Paul Schuler danke ich für die Aufnahme der ESR-Spektren.

Dem Graduiertenkolleg „Chemie in Interphasen“ und der Max-Buchner-Forschungstiftung gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung.

Last but not least geht mein Dank an meinen Mann für die aufgebrachte Geduld und manche Abwechslung in den letzten Jahren.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

S. Buchmann, H. A. Mayer, M. Seiler, H. Bertagnolli, S. Steinbrecher, E. Plies, „Electrochemistry of transition metal complex catalysts Part 8. One-electron oxidation of an iridium complex with a cyclohexane-derived tripod phosphine ligand – cyclic voltammetry and preparative electrolysis“, *Electrochim. Acta* **46** (2001), 3207 – 3217.



# Inhaltsverzeichnis

Danksagungen	i
Abkürzungen und Symbole	vii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Aufgabenstellung</b>	<b>5</b>
<b>3 Analytische Methoden</b>	<b>7</b>
3.1 Cyclische Voltammetrie (CV) . . . . .	7
3.2 Chronocoulometrie (CC) . . . . .	8
3.3 Hold-Ramp-Experimente . . . . .	8
3.4 Präparative Elektrolyse . . . . .	9
3.5 <i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i> (EXAFS) . . . . .	9
3.6 <i>Energie Dispersive X-ray</i> (EDX) . . . . .	10
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>13</b>
4.1 Einleitende Bemerkungen . . . . .	13
4.1.1 CO als Ligand in metallorganischen Komplexen . . . . .	13
4.1.2 Der Vaska-Komplex . . . . .	14
4.1.3 Bedingungen für die Messungen . . . . .	14
4.2 Ir(tdppcyn)(CO)Cl, ( <b>1a</b> ) . . . . .	14

4.2.1	Cyclische Voltammetrie von <b>1a</b> im gesamten zugänglichen Potentialbereich . . . . .	15
4.2.2	Charakterisierung von <b>1a</b> nach dem ersten Oxidationspeak . . . . .	17
4.2.2.1	Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von <b>1a</b> nach dem ersten Oxidationspeak . . . . .	18
4.2.2.2	Simulation der Cyclovoltammogramme von <b>1a</b> . . . . .	22
4.2.2.3	Cyclovoltammetrie von <b>1a</b> bei hohen Konzentrationen . . . . .	25
4.2.2.4	Präparative Elektrolyse von <b>1a</b> im Grenzstrombereich des Oxidationssignals I . . . . .	28
4.2.2.5	Charakterisierung des unlöslichen Elektrolyseprodukts . . . . .	33
4.2.2.6	Spektroskopische Charakterisierung des Elektrolyten nach der Elektrolyse im Grenzstrombereich des Oxidationssignals I . . . . .	39
4.2.3	Charakterisierung von <b>1a</b> nach dem zweiten Oxidationssignal . . . . .	42
4.2.3.1	Präparative Elektrolyse von <b>1a</b> im Grenzstrombereich des Oxidationssignals II . . . . .	50
4.2.4	Elektrochemie von <b>1a</b> unter CO-Atmosphäre . . . . .	52
4.2.4.1	Cyclische Voltammetrie von <b>1a</b> im zugänglichen Potentialbereich unter CO-Atmosphäre . . . . .	53
4.2.4.2	Präparative Elektrolyse von <b>1a</b> unter CO-Atmosphäre . . . . .	56
4.3	Ir(tdppcyme)(CO)Cl, ( <b>1b</b> ) . . . . .	60
4.3.1	Cyclische Voltammetrie von <b>1b</b> im gesamten zugänglichen Potentialbereich . . . . .	62
4.3.2	Charakterisierung der ersten Oxidation von <b>1b</b> . . . . .	65
4.3.2.1	Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie der ersten Oxidation von <b>1b</b> . . . . .	66
4.3.2.2	Simulation der Cyclovoltammogramme von <b>1b</b> . . . . .	69
4.3.2.3	Cyclovoltammetrie von <b>1b</b> bei hohen Konzentrationen . . . . .	71

---

4.3.2.4	Präparative Elektrolyse von <b>1b</b> im Bereich des ersten Oxidationsprozesses . . . . .	72
4.3.2.5	Charakterisierung des unlöslichen Elektrolyseprodukts . . . . .	75
4.3.3	Charakterisierung der zweiten Oxidation von <b>1b</b> . . . . .	80
4.3.3.1	Präparative Elektrolyse von <b>1b</b> im Grenzstrombereich der zweiten Oxidation . . . . .	84
4.4	Ir(tdppcymome)(CO)Cl, ( <b>1c</b> ) . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>91</b>
6.1	Routinemethoden . . . . .	91
6.2	<i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i> (EXAFS) . . . . .	92
6.3	<i>Energie Dispersive X-ray</i> (EDX) . . . . .	92
6.4	Elektroanalytische Methoden (CV, CC, präparative Elektrolyse) . . . . .	93
6.5	Chemikalien . . . . .	95
6.6	Präparativer Teil . . . . .	96
6.6.1	Darstellung von {Di( $\mu$ -chloro)-di[ <i>cis,cis</i> -1,3,5-tris-cyano- <i>cis,cis</i> -1,3,5-tris(diphenylphosphino)cyclohexan]-diiridium}-chlorid ( <b>2a</b> ) . . . . .	96
6.6.2	Darstellung von {Di( $\mu$ -chloro)-di[ <i>cis,cis</i> -1,3,5-tris-(diphenylphosphino)- <i>cis,cis</i> -1,3,5-tris(methoxycarbonyl)-cyclohexan]-diiridium}-chlorid ( <b>2b</b> ) . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Anhang: Tabellen</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>

---



# Abkürzungen und Symbole

$A$	elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode
$c$	Konzentration
CC	Chronocoulometrie
CP-MAS	cross-polarization-magic angle spinning
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
$D_{\text{exp}}$	experimenteller Diffusionskoeffizient
$D_{\text{sim}}$	Diffusionskoeffizient aus Simulationsrechnung
$e^-$	Elektron
$E^0$	Formalpotential
$E_\lambda$	Umkehrpotential
$E_f$	Sprungpotential in der Chronocoulometrie
$E_i$	Startpotential
$E_p$	Peakpotential
$\Delta E_p$	Peakpotentialdifferenz
e <sup>-</sup>	Elektron pro Molekül
$F$	Faraday-Konstante
Fc	Ferrocen
$\text{Fc}^+$	Ferrociniumion
$i_p$	Peakstrom im Cyclovoltammogramm
$i_p^{\text{ox}}$	Oxidationspeakstrom
$i_p^{\text{red}}$	Reduktionspeakstrom
$i_p/\sqrt{v} c$	Peakstromfunktion
IR	Infrarotspektroskopie
$k$	Wellenvektor
$k_s$	Geschwindigkeitskonstante des Elektronenübergangs
$m$	Masse
m	Multipllett (NMR-Spektroskopie)
Me	Methyl
mM	Millimol/Liter
$n$	Stoffmenge
$\text{NBu}_4\text{PF}_6$	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
NMR	Kernresonanzspektroskopie
$Q$	elektrische Ladung

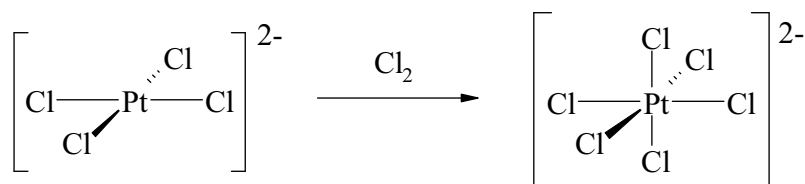
$r$	Abstand
$R$	allgemeine Gaskonstante
$s$	Singulett (NMR-Spektroskopie)
$t$	Zeit
$T$	absolute Temperatur
$\tau$	Pulsweite des Chronocoulometrie-Experiments
$v$	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
$\alpha$	Transferkoeffizient
$\delta$	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
$\nu$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)

# 1 Einleitung

Für die Herstellung von wichtigen synthetischen Chemikalien kommen Katalysatoren zum Einsatz. Dabei erhöhen die Katalysatoren die Geschwindigkeit einer Reaktion, ohne selbst verbraucht zu werden [1].

Als Katalysatoren eignen sich besonders Metall-Komplexe, die eine freie oder zumindest schwach koordinierte Stelle besitzen, sie sind koordinativ ungesättigt. Dies ermöglicht eine lockere Bindung der Reaktanten an das Metallatom und eine leichte Abgabe des Produkts aus der Koordinationssphäre [2].

In der Katalyse haben sich Übergangsmetall-Komplexe als effektive Katalysatoren erwiesen. Sie werden häufig zur katalytischen Oxidation von organischen Substanzen eingesetzt. Dabei tritt das Metallatom im katalytischen Zyklus mit unterschiedlichen Oxidationsstufen auf. Nimmt ein Komplex einen Reaktionspartner auf, wobei die Koordinationszahl vergrößert wird und womit formal eine Elektronenabgabe verbunden ist, spricht man von einer *oxidativen Addition*. Eine Abnahme der Koordinationszahl verbunden mit einer formalen Erniedrigung der Oxidationszahl des Übergangsmetalls bezeichnet man als *reduktive Eliminierung* [3].



**Schema 1:** Oxidative Addition an einen Übergangsmetall-Komplex.

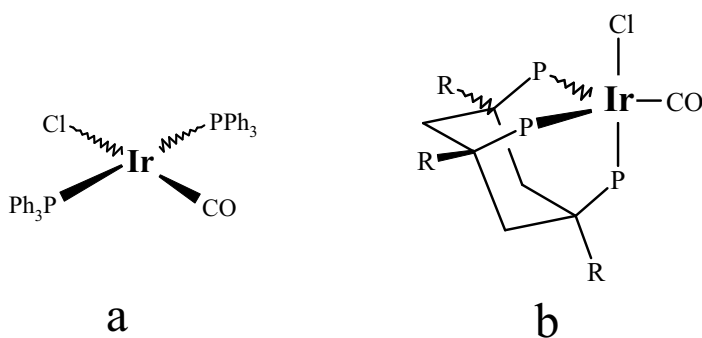
Bei der Katalyse kann der Katalysator-Komplex entweder homogen im Reaktionsgemisch verteilt [4–8] oder heterogen an ein Trägermaterial gebunden [9–11] vorliegen. Bei der homogenen Katalyse sind gegenüber der heterogenen meist höhere Selektivitäten und Reaktivitäten erreichbar. Der Vorteil der heterogenen Katalyse liegt dagegen in der leichteren Abtrennbarkeit des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch.

Um die Vorteile von heterogener und homogener Katalyse zu verbinden, wurde das Konzept der Interphase vorgeschlagen [12, 13]. In Interphasen sind die reaktiven Zentren an ein Polymer gebunden. Diese stationäre Phase wird auf molekularer Ebene von der mobilen Phase, die ein oder mehrere Substrate und gegebenenfalls Reagenzien enthält, durchdrungen. Das Polymer quillt, es entsteht eine räumliche Ordnung, jedoch keine homogene Mischung [13]. In den Bereichen molekularer Durchdringung weisen die reaktiven Zentren der Stationärphase eine ähnlich hohe Beweglichkeit wie in homogener Lösung auf. Im Gegensatz zu einem heterogenen System können im gesamten Volumen der Interphase Reaktionen ablaufen und nicht nur an der Phasengrenze. Zusätzlich bleibt die Stationärphase aber von der Reaktionsmischung, z. B. durch Filtration, leicht abtrennbar.

Damit die reaktiven Zentren eine möglichst hohe Beweglichkeit in der Interphase besitzen, werden sie meist über einen Spacer an das Polymergerüst angebunden. Hierzu ist die Funktionalisierung eines oder mehrerer Liganden notwendig. Über die Wahl der Liganden und deren Funktionalisierung können weitere Eigenschaften wie Reaktivität oder Löslichkeit des Katalysators beeinflusst werden [14–17].

Eine herausragende Stellung unter den Katalysatoren nehmen inzwischen die durch Polyphosphan-Liganden stabilisierten Übergangsmetall-Komplexe ein. Die Polyphosphan-Liganden bilden hierbei stabile Chelat-Komplexe mit Metallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Sie passen sich an verschiedene Koordinationszahlen und Geometrien an und bewirken eine hohe Basizität und Nukleophilie des Metallzentrums, an das sie koordiniert sind [18, 19].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung von Ir-Verbindungen, an die ein *ipso*-funktionalisierter tripodaler Phosphan-Ligand koordiniert ist (vergleiche Schema 2).



**Schema 2:** Struktur des Vaska- (a) und der Tripod-Komplexe (b).



---

Die verwendeten Verbindungen sind Analoga des Vaska-Komplexes, wobei die beiden Triphenylphosphan-Liganden durch einen in *cis,cis*-1,3,5-Position phosphanylierten Cyclohexanring ersetzt wurden. Alle drei Diphenylphosphanyl-Gruppen des Liganden koordinieren an das Ir-Atom und bilden so eine Adamantan-ähnliche stabile Struktur [20]. Diese Koordination ist für Ir<sup>+I</sup> nicht ungewöhnlich [21].

Eine Funktionalisierung des Cyclohexan-Liganden in *ipso*-Position variiert einerseits die elektronischen Einflüsse auf das zentrale Ir-Atom und ermöglicht andererseits bei Einführung geeigneter Substituenten die Einbindung in eine Interphase. Die elektronischen Gegebenheiten am Komplexzentrum sind von entscheidender Bedeutung für die Reaktivität des Katalysators. Durch die Einführung geeigneter Liganden kann die elektronische Umgebung des Zentralatoms für den jeweiligen Bedarf maßgeschneidert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden zur Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Vaska-Analoga elektrochemische Methoden eingesetzt.

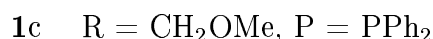
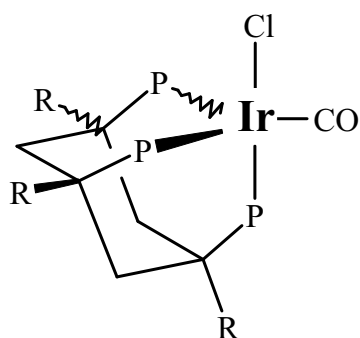
Für das elektrochemische Interesse an Übergangsmetall-Komplexen mit katalytischer Wirkung gibt es mehrere Gründe. Die meisten Katalysatoren sind redoxaktiv, da das Übergangsmetall-Zentralatom in mehreren Oxidationsstufen stabil ist. Der Übergang zwischen den einzelnen Oxidationsstufen wird durch elektrochemische Parameter (Formalpotential  $E^0$ ,  $k_s$ ) charakterisiert. Findet zwischen Substrat und Katalysator eine Wechselwirkung statt, so wäre eine Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften des Komplexes denkbar [22]. Somit könnten solche Wechselwirkungen durch elektrochemische Methoden indirekt verfolgt werden. Über die Oxidationsstufe des Übergangsmetall-Atoms könnte die Wechselwirkung zwischen Substrat bzw. Substraten und dem Katalysator beeinflusst werden. Dies würde eine Kontrolle der Reaktion ermöglichen. Bei katalytischen Reaktionen sind häufig Wechsel der Oxidationsstufe des Katalysators beteiligt, so dass eine Aktivierung des Katalysators durch Elektronenübertragungen an einer Elektrode denkbar wäre. Darüberhinaus sind Fälle bekannt, bei denen sogar eine Katalyse durch Elektronentransfer, und damit eine Änderung der Oxidationsstufe des Katalysators, erst ermöglicht wird [23, 24].



## 2 Aufgabenstellung

Komplexe mit tripodalen Phosphan-Liganden sind als Katalysatoren bei der Hydroformylierung und Hydrierung einsetzbar [25]. Um den katalytischen Prozess optimieren zu können, ist ein detailliertes Verständnis der ablaufenden Teilschritte während der Reaktion notwendig. Ein dabei häufig vorkommender Schritt ist der Wechsel der Oxidationsstufe am Zentralatom des Katalysators. Diese Redox Eigenschaften lassen sich mit Hilfe von elektrochemischen Methoden charakterisieren.

Für die Komplexe **1a** – **1c** konnte in früheren Arbeiten [26, 27] gezeigt werden, dass die Einführung funktioneller Gruppen in die *ipso*-Position des Cyclohexan-Liganden die Elektronendichte am Metallzentrum beeinflusst [27]. Dies äußert sich in einer nahezu linearen Abhängigkeit der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum von der Gruppenelektro negativität [28] der funktionellen Gruppen im Cyclohexan-Liganden und lässt den Schluss zu, dass die Elektronendichte am Zentralatom durch induktive Effekte der funktionellen Gruppen gesteuert wird [27]. Dieser Substituenteneinfluss auf die Elektronendichte am Metallatom könnte sich bei den elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen bemerkbar machen. Verbindung **1c** dient als Modellsubstanz, die über eine PEG-basierte Spacergruppe in eine Interphase eingebunden werden kann [25, 29]. Eine Interphase stellt jedoch bereits ein sehr komplexes System dar.



In der vorliegenden Arbeit sollen daher die Redoxeigenschaften und Reaktionsmechanismen der Komplexe **1a** – **1c** in homogener Lösung detailliert untersucht werden. Die Frage nach dem Einfluss der funktionellen Gruppen im Ligandengerüst auf das Redoxverhalten soll ebenfalls beleuchtet werden. Durch die Untersuchung der Stabilität verschiedener Oxidationsstufen erhofft man sich Aufschluss über die an einer Katalyse solcher Komplexe beteiligten Redoxprozesse und die Zugänglichkeit der Reaktionszentren. Für diese Untersuchungen sollen elektroanalytische Methoden wie Cyclovoltammetrie, Chronocoulometrie, präparative Elektrolyse und Hold-Ramp-Experimente zum Einsatz kommen. Die Elektroanalytik soll durch synthetische und spektroskopische Methoden zur Produktanalyse ergänzt werden.

## 3 Analytische Methoden

### 3.1 Cyclische Voltammetrie (CV)

In einem cyclovoltammetrischen Experiment [30] taucht eine stationäre Arbeitselektrode in einen ruhenden Elektrolyten ein. Von einem Anfangspotential  $E_i$  ausgehend, bei dem noch kein Elektrodenvorgang abläuft, wird das Potential mit einer konstanten Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  variiert, bis das Umschaltpotential  $E_\lambda$  erreicht ist. Nun wird die Richtung der Spannungsänderung umgekehrt und  $E$  bis zum Erreichen des Ausgangspotentials oder eines zweiten Umschaltpotentials  $E_{\lambda_2}$  variiert. Wird solch ein Zyklus mehrfach durchfahren, spricht man von Multizyklus-Experimenten. Gemessen und als Funktion von  $E$  aufgezeichnet wird der Strom  $i$ , der durch die Arbeitselektrode fließt.

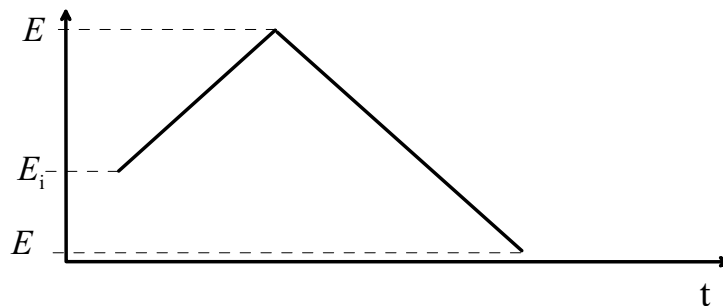


Abbildung 3.1: Potentialverlauf bei Cyclovoltammetrie-Experimenten.

Mit Hilfe von Cyclovoltammetrie-Experimenten lassen sich oft sehr schnell qualitative Informationen über Reaktionen erhalten, die durch Elektrodenvorgänge initiiert werden. Selbst gekoppelte elektrochemische und chemische Reaktionen mit komplizierten Mechanismen lassen sich untersuchen. Neben qualitativen Aussagen können aus Voltammogrammen oft auch quantitative Werte wie Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen oder Standardpotentiale  $E^0$  abgeleitet werden.

## 3.2 Chronocoulometrie (CC)

In einem chronocoulometrischen Experiment taucht wiederum eine stationäre Arbeitselektrode in einen ruhenden Elektrolyten ein. Von einem Startpotential  $E_i$ , bei dem noch keine elektrochemischen Vorgänge ablaufen, wird das Elektrodenpotential auf einen Wert  $E_f$  im Grenzstrombereich verändert und für eine Zeitspanne  $\tau$  dort gehalten. Während dieser Zeit wird die integrierte Stromkurve als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Anschließend wird das Potential wieder auf den Startwert  $E_i$  zurückgesetzt und bis zum Zeitpunkt  $2\tau$  erneut die Ladungs-Zeit-Kurve aufgezeichnet. Aus solchen „double-step“-Experimenten [31] können quantitative Informationen über Elektrodenvorgänge abgeleitet werden.

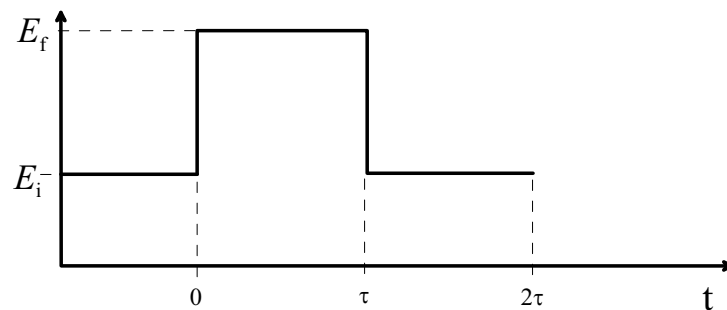


Abbildung 3.2: Potentialverlauf bei Chronocoulometrie-Experimenten.

## 3.3 Hold-Ramp-Experimente

Bei Hold-Ramp-Experimenten wird im ruhenden Elektrolyten von einem Startpotential  $E_i$  das Potential wie bei der Cyclovoltammetrie zunächst mit einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  bis zu einem Umschaltpotential  $E_\lambda$  variiert. Im Gegensatz zur Cyclovoltammetrie wird jedoch die Richtung der Spannungsänderung nicht sofort umgedreht, sondern das Potential bei  $E_\lambda$  gehalten. Dies entspricht einer Elektrolyse bei  $E_\lambda$ , allerdings im ruhenden Elektrolyten. Nach einer Zeit  $t$  wird die Spannungsänderung umgedreht und wiederum linear variiert. Hierbei kann eine zum ersten Scan verschiedene Vorschubgeschwindigkeit gewählt werden.

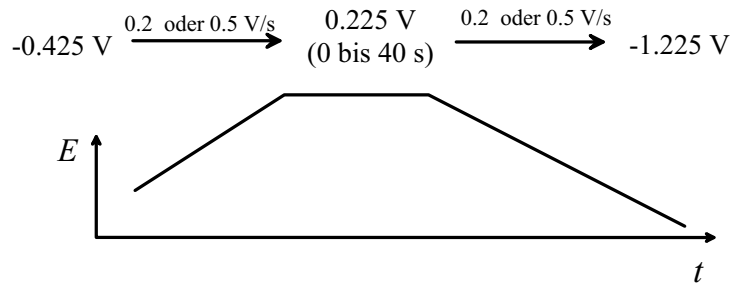


Abbildung 3.3: Potentialverlauf bei Hold-Ramp-Experimenten (Beispiel).

### 3.4 Präparative Elektrolyse

Das Ziel einer präparativen Elektrolyse ist die makroskopische Umsetzung einer Substanz durch eine Elektrodenreaktion. Dazu wird an eine Elektrode mit größtmöglicher Oberfläche ein Potential im Grenzstrombereich angelegt. Das Potential wird bis zu einem Abbruchkriterium gehalten und der Stromfluss aufgezeichnet. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt gerührt, um eine möglichst schnelle und vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Aus der bei der Elektrolyse geflossenen Ladung lässt sich die Anzahl der pro Molekül übertragenen Elektronen berechnen. Am Ende der Elektrolyse können die Produkte der elektrochemischen Reaktion in makroskopischen Mengen isoliert werden.

### 3.5 Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

In einem *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*-Experiment (EXAFS-Experiment) [32] wird eine Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Energie  $E$  bestrahlt. Beim Durchgang durch Materie der Schichtdicke  $d$  wird der Röntgenstrahl nach dem Gesetz

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d} \quad (3.1)$$

geschwächt, wobei  $I_0(E)$  für die Intensität des einfallenden und  $I(E)$  für die des durchgelassenen Röntgenstrahls steht.  $\mu(E)$  ist der lineare Absorptionskoeffizient, der von der Energie abhängig ist. Mit zunehmender Energie  $E$  des einfallenden Röntgenstrahls nimmt  $\mu(E)$  ab, allerdings nur bis zu einer Energie, die ausreicht, um ein Rumpfelektron

des betrachteten Atoms abzuspalten. Bei dieser Energie nimmt der Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  abrupt zu, um danach wieder kontinuierlich abzufallen. Eine genauere Messung des Röntgenabsorptionskoeffizienten zeigt jedoch, dass dieser Verlauf nur für ein isoliertes Atom zutrifft. Ist das Absorberatom hingegen von anderen Atomen umgeben, so treten bis zu einem Energiebereich von  $\approx 1000$  eV oberhalb der Absorptionskante feine Oszillationen des Absorptionskoeffizienten auf.

Durch die Absorption von Röntgenstrahlung wird ein Rumpfelektron angeregt. Das dabei erzeugte Photoelektron kann als eine vom Absorberatom ausgehende Kugelwelle aufgefasst werden. Diese Kugelwelle wird von den umgebenden Atomen zurückgestreut und es entsteht eine Überlagerung von aus- und einlaufender Welle. Die dadurch entstehenden positiven und negativen Interferenzen bewirken Oszillationen bei der Auftragung des Absorptionskoeffizienten gegen die Energie. Die Oszillationen im Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  hängen damit vom Abstand  $r_j$ , der Zahl der benachbarten Atome  $N_j$  und ihrer Art  $j$  ab. Die benachbarten Atome bewegen sich aufgrund der thermischen Schwingung um einen mittleren Abstand zum Absorberatom. Diese Beiträge werden im Debye-Waller-Faktor  $\sigma_j^2$  berücksichtigt.

Die exakte Messung der Energieabhängigkeit des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  eignet sich dazu, die lokale Umgebung eines Absorberatoms zu bestimmen. Da die Lage der Absorptionskante vom Absorberelement selber abhängt, kann durch die geeignete Wahl der Energie des einfallenden Röntgenstrahls ein bestimmtes Element angeregt und selektiv dessen Umgebung ermittelt werden [32].

Um einen Zusammenhang zwischen den Größen, die die Nahordnung um das Absorberatom charakterisieren, und dem Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  herzustellen, wird zunächst eine Untergrundkorrektur vorgenommen und anschließend in die EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  umgeformt. Dabei ist  $k$  der Beitrag des Wellenvektors des Photoelektrons. Durch Fourier-Transformation von  $\chi(k)$  ergibt sich eine radiale Verteilungsfunktion  $F(r)$ , die eine radiale Verteilung der Rückstreuer anzeigt. Meist wird der Betrag dieser Funktion dargestellt. Diese Funktion wird dann als Modulfunktion der Fourier-Transformierten bezeichnet. Durch die Multiplikation der EXAFS-Funktion mit  $k^3$  werden Effekte wie die Abnahme der EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  mit zunehmendem  $k$ -Wert kompensiert.

## 3.6 Energie Dispersive X-ray (EDX)

Bei *Energie Dispersive X-ray* (EDX) werden durch Stoßionisation mit Elektronen höherer Energie Rumpfelektronen aus Atomen entfernt. Beim sich anschließenden Sekundärprozess wird das im Rumpfniveaubereich gebildete Loch durch ein Elektron aus einer höher liegenden Schale aufgefüllt. Die dabei für jedes Element charakteristische



emittierte Röntgenstrahlung wird mit einem energiselektiven Halbleiterdetektor analysiert [33].

Über die Quantifizierung der EDX-Daten kann eine Zusammensetzung der Probe bestimmt werden [34]. Zur Quantifizierung von EDX-Daten muss eine Korrektur vorgenommen werden. Die dabei angewandte ZAF-Methode berücksichtigt, dass für Elemente mit höherer Ordnungszahl ( $Z$ ) eine andere Ausbeute an Röntgenquanten erhalten wird, führt eine Absorptionskorrektur ( $A$ ) ein und erfasst mit der Fluoreszenzkorrektur ( $F$ ) Sekundäreffekte [35].

Die aus der quantitativen EDX-Analyse erhaltenen Massen-% der einzelnen Elemente müssen noch mit den für die vermutete theoretische Zusammensetzung berechneten Werten verglichen werden. Dabei ist zu beachten, dass mit EDX kein Wasserstoff detektiert werden kann. Als Einelektronensystem emittiert Wasserstoff keine charakteristische Röntgenstrahlung [36, 37]. Die exakte Quantifizierung leichter Elemente stellt dabei ein prinzipielles Problem bei EDX dar. Dies liegt an Unsicherheiten der Fundamentalparameter bei niedrigen Röntgenstrahlenergien und der Kalibrierung des Spektrometers [36, 37].



# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Einleitende Bemerkungen

### 4.1.1 CO als Ligand in metallorganischen Komplexen

In metallorganischen Verbindungen tritt Kohlenmonoxid häufig als Ligand auf. In verschiedenen Katalysatoren spielt er eine wichtige Rolle [8, 38–43]. Das HOMO im CO-Molekül besitzt  $\sigma$ -Symmetrie. Dient das CO als Ligand, so fungiert dieses  $\sigma$ -Orbital gegenüber einem Metallatom als sehr schwacher Donor und bildet eine  $\sigma$ -Bindung zu diesem aus [1] (siehe Abbildung 4.1). Die LUMOs des CO sind  $\pi^*$ -Orbitale. Koordiniert das CO-Molekül an ein Metallatom, so wird aus dessen besetztem Orbital mit  $\pi$ -Symmetrie Elektronendichte in das  $\pi^*$ -Orbital des CO übertragen (siehe Abbildung 4.1). Dadurch wird die C-O-Bindung gegenüber dem freien CO-Molekül geschwächt. Die Schwächung der C-O-Bindung lässt sich über die Verschiebung der Carbonylschwingung im IR-Spektrum beobachten. Das freie CO-Molekül zeigt eine Absorption bei  $\nu(\text{CO}) = 2143 \text{ cm}^{-1}$  [44]. Ist es dagegen an ein Metall gebunden, so liegt die Absorption je nach Metall und Oxidationsstufe bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen [44].

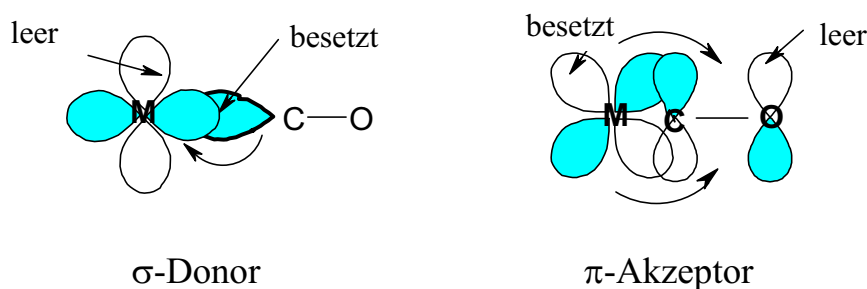


Abbildung 4.1: Orbitalüberlappung zwischen einem Metallatom und CO als Ligand.

### 4.1.2 Der Vaska-Komplex

Der Vaska-Komplex  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$  [4] besitzt eine quadratisch-planare Koordination, wobei die beiden  $\text{PPh}_3$ -Gruppen in *trans*-Stellung stehen. Das Ir-Atom liegt in der Oxidationsstufe +I mit der Elektronenkonfiguration  $d^8$  vor. Der Vaska-Komplex geht oxidative Additionsreaktionen ein, wobei meist stabile oktaedrische  $\text{Ir}^{\text{III}}$ -Komplexe gebildet werden [45]. Elektrochemisch kann er in einer irreversiblen Einelektronenübertragung oxidiert werden [45]. Während der elektrolytischen Oxidation verringert sich die CO-Absorptionsbande bei  $\nu(\text{CO}) = 1965 \text{ cm}^{-1}$  bis sie schließlich ganz verschwindet. Gleichzeitig entwickelt sich eine neue Bande bei  $\nu(\text{CO}) = 2060 \text{ cm}^{-1}$ . Anhand der Anzahl der übertragenen Elektronen wurde eine  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Spezies postuliert [45]. Aufgrund des fehlenden ESR-Signals könnte es sich dabei um eine dimere  $\text{Ir}^{\text{II}}$ -Verbindung handeln, die eine Metall-Metall-Bindung aufweist.

### 4.1.3 Bedingungen für die Messungen

Bei der Durchführung der hier vorgestellten Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrie-Experimente lagen die Konzentrationen im allgemeinen zwischen 0.1 mM und 1 mM. Werden niedrigere Konzentrationen eingesetzt, nimmt die Signalintensität ab und das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert sich. Bei höheren Konzentrationen nimmt der *iR*-drop zu, was ebenfalls verfälschte Messergebnisse zur Folge hat.

Eine für die elektrochemischen Experimente ausreichende Löslichkeit der verwendeten Komplexe ist nur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Daher wurden alle elektrochemischen Experimente in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  besitzt allerdings eine niedrige Viskosität, was bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten  $v \leq 0.05 \text{ V/s}$  zu Störungen durch Konvektion führt. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ( $v \geq 10.24 \text{ V/s}$ ) kann der kapazitive Anfangsstrom nicht mehr vernachlässigt werden, so dass sich der praktisch zugängliche Messbereich auf  $0.05 \leq v \leq 10.24 \text{ V/s}$  beschränkt [46].

Alle angegebenen Potentiale sind auf den externen Standard Ferrocen/Ferrocinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) bezogen [47] (Näheres zur Bestimmung siehe Abschnitt 6.4 auf Seite 94).

## 4.2 $\text{Ir}(\text{tdppcycn})(\text{CO})\text{Cl}$ , $\text{tdppcycn} = \textit{cis,cis}$ -1,3,5-tricyano-1,3,5-tris(diphenylphosphino) cyclohexan (1a)

Carbonylchloro[*cis,cis*-1,3,5-tris(cyano)-1,3,5-tris(diphenylphosphanyl) cyclohexan] iridium(I)  $[\text{Ir}(\text{tdppcycn})(\text{CO})\text{Cl}$ , **1a**] wird durch Umsetzung von  $\text{tdppcycn}$  mit dem

Vaska-Komplex,  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ , als orangefarbene Verbindung erhalten [26]. Dabei geht das Ir-Atom von der quadratisch-planaren Koordination im Vaska-Komplex in eine trigonal-bipyramidale in **1a** über [26], behält jedoch die Oxidationsstufe +I. Unter Schutzgas ist **1a** mehrere Monate stabil.

Das IR-Spektrum von **1a** zeigt für die Carbonylschwingung  $\nu(\text{CO})$  des Komplexes mit  $\nu(\text{CO}) = 1956 \text{ cm}^{-1}$  [48] eine Absorption bei relativ hohen Wellenzahlen. Dies entspricht einer starken C-O-Bindung. Eine starke C-O-Bindung im Liganden wird durch eine geringe Elektronendichte am Ir-Atom bedingt. Damit verbunden ist eine Verstärkung der Ir-CO-Bindung.

### 4.2.1 Cyclische Voltammetrie von **1a** im gesamten zugänglichen Potentialbereich

Das Ir-Atom besitzt in **1a** die formale Oxidationsstufe +I und die Elektronenkonfiguration  $d^8$ . Daher könnte der Komplex sowohl oxidiert als auch reduziert werden. Die Änderung der Oxidationsstufe kann mit der Cyclovoltammetrie verfolgt werden.

Das cyclische Voltammogramm von **1a** wird bei einem Potential von  $E_i = -0.1 \text{ V}$  gestartet. Dort finden keine elektrochemischen Vorgänge statt, es fließt kein Strom. Von diesem „Startpotential“ ausgehend wird das Elektrodenpotential bis  $E_\lambda = +0.775 \text{ V}$  erhöht. Im Fall von **1a** können die Oxidationssignale I und II beobachtet werden (siehe Abbildung 4.2).

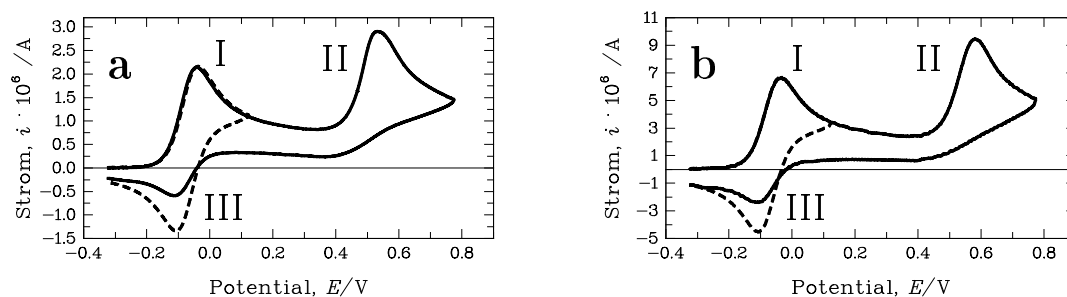


Abbildung 4.2: Cyclovoltammogramme von **1a** mit  $c = 0.305 \text{ mM}$  an einer Pt-Elektrode. Oxidativer Bereich unter Veränderung der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  und des Umschaltpotentials  $E_\lambda$ . a:  $v = 0.05 \text{ V/s}$  und b:  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ;  $E_\lambda = +0.775 \text{ V}$  (—),  $E_\lambda = +0.175 \text{ V}$  (- - -).

Liegt das Umschaltpotential  $E_\lambda$  zwischen den beiden Oxidationssignalen I und II, wird der zu Signal I gehörige Reduktionspeak III gefunden. Die Peakform und Peakpotentialdifferenz deuten auf eine reversible *Einelektronenoxidation* hin. Ein zu Signal II korrespondierendes Reduktionssignal wird nicht gefunden. Dies könnte an einer Folgereaktion des in Peak II erzeugten Produktes liegen. Vergleicht man die Ströme der Oxidationspeaks I und II, so sind sie beide etwa gleich groß. Bei Peak II sollte es sich somit ebenfalls um einen *Einelektronentransfer* handeln.

Durch die Übertragung eines Elektrons in Peak I wird das Ir-Atom in die Oxidationsstufe +II überführt. Das entstandene Produkt ist in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie stabil. Durch die Oxidation im Peak II wird das Ir-Atom in die Oxidationsstufe +III überführt. Diese Oxidationsstufe erweist sich bei **1a** als nicht stabil, der Komplex unterliegt in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie einer Folgereaktion.

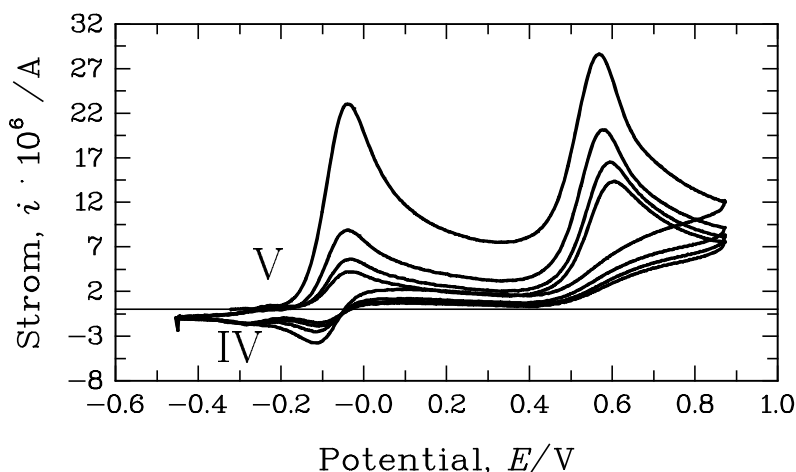


Abbildung 4.3: Cyclovoltammogramm von **1a** an einer Pt-Elektrode,  $c = 1.06 \text{ mM}$ ,  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ;  $E_{\lambda_1} = +0.775 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda_2} = -0.455 \text{ V}$ , Multizyklus-Experiment.

Durchfährt man den Potentialbereich mit den Umschaltpotentialen  $E_{\lambda_1} = +0.775 \text{ V}$  und  $E_{\lambda_2} = -0.455 \text{ V}$  nicht nur einmal, sondern mehrmals (Multizyklus-Experiment), so bildet sich ab dem zweiten Zyklus ein weiteres Peakpaar IV/V bei wenig negativem Potential als das Peakpaar I/III aus (vergleiche Abbildung 4.3). Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt die Signalintensität des neuen Peakpaares zunächst zu, bis sich konstante Peakströme einstellen. Mit der Zeit bildet sich also in der Diffusionsschicht vor der Elektrode eine nahezu konstante Konzentration der neuen elektroaktiven Substanz. Liegt das Umschaltpotential  $E_\lambda$  dagegen zwischen den Peaks I und II, so taucht das Peakpaar IV/V auch bei Multizyklus-Experimenten *nicht* auf.

Bei der Ausweitung des betrachteten Potentialbereichs auf  $E_{\lambda_2} = -2.225 \text{ V}$  zeigen sich keine weiteren Reduktionssignale, wenn nur die erste Oxidationswelle ( $E_{\lambda_1} = +0.175 \text{ V}$ ) durchfahren wird. Wählt man jedoch  $E_{\lambda_1} = +0.775 \text{ V}$ , ist ein schwaches Signal VI im Bereich  $-0.590 \leq E \leq -0.850 \text{ V}$  zu beobachten (siehe Abbildung 4.4). Diese Reduktion besitzt keinen zugehörigen Oxidationspeak. Die an die Oxidation im Peak II anschließende Folgereaktion bildet also unter anderem eine Verbindung, die irreversibel reduzierbar ist.

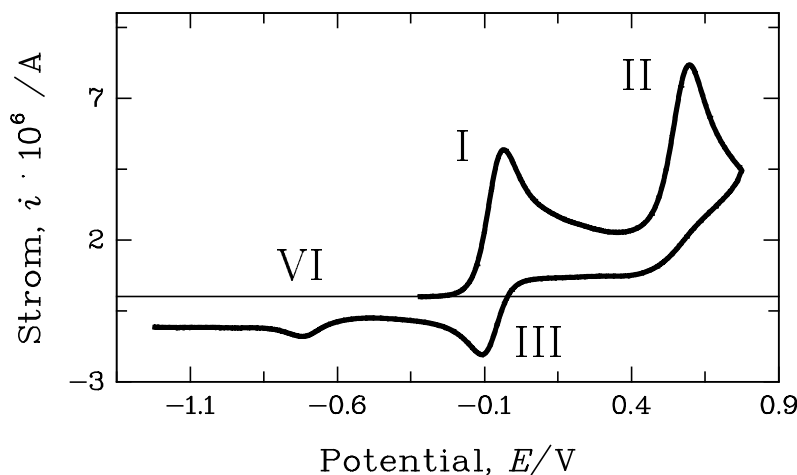


Abbildung 4.4: Cyclovoltammogramm von **1a**;  $c = 0.206 \text{ mM}$ ,  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ,  $E_{\lambda} = +0.775 \text{ V}$ . Beobachtung des Signals VI nach Durchfahren der zweiten Oxidation.

Geht man vom Ruhepotential aus und erniedrigt im ersten Scan das Elektrodenpotential, so ist im Bereich bis  $E_{\lambda_1} = -2.225 \text{ V}$  kein Reduktionssignal zu beobachten. **1a** ist im betrachteten Potentialfenster gegen Reduktion stabil und kann nicht in eine  $\text{Ir}^0$ -Verbindung überführt werden. Alle auftretenden Reduktionssignale sind daher auf die Re-Reduktion von Oxidationsprodukten zurückzuführen.

#### 4.2.2 Charakterisierung von **1a** nach dem ersten Oxidationspeak

Die Oxidation im Peak I von **1a** scheint nach den bisherigen qualitativen Ergebnissen der cyclischen Voltammetrie ein reversibler *Einelektronenübergang* ohne Folgereaktion zu sein (vergleiche Abbildung 4.2). Quantitative Analysen sollten nun mit Hilfe der Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie durchgeführt werden. In einer Reihe von

Experimenten wurde die Konzentration  $c$  ( $0.094 \leq c \leq 0.745$  mM) und Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $v$  ( $0.05 \leq v \leq 10.24$  V/s<sup>-1</sup>) variiert. Das cyclovoltammetrische Experiment dauerte zwischen  $0.09 \leq t \leq 18$  s. Die Chronocoulometrie-Experimente wurden als „double-step“ Experimente durchgeführt, wobei die Pulsweite  $\tau$  zwischen 0.1 s und 2 s lag.

#### 4.2.2.1 Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie von **1a** nach dem ersten Oxidationspeak

Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ( $v \leq 0.2$  V/s) beträgt die Differenz der Peakpotentiale  $\Delta E_p^{I/III} = +0.068 \pm 0.003$  V (siehe Tabelle 4.1). Dies liegt im Bereich des Wertes, der für einen *Einelektronenübergang* erwartet wird [49]. Die Peakpotentialdifferenz nimmt bei langsamen  $v$  mit steigender Konzentration nur wenig zu. Der  $iR$ -Drop ist nahezu vollständig kompensiert. Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit und Konzentration wandern die Peakpotentiale auseinander. Die Kinetik der Durchtrittsreaktion wirkt sich immer stärker auf das Experiment aus. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem Vorliegen eines *quasi-reversiblen* Einelektronentransfer. Dabei wirken sich sowohl der Massentransport (diffusionskontrolliert) als auch der Ladungstransfer (durchtrittskontrolliert) auf die Elektrodenreaktion aus [50, 51].

Im Falle eines quasi-reversiblen Redoxprozesses kann aus dem Mittelwert der Peakpotentiale von Oxidation und Reduktion das Formalpotential  $E^0$  abgeleitet werden [49]. Für **1a** hängt es nicht von  $v$  oder  $c$  ab und beträgt  $\bar{E}^{I/III} = E^0(I/III) = -0.075 \pm 0.002$  V.

Wie die Werte in Tabelle 4.1 zeigen, nimmt die Peakstromfunktion  $i_p^1/\sqrt{v}c$  mit steigendem  $v$  um etwa 15 % ab. Dieses Verhalten weist ebenfalls auf das Vorliegen einer quasi-reversiblen Elektrodenreaktion hin [52].

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten kann über die Gleichung 4.1 aus der Peakstromfunktion erfolgen [53].

$$D = \left(\frac{i}{\sqrt{v}c}\right)^2 \cdot \frac{1}{n^3 A^2} \cdot 1.39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4.1)$$

Streng genommen gilt Gleichung 4.1 nur für einen reversiblen Ladungstransfer. Da sich aber bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten die Kinetik des Elektronentransfers nur wenig bemerkbar macht, kann Gleichung 4.1 bei langsamen  $v$  auch auf das vorliegende quasi-reversible System angewandt werden. In die Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{exp}}$  flossen daher nur Cyclovoltammogramme mit  $v \leq 0.2$  V/s ein. Durch Mittelwertbildung ergab sich  $D_{\text{exp}} = (7.0 \pm 0.7) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s.



Tabelle 4.1: Peakmerkmale<sup>a)</sup> der Peaks I und III in cyclischen Voltammogrammen von **1a**.

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\bar{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c$ <sup>b)</sup>
0.133	0.05	0.068	-0.078	0.981	41.7
0.133	0.10	0.062	-0.077	0.990	41.8
0.133	0.20	0.063	-0.077	1.004	41.7
0.133	0.50	0.069	-0.077	1.015	41.0
0.133	1.00	0.066	-0.078	1.018	40.8
0.133	2.01	0.071	-0.078	1.006	40.7
0.133	5.12	0.082	-0.076	1.030	38.9
0.133	10.24	0.082	-0.073	1.045	37.3
0.390	0.05	0.069	-0.077	0.965	41.4
0.390	0.10	0.066	-0.076	0.981	41.0
0.390	0.20	0.068	-0.075	0.998	40.8
0.390	0.50	0.077	-0.075	1.021	39.9
0.390	1.00	0.075	-0.075	1.028	39.2
0.390	2.01	0.084	-0.075	1.035	38.4
0.390	5.12	0.105	-0.073	1.054	36.7
0.390	10.24	0.109	-0.073	1.070	34.5
0.649	0.05	0.073	-0.077	0.929	43.1
0.649	0.10	0.067	-0.076	0.965	42.7
0.649	0.20	0.073	-0.074	0.988	42.0
0.649	0.50	0.082	-0.074	1.017	41.1
0.649	1.00	0.083	-0.073	1.028	41.2
0.649	2.01	0.095	-0.073	1.044	38.9
0.649	5.12	0.118	-0.072	1.070	36.7
0.649	10.24	0.130	-0.069	1.087	34.2

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe Tabelle 7.1 auf Seite 99

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

Informationen über die Stabilität des Oxidationsproduktes liefert das Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ . Die Berechnung erfolgt nach [52] aus den auf die Nulllinie bezogenen Größen  $(i_p^{\text{rev}})_0$ ,  $(i_p^{\text{fw}})_0$  und  $(i_\lambda)_0$ :

$$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}} = \frac{i_p^{\text{III}}}{i_p^{\text{I}}} = \frac{i_p^{\text{rev}}}{i_p^{\text{fw}}} = \frac{(i_p^{\text{rev}})_0}{(i_p^{\text{fw}})_0} + \frac{0.485(i_\lambda)_0}{(i_p^{\text{fw}})_0} + 0.086 \quad (4.2)$$

Für reversible und quasi-reversible Reaktionen sollte das Peakstromverhältnis unabhängig von  $v$  und  $c$  sein und 1 betragen [54]. Dies ist für **1a** mit  $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}} = 1.00 \pm 0.07$  erfüllt.

Eine weitere Möglichkeit, die Stabilität des durch einen elektrochemischen Reaktionsschritt gebildeten Produkts abzuschätzen, bietet die Chronocoulometrie. Zusätzlich können Informationen über das Adsorptionsverhalten der elektroaktiven Spezies an der verwendeten Elektrode erhalten werden. Die Auftragung von  $Q(\tau)$  im ersten Schritt gegen  $\sqrt{\tau}$  und  $Q(2\tau)$  im zweiten Schritt gegen  $\Theta$  mit  $\Theta = (\sqrt{\tau} + \sqrt{t - \tau} - \sqrt{t})$  ergibt den sogenannten Anson-Plot [55, 56].

Findet nach der Elektronenübertragung keine chemische Folgereaktion oder Adsorption an der Elektrode statt, so beträgt der Wert für das Ladungsverhältnis des „double-step“ Experiments  $Q(2\tau)/Q(\tau) = 0.414$  [57].

Das für **1a** gefundene Verhältnis von  $Q(2\tau)/Q(\tau) = 0.44 \pm 0.01$  (vergleiche Tabelle 4.2) liegt nahe dem idealen Wert 0.414, so dass eine chemische Folgereaktion unwahrscheinlich ist. Dies bestätigt die bisherigen Ergebnisse, dass das Oxidationsprodukt in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie stabil ist.

Der Anson-Plot (Abbildung 4.5 b) weist zwei Geraden ohne signifikante Verschiebung auf der Ladungsachse auf. Somit kann die Adsorption einer oder mehrerer Komponenten an der Elektrode ausgeschlossen werden [56]. Dies steht auch im Einklang mit der linearen Abhängigkeit des Peakstroms  $i_p^I$  von  $\sqrt{v}$  und  $c$  für kleine und mittlere Vorschubgeschwindigkeiten, die auf Diffusionskontrolle deutet.

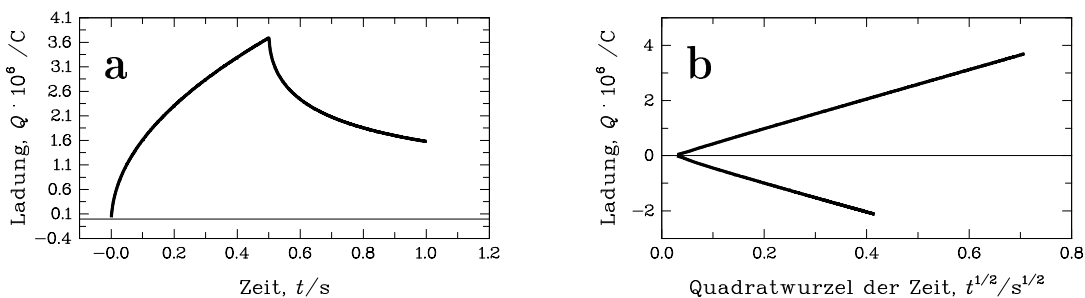


Abbildung 4.5: Chronocoulogramm (a) und zugehöriger Anson-Plot (b) von **1a** mit  $c = 0.305$  mM, Pulsweite  $\tau = 0.5$  s,  $E_f = +0.125$  V.

Um die Zahl der bei einer nahezu reversiblen Redoxreaktion übertragenen Elektronen zu bestimmen, ist die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Elektrodenfläche  $A$  und der Konzentration  $c$  notwendig [53]. Durch Kombination der Daten aus Chronoamperometrie und Cyclovoltammetrie entwickelte Malachuk eine Methode, mit der

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Chronocoulometrie<sup>a)</sup> für die Redoxreaktion I/III von **1a**.

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$Q/\sqrt{\tau c}$ <sup>b)</sup>	Anson-Plot <sup>c)</sup>	$n$	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}$ <sup>d)</sup>
0.133	0.1	0.431	17.1	0.853		0.950
0.133	0.2	0.431	17.1	0.903		0.977
0.133	0.5	0.420	17.4	0.899		0.927
0.133	1.0	0.435	17.4	0.877		0.903
0.133	2.0	0.448	17.6	0.861		0.890
0.390	0.1	0.450	15.5	0.941		1.148
0.390	0.2	0.441	16.0	0.941		1.087
0.390	0.5	0.438	16.5	0.923		1.016
0.390	1.0	0.441	16.9	0.873		0.926
0.390	2.0	0.456	16.9	0.827		0.882
0.745	0.1	0.434	17.3	0.837		0.987
0.745	0.2	0.431	17.7	0.871		0.968
0.745	0.5	0.437	17.8	0.872		0.931
0.745	1.0	0.441	18.1	0.834		0.862
0.745	2.0	0.463	18.2	0.775		0.810

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe Tabelle 7.2 auf Seite 102

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

c) Einsetzen der Steigung des Anson-Plots

d) Einsetzen des einzelnen Punktes  $Q(\tau)$  aus der Chronocoulometrie

die Zahl der übertragenen Elektronen auch ohne Kenntnis dieser Größen berechnet werden kann [58].

Da sich chronoamperometrische Experimente jedoch als wesentlich rauschempfindlicher erweisen als chronocoulometrische, wird die Methode auf die Verwendung von Cyclovoltammetrie- und Chronocoulometrie-Daten abgewandelt.

Für einen reversiblen Elektronentransfer ist der Peakstrom  $i_p$  in einem Cyclovoltammogramm gegeben durch [53]:

$$i_p/\sqrt{v} = 0.4463nFAc^0(nF/RT)^{1/2}\sqrt{D} \quad (4.3)$$

wobei  $v$  die Spannungsvorschubgeschwindigkeit,  $F$  die Faraday-Konstante,  $A$  die Elek-

trodenfläche,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist.

In der Chronocoulometrie berechnet sich die Steigung im Anson-Plot nach [56]:

$$Q/\sqrt{t} = 2nFAc^0\sqrt{D}/\sqrt{\pi} \quad (4.4)$$

Dividiert man Gleichung 4.3 durch Gleichung 4.4 und setzt die Naturkonstanten sowie  $T = 298$  K ein, ergibt sich:

$$\frac{i_p/\sqrt{v}}{Q/\sqrt{t}} = 2.46 \times \sqrt{n} \quad (4.5)$$

Nach entsprechender Umformung erhält man für die Berechnung von  $n$ :

$$n = \frac{1}{6.05} \times \left( \frac{i_p/\sqrt{v}}{Q/\sqrt{t}} \right)^2 \quad (4.6)$$

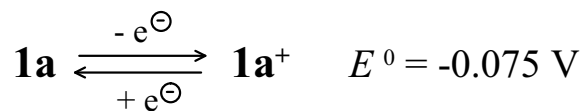
Gleichung 4.6 kann nun für die Berechnung der bei reversiblen Prozessen übertragenen Elektronenzahl  $n$  verwendet werden, ohne dass die Elektrodenfläche, Konzentration oder der Diffusionskoeffizient bekannt sein müssen. Sie ist auch für relativ schnelle quasi-reversible [52] Prozesse anwendbar, solange die Peakstromfunktion nicht deutlich vom Wert 0.4463 [53] abweicht.

Zur Berechnung von  $n$  mit Gleichung 4.6 kann nun für  $Q/\sqrt{t}$  der Wert  $Q/\sqrt{\tau}$  eingesetzt werden, wobei dann nur ein einziger Wert mit all seinen Fehlerquellen berücksichtigt wird. Alternativ dazu kann für  $Q/\sqrt{t}$  auch die Steigung im Anson-Plot eingesetzt werden. Die Steigung des Anson-Plots wird bei der automatischen Auswertung (Abschnitt 6.4 auf Seite 93) ermittelt, indem die ersten 20 % der Messpunkte, die den „Messfehler“ der Aufladung der Doppelschicht enthalten, unberücksichtigt bleiben. Somit fließen bei dieser Variante 80 % der Messpunkte in die Auswertung mit ein.

Tabelle 4.2 zeigt, dass die Unterschiede für beide Berechnungsmöglichkeiten nicht gravierend sind und sich die Anzahl der übertragenen Elektronen zu  $n \approx 1$  berechnet. Letzteres steht im Einklang mit dem Ergebnis für  $\Delta E_p$  aus der Cyclovoltammetrie. Nach der Oxidation liegt das Ir-Zentralatom somit in der Oxidationsstufe +II vor

#### 4.2.2.2 Simulation der Cyclovoltammogramme von **1a**

Mit den experimentellen Ergebnissen der Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie wird für die erste Oxidation von **1a** der einfache Fall eines quasi-reversiblen Einelektronenübergangs als Reaktionsmechanismus postuliert (siehe Schema 3).



**Schema 3:** Hypothese A für den Reaktionsmechanismus der ersten Oxidation von **1a**.

Um Hypothese A zu überprüfen, wurden die Cyclovoltammogramme auf der Grundlage des obigen Reaktionsmechanismus simuliert und an die experimentellen Kurven angepasst. In die Simulation flossen experimentelle Daten mit  $0.094 \leq c \leq 0.745 \text{ mM}$  und  $0.05 \leq v \leq 10.24 \text{ V/s}$  ein.

Der Transferkoeffizient wurde für die Simulation auf  $\alpha = 0.5$  festgesetzt. Um die restlichen Parameter zu bestimmen, wurden sie nacheinander zur Optimierung freigegeben. Für die Anpassung des Diffusionskoeffizienten wurde nicht zwischen den Spezies **1a** und **1a**<sup>+</sup> unterschieden. Eine weitere Simulation mit unabhängiger Anpassung der Diffusionskoeffizienten für **1a** und **1a**<sup>+</sup> zeigte, dass die Werte nur wenig voneinander abweichen [ $D(\mathbf{1a}) = 6.838 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D(\mathbf{1a}^+) = 6.821 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]. Auf die graphische Darstellung wirkt sich dieser Unterschied nicht aus.

Aus dem Vergleich der simulierten und experimentellen Cyclovoltammogramme ergibt sich die beste Übereinstimmung für einen Parametersatz  $E^0(\text{I/III}) = -0.076 \text{ V}$ ,  $k_s = 0.02898 \text{ cm/s}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $D_{\text{sim}} = 6.838 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Der durch Simulationen ermittelte Diffusionskoeffizient  $D_{\text{sim}} = 6.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem aus den experimentellen Daten berechneten Wert (siehe Tabelle 4.3). Der aus der numerischen Anpassung erhaltene Wert für das Formalpotential  $E^0(\text{I/III})$  weicht ebenfalls nur wenig von dem durch Berechnung aus den Peakpotentialen erhaltenen ab (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Vergleich der thermodynamischen und kinetischen Größen für den Übergang **1a** zu **1a**<sup>+</sup>.

	$E^0$ [V]	$D$ [ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]	$k_s$ [cm/s]
Experiment	$-0.075 \pm 0.002$	$7.0 \pm 0.7$	
Simulation	$-0.076$	6.8	0.02898

Die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers  $k_s$  kann direkt aus den Experimenten nur schwer bestimmt werden. Ein Vergleich der aus den Experimenten und bei der Simulation erhaltenen Werte für  $E^0$  und  $D$  zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung.

Folglich kann man davon ausgehen, dass auch der aus der Simulation für  $k_s$  erhaltene Wert recht verlässlich ist. Zu beachten ist allerdings, dass in die Berechnung auch Daten bei hohen Konzentrationen mit unvollständig kompensiertem  $iR$ -Drop eingeflossen sind. Somit muss  $k_s \approx 0.029 \text{ cm/s}$  als unteres Limit gesehen werden. Dies unterstützen Simulationen, bei denen nur Daten von Experimenten mit niedrigen Konzentrationen in den Fittingprozess einfließen. Dann wurden nämlich größere Werte für  $k_s$  gefunden.

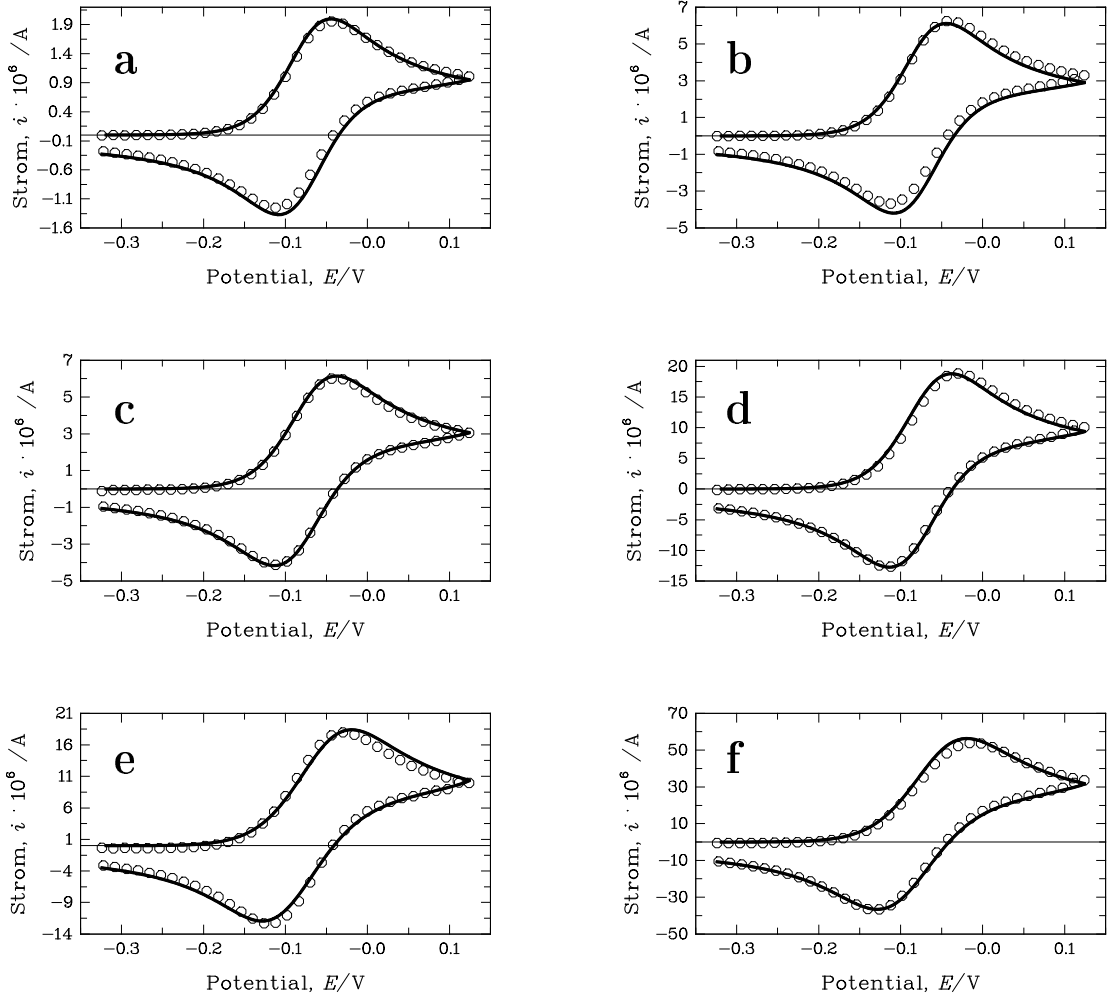
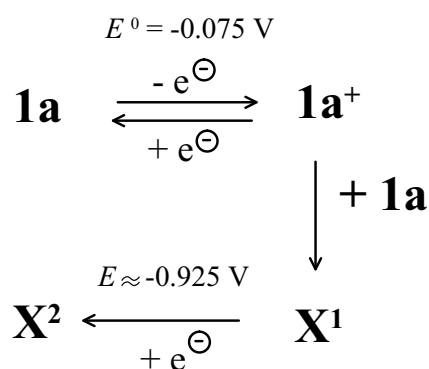


Abbildung 4.6: Ausgewählte experimentelle ( $\circ \circ \circ$ ) und simulierte (—) Cyclovoltammogramme von **1a** im Potentialbereich des ersten Oxidationsprozesses; a, c, e:  $c = 0.212 \text{ mM}$ ; b, d, f:  $c = 0.649 \text{ mM}$ ; a, b:  $v = 0.05 \text{ V/s}$ ; c, d:  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ; e, f:  $v = 5 \text{ V/s}$ ; Simulationsparameter:  $E^0 = -0.076 \text{ V}$ ,  $k_s = 0.02898 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $D = 6.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

In Abbildung 4.6 sind ausgewählte experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme miteinander verglichen. Berücksichtigt man die große Konzentrationsspanne ( $0.094 \leq c \leq 0.745 \text{ mM}$ ) und die Variation der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ( $0.05 \leq v \leq 10.48 \text{ V/s}$ ), so ist die Übereinstimmung, die mit nur einem Datensatz für  $E^0$ ,  $k_s$  und  $D$  erzielt wird, sehr gut. Durch die Simulation kann die aufgestellte Hypothese für den Reaktionsmechanismus somit bestätigt werden.

#### 4.2.2.3 Cyclovoltammetrie von **1a** bei hohen Konzentrationen

Durch die quantitative Auswertung der Cyclovoltammogramme von **1a** im Konzentrationsbereich  $0.094 \leq c \leq 0.745 \text{ mM}$  wurde für die Elektrodenreaktion bei  $E^0 = -0.075 \text{ V}$  ein quasi-reversibler Einelektronentransfer abgeleitet. Geht man nun zu höheren Konzentrationen ( $c \geq 1.5 \text{ mM}$ ) über, so fällt auf, dass der zur Oxidationswelle I gehörige Reduktionspeak III einen geringeren Peakstrom aufweist als er für einen quasi-reversiblen Vorgang erwartet wird. Weitet man den betrachteten Potentialbereich des Rückscans bis  $E = -1.225 \text{ V}$  aus, so wird zusätzlich ein sehr schwacher und breiter Reduktionspeak VII bei  $E_p^{VII} \approx -0.925 \text{ V}$  beobachtet (Abbildung 4.7). Diese Reduktion ist irreversibel. Wird die Edukt-Konzentration weiter erhöht, ist eine weitere Abnahme von  $i_p^{III}$  zu verzeichnen. Gleichzeitig tritt Peak VII deutlicher in Erscheinung. Diese Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass sich an die elektrochemische Oxidation von **1a** eine konzentrationsabhängige chemische Folgereaktion mit Edukt anschließt. Bei Konzentrationen, die für die Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie üblich sind, ist sie jedoch so langsam, dass sie in der Zeitskala dieser Experimente nicht registriert werden kann. Für den Ablauf der Reaktion kann eine Hypothese B (siehe Schema 4) formuliert werden. Dabei steht ein Pfeil für einen Elektronentransfer, für den im Experiment ein Peak beobachtet wird.



**Schema 4:** Hypothese B für den Reaktionsmechanismus des ersten Oxidationsprozesses von **1a**.

Die an die elektrochemische Oxidation von **1a** anschließende chemische Reaktion führt zu einem Produkt  $\mathbf{X}^1$ , das bei einem Potential  $E_p^{\text{VII}} \approx -0.925 \text{ V}$  zu  $\mathbf{X}^2$  reduziert werden kann. Die Bildung von  $\mathbf{X}^1$  nimmt eine gewisse Zeit in Anspruch. Je länger das Experiment dauert, also die zur Bildung von  $\mathbf{X}^1$  zur Verfügung stehende Zeit ist, desto deutlicher sollte die Abnahme von  $i_p^{\text{III}}$  und die Zunahme von  $i_p^{\text{VII}}$  ausfallen. Das cyclovoltammetrische Experiment kann durch Wahl einer kleineren Spannungsvorschubgeschwindigkeit verlängert werden. Dabei nimmt jedoch nicht nur die Zeitspanne zu, in der  $\mathbf{X}^1$  gebildet werden kann, sondern auch diejenige, bis das zu seiner Reduktion notwendige Potential ( $E \approx -0.925 \text{ V}$ ) erreicht ist. Somit hat  $\mathbf{X}^1$  auch mehr Zeit, von der Elektrode wegzudiffundieren, was einer Konzentrationserniedrigung in der Diffusionsschicht vor der Elektrode entspricht. Je niedriger jedoch die Konzentration einer elektroaktiven Spezies ist, desto geringer ist der beobachtete Peakstrom. Für  $i_p^{\text{VII}}$  würde dies bedeuten, dass trotz längerer Experimentdauer keine Zunahme des Peakstroms beobachtet werden kann. Zusätzlich treten bei langsamen  $v$  Störungen durch Konvektion auf [46].

In Hold-Ramp-Experimenten (vergleiche Abschnitt 3.3 auf Seite 8) wird das Problem der Konzentrationserniedrigung der gewünschten elektroaktiven Spezies vor der Elektrode bei langsamen  $v$  umgangen. Mit einer mittleren Vorschubgeschwindigkeit ( $v = 0.5 \text{ V/s}$ ) wird das Potential in den Grenzstrombereich variiert und dort für eine variable Zeit (0 bis 40 Sekunden) gehalten. Dadurch wird die Experimentdauer auf eine mittlere Zeitskala ausgedehnt und die Zeit, in der  $\mathbf{X}^1$  gebildet werden kann, erhöht. Anschließend wird ein Voltammogramm ebenfalls mit mittlerer Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen, so dass  $\mathbf{X}^1$  nur wenig Zeit bleibt, um von der Elektrode wegzudiffundieren, bevor das Potential erreicht ist, bei dem es reduziert wird.

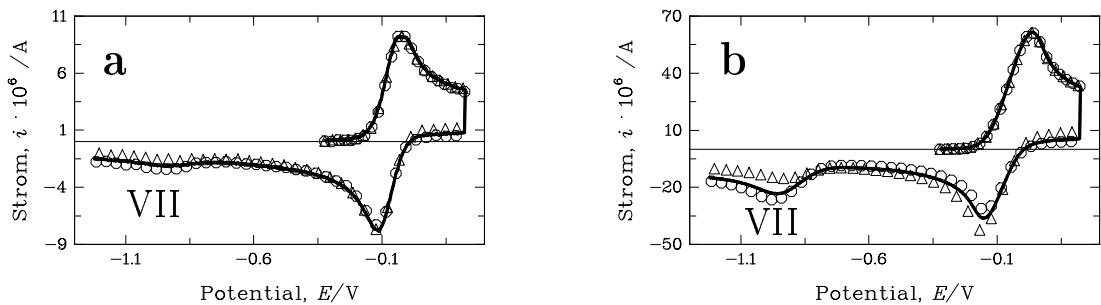


Abbildung 4.7: Hold-Ramp-Experimente mit **1a** unter Variation der Elektrolysezeit; a:  $c = 0.419 \text{ mM}$ ; b:  $c = 3.07 \text{ mM}$ ; Elektrolysezeit bei  $E = +0.225 \text{ V}$ :  $t = 5 \text{ s}$  ( $\Delta\Delta\Delta$ ),  $t = 20 \text{ s}$  (—),  $t = 40 \text{ s}$  ( $\circ\circ\circ$ );  $v = 0.5 \text{ V/s}$ .



In den Experimenten zeigt sich bereits bei für die Cyclovoltammetrie üblichen Konzentrationen ( $0.2 \leq c \leq 0.8 \text{ mM}$ ) eine Zunahme des Peakstroms  $i_p^{\text{VII}}$  mit wachsender Elektrolysezeit. Es wird also mehr  $\text{X}^1$  gebildet, das bei  $E_p^{\text{VII}} \approx -0.925 \text{ V}$  reduziert werden kann. Dieser Effekt verstärkt sich deutlich mit steigender Konzentration (siehe Abbildung 4.7 b).

Wird bei Hold-Ramp-Experimenten nicht die Elektrolysezeit, sondern nur die Konzentration variiert, kann die Abhängigkeit der Folgereaktion von der Eduktkonzentration verdeutlicht werden. In Abbildung 4.8 beträgt die Elektrolysedauer bei dem angelegten Potential  $E = +0.125 \text{ V}$  jeweils 20 s und die Vorschubgeschwindigkeit der Voltammogramme  $v = 0.2 \text{ V/s}$ . Die Kurven sind auf den Strom des Peaks I normiert, um die konzentrationsbedingte Zunahme der Ströme zu eliminieren. Die Verschiebung der Peakpotentiale ist größtenteils auf unzureichende  $iR$ -Kompensation zurückzuführen. Aus Abbildung 4.8 wird ersichtlich, dass mit zunehmender Edukt-Konzentration der Peakstrom  $i_p^{\text{III}}$  abnimmt. Ein Teil des in der Elektrolyse gebildeten  $\mathbf{1a}^+$  reagiert ab und steht am Ende der Elektrolyse nicht mehr zur Re-Reduktion zur Verfügung. Die Abnahme von  $i_p^{\text{III}}$  mit steigender Edukt-Konzentration wird von der Zunahme des irreversiblen Peakstroms  $i_p^{\text{VII}}$  bei  $E_p^{\text{VII}} \approx -1 \text{ V}$  begleitet.

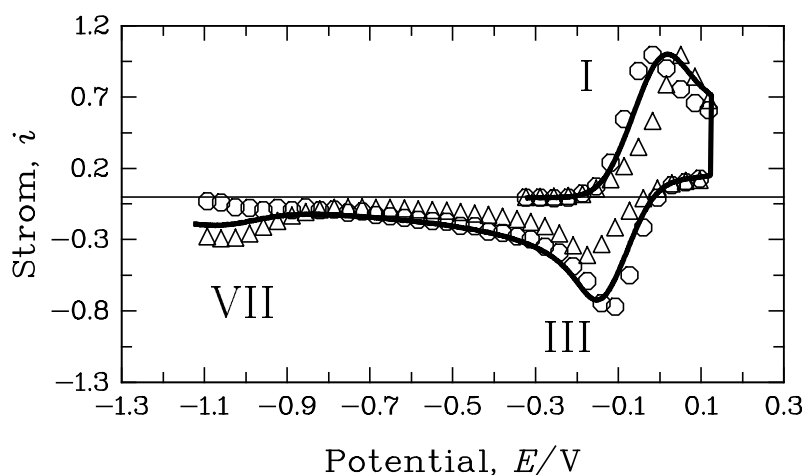


Abbildung 4.8: Hold-Ramp-Experimente mit **1a** bei unterschiedlichen Edukt-Konzentrationen  $c$ ; auf den Strom des Peaks I normierte Ströme; Elektrolysezeit  $t(+0.125 \text{ V}) = 20 \text{ s}$ , Vorschubgeschwindigkeit der Voltammogramme  $v = 0.2 \text{ V/s}$ ;  $c = 0.206 \text{ mM}$  ( $\circ \circ \circ$ ),  $c = 0.814 \text{ mM}$  (—),  $c = 3.84 \text{ mM}$  ( $\triangle \triangle \triangle$ ).

In Multizyklus-Experimenten findet man nach Durchfahren des Oxidationspeaks II das Peakpaar IV/V (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 16). Das Peakpaar könnte auf ein Fol-

geprodukt der Oxidation in Peak II oder aber, aufgrund der verlängerten Experimentdauer, auf ein langsam entstandenes Folgeprodukt der Oxidation im Peak I zurückzuführen sein. Wählt man ein Umschaltpotential  $E_\lambda$ , das zwischen den Signalen I und II liegt, so findet man das Peakpaar IV/V unabhängig von der Elektrolysezeit in Hold-Ramp-Experimenten und *c nicht*. Das Peakpaar IV/V ist somit einem Folgeprodukt zuzuschreiben, das aufgrund von Oxidation in Peak II gebildet wird. Die an die Oxidation in Signal I und II anschließenden Folgereaktionen führen also zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten.

### 4.2.2.4 Präparative Elektrolyse von **1a** im Grenzstrombereich des Oxidationssignals I

Im Gegensatz zu den Cyclovoltammetrie-, Chronocoulometrie- und Hold-Ramp-Experimenten werden bei der präparativen Elektrolyse makroskopische Substanzmengen umgesetzt. Dies ermöglicht bei vollständiger Umsetzung des Edukts einerseits die Charakterisierung des Elektrolyseprodukts und andererseits die Bestimmung der pro Molekül übertragenen Elektronenzahl  $n$  aus der bei der Elektrolyse geflossenen Ladung.

Um eine für die Strukturanalytik ausreichende Ausbeute zu erhalten, werden für diese Experimente Konzentrationen  $c \geq 2$  mM gewählt. Die Umsetzung makroskopischer Substanzmengen bei der präparativen Elektrolyse bewirkt eine Ausdehnung der Zeitskala des Experiments auf Minuten bis Stunden. Damit ist die Dauer der Experimente wesentlich länger als die der Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie (Millisekunden bis Sekunden).

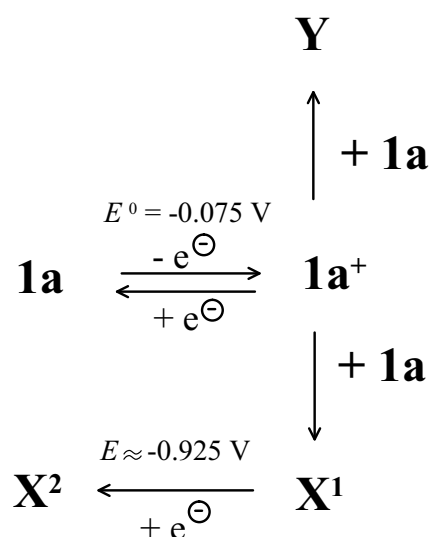
Für die Elektrolyse von **1a** wurde an die Arbeitselektrode in der Elektrolysezelle ein Potential von  $E = +0.225$  V, etwa 0.15 V positiver als  $E_p^I$ , angelegt.

In Anlehnung an die „Hold-Ramp-Experimente“ wurde die Zeitskala der Elektrolyse zunächst schrittweise ausgedehnt. Als Abbruchkriterium diente dabei nicht eine bestimmte Zeitspanne, sondern der Ladungsübergang von jeweils 0.1 Elektron pro Molekül (epm). Die Elektrolyse wurde gestartet und nach Übertragung von 0.1 epm abgebrochen. Nach Abbruch der Elektrolyse wurden sukzessive Cyclovoltammogramme aufgenommen. Diese zeigten bei Scanrichtung zu negativem Potential zunächst wie erwartet den irreversiblen Reduktionspeak bei  $E_p^{VII} \approx -0.925$  V. In späteren Cyclovoltammogrammen nahm der Peakstrom dieser Reduktion ab und konnte schließlich nicht mehr registriert werden. Während dieser Zeit war auch eine Abnahme der Edukt-Konzentration zu verzeichnen, die sich in einer Abnahme von  $i_p^I$  äußerte, obwohl **1a** nicht mehr durch Elektrolyse verschwinden konnte. Durch die elektrolytische Umsetzung von **1a** wird demnach eine Reaktion initiiert, bei der Edukt verbraucht wird. Nach erneuter Ladungsübertragung von 0.1 epm tauchte der Reduktionspeak VII in den Cyclovoltammogrammen zunächst wieder auf, verschwand aber mit der Zeit erneut. Auf diese Weise können insgesamt rund

0.65 F übertragen werden, dann ist der Oxidationspeak I nicht mehr zu beobachten. Die Lösung wechselte dabei die Farbe von orange nach gelb-grün.

In dieser extrem langsamen Zeitskala trat neben dem nicht stabilen Produkt **X**<sup>1</sup> ein zweites Folgeprodukt **Y** auf. Bereits nach der Übertragung von 0.1 epm und einer Wartezeit von etwa 20 Minuten bildete sich an der Pt-Netzelektrode ein watteartiger, farbloser Niederschlag. Dieser vermehrte sich mit zunehmender Ladungsübertragung und anschließender Wartezeit.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass das Oxidationsprodukt **1a**<sup>+</sup> in einer kurzen Zeitskala zwar stabil erscheint, bei hohen Konzentrationen und in langen Zeitskalen jedoch mehrere Folgereaktionen eingeht. Dies ist in Schema 5 als Hypothese C zusammengefasst.



**Schema 5:** Hypothese C für den Reaktionsmechanismus des ersten Oxidationsprozesses von **1a**.

Um die Zahl der pro Eduktmolekül übertragbaren Elektronen zu bestimmen, wurde eine weitere Elektrolyse durchgeführt. Das Abbruchkriterium bildete dieses Mal der Punkt, an dem der Strom nur noch 1 % des Anfangsstromes betrug. Im Fall von **1a** trat dies ein, wenn etwa 0.8 epm durch den Elektrolyten geflossen waren. Berücksichtigt man die in der langsamen Zeitskala der Elektrolyse durch die Oxidation initiierten Folgereaktionen nach Hypothese C, bei denen Edukt verbraucht wird, (siehe Betrachtungen bei schrittweiser Elektrolyse), so kann man von einem Einelektronentransfer bei  $E^0 = -0.075 \text{ V}$  ausgehen.

Während dieser Elektrolyse wechselte die Farbe der Lösung von orange über grün zu gelb bis rötlich. Dies deutet auf die Bildung eines weiteren löslichen Folgeprodukts hin. Außerdem bildet sich auch hier der farblose Niederschlag **Y** an der Elektrode.

Die Instabilität von  $\mathbf{1a}^+$  in der Zeitskala der Elektrolyse wird durch die Lage des Ruhepotentials nach der Elektrolyse bestätigt. Dieses lag bei  $E = -0.025\text{ V}$  und damit im Bereich des Stromanstiegs von Peak III im Cyclovoltammogramm des Edukts. Bei positiver Scanrichtung wurde weder Peak I noch Peak II beobachtet. Dies zeigt, dass tatsächlich alles Edukt umgesetzt war. Allerdings konnte in der Lösung aufgrund der Lage des Ruhepotentials auch nicht ausschließlich das durch die Oxidation erwartete Produkt  $\mathbf{1a}^+$  vorliegen. In der langsamen Zeitskala der Elektrolyse reagiert somit das durch die Oxidation gebildete  $\mathbf{1a}^+$  ab.

Wurde das Elektrodenpotential erniedrigt, so erhielt man kein Signal für die Reduktion von  $\mathbf{1a}^+$ . Stattdessen erschien das reversible Peakpaar IV/V (Abbildung 4.9). Dieses tauchte bereits bei den Multizyklus-Experimenten (siehe Abbildung 4.3 auf Seite 16) auf, nicht jedoch bei der sehr langsamen schrittweisen Elektrolyse. Diese Peakpaar wird der Reduktion eines Produkts  $\mathbf{Z}$  zu  $\mathbf{Z}^1$  zugeordnet (siehe Hypothese D in Schema 6 auf Seite 32).

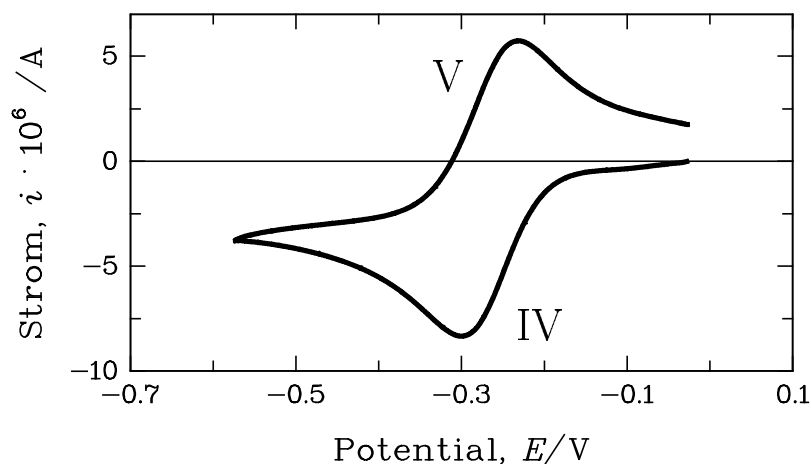


Abbildung 4.9: Cyclovoltammogramm von  $\mathbf{Z}$ .  $c(\text{Edukt}) = 2.25\text{ mM}$ ,  $v = 0.2\text{ V/s}$ ;  $E_\lambda = -0.575\text{ V}$ .

Die Konzentration von  $\mathbf{Z}$  kann unter Annahme gleicher  $D$  für  $\mathbf{1a}$  und  $\mathbf{Z}$  über das Verhältnis des Reduktionsstroms  $i_p^{\text{IV}}$  nach der Elektrolyse zum Oxidationsstrom  $i_p^{\text{I}}$  des zu Beginn eingesetzten Edukts nur abgeschätzt werden. Sie beträgt etwa 25 % der eingesetzten Eduktkonzentration.

Die Differenz der Peakpotentiale liegt mit  $\Delta E_p^{\text{IV/V}} = +0.070 \pm 0.002\text{ V}$  bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ( $0.02 \leq v \leq 0.5\text{ V/s}$ ) im Bereich des für eine reversible *Einelektronen*-Reduktion erwarteten Wertes [49]. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten wandern die Peakpotentiale weiter auseinander, der Elektronentransfer ist also quasi-reversibel (siehe Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Peakmerkmale des Elektronentransfers von **Z**.

$c^{\text{a)}}$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_{\text{p}}^{\text{IV/V}}$ [V]	$\bar{E}^{\text{IV/V}}$ [V]	$i_{\text{p}}^{\text{V}}/i_{\text{p}}^{\text{IV}}$	$i_{\text{p}}^{\text{IV}}/\sqrt{v} c^{\text{b)}}$
0.605	0.02	0.067	-0.266	0.907	33.7
0.605	0.05	0.071	-0.266	0.960	32.3
0.605	0.10	0.069	-0.265	0.960	32.1
0.605	0.20	0.069	-0.269	0.994	30.8
0.605	0.50	0.073	-0.269	1.003	30.4
0.605	1.00	0.076	-0.266	1.003	30.2
0.605	2.01	0.082	-0.265	0.995	28.8
0.605	5.12	0.099	-0.265	0.992	28.8
0.605	10.24	0.102	-0.265	0.985	27.4
0.605	20.48	0.120	-0.267	0.978	25.9

a) Konzentration abgeschätzt nach:  $\frac{i_{\text{p}}^{\text{IV}}(\text{nach der Elektrolyse})}{i_{\text{p}}^{\text{I}}(\text{vor der Elektrolyse})} \cdot c(\text{Edukt})$

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

Das Formalpotential berechnet sich zu  $\bar{E}^{\text{IV/V}} = E^0(\text{IV/V}) = -0.266 \pm 0.001 \text{ V}$ .

Das Peakstromverhältnis  $i_{\text{p}}^{\text{V}}/i_{\text{p}}^{\text{IV}}$  liegt bei  $0.98 \pm 0.03$  und zeigt, dass das Reduktionsprodukt in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie stabil ist.

Mit zunehmendem zeitlichen Abstand zum Elektrolyseende nehmen die Peakströme  $i_{\text{p}}^{\text{IV}}$  und  $i_{\text{p}}^{\text{V}}$  jedoch merklich ab, es findet eine Zersetzung von **Z** statt. Dies macht sich bereits in der Zeitspanne bemerkbar, die benötigt wird, um die Vorschubgeschwindigkeit zu variieren. Die Zersetzung von **Z** verhindert neben der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten auch die Durchführung einer Messreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit.

Das Reduktionssignal VII, das bei hohen Konzentrationen mit  $E_{\lambda} = +0.225 \text{ V}$  beobachtet wird, taucht direkt nach der Elektrolyse bei  $E = +0.225 \text{ V}$  nur andeutungsweise auf und verschwindet mit der Zeit völlig.

Wird der Potentialbereich noch mehr ins Negative ausgeweitet, so tritt aber bei  $E_{\text{p}}^{\text{VIII}} \approx -1.275 \text{ V}$  ein zweites Reduktionssignal auf, das irreversibel ist. Es weist kein zugehöriges Oxidationssignal auf. Die an diese Reduktion anschließende Folgereaktion führt zur Bildung des eingesetzten Edukts **1a**. Dies wird durch das Auftreten der Eduktpeaks I/III und II dokumentiert (vergleiche Abbildung 4.10). Gleichzeitig nimmt der Oxidationsstrom  $i_{\text{p}}^{\text{V}}$  ab.

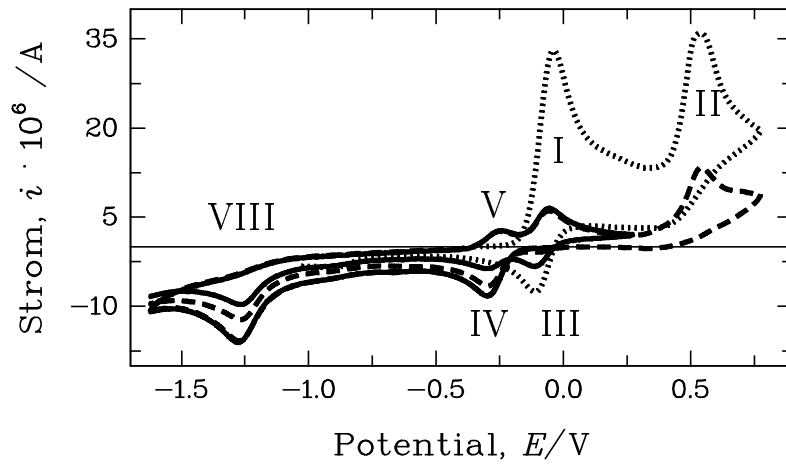
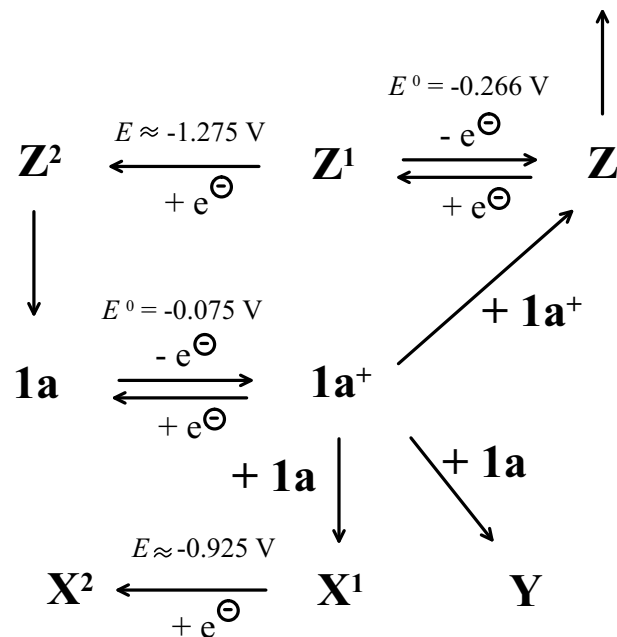


Abbildung 4.10: Cyclovoltammogramm von **Z**. Eduktkonzentration:  $c = 2.25 \text{ mM}$ ,  $v = 0.2 \text{ V/s}$ . Edukt vor der Elektrolyse,  $E_{\lambda_1} = +0.775 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda_2} = -1.025 \text{ V}$  ( $\cdots$ ); **Z** mit  $E_{\lambda_1} = -1.625 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda_2} = +0.25 \text{ V}$  (—); **Z** mit  $E_{\lambda_1} = -1.625 \text{ V}$ ,  $E_{\lambda_2} = +0.775 \text{ V}$  (- - -).



Schema 6: Hypothese D für den Reaktionsmechanismus der ersten Oxidation von **1a**.

Aus dem bei der Elektrolyse gebildeten Produkt **Z** kann durch zweifache Reduktion (Peaks IV und VIII) über **Z**<sup>1</sup> und **Z**<sup>2</sup> mit anschließender chemischer Folgereaktion wieder Edukt gebildet werden. In **Z** muss somit noch die intakte Koordinationssphäre der Liganden wie in der Ausgangsverbindung **1a** vorhanden sein. Beim angelegten Elektrolysepotential unterliegt **1a** nur einer Einelektronen-Oxidation. Die zur Rückbildung des Edukts notwendige zweifache Reduktion mit Folgereaktion macht das Vorliegen eines Dimers wie bei der Oxidation des Vaska-Komplexes [45] wahrscheinlich. Damit würde **Z** aus zwei miteinander reagierenden **1a**<sup>+</sup>-Teilchen entstehen. Mit zunehmendem zeitlichen Abstand zur Elektrolyse nimmt der Strom der Reduktionspeaks IV und VIII ab. **Z** ist also nicht stabil und unterliegt einer langsamen Folgereaktion oder Zersetzung. In Hypothese D in Schema 6 sind die bisherigen Ergebnisse zusammengefasst.

#### 4.2.2.5 Charakterisierung des unlöslichen Elektrolyseprodukts

Neben der Bildung eines elektroaktiven löslichen Produkts fällt gegen Ende der Elektrolyse an der Elektrode der gleiche Niederschlag aus, der bereits bei der schrittweisen Elektrolyse zu beobachten war. Dies verdeutlicht ebenfalls die Instabilität von **1a**<sup>+</sup> in langsamer Zeitskala und verweist auf die Folgereaktion zu **Y**.

Der Niederschlag fällt nicht in Form von Einkristallen geeigneter Größe an, so dass eine Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie ausscheidet. Er ist in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, so dass auch durch Umkristallisation keine Einkristalle gezüchtet werden konnten. So kamen verschiedene Analysemethoden speziell für Festkörper-Proben zum Einsatz.

Das <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum des Niederschlags zeigt ein einziges Singulett bei  $\delta = -28.7$  ppm (Komplex **1a** in Lösung  $\delta = -1.6$  ppm, freier Ligand in Lösung  $\delta = 20.4$  ppm [48]).

Die Beobachtung nur eines einzigen NMR-Signals deutet auf eine hohe Symmetrie des entstandenen Produkts hin. Ein Signalmuster, wie es für PF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Gegenion erwartet wird, taucht nicht auf.

Im IR-Spektrum zeigt **1a** eine Absorption bei 1956 cm<sup>-1</sup>, die durch die metallgebundene CO-Gruppe hervorgerufen wird. Die Absorption der Nitril-Gruppen im Liganden beobachtet man bei 2229 cm<sup>-1</sup>. Das ausgefallene Reaktionsprodukt weist hingegen nur noch die Absorption der Nitril-Gruppen auf, während im Bereich, in dem die Absorption des Carbonyl-Liganden erwartet wird, keine Absorption auftritt. Somit muss während der Produktbildung der Carbonyl-Ligand abgespalten worden sein.

Bei **Y** handelt es sich um ein amorphes Produkt. Aufschluss über die Nahordnung um das Metall-Atom könnte möglicherweise über EXAFS-Experimente gewonnen werden.

Im Gegensatz zu Beugungsexperimenten ist hierzu keine Fernordnung notwendig, die Methode lässt sich also auch auf feinkristalline und amorphe Proben anwenden.

Im vorliegenden Fall wurde die Ir L<sub>3</sub>-Kante bei 11215 keV gewählt, um die Nahordnung um das Ir-Atom zu bestimmen. Um die für **Y** erhaltene EXAFS-Funktion anzupassen, wurden bei der Berechnung mehrere Strukturmodelle zugrunde gelegt. Da in der Fourier-Transformation bei Verwendung der Ir-Absorption nur ein einziger intensiver Peak erscheint (siehe Abbildung 4.11), ist davon auszugehen, dass alle Nachbaratome zum absorbierenden Ir-Atom einen ähnlichen Abstand besitzen. Bei der Anpassung werden die Abstände, die Koordinationszahl des Ir-Atoms und die Debye-Waller-Faktoren variiert.

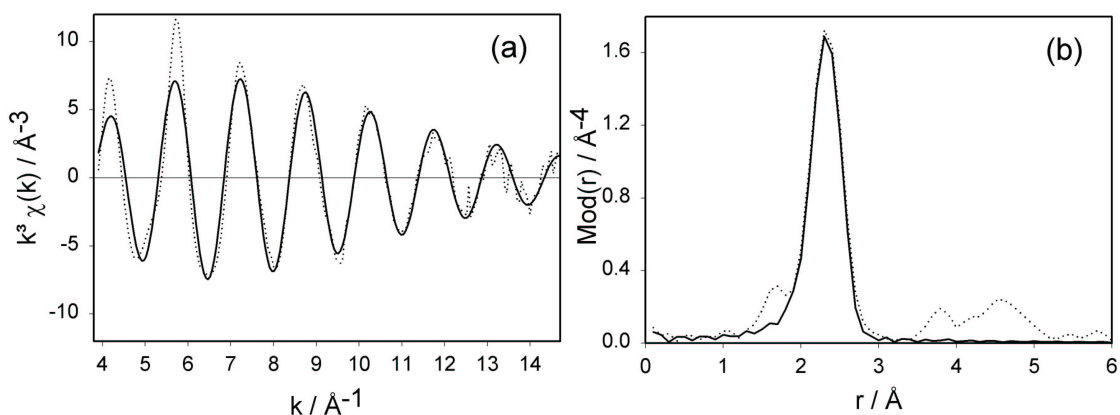


Abbildung 4.11: Experimentelle ( $\cdots$ ) und berechnete ( $\text{—}$ )  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fourier-Transformierten (b) von **Y** an der Ir L<sub>3</sub>-Kante gemessen, Fitting-Parameter siehe Tabelle 4.5.

Für die Anpassung der Atom-Abstände wurden die Koordinationszahlen jeweils festgehalten. Die beste Übereinstimmung zwischen der experimentellen und berechneten EXAFS-Funktion erhielt man, wenn eine Struktur mit zwei äquivalenten Chlor- und drei äquivalenten Phosphor-Atomen zugrunde gelegt wurde (siehe Tabelle 4.5). Mit anderen Strukturmodellen ergaben sich weniger befriedigende Debye-Waller-Faktoren.

In der ersten Koordinationssphäre des Ir-Atoms von **Y** befindet sich auch nach der EXAFS-Berechnung kein Kohlenstoff. Dies bestätigt die aus den obigen spektroskopischen Daten (IR, <sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR) abgeleitete Abwesenheit eines Carbonyl-Liganden.

Für die Strukturbeschreibung von **1a** aus EXAFS-Daten wurden zwei Ir-P-Abstände gefunden [27]. Im Gegensatz dazu genügt für die Interpretation der Daten von **Y** ein



Tabelle 4.5: Aus EXAFS bestimmte Struktur-Daten für **Y**. Abstand  $r$  zwischen Absorber und Rückstreuer<sup>a)</sup>, Koordinationszahl  $N$  und Debye-Waller-Faktor  $\sigma$ .

	N	r [Å]	$\sigma$ [Å]	$\Delta E^0$ [eV] <sup>b)</sup>	Fit index <sup>c)</sup>
Ir-(Cl)	2	2.39±0.02	0.050±0.008	15.31	25.8
Ir-(P)	3	2.34±0.02	0.058±0.009		

a) Rückstreu-Atom in Klammern

b) Energieverschiebung zwischen experimenteller und theoretischer EXAFS-Funktion

c) mit  $k^3$  gewichtet

einzigster Ir-P-Abstand. Die erhaltenen Ir-P- und Ir-Cl-Abstände für beide Verbindungen sind jedoch nahezu gleich.

Die aus den EXAFS-Daten abgeleitete Liganden-Anordnung deutet analog zur Reaktion des Vaska-Komplexes auf die Bildung eines Dimers **2a** bei der Elektrolyse hin. Darin sind die beiden Ir-Atome über zwei  $\mu$ -chloro-Brücken verbunden und die tripod-Liganden unverändert über alle drei P-Atome an das Ir-Atom koordiniert (siehe Abbildung 4.12). Damit sind alle drei P-Atome magnetisch äquivalent, was die Beobachtung nur eines einzigen Signals im <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR erklärt. Im Unterschied zum Vaska-Komplex bildet **2a** jedoch keine neue  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbande aus, sondern verliert den Carbonyl-Liganden ganz.

Geht man davon aus, dass das Dimer **2a** durch Reaktion von **1a**<sup>+</sup> mit Edukt **1a** gebildet wird, so besitzt es eine positive Ladung. Zur Kompensation dieser positiven Ladung stehen im Elektrolyten verschiedene Anionen zur Verfügung. Als Gegenion aus dem Leitsalz ist ein großer Überschuss an  $\text{PF}_6^-$  vorhanden. Weiter ist bekannt, dass in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  häufig Spuren von  $\text{Cl}^-$  zu finden sind [59], die ebenfalls als Gegenionen in Frage kommen.

Ob  $\text{PF}_6^-$  als Gegenion vorliegt, kann hier leicht über eine Elementaranalyse geklärt werden, da weder die Ausgangsverbindung **1a** noch das Kation von **2a** Fluor enthalten. Wird also Fluor gefunden, so könnte dieses nur aus dem Gegenion  $\text{PF}_6^-$  stammen. Die bei der Elektrolyse anfallende Menge an **2a** ist allerdings so gering, dass eine konventionelle Elementaranalyse nicht möglich ist.

Eine Alternative stellt die Elementaranalyse mit EDX dar, wofür nur geringe Substanzmengen notwendig sind. Im EDX-Spektrum von **2a** konnten die Elemente Ir, P, Cl, N und C nachgewiesen werden. Die detektierte Menge an F war sehr gering und variierte

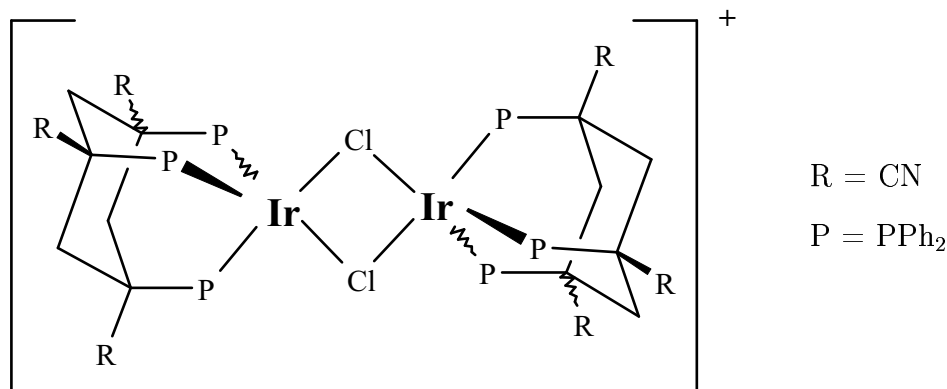


Abbildung 4.12: Aus EXAFS-Daten abgeleitete Struktur des Kations des bei der Elektrolyse bei  $E = +0.225$  V von **1a** ausgefallenen Feststoffs **2a**.

je nach Messort. Dies deutet auf nicht vollständig abgetrenntes Leitsalz hin und  $\text{PF}_6^-$  kann als Gegenion für **2a** ausgeschlossen werden.

Über die Quantifizierung der EDX-Daten kann die atomare Zusammensetzung der Probe bestimmt werden [34]. Der Anteil von Stickstoff liegt mit berechneten 4.56 % unter der Nachweisgrenze der Methode. Aus diesem Grund werden die experimentellen Daten mit den ohne Berücksichtigung von Stickstoff und Wasserstoff (nicht nachweisbar) berechneten verglichen. In Tabelle 4.6 sind die quantitativen Ergebnisse des EDX-Experiments mit der hypothetischen Zusammensetzung von Verbindung **2a** unter der Berücksichtigung von Chlorid als Gegenion verglichen.

Tabelle 4.6: Ergebnis der Elementaranalyse von **2a** mit EDX.

Massen-%	C	H	N	P	Cl	Ir
$\text{C}_{90}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{P}_6\text{Cl}_3\text{Ir}_2$ ber. <sup>a)</sup>	56.47	3.79	4.39	9.71	5.56	20.06
$\text{C}_{90}\text{N}_6\text{P}_6\text{Cl}_3\text{Ir}_2$ ber. <sup>b)</sup>	58.70	–	4.56	10.09	5.78	20.87
$\text{C}_{90}\text{P}_6\text{Cl}_3\text{Ir}_2$ ber. <sup>c)</sup>	61.50	–	–	10.57	6.05	21.87
Experimentell	60.27	–	–	9.30	6.55	23.88

a) Werte des Komplex-Kations **2a** mit  $\text{Cl}^-$  als Gegenion

b) Hypothetische Werte ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome

c) Hypothetische Werte ohne Berücksichtigung der Wasserstoff- und Stickstoffatome

Die Ergebnisse verschiedener Messungen differierten um etwa 3 %. Dies liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Methode, besonders für Proben mit leichten Elementen. Die geringen Abweichungen der Messergebnisse untereinander belegen die Homogenität der Probe. Die exakte Quantifizierung leichter Elemente stellt ein prinzipielles Problem bei EDX dar. Aus diesem Grund können die theoretischen und experimentellen Daten für die Quantifizierung der leichten Elemente voneinander abweichen. Die Betrachtung der Atomverhältnisse der Elemente liefert jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneten und aus den experimentellen Daten abgeleiteten Werten (vergleiche Tabelle 4.7). Dies belegt die Verlässlichkeit der in Tabelle 4.6 angenommenen Zusammensetzung für **2a**. Neben den zwei überbrückenden Chlor-Liganden ist im Dimer also noch ein weiteres Chlor-Atom zur Kompensation der Ladung vorhanden.

Tabelle 4.7: Atomverhältnisse der Elemente von **2a** aus EDX-Daten.

Verhältnis	C:Ir	P:Ir	Cl:Ir
berechnet <sup>a)</sup>	45.00	3.00	1.50
Experimentell	40.35	2.42	1.48

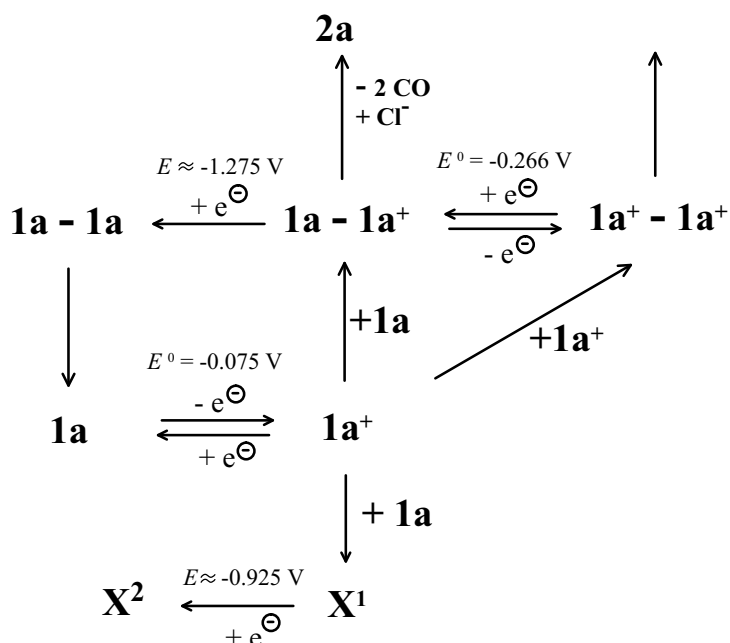
<sup>a)</sup> Werte des Komplex-Kations **2a** mit  $\text{Cl}^-$  als Gegenion

Der bei der Elektrolyse von **1a** bei  $E = +0.225 \text{ V}$  gebildete  $\mu$ -chloro-verbrückte dimere Komplex **2a** liegt somit als ein einfach geladenes Kation mit Chlorid als Gegenion vor. Für die Verteilung der Ladung im Molekül gibt es dabei mehrere Möglichkeiten. Das einzelne Elektron kann sich bevorzugt zwischen den Ir-Atomen aufhalten, was zu einer Metall-Metall-Bindung führt. In EXAFS-Experimenten konnte allerdings kein Ir-Ir-Abstand gefunden werden, da Ir ein starker Absorber ist und dadurch die Signalintensität eines Ir-Nachbaratoms zu gering ausfällt. Das Elektron kann sich auch bevorzugt in Kernnähe aufhalten, wobei es nicht an einem bestimmten Metall-Atom lokalisiert ist und eine gemischt valente Verbindung vorliegt. Schließlich besteht noch die Möglichkeit, dass das Elektron an einem Ir-Atom lokalisiert ist. Bisher konnte nicht geklärt werden, wie die Ladung in **2a** verteilt ist.

Die Bildung von **2a** durch Reaktion eines Moleküls **1a**<sup>+</sup> mit einem Molekül Edukt liefert eine Erklärung für den Ladungsfluss von deutlich weniger als 1 epm in der Elektrolyse, obwohl alles Edukt umgesetzt wird. Durch die Folgereaktion mit Edukt steht nicht mehr die gesamte Menge für die Oxidation an der Elektrode bei dem angelegten Potential zur Verfügung.

Verbindung **2a** liegt als einfach geladenes Dimer vor. Für **Z** wurde aufgrund des Redoxverhaltens (Eduktückbildung über **Z**<sup>1</sup> und **Z**<sup>2</sup> durch Übertragung von zwei Elektronen)

ebenfalls ein Dimer formuliert, allerdings mit zweifacher Ladung. Nach Reduktion von **Z** liegt demzufolge mit **Z**<sup>1</sup> eine dimere Verbindung mit nur einer positiven Ladung vor, wie dies auch für das Kation von **2a** gefunden wurde. Hierbei könnte es sich um dieselbe Verbindung handeln, so dass **2a** über die Zwischenstufe **Z**<sup>1</sup> gebildet wird. Diese Hypothese wird durch das Ergebnis einer Elektrolyse gestützt, die nach Übertragung von 0.5 epm abgebrochen wurde. An der Elektrode bildete sich dabei bereits **2a**. Im Anschluss an die Elektrolyse wurde ein Cyclovoltammogramm aufgenommen. Dieses zeigte die irreversible Reduktion VIII, also die Reduktion von **Z**<sup>1</sup> zu **Z**<sup>2</sup>. Ein Signal für die Reduktion von **Z** wurde nicht gefunden. Mit diesen Ergebnissen ist es sehr wahrscheinlich, dass **Z**<sup>1</sup> wesentliche Strukturelemente des Kations von **2a** besitzt und eine Zwischenstufe bei der Bildung von **2a** darstellt. Durch Reaktion mit Edukt bildet **1a**<sup>+</sup> somit die Verbindungen **X**<sup>1</sup> und **1a** – **1a**<sup>+</sup>. Die bisher unbekanntenen Verbindungen **Z**, **Z**<sup>1</sup> und **Z**<sup>2</sup> werden also den Dimeren **1a**<sup>+</sup> – **1a**<sup>+</sup>, **1a** – **1a**<sup>+</sup> und **1a** – **1a** zugeordnet. Für den Reaktionsmechanismus von **1a** ergibt sich damit die in Schema 7 dargestellte Hypothese E.



**Schema 7:** Hypothese E für den Reaktionsmechanismus der ersten Oxidation von **1a**.

Die Abspaltung des CO-Liganden bei Bildung von **2a** stellt einen unerwarteten Reaktionsschritt dar, der bei chemischen Reaktionen von **1a** bisher nicht beobachtet werden konnte [26, 48]. Allerdings wurde schon früher festgestellt, dass die Oxidation des Metallatoms eines Katalysators eine extreme Beschleunigung der Katalysereaktion zur Folge haben kann [24, 60, 61]. Bei chemischen Reaktionen behilft man sich zur Beschreibung

des Komplexes meist mit *formalen* Oxidationsstufen, wobei diese nicht die exakten elektronischen Verhältnisse am Metallatom wiedergeben. Durch eine elektrochemische Manipulation wird jedoch die tatsächliche Oxidationsstufe um die Zahl der übertragenen Elektronen verändert. Durch die veränderte Oxidationsstufe ist die Eröffnung neuer Reaktionswege oder eine Aktivierung des Katalysator-Komplexes wahrscheinlich. Hierin könnte auch der Grund für die CO-Abspaltung bei der Bildung von **2a** liegen, die bei chemischen Reaktionen nicht auftritt.

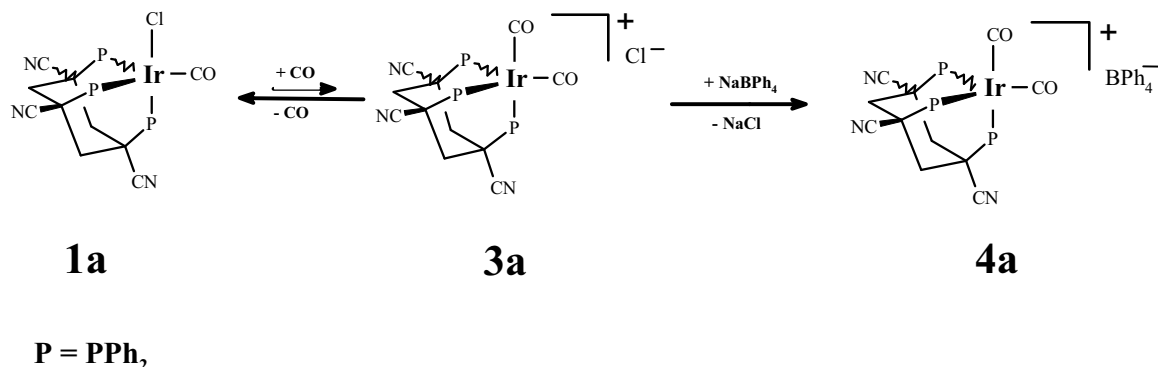
In der Katalyse ist die Deaktivierung des Katalysators durch Dimerisierung ein lange bekanntes Problem [62]. Um die Dimerisierung zu verhindern, werden die Katalysatoren vielfach über Spacer auf einem Trägermaterial fixiert. Hiermit geht man jedoch von der homogenen zur heterogenen Katalyse über, was mit einem Verlust an Reaktivität verbunden ist. An diesem Punkt setzt das Konzept der Interphase an, bei dem das Trägermaterial ein quellbares und flexibles Polymer ist. Über einen modifizierten Liganden wird der Katalysator-Komplex in das Polymer eingebaut. Dadurch bleibt die Beweglichkeit größtenteils erhalten und im gequollenen Polymer steht wie bei der homogenen Katalyse das gesamte Volumen für die Umsetzung zur Verfügung. Die Katalysator-Komplexe sind nun nicht mehr frei beweglich, wodurch ein Aufeinandertreffen zweier Komplexe, deren Dimerisierung und damit Deaktivierung sehr unwahrscheinlich wird. Dadurch könnte eine Verbesserung der katalytischen Aktivität erreicht werden.

#### 4.2.2.6 Spektroskopische Charakterisierung des Elektrolyten nach der Elektrolyse im Grenzstrombereich des Oxidationssignals I

Die löslichen Elektrolyseprodukte fielen in geringer Konzentration an. Die Abtrennung vom Leitsalz gelang nicht vollständig. Durch Ausschütteln mit Toluol konnte jedoch eine für die spektroskopische Analyse notwendige Erhöhung der Konzentration der Elektrolyseprodukte erreicht werden. Ein nach dem Abziehen des Toluols aufgenommenes IR-Spektrum zeigte zwei Absorptionen bei  $\nu = 2072$  und  $2014 \text{ cm}^{-1}$ . Diese beiden Banden lassen sich zwei  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zuordnen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wies neben einem intensiven Singulett bei  $\delta = -10.3 \text{ ppm}$  mehrere schwache Multipletts auf. Die beiden Carbonylabsorptionsbanden im IR-Spektrum und das intensive Singulett im  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum sind einem Dicarboxyl-Komplex wie Komplex **3a** zuzuordnen [26].

Von **1a** ist bekannt, dass sich in einer CO-Atmosphäre das Gleichgewicht in Schema 8 zwischen **1a** und **3a** ausbildet [26]. **1a** ist eine schwache Base und reagiert kaum mit CO, so dass das Gleichgewicht weit auf der Seite von **1a** liegt. **3a** ist nur unter CO-Atmosphäre beständig und konnte anhand des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums identifiziert werden [26]. Wird die CO-Atmosphäre entfernt, bildet sich **1a** wieder zurück. Dies zeigt, dass das Chloridion bei der Bildung von **3a** vermutlich nicht vollständig aus der Koordinationssphäre entfernt wird. Die Isolierung des Dicarboxyl-Komplexes gelingt

nur in Form von **4a** durch Austausch des  $\text{Cl}^-$ -Anions mit dem nicht koordinierenden Anion  $\text{BPh}_4^-$ . Dieser Austausch ist im Falle des schwachen Elektronendonors **1a** sehr langsam und erst nach vier Tagen vollständig [26].

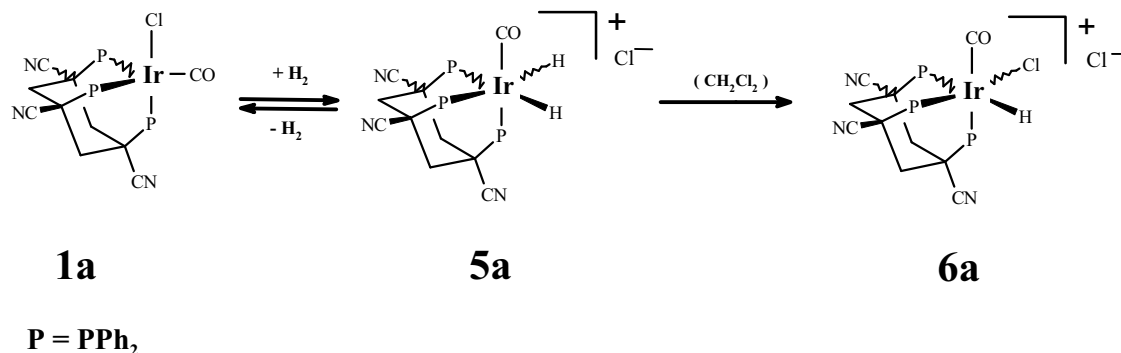


**Schema 8:** Gleichgewicht von **1a** unter CO-Atmosphäre.

Nachdem bei der Elektrolyse keine CO-Atmosphäre vorliegt, muss sich der Dicarboxyl-Komplex auf andere Weise bilden. Bei der Bildung von **2a** wird der CO-Ligand aus der Koordinationssphäre abgespalten. Der Nachweis von CO in der Gasphase des Reaktionsgefäßes mittels Gaschromatographie verlief jedoch stets negativ. Das abgespaltene CO steht jedoch für eine Reaktion des Edukts unter Bildung z. B. des Dicarboxyl-Komplexes zur Verfügung.

Neben dem Signal des Dicarboxyl-Komplexes **3a** findet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum mehrere wesentlich weniger intensive Multipletts. Die Dubletts von Dubletts ( $\delta = -7.2$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 24 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 10 \text{ Hz}$ ;  $-14.2$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 24 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 21 \text{ Hz}$ ;  $-22.9$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 21 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 10 \text{ Hz}$ ) lassen sich einem Carbonylchlorohydrido-Komplex der Form **6a** zuordnen. Das Vorliegen des Carbonylchlorohydrido-Komplexes wird von den Hydrid-Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = -8.5 \text{ ppm}$  gestützt. Die gefundenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten stimmen mit denen für **6a** überein [48].

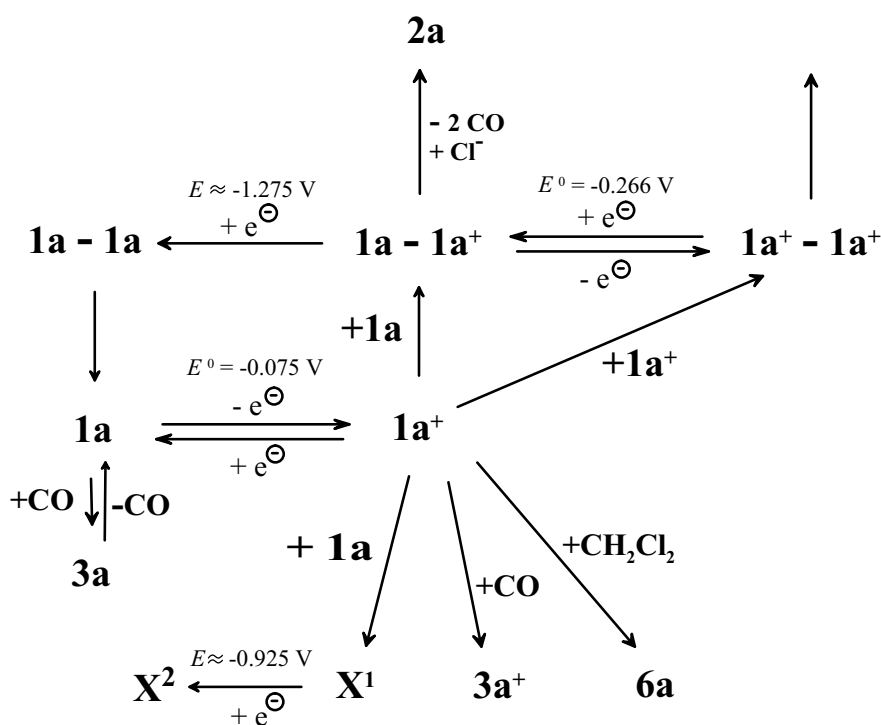
**6a** kann in einer chemischen Reaktion durch Addition von Wasserstoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt werden [48]. Zunächst verdrängt der Wasserstoff dabei in einer oxidativen Addition das Chlorid aus der Koordinationssphäre, das nun als Gegenion fungiert (**5a**) (siehe Schema 9). Anschließend reagiert  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit dem Dihydrido-Komplex **5a**, indem ein Hydrid seinerseits aus der Koordinationssphäre durch ein Chlorid verdrängt wird. Dabei entsteht **6a** mit Chlorid als Anion [48].



**Schema 9:** Oxidation von **1a** durch  $\text{H}_2$  und Reaktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die Bildung des Carbonylchlorohydrido-Komplexes im elektrochemischen Experiment kann durch die Aktivierung aufgrund der elektrochemischen Oxidation erklärt werden. Durch die Oxidation wird die Oxidationsstufe des Ir-Atoms erhöht. Der nun aktivierte Komplex reagiert mit dem Lösungsmittel unter Bildung von **6a**.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ergibt sich Hypothese F für den Reaktionsmechanismus von **1a** (siehe Schema 10). Die Strukturen der Verbindungen  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  konnten bisher noch nicht geklärt werden.



**Schema 10:** Hypothese F für den Reaktionsmechanismus der ersten Oxidation von **1a**.

### 4.2.3 Charakterisierung von **1a** nach dem zweiten Oxidationssignal

In den Cyclovoltammogrammen von **1a** wird für die zweite Oxidation bei  $E \approx +0.600$  V kein zugehöriger Reduktionspeak gefunden. An die Elektronenübertragung schließt sich eine schnelle chemische Reaktion an. Das Peakpotential  $E_p^{\text{II}}$  nimmt, wie aus Tabelle 4.8 ersichtlich ist, mit der Vorschubgeschwindigkeit und Konzentration zu. Dies deutet auf eine chemisch irreversible Reaktion hin. Peak II geht mit zunehmender Konzentration eine Verbreiterung ein, die bei Konzentrationen  $c \geq 1.5$  mM sogar zu einer Aufspaltung führt (siehe Abbildung 4.13). Die Konzentrationsabhängigkeit deutet darauf hin, dass hier eine chemische Reaktion höherer Ordnung beteiligt sein könnte.

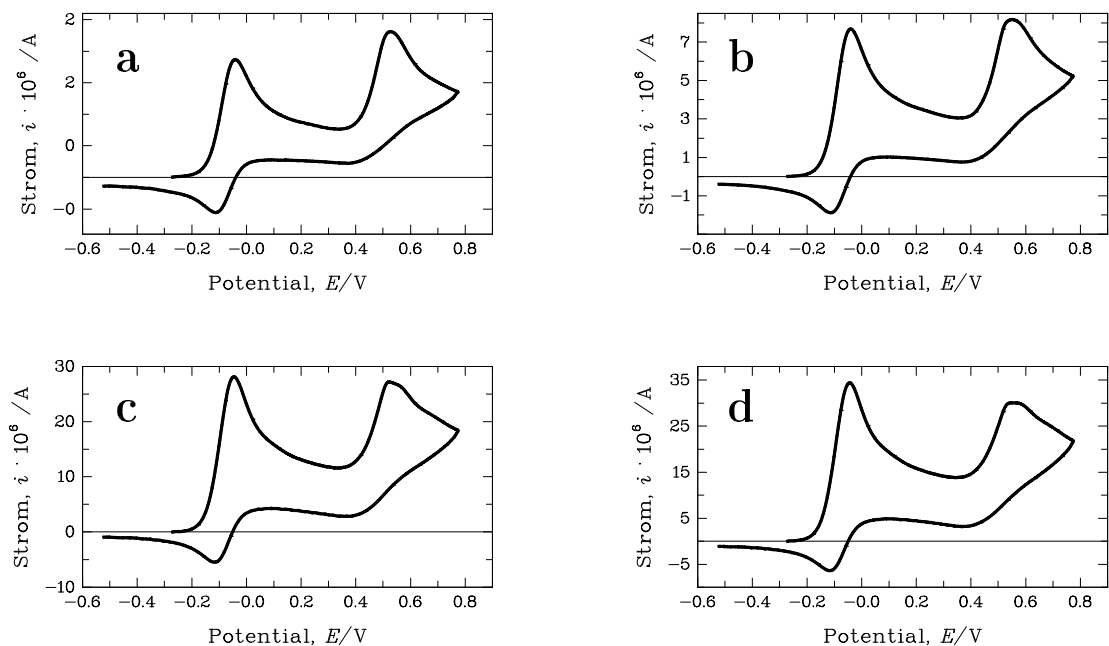


Abbildung 4.13: Cyclovoltammogramm von **1a**. Verbreiterung des Oxidationspeaks II und Abnahme des Peakstroms  $i_p^{\text{II}}$  mit zunehmender Konzentration  $c$ .  $v = 0.05$  V/s, a:  $c = 0.211$  mM; b:  $c = 0.811$  mM; c:  $c = 2.51$  mM; d:  $c = 3.43$  mM.

Mit zunehmender Konzentration wird das Verhältnis der Peakströme  $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$  kleiner und weicht deutlich von 1 ab (vergleiche Tabelle 4.8). Dies macht eine Abschätzung der Zahl der in Signal II übertragenen Elektronen  $n$  aus dem Verhältnis der Peakströme in Cyclovoltammogrammen ungenau. Der Peakstrom  $i_p^{\text{II}}$  kann abgeschätzt werden, indem der abfallende Strom von Peak I extrapoliert und als Basislinie genommen wird.



Tabelle 4.8: Peakcharakteristika des Peaks II in cyclischen Voltammogrammen von **1a**.

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$E_p^{\text{II}}$ [V]	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{II}}/\sqrt{v}c$ <sup>a)</sup>
0.211	0.02	0.505	0.807	32.7
0.211	0.05	0.525	0.818	32.6
0.211	0.10	0.535	0.859	34.0
0.211	0.20	0.546	0.916	35.6
0.211	0.50	0.565	0.981	37.8
0.211	1.0	0.575	1.050	39.5
0.211	2.0	0.583	1.057	39.7
0.211	5.12	0.618	1.071	39.5
0.211	10.24	0.628	1.086	38.7
0.211	20.48	0.649	1.016	35.3
1.61	0.02	0.525	0.597	27.3
1.61	0.05	0.531	0.583	26.4
1.61	0.10	0.552	0.615	27.8
1.61	0.20	0.588	0.638	28.6
1.61	0.50	0.589	0.678	30.0
1.61	1.0	0.601	0.703	30.2
1.61	2.0	0.615	0.751	31.5
1.61	5.12	0.638	0.792	31.9
1.61	10.24	0.653	0.817	30.9
1.61	20.48	0.674	0.830	29.7
3.43	0.02	0.523	0.436	20.1
3.43	0.05	0.547	0.476	21.4
3.43	0.10	0.573	0.515	23.1
3.43	0.20	0.582	0.547	24.3
3.43	0.50	0.599	0.599	25.9
3.43	1.0	0.615	0.628	26.3
3.43	2.0	0.630	0.661	26.7
3.43	5.12	0.657	0.687	26.3
3.43	10.24	0.675	0.710	25.0
3.43	20.48	0.702	0.703	23.0

<sup>a)</sup> in  $\text{C cm}^3 \text{s}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$

Bei niedrigen Konzentrationen und mittleren Vorschubgeschwindigkeiten liegt das Verhältnis der Peakströme  $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$  nahe bei 1. Dies stützt die Vermutung, dass es sich auch bei der zweiten Oxidation um einen *Einelektronentransfer* handelt. Mit abnehmendem

$v$  ist jedoch auch ein Abnehmen des Verhältnisses der Peakströme zu verzeichnen. Wird die Vorschubgeschwindigkeit dagegen erhöht, so gleichen sich die Peakströme auch bei hohen Konzentrationen einander an (vergleiche Abbildung 4.14).

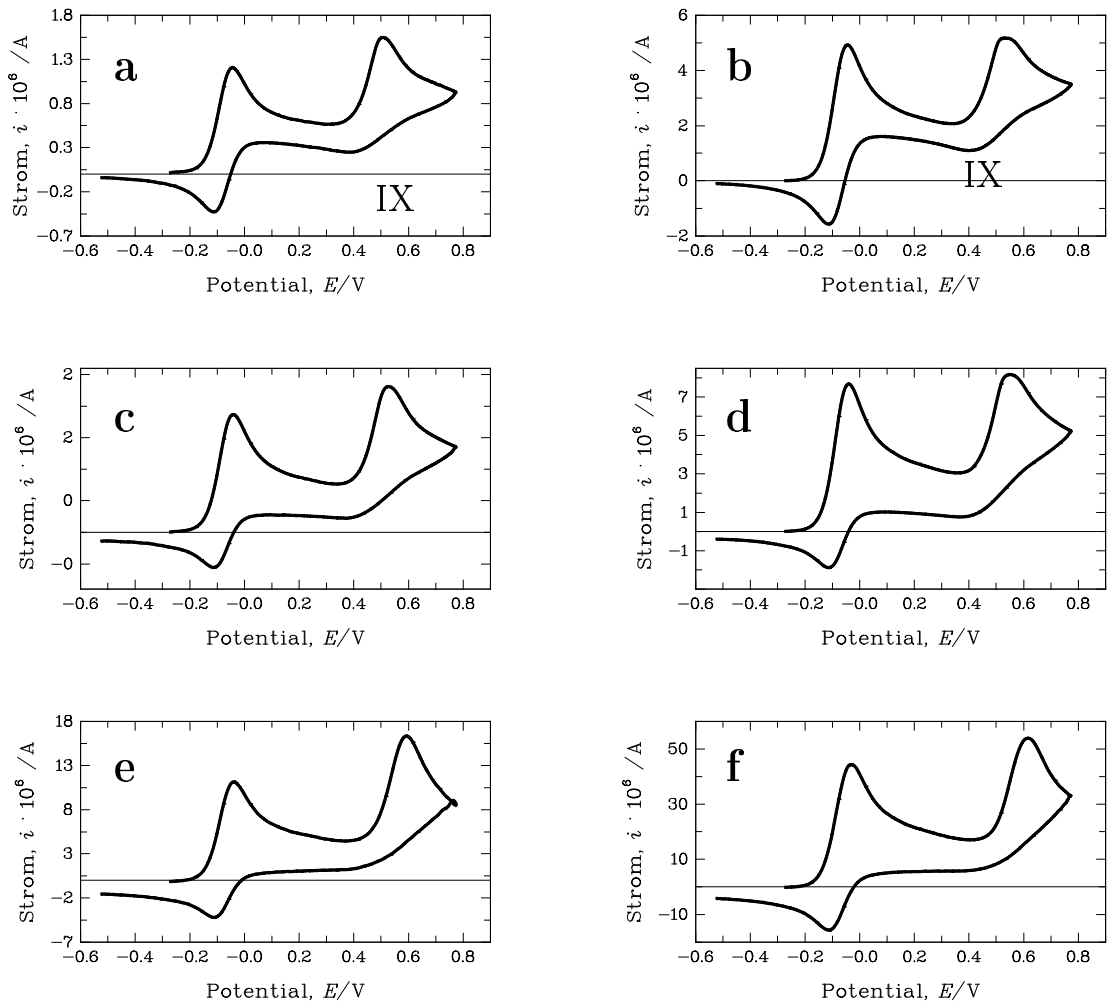


Abbildung 4.14: Cyclovoltammogramme von **1a** bei unterschiedlichen  $v$  und  $c$ . a, c, e:  $c = 0.211$  mM; b, d, f:  $c = 0.811$  mM; a, b:  $v = 0.02$  V/s; c, d:  $v = 0.05$  V/s; e, f:  $v = 1$  V/s.

Die Cyclovoltammogramme zeigen noch eine weitere Auffälligkeit. Bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ( $v = 0.05$  V/s) deutet sich die Ausbildung eines Peaks im Potentialbereich zwischen dem erwarteten Reduktionspeak zum Oxidationspeak II und dem Reduktionspeak III an. Noch vor Erreichen der Nulllinie nimmt der Strom wieder

in anodische Richtung zu. Dieses Phänomen verstärkt sich zusätzlich mit steigender Konzentration. Wird die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  erhöht, so ist dieses Phänomen nicht mehr zu beobachten. Der Strom bleibt während des Rückscans nahezu null bis das Reduktionssignal III auftritt.

Für eine schnelle chemische Folgereaktion wird eher erwartet, dass mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ein Reduktionspeak beobachtet werden kann. Bei schnellem  $v$  hat noch nicht alles Oxidationsprodukt abreagiert und kann dann elektrochemisch nachgewiesen werden. Über die Variation der Vorschubgeschwindigkeit kann eine Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit vorgenommen werden. Im vorliegenden Fall tritt der zusätzliche Peak IX wie geschildert jedoch bei abnehmenden Vorschubgeschwindigkeiten auf. Das Auftreten eines zusätzlichen Peaks mit abnehmendem  $v$  wurde früher schon beschrieben [63]. Dabei handelte es sich um einen vorgetäuschten Peak, der durch Kantendiffusionseffekte hervorgerufen wurde. Im Fall von **1a** sind für die Abhängigkeit des Peakstromverhältnisses  $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$  und das Auftreten des Peaks IX vermutlich zwei verschiedene Reaktionen verantwortlich. Zum einen wurde bereits ausgeführt, dass **1a**<sup>+</sup> bei hohen Konzentrationen und langen Zeitspannen einer langsamen Folgereaktion mit Edukt **1a** unterliegt (siehe Abschnitt 4.2.2.3 auf Seite 25 und 4.2.2.4 auf Seite 28). Dies konnte bei mittleren Konzentrationen in Hold-Ramp-Experimenten bereits bei einer Experimentdauer von rund 22 s beobachtet werden. Wird Signal II mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.05 V/s durchfahren, so beträgt die Zeitspanne von Peak I bis zum Erreichen des Peakpotentials  $E_p^{\text{II}}$  etwa 12 s. Bei  $v = 0.02$  V/s wächst diese Zeitspanne auf 30 s an. In dieser Zeit kann ein Teil des gebildeten **1a**<sup>+</sup>, das von der Elektrode wegdiffundiert, mit zur Elektrode hindiffundierendem **1a** reagieren. Das so abgefangene **1a** gelangt nicht mehr zur Elektrode, um dort durch Oxidation einen Beitrag zum Strom zu liefern. Beide Teilchen (**1a**<sup>+</sup> und **1a**) können nicht weiter zu **1a**<sup>2+</sup> oxidiert werden, was sich vermindern auf den Strom des Peaks II auswirkt. Desweiteren unterliegt das Produkt der zweiten Oxidation einer schnellen chemischen Folgereaktion. Das bereits im Stromanstieg von Peak II gebildete Produkt diffundiert von der Elektrode weg in die Lösung hinein und reagiert in einer schnellen chemischen Reaktion, vermutlich ebenfalls mit **1a**, das zur Elektrode hindiffundiert. Dadurch gelangt immer weniger **1a** zur Elektrodenoberfläche und kann nicht zu **1a**<sup>+</sup> oder **1a**<sup>2+</sup> oxidiert werden, was  $i_p^{\text{II}}$  ebenfalls verringert. Dieser Prozess kann zunächst in unmittelbarer Nähe der Elektrode stattfinden, jedoch nicht an der Elektrodenoberfläche selbst, da dort bei dem angelegten Elektrodenpotential  $c(\mathbf{1a}) = 0$  ist. Mit anodischer werdendem Potential bildet sich dadurch vor der Elektrode eine Schicht aus, die an Komplex **1a** verarmt ist. Der Diffusionsfluss von **1a** zur Elektrodenoberfläche verringert sich, denn ein Teil des aus dem Innern der Lösung in die an **1a** verarmte Schicht diffundierenden Edukts wird von ihm entgegenkommendem Reaktionsprodukt (**1a**<sup>+</sup> oder **1a**<sup>2+</sup>) abgefangen, ehe es selbst an der Elektrodenoberfläche umgesetzt werden kann. Der Beitrag zum Strom, der auf der Oxidation von **1a** beruht, geht zurück; es fließt fast nur noch der Strom, der auf der Oxidation von **1a**<sup>+</sup> beruht. Wird im zweiten Scan das Elektrodenpotential so niedrig, dass **1a**<sup>+</sup> wieder stabil ist, fällt auch der Strombeitrag der Oxidation von **1a**<sup>+</sup>

weg. Da in der Schicht vor der Elektrode kaum noch **1a** vorhanden ist, kann nur noch wenig Substanz umgesetzt werden, also auch nur ein geringer Strom fließen, obwohl das Elektrodenpotential zur Oxidation von **1a** ausreichen würde. Damit **1a** wieder oxidiert werden kann, muss es aus der Lösung zur Elektrode gelangen. Dafür muss es aber zuerst durch die an **1a** verarmte Schicht hindurchdiffundieren, was eine endliche Zeitspanne in Anspruch nimmt. Diese Zeitspanne ist abhängig von der Dicke der an **1a** verarmten Schicht. Ob nun ein zusätzlicher Peak wie IX beobachtet wird oder nicht, hängt davon ab, ob **1a** „rechtzeitig“ wieder zur Elektrode gelangt. Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten ist dies erst wieder der Fall, wenn man sich in einem Potentialbereich befindet, in dem **1a** bereits wieder stabil ist, also für die Ausbildung von Peak IX „zu spät“. Dann bleibt der Strom im Rückscan bis zur Reduktion von  $\mathbf{1a}^+$  bei etwa Null. Wird eine kleine Vorschubgeschwindigkeit gewählt, so gelangt **1a** im Rückscan wieder an die Elektrodenoberfläche, solange das angelegte Potential noch zur Oxidation von **1a** ausreicht. Der auf Null abgefallene Strom nimmt aufgrund der elektrochemischen Umsetzung von **1a** wieder zu und es bildet sich Peak IX aus. Ist  $v$  klein genug, geht der Strom gar nicht auf Null zurück; die Strom-Spannungs-Kurve biegt schon vor Erreichen der Nulllinie wieder in den anodischen Bereich ab. Gelangt **1a** wieder zur Elektrodenoberfläche, solange ein Potential anliegt, das zur Oxidation ausreicht, nimmt als Folge dieser Oxidation auch der Reduktionsstrom von  $\mathbf{1a}^+$  zu (vergleiche Abbildung 4.15). Das Auftreten von Peak IX ist also nicht einem weiteren elektrochemischen Reaktionsschritt zuzuordnen, sondern beruht wegen der langsamen Vorschubgeschwindigkeit auf Diffusionseffekten, die weitere elektrochemische Vorgänge nur vortäuschen.

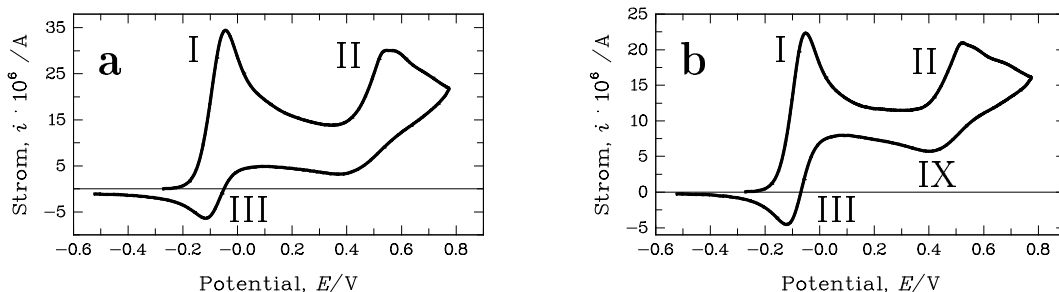


Abbildung 4.15: Cyclovoltammogramme von **1a** bei hoher Konzentration. Ausbildung des „Reduktionspeaks“ IX nach Durchfahren der zweiten Oxidation von **1a** mit sinkender Vorschubgeschwindigkeit  $v$ ;  $c = 3.43 \text{ mM}$ ; a:  $v = 0.05 \text{ V/s}$ , b:  $v = 0.02 \text{ V/s}$ .

Die an die erste Oxidation anschließende Folgereaktion ist langsam und von der Eduktkonzentration abhängig. Eine Auswirkung auf das Peakstromverhältnis  $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$  wird erst bei hohen Konzentrationen und langsamen Vorschubgeschwindigkeiten beobachtet. Bei schneller Vorschubgeschwindigkeit wird das für die zweite Oxidation notwendige Poten-

tial schnell genug erreicht, so dass  $\mathbf{1a}^+$  zu  $\mathbf{1a}^{2+}$  weiter oxidiert wird, bevor es noch mit  $\mathbf{1a}$  abreagieren kann. Der Peakstrom, der auf dieser Oxidation beruht, ist dann in etwa so groß wie  $i_p^I$ . Er nimmt erst ab, wenn genügend Zeit zur Reaktion (langsame  $v$ ) und mehr Edukt (hohes  $c$ ) zur Verfügung steht.

Wie oben erwähnt, kann wegen der Abhängigkeit von  $i_p^{II}$  von  $c$  und  $v$  die Elektrodenstöchiometrie über einen Vergleich der Peakströme der beiden Oxidationen aus Cyclovoltammogrammen nur für kleine Konzentrationen und mittlere und hohe Vorschubgeschwindigkeiten abgeschätzt werden. Eine Alternative zur Abschätzung aus den Peakströmen in Cyclovoltammogrammen bieten Potentialschritt-Techniken wie Chronocoulometrie (CC) und Chronoamperometrie (CA). Diese Techniken arbeiten im Grenzstrombereich. Speziell für die zweite Oxidation bedeutet dies, dass zwischen dem ersten Elektronentransfer und dem zweiten, der bei einem Potential  $E_p^{II} \approx +0.600$  V stattfindet, nur eine sehr kurze Zeitspanne liegt, so dass eine Folgereaktion vor diesem Elektronentransfer kaum ins Gewicht fällt, gesetzt den Fall, die Pulsweiten sind nicht zu groß.

Tabelle 4.9: Chronocoulometrische Ergebnisse für Redoxreaktionen von **1a**.

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(\tau)/\sqrt{\tau c}$ <sup>a)</sup> $E_f = +0.125$ V	$Q(\tau)/\sqrt{\tau c}$ <sup>a)</sup> $E_f = +0.775$ V	$(Q(\tau)/\sqrt{\tau c})_{E_f = +0.775$ V/ $(Q(\tau)/\sqrt{\tau c})_{E_f = +0.125$ V
0.206	0.1	13.8	31.6	2.29
0.206	0.2	14.6	29.9	2.05
0.206	0.5	14.7	30.4	2.07
0.206	1.0	14.7	30.5	2.07
0.206	2.0	14.7	30.5	2.07
1.68	0.1	11.6	21.8	1.88
1.68	0.2	13.1	24.0	1.83
1.68	0.5	14.2	25.8	1.82
1.68	1.0	14.8	26.8	1.81
1.68	2.0	15.0	27.5	1.83
3.84	0.1	11.9	19.7	1.66
3.84	0.2	13.5	22.5	1.67
3.84	0.5	14.7	25.1	1.71
3.84	1.0	15.4	26.3	1.72
3.84	2.0	15.9	27.1	1.70

<sup>a)</sup> in  $\text{C cm}^3 \text{s}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$

Mit CC-Experimenten wurden die reversible erste Oxidation ( $E_f = +0.125$  V) und die irreversible zweite Oxidation II ( $E_f = +0.775$  V) untersucht. Die Zeitskala wurde durch unterschiedliche Pulsweiten  $\tau$  variiert.

Bei niedriger Konzentration beträgt das Verhältnis der bei den beiden Oxidationen geflossenen Ladung etwa 2:1 und bestätigt die Oxidationswelle II ebenfalls als *Einelektronentransfer* (siehe Tabelle 4.9).

Geht man dagegen zu hohen Konzentrationen über, so nimmt das Verhältnis  $(Q(\tau)/\sqrt{\tau c})_{E_f=+0.775\text{ V}} : (Q(\tau)/\sqrt{\tau c})_{E_f=+0.125\text{ V}}$  ab und liegt mit 1.83:1 bzw. 1.67:1 deutlich unter 2:1. Dies bekräftigt die vorigen Überlegungen, dass die an die Oxidation in Peak II anschließende chemische Folgereaktion eine Reaktion mit Edukt ist. Es gelangt weniger Edukt an die Elektrode, die übergeladene Ladung verringert sich und täuscht mit zunehmender Konzentration eine Ladungsübertragung kleiner als 2 epm vor.

Dass es sich in Peak II um eine Weiteroxidation von  $\mathbf{1a}^+$  handelt, kann durch ein einfaches Hold-Ramp-Experiment nachgewiesen werden. Wurde nach Durchfahren von Peak I eine kurze Elektrolyse bei  $E = +0.175$  V von 20 s eingeschoben, so nahm der Peakstrom  $i_p^{\text{II}}$  im Vergleich zur Messung ohne Elektrolyse zu (vergleiche Abbildung 4.16).

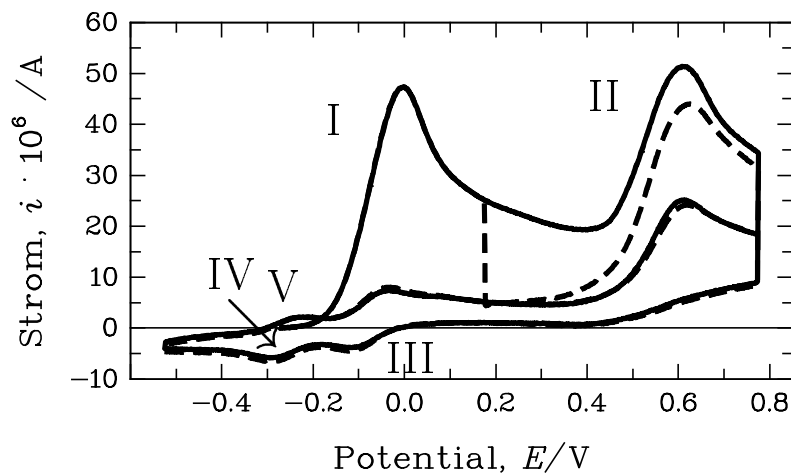


Abbildung 4.16: Hold-Ramp-Experiment mit  $\mathbf{1a}$ . Auswirkung einer kurzen Elektrolyse bei  $E = +0.175$  V auf den Peakstrom  $i_p^{\text{II}}$ ,  $v = 0.5$  V/s;  $c = 1.61$  mM;  $t(+0.175\text{ V}) = 20$  s und  $t(+0.775\text{ V}) = 10$  s (---);  $t(+0.775\text{ V}) = 10$  s (—).

Durch die Elektrolyse bei  $E = +0.175$  V wird vor der Elektrode eine Schicht mit erhöhter Konzentration an  $\mathbf{1a}^+$  erzeugt. Der Peakstrom hängt von der Konzentration ab.

Somit bewirkt eine zunehmende Konzentration des zu oxidierenden Edukts (hier  $\mathbf{1a}^+$ ) einen steigenden Peakstrom  $i_p^{\text{II}}$ . Würde in Peak II eine andere Spezies als  $\mathbf{1a}^+$  oxidiert werden, hätte eine Konzentrationserhöhung von  $\mathbf{1a}^+$  vor der Elektrode keinen Einfluss auf  $i_p^{\text{II}}$ .

Wie aus Abbildung 4.16 außerdem ersichtlich, wird durch eine kurze Elektrolyse bei  $E = +0.775$  V in Hold-Ramp-Experimenten  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  gebildet. Dieses Produkt ist bereits aus den Multizyklus-Experimenten in Abschnitt 4.3 auf Seite 16 und der Elektrolyse bei  $E = +0.225$  V bekannt. Wird die Elektrolysezeit bei  $E = +0.775$  V ausgedehnt, so nehmen die Peakströme  $i_p^{\text{IV}}$  und  $i_p^{\text{V}}$  zu (vergleiche Abbildung 4.17).

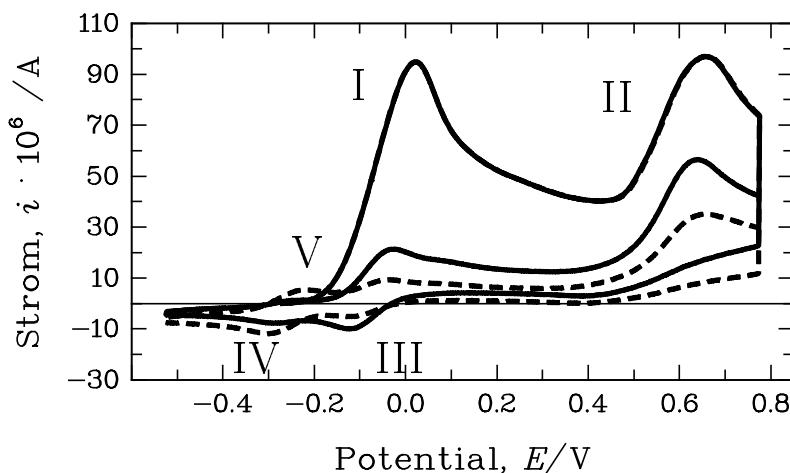
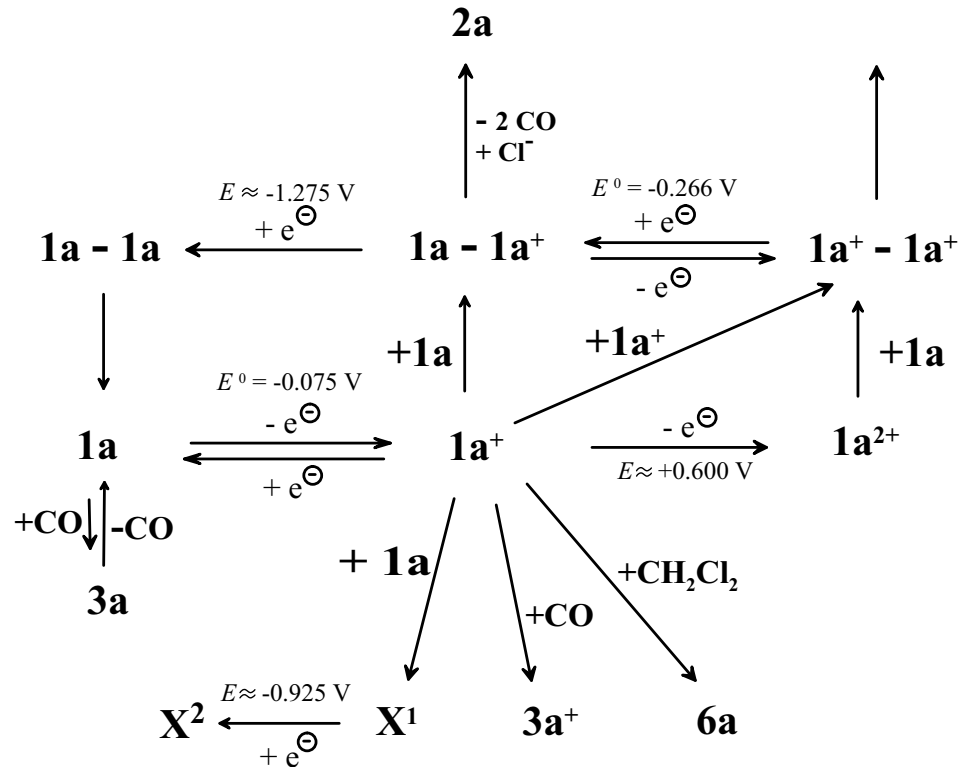


Abbildung 4.17: Hold-Ramp-Experimente mit  $\mathbf{1a}$ . Bildung von  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  durch Verlängerung der Elektrolysedauer bei  $E = +0.775$  V,  $v = 0.5$  V/s,  $c = 3.43$  mM;  $t(+0.775$  V) = 5 s (—);  $t(+0.775$  V) = 30 s (---).

Die Bildung von  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  kann in diesem Fall über eine Komproportionierungsreaktion von  $\mathbf{1a}^{2+}$  mit  $\mathbf{1a}$  erklärt werden. Interessant ist, dass  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  unter verschiedenen Bedingungen gebildet wird. In der mittleren Zeitskala der Hold-Ramp-Experimente muss zu dessen Bildung das Oxidationssignal II durchfahren werden (in Hold-Ramp-Experimenten mit Elektrolyse nach Peak I tritt das Peakpaar IV/V nicht auf), während in der langsamen Zeitskala der Elektrolyse das Oxidationssignal I zur Bildung ausreicht. Dies deutet auf eine Verbindung zwischen den beiden Oxidationen und ihren Produkten hin.

Mit diesen Erkenntnissen lässt sich der Reaktionsmechanismus zu folgendem Schema erweitern (Hypothese G in Schema 11).



Schema 11: Hypothese G für den Reaktionsmechanismus von **1a**.

#### 4.2.3.1 Präparative Elektrolyse von **1a** im Grenzstrombereich des Oxidationssignals II

Wird die Elektrolyse bei einem Potential von  $E = +0.775\text{ V}$ , also positiver als Oxidationpeak II, ausgeführt, erwartet man aufgrund der bisherigen Überlegungen einen Ladungsfluss von etwa 1 epm. Das durch die Oxidation bei  $E = +0.775\text{ V}$  gebildete  $\mathbf{1a}^{2+}$  sollte mit noch nicht umgesetztem Edukt reagieren, wodurch die oxidierbare Menge an **1a** halbiert wird. Weiter sollten am Ende der Elektrolyse aufgrund der Bildung von  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  das reversible Peakpaar IV/V und das irreversible Reduktionssignal VIII auftreten.

Das Abbruchkriterium für die Elektrolyse (1 % des Anfangsstroms) wurde jedoch bereits nach Übertragung von 0.8 epm erreicht. Die geflossene Ladung ist damit etwa gleich groß wie bei der Oxidation bei  $E = +0.225\text{ V}$ . Am Ende der Elektrolyse traten neben dem reversiblen Peakpaar IV/V und der irreversiblen Peak VIII der Reduktionspeak von  $\mathbf{X}^1$  ( $E_p^{\text{VII}} \approx -0.925\text{ V}$ ), ein irreversibler Reduktionspeak XI bei  $E_p^{\text{XI}} \approx -2\text{ V}$  und ein Oxidationssignal X bei  $E_p^{\text{X}} \approx +1\text{ V}$  auf (siehe Abbildung 4.18). Wurde  $E_\lambda = -1\text{ V}$



gewählt, also zwischen den Reduktionspeaks VII und VIII, so bildete sich Edukt zurück. Dies wird aus dem Auftreten der Oxidationspeaks I und II gefolgert. Durch die Reduktion von  $\mathbf{X}^1$  wird in einer chemischen Folgereaktion ebenfalls das Edukt zurückgebildet. Wurden Cylcovoltammogramme in größerem zeitlichen Abstand zum Elektrolyseende aufgenommen, waren die Ströme der Peaks IV/V, VII und VIII deutlich geringer als direkt nach Ende der Elektrolyse. Die Verbindungen  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  und  $\mathbf{X}^1$  sind demnach nicht stabil. Neben den löslichen elektroaktiven Produkten bildet sich an der Elektrode das Dimer **2a**, das ausfiel.

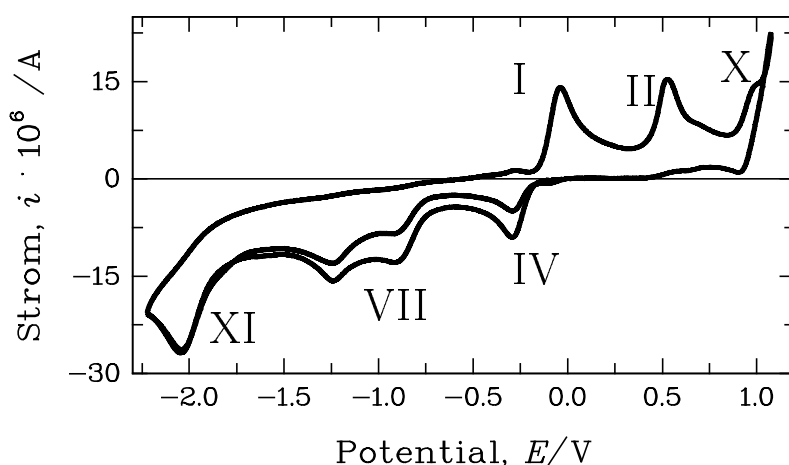
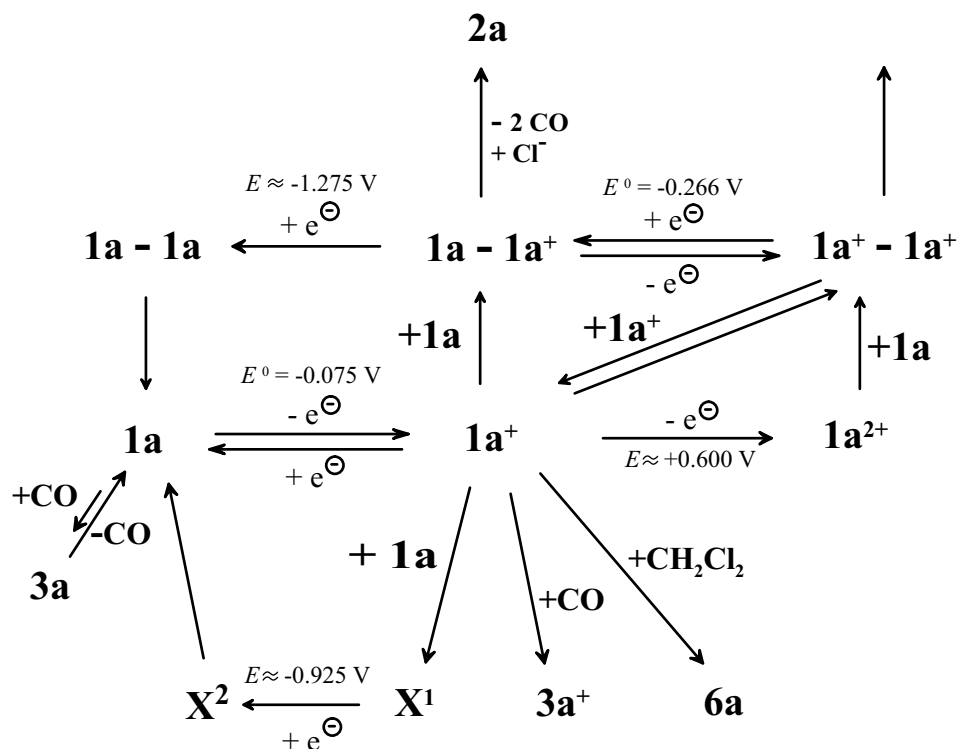


Abbildung 4.18: Cyclicvoltammogramm von **1a** nach der Elektrolyse bei  $E = +0.775 \text{ V}$ . Eduktkonzentration  $c = 2.17 \text{ mM}$ ,  $E_i = -0.075 \text{ V}$ .

Das Auftauchen derselben Produkte am Ende der Elektrolyse unabhängig vom angelegten Potential zeigt, dass in einer langsamen Zeitskala über homogene Folgereaktionen die Produkte der beiden Oxidationen ineinander überführt werden können. Daraus ergibt sich Hypothese H in Schema 12 für den Reaktionsmechanismus von **1a**. Das durch die Oxidation bei  $E = +0.775 \text{ V}$  gebildete  $\mathbf{1a}^{2+}$  reagiert in einer schnellen Folgereaktion mit in der Lösung befindlichem **1a** zu  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$ . Bei der präparativen Elektrolyse wird der Elektrolyt gerührt, so dass  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  von der Elektrode weg befördert wird. In der Lösung steht es dann im Gleichgewicht mit zwei  $\mathbf{1a}^+$ . Dabei ist es zu weit von der Elektrode entfernt, als dass sofort eine erneute elektrochemische Oxidation zu  $\mathbf{1a}^{2+}$  stattfinden könnte. Es kann sich aber eine weitere Folgereaktion mit noch in der Lösung befindlichem **1a** anschließen, wie es bereits bei der Elektrolyse bei  $E = +0.225 \text{ V}$  beobachtet wurde. Dies verringert die oxidierbare Menge an **1a** nochmals und erklärt die Ladungsübertragung von weniger als 1 epm. Erst gegen Ende der Elektrolyse, wenn nur noch wenig Edukt vorhanden ist, bildet sich ein Gleichgewicht zwischen  $\mathbf{1a}^+$  und  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  aus.  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  erweist sich als nicht stabil und zerfällt mit der Zeit, die Peakströme nehmen ab.



Schema 12: Hypothese H für den Reaktionsmechanismus von **1a**.

#### 4.2.4 Elektrochemie von **1a** unter CO-Atmosphäre

Unter einer CO-Atmosphäre steht **1a** mit dem Dicarbonyl-Komplex **3a** im Gleichgewicht (siehe Schema 8 auf Seite 40 und [26]). Das Gleichgewicht liegt auf der Seite von **1a**, kann jedoch durch Austausch des Anions quantitativ zum Dicarbonyl-Komplex **4a** verschoben werden. Im Dihydrido-Komplex **5a** liegt das Ir-Atom in der Oxidationsstufe +III vor. In  $CH_2Cl_2$  wird eine Reaktion unter Bildung des Carbonylchlorohydrido-Komplexes **6a** mit dem Lösungsmittel beobachtet.

Nach der Elektrolyse von **1a** kann sowohl der Dicarbonyl-Komplex als auch der Carbonylchlorohydrido-Komplex spektroskopisch nachgewiesen werden. Für die Bildung des Dicarbonyl-Komplexes ist ein CO-Molekül notwendig. Dabei könnte es sich um das bei der Bildung von **2a** freigesetzte CO handeln, das mit **1a** reagiert. Der Nachweis des durch die Dimerbildung freigesetzten CO verlief bisher, selbst bei Einsatz hoher Eduktkonzentrationen, negativ. Möglicherweise reagiert das CO mit Edukt oder einer Zwischenstufe. Durch die elektrochemische Oxidation wird das Ir-Atom aktiviert. Eine Reaktion von **1a<sup>+</sup>** mit Lösungsmittel analog zu **5a** könnte dann die Bildung des Carbonylchlorohydrido-Komplexes erklären. Vor diesem Hintergrund wurden elektro-

chemische Untersuchungen von **1a** unter CO-Atmosphäre durchgeführt. Dazu wurde einige Minuten CO über die gerührte Elektrolytlösung geleitet und die Zelle anschließend gasdicht verschlossen.

#### 4.2.4.1 Cyclische Voltammetrie von **1a** im zugänglichen Potentialbereich unter CO-Atmosphäre

Zunächst sollte überprüft werden, inwieweit eine CO-Atmosphäre Einfluss auf das elektrochemische Verhalten von **1a** hat.

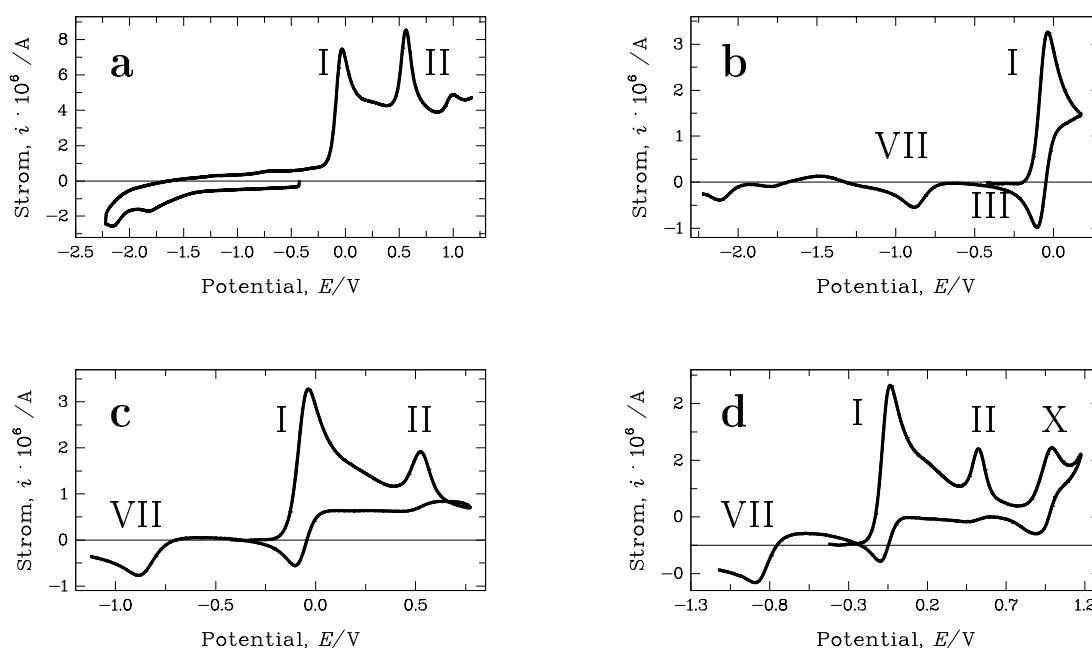


Abbildung 4.19: Cyclovoltammogramme von **1a** in unterschiedlichen Potentialbereichen unter CO-Atmosphäre, Startkonzentration  $c = 0.218 \text{ mM}$ ,  $v = 0.1 \text{ V/s}$ , (a) ist nicht grundstrom-korrigiert.

Das Ruhepotential unter CO-Atmosphäre lag mit  $E = -0.12 \text{ V}$  etwa beim gleichen Wert wie unter Ar-Atmosphäre. Als Startpotential für die Cyclovoltammogramme wurde  $E_i = -0.425 \text{ V}$  gewählt. Bei negativer Scanrichtung zeigten sich zwei schwach ausgeprägte Reduktionspeaks mit  $E \approx -1.8 \text{ V}$  und  $E \approx -2.2 \text{ V}$  (Abbildung 4.19 a). Bei positiver Scanrichtung erschien Peak I des Edukts bei  $E_p^I = -0.075 \text{ V}$ . Auffallend dabei war der gegenüber der Abwesenheit von CO verringerte Reduktionsstrom  $i_p^{III}$ . Unter dem Einfluss von CO verliert die Oxidation ihre chemische Reversibilität. Es schließt sich eine chemische Folgereaktion an (Abbildung 4.19 b). Diese Folgereaktion führt zu einem Produkt, das in Peak VII reduziert werden kann. Peak VII konnte bereits bei

Verwendung hoher Konzentrationen beobachtet und der irreversiblen Reduktion von  $\mathbf{X}^1$  mit  $E_p^{\text{VII}} \approx -0.925 \text{ V}$  zugeordnet werden. Daraus wird deutlich, dass  $\mathbf{X}^1$  nicht durch Reaktion von  $\mathbf{1a}^+$  mit Edukt entsteht. Durch die Reaktion von  $\mathbf{1a}^+$  mit CO wird der Dicarbonylkomplex  $\mathbf{3a}^+$  gebildet, der reduziert werden kann. Reduktionspeak VII ist auch nicht auf ein Reaktionsprodukt des Edukts mit CO zurückzuführen, denn er tritt nur nach einer vorangegangenen Oxidation von  $\mathbf{1a}$  auf (siehe Abbildung 4.19 a und c). Unter CO-Atmosphäre bildet sich  $\mathbf{3a}^+$  bereits bei niedrigen Eduktskonzentrationen. Daraus lässt sich schließen, dass beim Einsatz hoher Konzentrationen unter Ar-Atmosphäre durch die Oxidation von  $\mathbf{1a}$  zu  $\mathbf{1a}^+$  und anschließende chemische Reaktion CO freigesetzt wird. Dieses CO reagiert mit  $\mathbf{1a}^+$ , was den negativen CO-Nachweis nach der Elektrolyse erklärt. Das Durchfahren der Oxidationswelle I in Anwesenheit von CO hat nahezu keinen Einfluss auf die Reduktionspeaks bei  $E \approx -1.8 \text{ V}$  und  $E \approx -2.2 \text{ V}$ . Diese Reduktionen hängen demnach nicht mit einer vorangehenden Oxidation zusammen, sondern sind auf Reaktionsprodukte des Edukts mit CO zurückzuführen. Besonders bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten bewirkt die Anwesenheit von CO bereits bei Einsatz niedriger Konzentrationen eine starke Abnahme von  $i_p^{\text{II}}$  (Abbildung 4.19 c). Durch die Reaktion mit CO wird  $\mathbf{1a}^+$  abgefangen und kann nicht zu  $\mathbf{1a}^{2+}$  weiteroxidiert werden, liefert also auch keinen Beitrag zu  $i_p^{\text{II}}$ . Einen Beitrag zum Strom in  $E_p^{\text{II}}$  liefert dann nur noch die Oxidation von  $\mathbf{1a}$  zu  $\mathbf{1a}^{2+}$ . Wird  $E_\lambda = +1.175 \text{ V}$  gewählt, wird der Oxidationspeak X beobachtet. Im Rückscan bildet sich ein breites Reduktionssignal aus (Abbildung 4.19 d). Das Oxidationssignal X trat ebenfalls nach der Elektrolyse von  $\mathbf{1a}$  in Abwesenheit von CO auf (vergleiche Abbildung 4.18 auf Seite 51). Peak X ist also auf ein Reaktionsprodukt  $\mathbf{R}^1$  von  $\mathbf{1a}$  mit CO zurückzuführen.  $\mathbf{R}^1$  kann bei  $E \approx +1 \text{ V}$  oxidiert werden.

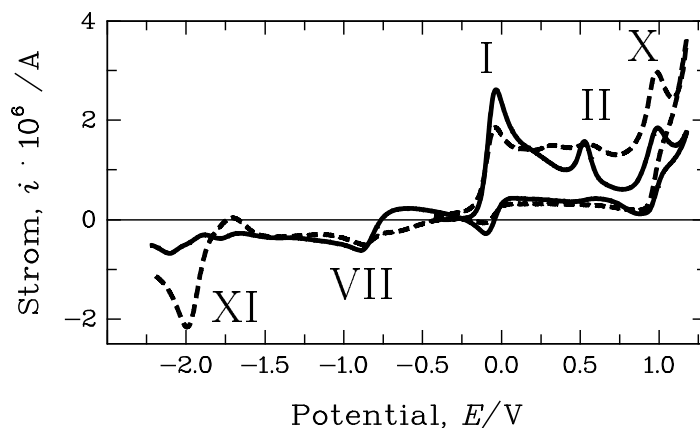


Abbildung 4.20: Cyclovoltammogramme von  $\mathbf{1a}$  bei Anwesenheit von CO. Abnahme von  $i_p^{\text{I}}$  mit der Zeit und gleichzeitige Zunahme von  $i_p^{\text{X}}$  und  $i_p^{\text{XI}}$ ,  $v = 0.1 \text{ V/s}$ ,  $c = 0.218 \text{ mM}$ ;  $t = 1 \text{ h}$  (—),  $t = 3.5 \text{ h}$  (---).

Obwohl die Lage des Gleichgewichts zwischen **1a** und **3a** unter CO-Atmosphäre weit auf der Seite von **1a** ist und der Ligandenaustausch von  $\text{Cl}^-$  gegen CO langsam abläuft, machte sich bereits nach etwa 30 Minuten eine deutliche Abnahme der Oxidationsströme, also der Eduktkonzentration, bemerkbar. Die Abnahme der Peakströme  $i_p^{\text{I}}$  und  $i_p^{\text{II}}$  geht mit einer Zunahme von  $i_p^{\text{X}}$  und  $i_p^{\text{XI}}$  einher (siehe Abbildung 4.20).

Wird der Scan in negative Richtung begonnen, so tritt der Reduktionspeak XI auf. Er ist durch ein Produkt bedingt, das sich unabhängig von elektrochemischen Vorgängen mit der Zeit in der Lösung bildet. Dabei könnte es sich um den Dicarbonylkomplex **3a** handeln, der dann zu  $\mathbf{R}^3$  reduziert werden kann.

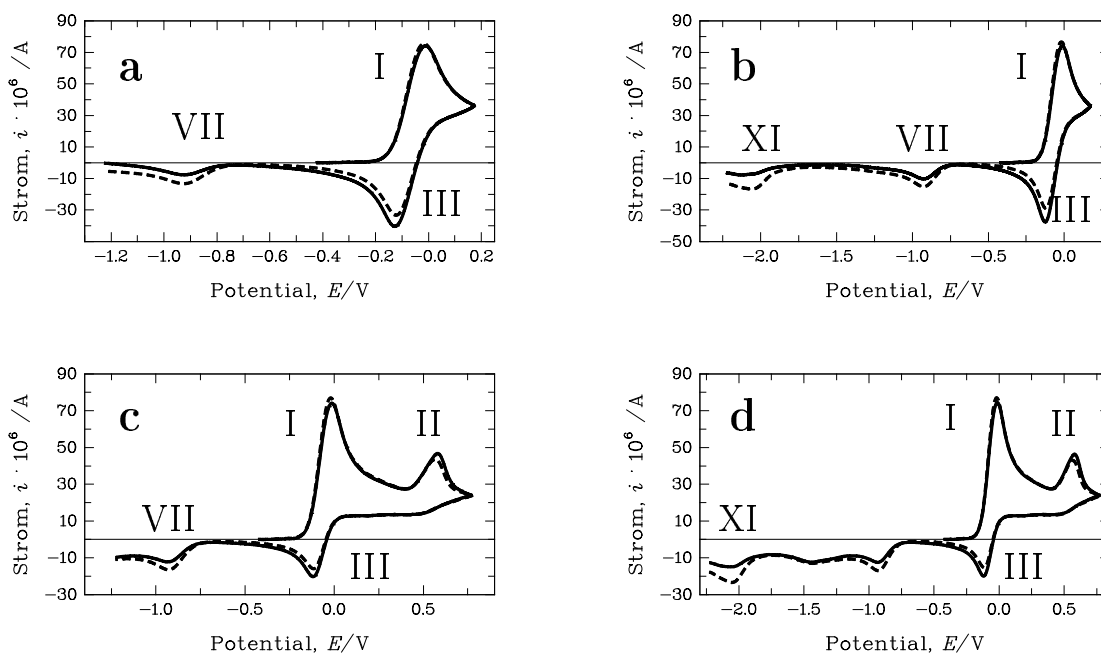


Abbildung 4.21: Cyclovoltammogramme von **1a** in unterschiedlichen Potentialbereichen.  $c = 2.44 \text{ mM}$ ,  $v = 0.5 \text{ V/s}$ , Ar-Atmosphäre (—), CO-Atmosphäre (---).

Der Einsatz hoher Eduktkonzentrationen führt nach Durchfahren von Signal I unter Ar-Atmosphäre zur Ausbildung des Reduktionspeaks VII. In Abbildung 4.21 sind die erhaltenen Kurven unter Ar- und CO-Atmosphäre miteinander verglichen. Dabei wird deutlich, dass die CO-Atmosphäre keinen sichtbaren Einfluss auf das Signal der ersten Oxidation hat. Der Reduktionspeak III hingegen nimmt bei Anwesenheit von CO deutlich ab. Damit verbunden ist eine Zunahme von  $i_p^{\text{VII}}$  (Abbildung 4.21a). Das Reduktionssignal XI taucht sowohl unter Ar- als auch unter CO-Atmosphäre auf, wobei es in Anwesenheit von CO stärker ausgeprägt ist (Abbildung 4.21b). Die bei hohen Konzentrationen ohnehin auftretende Abnahme von  $i_p^{\text{II}}$  wird durch die Anwesenheit von CO nur

wenig verstärkt (Abbildung 4.21c). Wird die zweite Oxidation durchfahren, nimmt der Reduktionspeak XI in Anwesenheit von CO zu (Abbildung 4.21d), die Konzentration an **3a** hat sich erhöht.

#### 4.2.4.2 Präparative Elektrolyse von **1a** unter CO-Atmosphäre

Die präparative Elektrolyse von **1a** in Anwesenheit von CO wurde bei einem Potential von  $E = +0.175$  V durchgeführt. Als Abbruchkriterium diente der Rückgang des Stromes auf 1 % des Anfangsstroms.

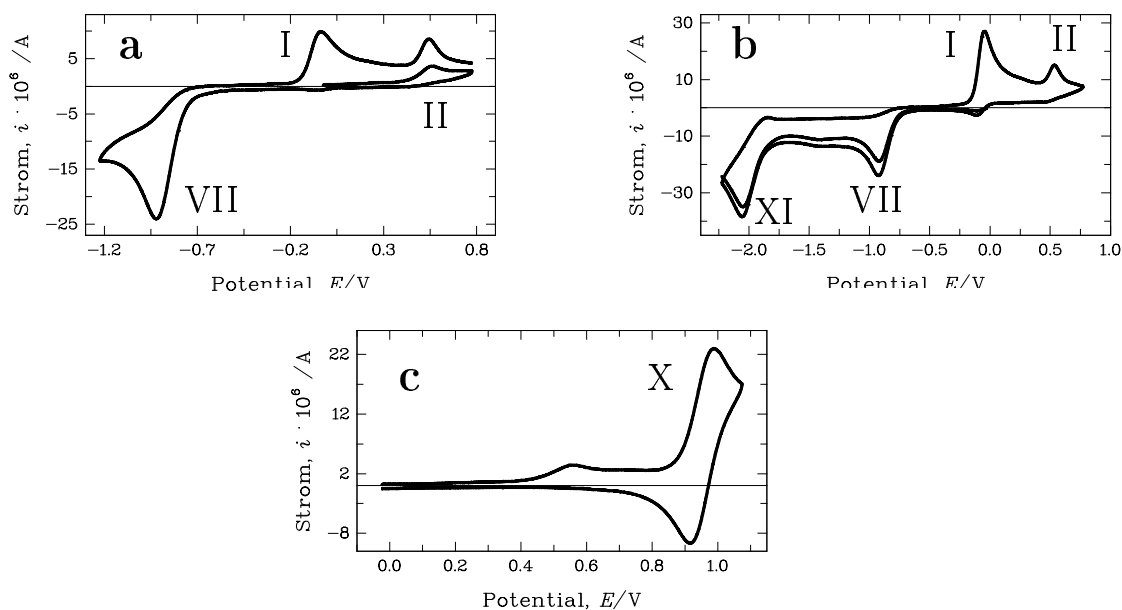


Abbildung 4.22: Cyclovoltammogramme von **1a** nach der Elektrolyse bei  $E = +0.175$  V in Anwesenheit von CO in unterschiedlichen Potentialbereichen.  $c(\mathbf{1a}$  vor der Elektrolyse) = 2.44 mM,  $v = 0.2$  V/s,  $E_i = -0.025$  V.

Bis zum Abbruchkriterium konnte eine Ladung von etwa 0.75 epm übertragen werden. Damit ergibt sich kein signifikanter Unterschied zur Elektrolyse in Abwesenheit von CO (0.8 epm). Wie bei der Elektrolyse unter Ar-Atmosphäre verfärbte sich die Lösung während der Elektrolyse von dunkel-orange nach grün. Am Ende verblieb jedoch, im Gegensatz zur Elektrolyse unter Ar, keine rötliche, sondern eine blass-gelbe Lösung. Bereits während der Elektrolyse bildete sich an der Elektrode das Dimer **2a**, allerdings in sehr geringer Menge. Aufgrund der unterschiedlichen Farbe der Lösung erwartet man nach der Elektrolyse unter CO-Atmosphäre auch ein anderes elektrochemisches Verhalten als nach der Elektrolyse ohne CO.

Nach Ende der Elektrolyse lag das Ruhepotential bei  $E = +0.17$  V und damit zwischen den Oxidationspeaks I und II. Das eingesetzte Edukt ist vollständig umgesetzt worden. Der Scan in positiver Richtung zeigte noch einen schwachen Oxidationspeak II, während Oxidationspeak I nicht mehr erhalten wurde (Abbildung 4.22a). Im Scan zu negativeren Potentialen wurde der irreversible Reduktionspeak von  $\mathbf{3a}^+$  bei  $E_p^{\text{VII}} \approx -0.925$  V und von  $\mathbf{3a}$  bei  $E_p^{\text{XI}} \approx -2.0$  V gefunden (Abbildung 4.22b). Im Rückscan tauchten daraufhin wieder die Oxidationssignale I und II des Edukts auf. Dabei ist der Peak II wiederum deutlich schwächer ausgeprägt als Peak I. Die Rückbildung des Edukts findet bereits in Signal VII statt, wie aus Abbildung 4.22a ersichtlich ist. Im positiven Potentialbereich ist die Oxidation von  $\mathbf{R}^1$  bei  $E_p^{\text{X}} \approx +1$  V zu finden (Abbildung 4.22c), die bereits durch Reaktion des Edukts mit CO beobachtet wurde (siehe Abbildung 4.20). Nach der Elektrolyse weist diese Oxidation einen zugehörigen Reduktionspeak auf (vergleiche Abbildung 4.18 auf Seite 51 und Abbildung 4.19 auf Seite 53).

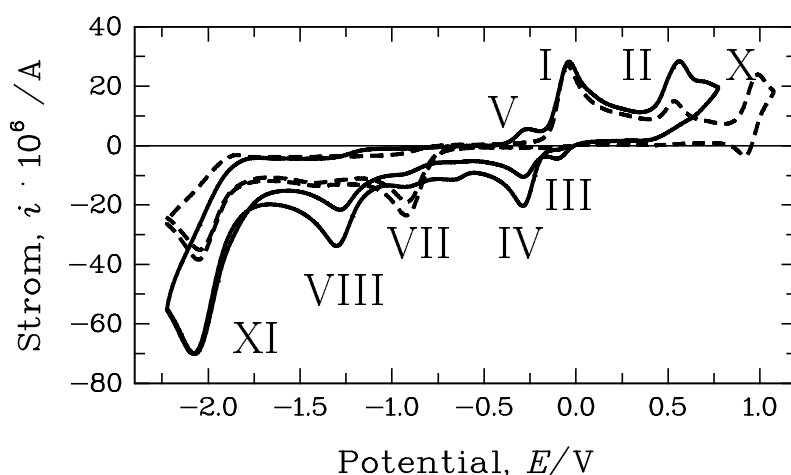


Abbildung 4.23: Cyclovoltammogramme von **1a** nach der Elektrolyse bei  $E = +0.175$  V unter Ar- und CO-Atmosphäre,  $v = 0.2$  V/s;  $c = 5.58$  mM, Ar-Atmosphäre (—);  $c = 2.44$  mM, CO-Atmosphäre (---).

Einen Vergleich der Cyclovoltammogramme nach der Elektrolyse bei  $E = +0.175$  V mit und ohne CO-Atmosphäre zeigt Abbildung 4.23. Unter beiden Bedingungen wird die Reduktionswelle XI beobachtet, die wie gesagt auf das Produkt einer Reaktion des Edukts mit CO zurückzuführen ist (vergleiche Abbildung 4.20). Das Peakpaar IV/V und die irreversible Reduktionswelle VIII tauchen nur nach einer Elektrolyse unter Ar-Atmosphäre auf. Die Anwesenheit von CO unterbindet demnach die Bildung von  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$ . Die rötliche Farbe der Lösung nach der Elektrolyse in Abwesenheit von CO könnte somit auf das Vorliegen von  $\mathbf{1a}^+ - \mathbf{1a}^+$  zurückgeführt werden. Die Möglichkeit der Rückbildung von **1a** durch Reduktion nach der Elektrolyse sowohl unter

An- als auch unter Abwesenheit von CO zeigt, dass sich die elektrochemische Oxidation nicht auf die Koordination des tripod-Liganden auswirkt. Unter CO-Atmosphäre ist zur Rückbildung von **1a** die Übertragung von nur einem Elektron notwendig, wie dies bei Vorliegen von **3a**<sup>+</sup> erwartet wird. Nach der Elektrolyse in Abwesenheit von CO findet die Eduktbildung erst nach Übertragung von zwei Elektronen statt. Dies ist konsistent mit dem Vorliegen des Dimers **1a**<sup>+</sup> – **1a**<sup>+</sup>.

Bei der Elektrolyse in Anwesenheit von CO bei einem Potential von  $E = +0.675$  V konnten rund 0.75 epm übertragen werden. Am Ende der Elektrolyse war die Lösung klar und blass gelb bis grün. Das Cyclovoltammogramm zeigt die gleichen Signale wie nach der Elektrolyse bei  $E = +0.175$  V (siehe Abbildung 4.24).

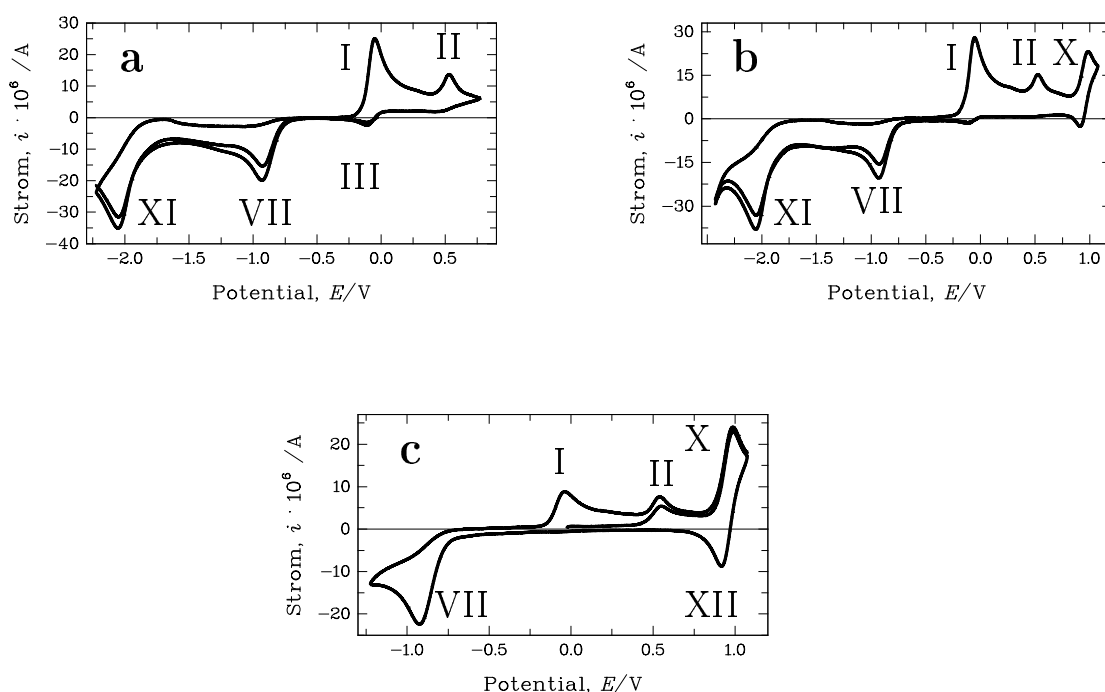


Abbildung 4.24: Cyclovoltammogramme von **1a** nach der Elektrolyse bei  $E = +0.675$  V unter CO-Atmosphäre in unterschiedlichen Potentialbereichen.  $c(\mathbf{1a}$  vor der Elektrolyse) = 2.23 mM,  $v = 0.2$  V/s.

Einen Vergleich der Cyclovoltammogramme nach der Elektrolyse bei  $E = +0.675$  V unter Ar- und CO-Atmosphäre zeigt Abbildung 4.25. Daraus wird deutlich, dass nach der Elektrolyse unter Ar-Atmosphäre in der Lösung ebenfalls Produkte der Reaktion von **1a** mit CO vorliegen. Während der Elektrolyse unter Ar-Atmosphäre wird demnach CO freigesetzt, das mit den vorliegenden Verbindungen abreagiert.



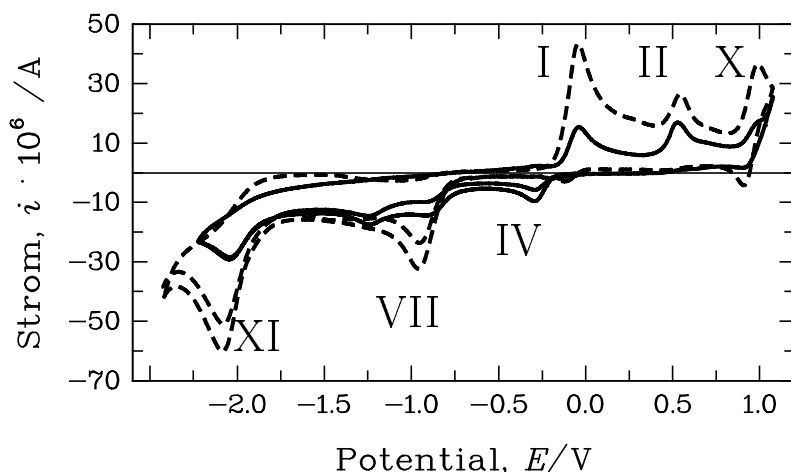
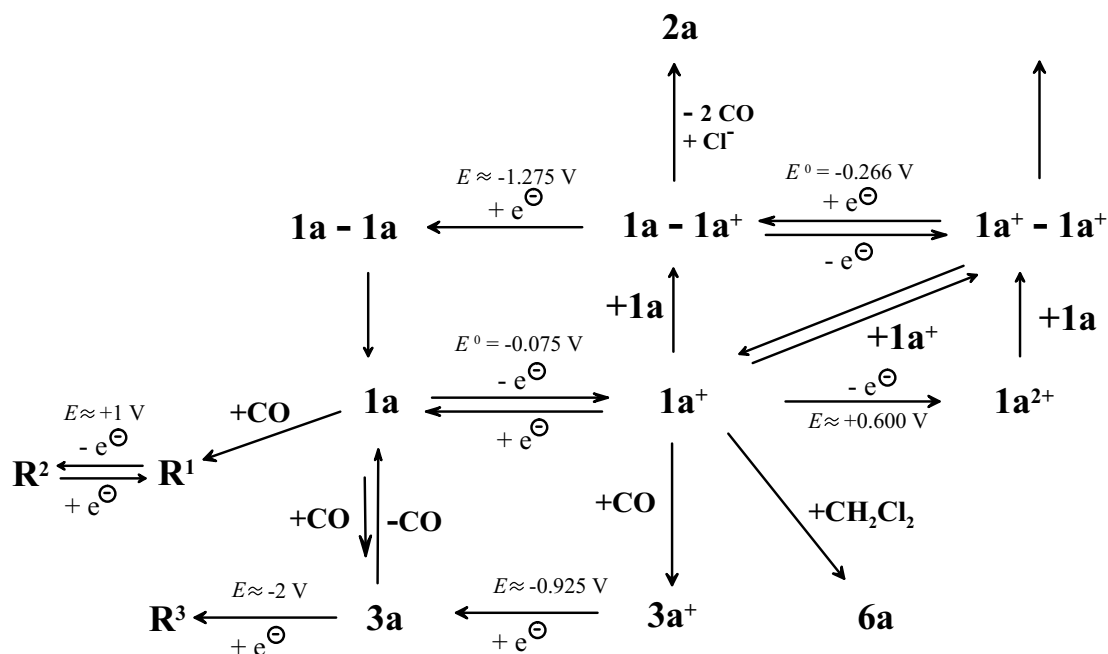
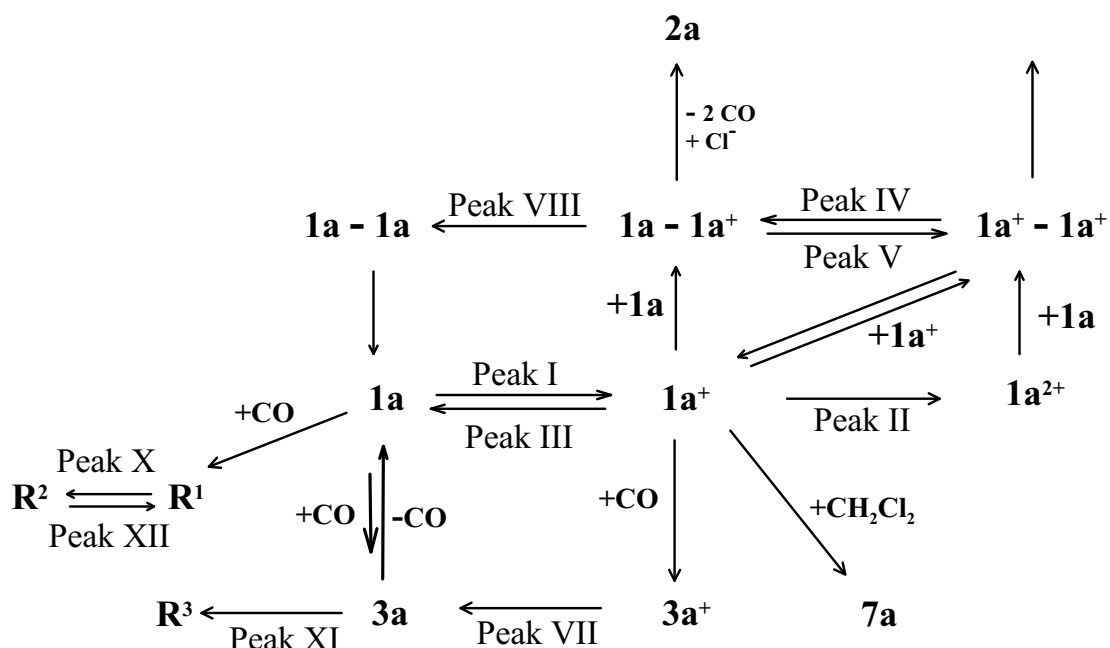


Abbildung 4.25: Cyclovoltammogramme von **1a** nach der Elektrolyse bei  $E = +0.675 \text{ V}$  unter Ar- bzw. CO-Atmosphäre,  $v = 0.2 \text{ V/s}$ ;  $c = 2.17 \text{ mM}$ , Ar-Atmosphäre (—);  $c = 2.23 \text{ mM}$ , CO-Atmosphäre (---).

Mit diesen neuen Erkenntnissen lässt sich der Reaktionsmechanismus für die Oxidation von **1a** in Dichlormethan mit Schema 13 wiedergeben. In Schema 14 sind die Peaks in den Cyclovoltammogrammen den zugrundeliegenden Reaktionen zugeordnet.



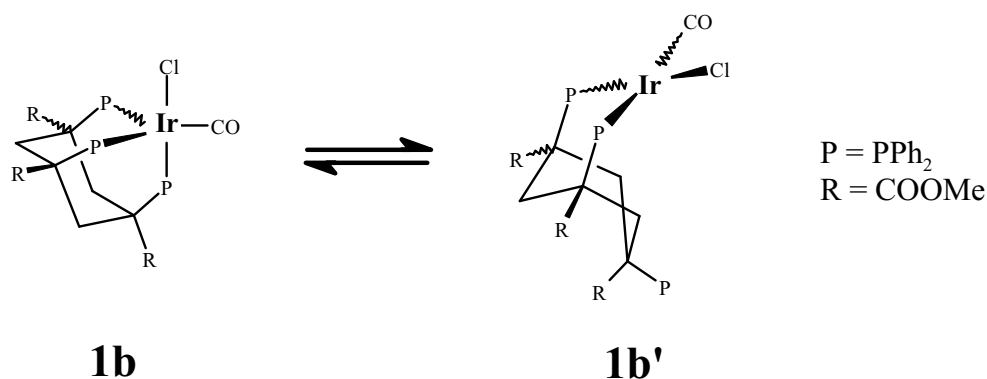
Schema 13: Reaktionsmechanismus von **1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ MNBu}_4\text{PF}_6$ .



**Schema 14:** Zuordnung der Peaks in den Cyclovoltammogrammen von **1a** zu den zugrundeliegenden Reaktionen.

### 4.3 $\text{Ir}(\text{tdppcyme})(\text{CO})\text{Cl}$ , $\text{tdppcyme} = \text{cis,cis-1,3,5-tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan (1b)}$

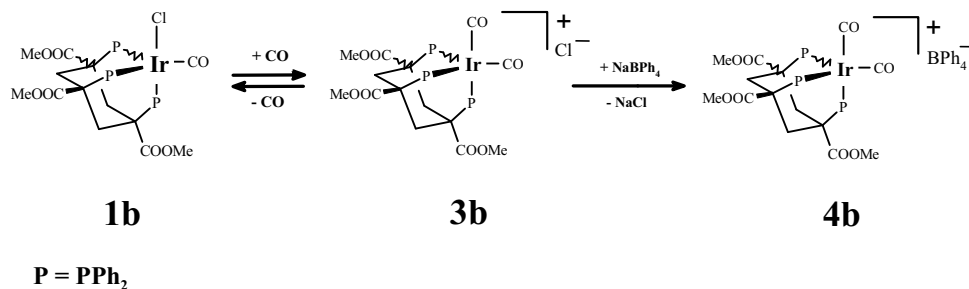
Durch Umsetzung von  $\text{tdppcyme}$  mit dem Vaska-Komplex wird Carbonylchloro-[*cis,cis*-1,3,5-tris(diphenylphosphanyl)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan]iridium(I) (**1b**) als schwach orange farbene Verbindung erhalten [26]. Bei der Umsetzung behält das Ir-Atom die Oxidationsstufe +I. Im Gegensatz zu **1a** zeigt **1b** im IR-Spektrum zwei Absorptionen ( $\nu(\text{CO}) = 2006; 1931 \text{ cm}^{-1}$ ) in der Carbonylregion. In Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bleibt das relative Verhältnis beider Absorptionen mit 1:15 konstant, während es im Festkörper zwischen 1:1 und 1:10 variiert. Der Vergleich mit strukturverwandten Ir- und Rh-Verbindungen [26] führt zu dem Schluss, dass sowohl im Festkörper als auch in Lösung zwei Koordinationsisomere existieren, die miteinander im Gleichgewicht stehen (vergleiche Schema 15).



**Schema 15:** Gleichgewicht zwischen trigonal-bipyramidaler (**1b**) und quadratisch-planarer (**1b'**) Koordination von  $\text{Ir}(\text{tdppcyme})(\text{CO})\text{Cl}$  im Festkörper und in Lösung.

Im Isomer **1b** ist das Ir-Atom wie in **1a** trigonal-bipyramidal koordiniert [26]. Ihm wird die Carbonyl-Absorption bei niedrigerer Energie zugeordnet. In **1b'** sind nur zwei der drei Phosphin-Gruppen des Cyclohexan-Liganden an das Ir-Atom koordiniert, während die dritte ungebunden bleibt. Aufgrund der sterischen Gegebenheiten des Ligandengerüsts im *tdppcyme* wird eine *cis* quadratisch-planare Umgebung um das Ir-Atom erzwungen. Die CO-Gruppe steht somit *trans* zu einer Phosphin-Gruppe, ihr wird die  $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei höherer Energie zugeordnet. Insgesamt wird die  $\nu(\text{CO})$ -Absorption von **1b** bei niedrigerer Energie als für **1a** beobachtet, die CO-Bindung ist demnach schwächer [27]. Vor dem Hintergrund der Steuerung der Elektronendichte am Metallatom durch induktive Effekte der funktionellen Gruppen im Cyclohexan-Liganden ist dies plausibel. Die Methoxycarbonyl-Gruppen im Cyclohexan-Liganden besitzen weniger ausgeprägte elektronenziehende Eigenschaften als die Nitril-Gruppen. Dies bewirkt eine höhere Elektronendichte am Ir-Atom in **1b** verglichen mit dem in **1a**. Dadurch kann die  $\pi$ -Rückbindung zum CO-Liganden verstärkt werden, was mit einer Schwächung der C-O-Bindung verbunden ist.

Gegenüber **1a** weist **1b** eine deutlich höhere Reaktivität z. B. bei oxidativer Addition auf. Dies ist u. a. auf das Gleichgewicht zwischen den beiden Koordinationsisomeren zurückzuführen, wodurch andere Reaktionswege eröffnet werden [26]. Mit CO bildet **1b** analog zu **1a** ein Gleichgewicht mit dem Dicarboxyl-Komplex **3b** aus (siehe Schema 16). Der Dicarboxyl-Komplex **3b** ist wie **3a** nur unter CO-Atmosphäre stabil. Wird das CO entfernt, so bildet sich wieder **1b** zurück. Die Stabilisierung ist durch Anionenaustausch unter Bildung von **4b** möglich. Im Unterschied zu **1a** ist dieser Austausch aufgrund der höheren Reaktivität von **1b** bereits nach 15 Stunden vollständig. Die höhere Reaktivität macht sich auch in der Licht- und Luftempfindlichkeit von **1b** bemerkbar. Selbst unter Schutzgas ist **1b** nur kurze Zeit stabil. Die Löslichkeit von **1b** beschränkt sich auf chlorierte Lösungsmittel.



**Schema 16:** Gleichgewicht von **1b** unter CO-Atmosphäre.

Aufgrund der Empfindlichkeit des Komplexes wurden reproduzierbare Voltammogramme nur mit frisch hergestellten Chargen erhalten. Dabei erwies es sich als günstig, eine Messzeit von vier Stunden nicht zu überschreiten. Bei längerer Dauer der Messreihe wurde wegen der Zersetzungsreaktion für mittlere Konzentrationen eine Abnahme der Peakströme verzeichnet.

#### 4.3.1 Cyclische Voltammetrie von **1b** im gesamten zugänglichen Potentialbereich

Liegt **1b** in der trigonal-bipyramidalen Koordination vor, wird ein analoges elektrochemisches Verhalten wie bei **1a** erwartet. Allerdings sollte **1b** aufgrund der höheren Elektronendichte am Ir-Atom leichter oxidierbar sein als **1a**. Dies würde sich in einer Verschiebung der Peakpotentiale zu negativeren Werten äußern. Bei zusätzlich auftretenden Peaks müsste untersucht werden, inwieweit diese auf die erhöhte Reaktivität von **1b** und dadurch auf andere Reaktionswege von **1b** oder die Reaktion des quadratisch-planaren Isomers zurückgeführt werden können.

Wird eine Strom-Spannungskurve von **1b** in positiver Scanrichtung aufgenommen, werden analog zu **1a** zwei Oxidationssignale I und II beobachtet (siehe Abbildung 4.26). Liegt  $E_{\lambda}$  zwischen den beiden Oxidationspeaks I und II, so findet man ein zu Peak I gehöriges Reduktionssignal III. Die Peakpotentialdifferenz spricht für einen reversiblen *Einelektronentransfer*.

Im Cyclovoltammogramm mit  $E_{\lambda} = +0.575 \text{ V}$  zeigt sich, dass für **1b** bereits bei kleinen Konzentrationen und mittleren Vorschubgeschwindigkeiten der Peakstrom der zweiten Oxidation deutlich kleiner als der der ersten Oxidation ist (vergleiche Abbildung 4.26). Hierfür könnte die höhere Reaktivität von **1b** bei der Abspaltung des CO-Liganden in einer Folgereaktion oder eine schnellere Dimerbildung verantwortlich sein. Weiter deutet die fast symmetrische Form von Peak II auf eine nicht ausschließlich diffusionskontrollierte Reaktion hin. Es könnte Adsorption des Oxidationsprodukts an der Elektrode

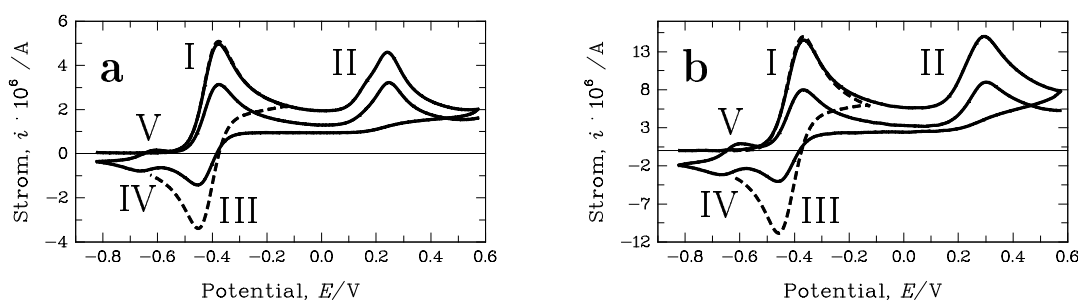


Abbildung 4.26: Cyclovoltammogramme von **1b** mit  $c = 0.485 \text{ mM}$ . Oxidativer Bereich unter Variation von  $v$  und des Umschaltpotentials. a:  $v = 0.05 \text{ V/s}$  und b:  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ;  $E_\lambda = +0.575 \text{ V}$  (—),  $E_\lambda = -0.125 \text{ V}$  (- -).

stattfinden. Eine andere Ursache für die symmetrische Peakform könnten zwei nicht aufgelöste Oxidationssignale sein.

Im Cyclovoltammogramm von **1b** tritt im Unterschied zu **1a** nach Durchfahren des Oxidationssignals II bereits im Rückscan das Peakpaar IV/V auf (vergleiche Abbildung 4.26). Wie bei **1a** ist das Peakpaar IV/V in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie ausschließlich nach Durchfahren des Oxidationspeaks II zu beobachten und tritt nicht auf, wenn  $E_\lambda$  zwischen den Oxidationspeaks I und II liegt. Das Auftreten des Peakpaares IV/V bereits in der schnellen Zeitskala der Cyclovoltammetrie könnte wiederum durch die höhere Reaktivität von **1b** bedingt sein.

Wird das Umschaltpotential  $E_\lambda = +0.975 \text{ V}$  gewählt, so treten keine weiteren Oxidationssignale auf (vergleiche Abbildung 4.27). Der Rückscan weist jedoch zwei weitere Reduktionspeaks VI bei  $E_p^{\text{VI}} \approx -1.26 \text{ V}$  und VII bei  $E_p^{\text{VII}} \approx -1.86 \text{ V}$  auf.

Bei negativer Scanrichtung bis  $E_\lambda = -1.775 \text{ V}$  können keine Reduktionspeaks registriert werden. Komplex **1b** ist demnach wie **1a** im zugänglichen Potentialbereich gegen Reduktion stabil und alle beobachteten Reduktionssignale sind auf die Re-Reduktion von Oxidationsprodukten zurückzuführen. In der Cyclovoltammetrie weist **1b** kein grundlegend unterschiedliches Verhalten gegenüber **1a** auf. Ein Einfluss des vorgelagerten Gleichgewichts zwischen trigonal-bipyramidaler und quadratisch-planarer Koordination auf die elektrochemischen Eigenschaften von **1b** ist also nicht feststellbar. Dies bedeutet, dass entweder die Gleichgewichtseinstellung sehr schnell oder die Gleichgewichtslage weit auf seiten von **1b** ist.

Der bereits aus den Ergebnissen der IR-Spektroskopie abgeleitete Zusammenhang zwischen der  $\nu(\text{CO})$ -Absorption und der Elektronendichte am Ir-Atom wird durch die Cyclovoltammetrie bestätigt. So ist Komplex **1b**, der die  $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei niedrigerer

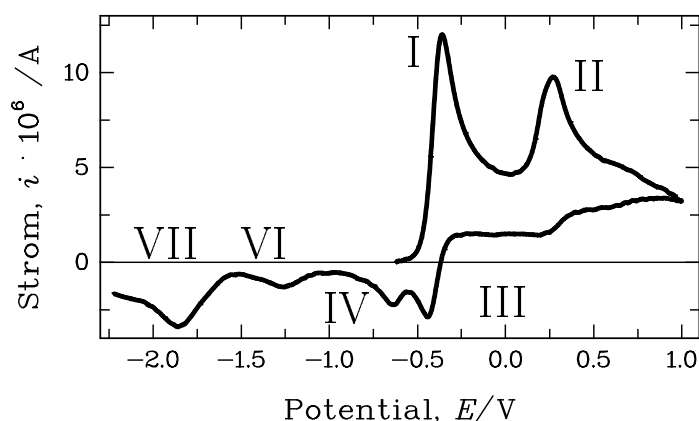


Abbildung 4.27: Cyclovoltammogramm von **1b** mit  $E_{\lambda_1} = 0.975$  V und  $E_{\lambda_2} = -2.225$  V.  $c = 0.407$  mM,  $v = 0.5$  V/s.

Energie zeigt und eine höhere Elektronendichte am Ir-Atom aufweist, wie aus Abbildung 4.28 ersichtlich ist, deutlich leichter (bei niedrigeren Potentialen) oxidierbar als **1a**. Die Potentialverschiebung beträgt etwa 0.3 V zu negativeren Werten. Die Differenz zwischen den Oxidationssignalen I und II von etwa 0.67 V bleibt davon nahezu unbeeinträchtigt.

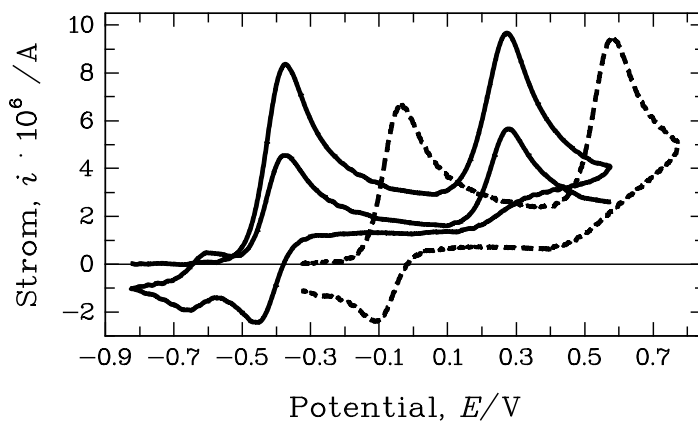
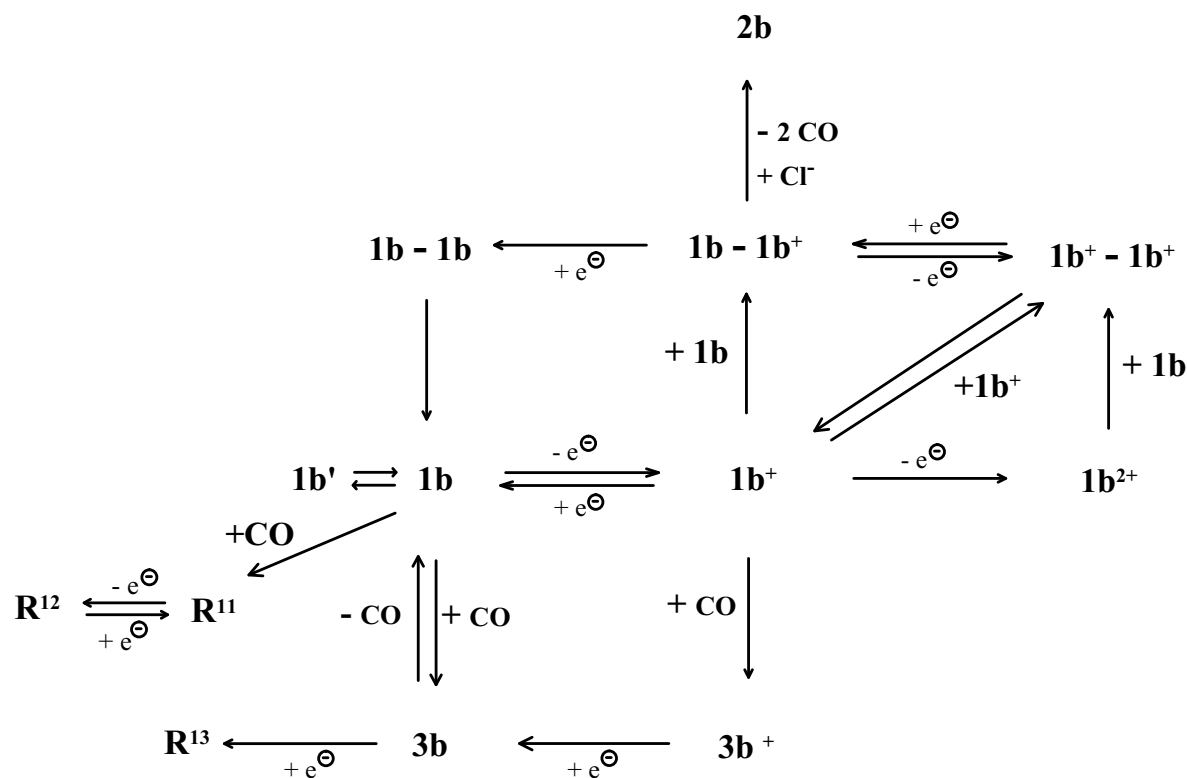


Abbildung 4.28: Cyclovoltammogramme von **1a** (---,  $c = 0.305$  mM) und **1b** (—,  $c = 0.231$  mM);  $v = 0.5$  V/s.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich **1b** und **1a** in ihrem elektrochemischen Verhalten nicht grundlegend unterscheiden. Somit sollte das für **1a** abgeleitete Reaktions-

schema für **1b** übernehmbar sein, wobei der Einfluß der höheren Reaktivität noch genauer untersucht werden muß. Weiter ist zu beachten, dass eine Reaktion von **1b** mit  $CH_2Cl_2$  nicht bekannt ist [48]. Unterliegen alle Redoxpotentiale einer Verschiebung gegenüber **1a** von 0.3 V, so sollte die Reduktion von **3b** aus dem zugänglichen Potentialfenster wandern und nicht mehr zu beobachten sein. Für den Reaktionsmechanismus von **1b** ergäbe sich damit Schema 17.



Schema 17: Hypothese I für den Reaktionsmechanismus von **1b**.

#### 4.3.2 Charakterisierung der ersten Oxidation von **1b**

Rein qualitative Betrachtungen des ersten Oxidationssignals wie die Peakform, das Auftreten eines Reduktionspeaks III und die Peakpotentialdifferenz lassen für die erste Oxidation von **1b** einen reversiblen *Einelektronenübergang* als Mechanismus vermuten. Für die quantitative Auswertung wurden Daten im Konzentrationsbereich  $0.05 \leq c \leq 0.88$  mM mit Vorschubgeschwindigkeiten  $0.05 \leq v \leq 10.24$  V/s berücksichtigt. Bei Chronocoulometrie-Experimenten lagen die Pulsweiten zwischen  $0.2 \leq \tau \leq 2$  s.

#### 4.3.2.1 Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie der ersten Oxidation von **1b**

In der Cyclovoltammetrie findet man für die Differenz der Peakpotentiale des Oxidationssignals I ( $E_p^I$ ) und des Reduktionssignals III ( $E_p^{III}$ ) bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ( $v \leq 0.2$  V/s)  $\Delta E_p^{I/III} = +0.067 \pm 0.004$  V. Dies liegt nahe dem für einen reversiblen *Einelektronentransfer* erwarteten Wert [49].

Die Peakpotentialdifferenz nimmt bei langsamen  $v$  mit steigender Konzentration nur wenig zu. Der  $iR$ -Drop ist also nahezu vollständig kompensiert (siehe Tabelle 4.10). Mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit wandern die Peakpotentiale auseinander. Die Kinetik der Durchtrittsreaktion wirkt sich immer stärker auf das Experiment aus. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem Vorliegen eines *quasi*-reversiblen *Einelektronentransfers* [50, 51].

Das aus den Mittelwerten der Oxidations- und Reduktionspeakpotentialen berechnete Formalpotential ergibt sich für **1b** zu  $\bar{E}^{I/III} = E^0(I/III) = -0.407 \pm 0.004$  V.

Mit steigendem  $v$  nimmt die Peakstromfunktion  $i_p^I/\sqrt{v}c$  ab. Dies weist ebenfalls auf eine *quasi*-reversible Elektrodenreaktion hin [52].

Für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus der Peakstromfunktion nach Gleichung 4.1 auf Seite 18 wurden nur Daten aus Cyclovoltammogrammen mit  $v \leq 0.2$  V/s ausgewertet. Damit wurde berücksichtigt, dass Gleichung 4.1 streng genommen nur für reversible Prozesse gilt. Durch Mittelwertbildung ergab sich für  $D_{\text{exp}} = (5.4 \pm 0.7) \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s.

Obwohl **1b** reaktiver ist als **1a**, ist die erste Oxidation von **1b** in der Zeitskala der CV-Experimente ebenfalls chemisch reversibel. Dies wird durch das nach Gleichung 4.2 berechnete Peakstromverhältnis von  $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}} = 1.04 \pm 0.05$  als Mittelwert über alle  $c$  und  $v$  belegt (siehe Tabelle 4.10).

Auch die Ergebnisse der Chronocoulometrie stützen diese Aussagen. Das Verhältnis der übertragenen Ladungen des „double-step“-Experiments mit einer Pulsdauer von  $0.2 \leq \tau \leq 2$  s beträgt  $Q(2\tau)/Q(\tau) = 0.442 \pm 0.016$  und liegt damit nur wenig über dem theoretischen Wert für eine Elektronenübertragung ohne chemische Folgereaktion [57] (siehe Tabelle 4.11). Allerdings nimmt die berechnete Anzahl der pro Molekül übertragenen Elektronen bei langer Pulsdauer um etwa 20 % ab. Dies deutet auf eine langsame Folgereaktion hin.

Der Anson-Plot besteht aus zwei Geraden ohne nennenswerte Verschiebung auf der Ladungsachse (siehe Abbildung 4.29). Es adsorbiert also weder Edukt noch Produkt an der Elektrode. Dies steht im Einklang mit der linearen Abhängigkeit des Peakstroms  $i_p^I$  von  $c$  und  $\sqrt{v}$  für kleine und mittlere Vorschubgeschwindigkeiten.



Tabelle 4.10: Peakpotentialmerkmale<sup>a)</sup> der Peaks I und III in cyclischen Voltammogrammen von **1b**.

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\bar{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c$ <sup>b)</sup>
0.166	0.05	0.068	-0.411	0.986	41.8
0.166	0.10	0.064	-0.411	0.991	41.1
0.166	0.20	0.066	-0.410	1.008	40.4
0.166	0.50	0.075	-0.410	1.029	38.9
0.166	1.00	0.076	-0.410	1.042	37.9
0.166	2.01	0.082	-0.411	1.079	36.1
0.166	5.12	0.103	-0.408	1.094	33.7
0.166	10.24	0.111	-0.408	1.118	30.9
0.434	0.05	0.067	-0.412	0.935	39.8
0.434	0.10	0.062	-0.410	0.963	39.3
0.434	0.20	0.068	-0.411	0.982	38.7
0.434	0.50	0.077	-0.411	1.007	37.2
0.434	1.00	0.077	-0.411	1.016	36.2
0.434	2.01	0.085	-0.411	1.033	34.4
0.434	5.12	0.104	-0.409	1.046	32.3
0.434	10.24	0.114	-0.407	1.066	29.8
0.830	0.05	0.071	-0.413	0.930	39.9
0.830	0.10	0.067	-0.412	0.967	38.5
0.830	0.20	0.073	-0.412	0.987	38.3
0.830	0.50	0.085	-0.411	1.017	37.0
0.830	1.00	0.089	-0.411	1.036	35.5
0.830	2.01	0.104	-0.410	1.054	34.1
0.830	5.12	0.127	-0.408	1.073	31.8
0.830	10.24	0.137	-0.407	1.094	29.2

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe Tabelle 7.3 auf Seite 104

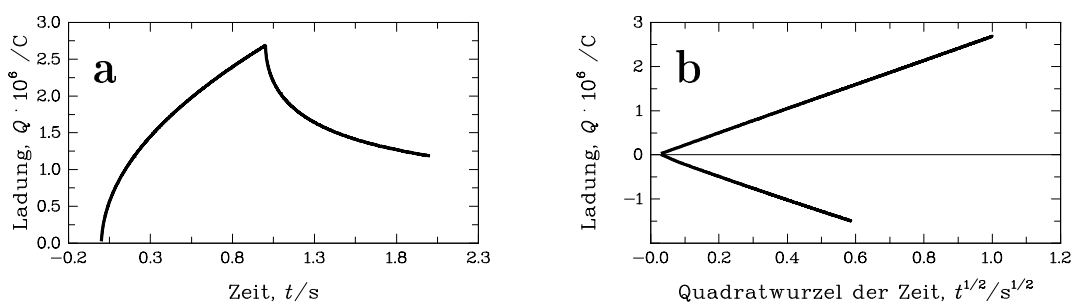
b) in  $\text{A s}^{1/2} \text{cm}^3 \text{V}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$

Die bisherigen Ergebnisse ( $\Delta E_p$  in der Cyclovoltammetrie,  $Q(2\tau)/Q(\tau)$  in der Chronocoulometrie) lassen auf einen quasi-reversiblen Einelektronentransfer in Peak I schließen. Durch die Kombination von CV- und CC-Daten wird dies bestätigt (siehe Tabelle 4.11). Wie für **1a** ergibt sich unabhängig davon, ob für  $Q/\sqrt{t}$  die Steigung des Anson-Plots oder  $Q(\tau)/\sqrt{\tau}$  eingesetzt wird, ein Wert von  $n \approx 1$ . Analog zu **1a** liegt auch **1b** nach der Oxidation mit einem Ir-Zentralatom in der Oxidationsstufe +II vor.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Chronocoulometrie<sup>a)</sup> für die Redoxreaktion I/III von **1b**.

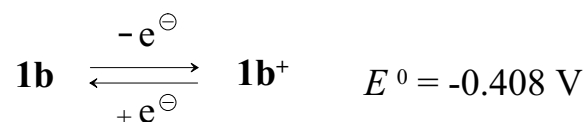
$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$Q/\sqrt{\tau}c$ <sup>b)</sup>	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}$ <sup>c)</sup>	$n$ Anson-Plot <sup>d)</sup>
0.166	0.2	0.449	15.8	1.068	0.982
0.166	0.5	0.448	16.4	0.936	0.912
0.166	1.0	0.444	16.2	0.913	0.887
0.166	2.0	0.472	16.8	0.765	0.750
0.434	0.2	0.448	14.7	0.890	1.001
0.434	0.5	0.445	15.1	0.810	0.912
0.434	1.0	0.454	15.4	0.766	0.842
0.434	2.0	0.471	15.7	0.693	0.740
0.830	0.2	0.439	15.4	0.855	0.933
0.830	0.5	0.437	15.6	0.843	0.914
0.830	1.0	0.454	15.8	0.783	0.858
0.830	2.0	0.471	16.1	0.705	0.750

- a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe Tabelle 7.4 auf Seite 107  
b) in  $\text{C cm}^3 \text{s}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$   
c) Einsetzen des einzelnen Punktes  $Q(\tau)$  aus der Chronocoulometrie  
d) Einsetzen der Steigung des Anson-Plots

Abbildung 4.29: Chronocoulogramm (a) und zugehöriger Anson-Plot (b) von **1b** mit  $c = 0.166 \text{ mM}$ , Pulsweite  $\tau = 1.0 \text{ s}$ ,  $E = -0.025 \text{ V}$ .

4.3.2.2 Simulation der Cyclovoltammogramme von **1b**

Es gibt kein Anzeichen, dass das in Lösung vorhandene Koordinations-Gleichgewicht einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften von **1b** ausübt. So kann für die erste Oxidation analog zu **1a** der einfache Fall eines quasi-reversiblen Einelektronenübergangs als Reaktionsmechanismus angenommen werden (siehe Hypothese J in Schema 18).



**Schema 18:** Hypothese J für den Reaktionsmechanismus von **1b**.

Auf der Grundlage dieser Hypothese wurden die Cyclovoltammogramme simuliert und die theoretischen an die experimentellen Kurven angepasst. Die Erweiterung des Reaktionsmechanismus um ein vorgelagertes Gleichgewicht, das die elektrochemische Umsetzung nur eines Koordinationsisomers berücksichtigt, brachte keine Verbesserung der Anpassung. Wie bei **1a** wichen die Werte für die Diffusionskoeffizienten von **1b** und **1b**<sup>+</sup> bei unabhängiger Anpassung nur minimal voneinander ab ( $D(\mathbf{1b}) = 5.335 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D(\mathbf{1b}^+) = 5.275 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) und hatten keine Auswirkung auf die graphische Darstellung.

Aus dem Vergleich der simulierten mit den experimentellen Cyclovoltammogrammen ergibt sich ein Parametersatz mit  $E^0(\text{I/III}) = -0.407 \text{ V}$ ,  $k_s = 0.02117 \text{ cm/s}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $D_{\text{sim}} = 5.335 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Die durch Simulation ermittelten Parameter  $E^0$  und  $D$  zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten (siehe Tabelle 4.12). Folglich kann man davon ausgehen, dass auch der aus der Simulation erhaltene Wert für  $k_s$  recht verlässlich ist. Allerdings flossen in die Berechnung wie bei **1a** auch Daten mit unvollständig kompensiertem  $iR$ -Drop ein.  $k_s \approx 0.021 \text{ cm/s}$  ist somit als unteres Limit zu sehen.

Tabelle 4.12: Aus Experiment und Simulation erhaltene thermodynamische und kinetische Größen für **1b**.

	$E^0$ [V]	$D$ [ $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]	$k_s$ [cm/s]
Experiment	$-0.407 \pm 0.004$	$5.4 \pm 0.7$	
Simulation	$-0.408$	$5.3$	$0.02117$

Der Vergleich ausgewählter experimenteller und simulierter Cyclovoltammogramme zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 4.30). Durch die Simulation kann die aufgestellte Hypothese für den Reaktionsmechanismus somit bestätigt werden.

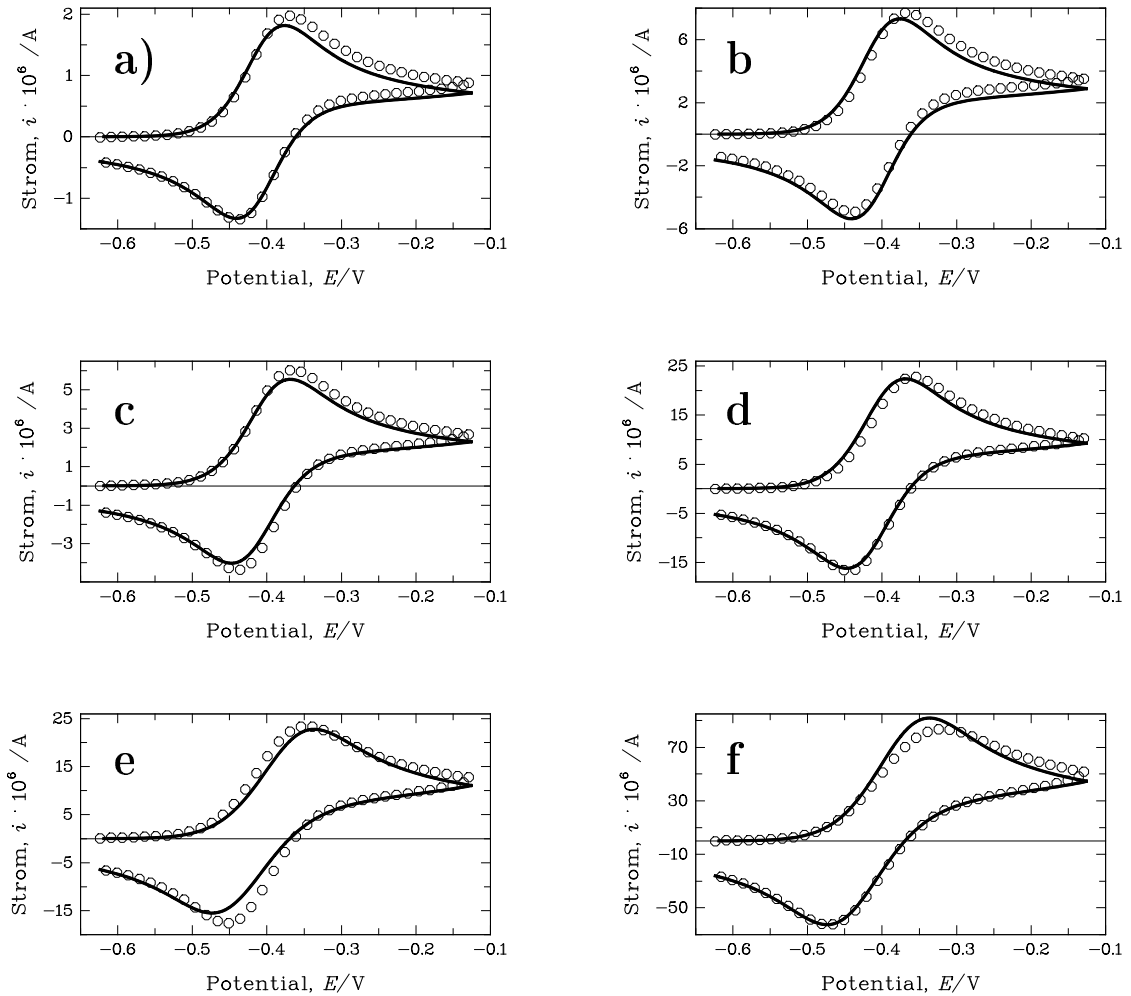


Abbildung 4.30: Experimentelle (ooo) und simulierte (—) Cyclovoltammogramme von **1b** im Potentialbereich des ersten Oxidationsprozesses; a, c, e:  $c = 0.218 \text{ mM}$ ; b, d, f:  $c = 0.879 \text{ mM}$ ; a, b:  $v = 0.05 \text{ V/s}$ ; c, d:  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ; e, f:  $v = 10 \text{ V/s}$ ; Simulationsparameter:  $E^0 = -0.408 \text{ V}$ ,  $k_s = 0.02117 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $D(\mathbf{1b}) = 5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

4.3.2.3 Cyclovoltammetrie von **1b** bei hohen Konzentrationen

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass das in Peak I entstandene Oxidationsprodukt in einem breiten Konzentrationsbereich stabil ist. Geht man nun zu Konzentrationen über, die im Bereich von  $c \geq 1$  mM liegen, so nimmt der Reduktionspeak III im Verhältnis zu Konzentrationen  $c \leq 0.7$  mM ab und es taucht bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten ( $v \leq 0.1$  V/s) im Rückscan neben Peak III noch ein weiterer Reduktionspeak VII bei  $E_p^{\text{VII}} \approx -1.21$  V auf. Dieser Reduktionspeak ist sehr breit und irreversibel (siehe Abbildung 4.31). Die Potentiallage von  $E_p^{\text{VII}}$  ist wiederum um etwa 0.3 V gegenüber dem bei **1a** beobachteten Peak VII verschoben, der der Reduktion des Dicarboxyl-Komplexes **3a**<sup>+</sup> zugeschrieben wurde. In Analogie ordnen wir den Reduktionspeak VII dem Dicarboxyl-Komplex **3b**<sup>+</sup> zu.

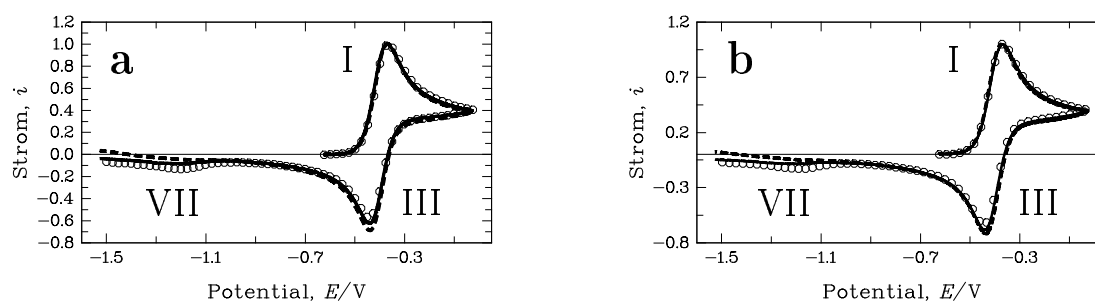


Abbildung 4.31: Cyclovoltammogramme von **1b** bei hohen Konzentrationen mit  $E_\lambda = -0.025$  V; die Ströme sind auf den Peakstrom der ersten Oxidation normiert. a:  $v = 0.05$  V/s; b:  $v = 0.1$  V/s;  $c = 0.497$  mM (---),  $c = 1.47$  mM (—),  $c = 2.38$  mM (o o o).

Mit zunehmender Konzentration wächst  $i_p^{\text{VII}}$  an. Steigt dagegen die Vorschubgeschwindigkeit an, nimmt der Peakstrom ab. Das in Oxidation I gebildete **1b**<sup>+</sup> unterliegt also einer langsamen und konzentrationsabhängigen Folgereaktion. Die Abhängigkeit der Folgereaktion von der Eduktkonzentration deutet auch für **1b**<sup>+</sup> auf eine Reaktion der Oxidationsprodukts mit noch vorhandenem Edukt **1b**. Bei niedrigen Konzentrationen ist diese Reaktion trotz der höheren Reaktivität von **1b** so langsam, dass sie keine messbare Auswirkung auf den Reduktionsstrom  $i_p^{\text{III}}$  hat und das Oxidationsprodukt stabil erscheint. Die langsame Folgereaktion macht sich wie bei **1a** in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie erst bei hohen Konzentrationen bemerkbar.

Steht der Reaktion jedoch ein längerer Zeitraum zur Verfügung, wie es durch Hold-Ramp-Experimente erreicht werden kann, so ist mit zunehmender Elektrolysezeit, also verstärkter Bildung von **1b**<sup>+</sup>, eine Abnahme des Reduktionsstrom  $i_p^{\text{III}}$  und gleichzei-

tig eine verstärkte Ausprägung der irreversiblen Reduktionspeaks VII zu registrieren (vergleiche Abbildung 4.32).

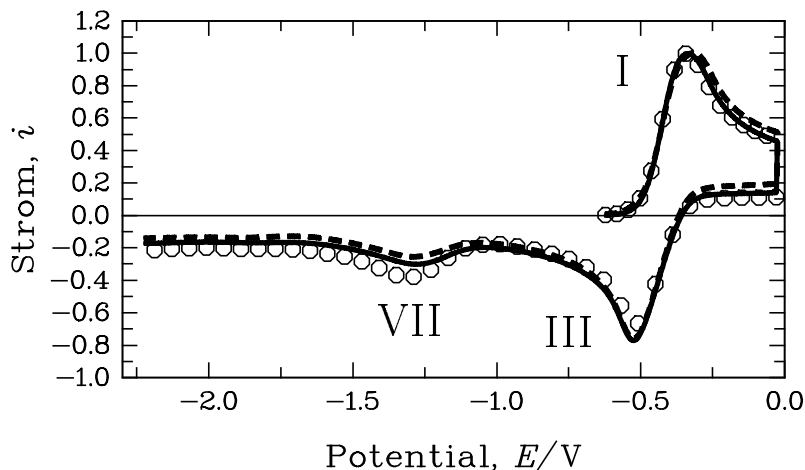


Abbildung 4.32: Hold-Ramp-Experiment mit **1b**. Abhängigkeit der Reduktionsströme  $i_p^{\text{III}}$  und  $i_p^{\text{VII}}$  von der Elektrolysezeit bei  $E = -0.025$  V. Die Ströme sind auf den Peakstrom der ersten Oxidation normiert;  $c = 2.48$  mM, Vorschubgeschwindigkeit der Voltammogramme  $v = 0.5$  V/s; Elektrolysezeit  $t = 5$  s (---),  $t = 10$  s (—),  $t = 20$  s (o o o).

Das in Cyclovoltammogrammen nach Durchfahren von Signal II beobachtete reversible Peakpaar IV/V tritt auch hier in der mittleren Zeitskala der Hold-Ramp-Experimente nicht auf, wenn  $E_\lambda$  negativer als Peak II liegt.

#### 4.3.2.4 Präparative Elektrolyse von **1b** im Bereich des ersten Oxidationsprozesses

Das elektrochemische Verhalten von **1b** und auch die durch Oxidation ausgelösten Folgereaktionen, wie die Peaks IV/V und VII zeigen, unterscheiden sich außer in der Lage der Peakpotentiale nicht grundlegend von **1a**. Demnach ist auch für die langsame Zeitskala der Elektrolyse bei  $E = -0.225$  V eine deutlich geringere Ladungsübertragung als 1 epm zu erwarten.

Wird Schema 17 auf Seite 65 als Reaktionsmechanismus für **1b** zugrundegelegt, so sollte nach der Elektrolyse das Reduktionssignal III nicht beobachtbar sein. Durch die Bildung des Dimers  $\mathbf{1b}^+ - \mathbf{1b}^+$  sollte dagegen das Redoxpaar IV/V sowie die Reduktion

zu **1b** – **1b** im Peak VIII auftreten. Die Reduktion von **3b**<sup>+</sup> (Peak XI) könnte dann ausserhalb des zugänglichen Potentialfensters liegen. Weiter könnte die Oxidation von **R**<sup>11</sup> zu **R**<sup>12</sup> (Peak X) auftauchen. Schliesslich wird das Ausfallen eines zu **2a** analogen Produkts **2b** erwartet.

Für die Elektrolyse konnten aufgrund der geringen Löslichkeit von **1b** keine Konzentrationen  $c \geq 2.5 \text{ mM}$  eingesetzt werden. Das Elektrodenpotential für die Elektrolyse lag bei  $E = -0.225 \text{ V}$ .

Bereits kurze Zeit nach dem Start der Elektrolyse trübte sich die Lösung und ein farbloser Niederschlag bildete sich. In Experimenten mit verschiedenen Konzentrationen zeigte sich, dass diese Niederschlagsbildung mit zunehmender Eduktkonzentration schneller einsetzt. Die Ordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts ist demnach größer als eins.

Wurde etwa 4 Minuten nach Beginn der Elektrolyse aus der Zelle eine Probe des Elektrolyten entnommen, unter Schutzgas mit flüssigem Stickstoff eingefroren und in ein ESR-Spektrometer gebracht, so beobachtete man nach dem Auftauen der Probe ein Signal, das aus drei breiten Linien besteht. Ein ähnliches Spektrum wurde erhalten, wenn man die Elektrolyse von **1b** direkt im Spektrometer durchführte. Dabei stand allerdings nur ein Silber-Draht als Pseudoreferenz-Elektrode zur Verfügung, so dass das zur Elektrolyse angelegte Potential von 2.8 V nur eine grobe Orientierung auf der Potentialachse darstellt. Die Intensität des ESR-Signals nahm nach Abschalten des Potentials langsam ab. Die Halbwertszeit betrug etwa eine Minute. Die Dauer eines Cyclovoltammetrie-Experiments bei  $v = 0.05 \text{ V/s}$  beträgt 20 s. Dies erklärt, dass sich der Zerfall der paramagnetischen Spezies nicht signifikant auf das Peakstromverhältnis in den Cyclovoltammogrammen auswirkt. Die paramagnetische Spezies, die für das ESR-Signal verantwortlich ist, ist also nicht stabil, reagiert aber zu langsam ab, als dass es sich auf die Cyclovoltammogramme auswirken könnte.

Als Abbruchkriterium für die Elektrolyse diente der Punkt, an dem der Stromfluss auf 1 % des Anfangsstroms zurückgegangen war. Im Fall von **1b** wurde dieser Wert erreicht, wenn etwas mehr als die Hälfte der für die eingesetzte Eduktmenge und einen Einelektronenübergang erwarteten Ladung übertragen war.

Nach Ende der Elektrolyse lag das Ruhepotential bei  $E = -0.180 \text{ V}$ . Im Cyclovoltammogramm beobachtet man wie erwartet das Peakpaar IV/V. Dies zeigt, dass hier die dimere Verbindung **1b**<sup>+</sup> – **1b**<sup>+</sup> entstanden ist. Der Peakstrom  $i_p^{\text{IV}}$  betrug etwa 20 % von  $i_p^{\text{I}}$  vor der Elektrolyse. Die Reduktion des Dicarbonyl-Komplexes **3b**<sup>+</sup> bei  $E_p^{\text{VII}} \approx -1.235 \text{ V}$  wurde auch nach der Elektrolyse gefunden. Bei  $E_p^{\text{VIII}} \approx -1.7 \text{ V}$  erscheint ein aus zwei Wellen bestehendes Signal. Bei der Welle bei niedrigerem Potential könnte es sich um das Reduktionssignal VIII des Dimers **1b** – **1b**<sup>+</sup> handeln (siehe Abbildung 4.33).

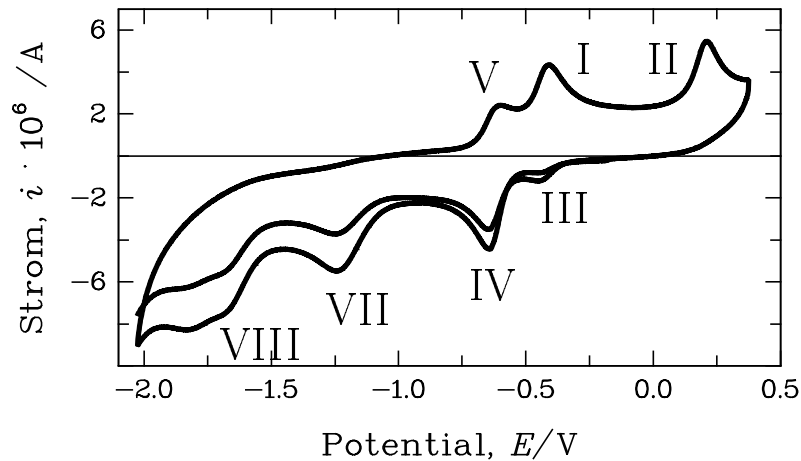


Abbildung 4.33: Cyclovoltammogramm (nicht grundstrom-korrigiert) von **1b** nach der Elektrolyse bei  $E = -0.225$  V,  $c(\text{Edukt}) = 1.6$  mM,  $v = 0.3$  V/s.

Nach der Elektrolyse lag noch eine geringe Konzentration an **1b**<sup>+</sup> vor, wie aus Abbildung 4.34 zu sehen ist. Bei negativer Scanrichtung (Abbildung 4.34a) trat noch der Reduktionspeak III auf, bei positiver Scanrichtung (Abbildung 4.34b) der Oxidationspeak II. Weiter erkennt man in Abbildung 4.34 die Rückbildung von Edukt nach Durchfahren des Reduktionssignals VII.

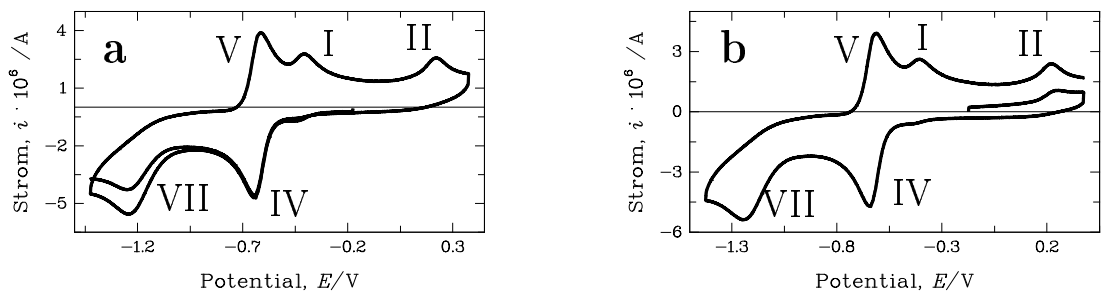


Abbildung 4.34: Cyclovoltammogramme (nicht grundstrom-korrigiert) von **1b** nach der Elektrolyse bei  $E = -0.225$  V. Eduktkonzentration:  $c = 1.6$  mM,  $v = 0.3$  V/s. Irreversibler Reduktionspeak VII, der zur Rückbildung von Edukt führt. Beginn des Scans in reduktive (a) bzw. in oxidative Richtung (b).



Wurde das Umschaltpotential  $E_\lambda = +0.775$  V gewählt, so wurde ein Oxidationspeak X bei  $E_p^X \approx +0.645$  V beobachtet (siehe Abbildung 4.35). Im Rückscan erscheint ein Reduktionspeak XII, der Signal X zugeordnet werden kann. Diese Oxidation lässt sich aufgrund ihrer Potentiallage analog zu **1a** der Oxidation von  $\mathbf{R}^{11}$  zu  $\mathbf{R}^{12}$  zuschreiben. Die Oxidation von  $\mathbf{R}^{11}$  und die Reduktion von  $\mathbf{1b}^+ - \mathbf{1b}^+$  sind nicht voneinander abhängig. Ihre Peakströme ändern sich nicht, unabhängig davon, ob der erste Scan in positive oder negative Richtung verläuft.

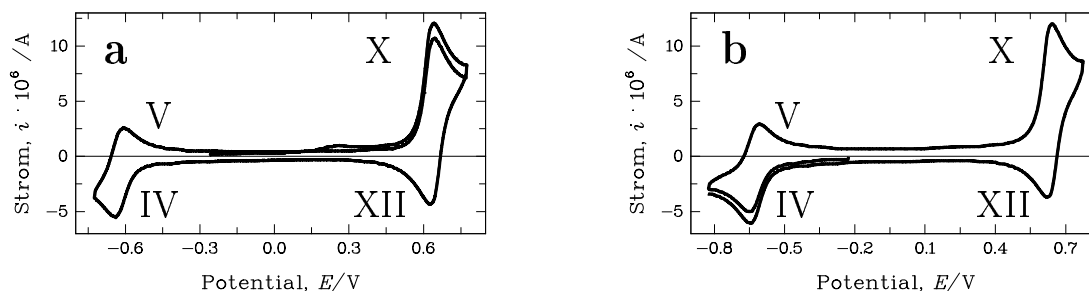


Abbildung 4.35: Cyclovoltammogramme (nicht grundstrom-korrigiert) von **1b** nach der Elektrolyse bei  $E = -0.225$  V. Eduktkonzentration:  $c = 1.6$  mM,  $v = 0.3$  V/s. Reversible Oxidation (X/XII) und reversible Reduktion (IV/V). Beginn des Scans in oxidative (a) bzw. reduktive Richtung (b).

Die Peakpotentialdifferenz des Redoxpaares IV/V liegt bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten nur wenig oberhalb dem für einen reversiblen *E*inelektronenübergang erwarteten Wert. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit wandern die Peakpotentiale leicht auseinander, während der Mittelwert der Peakpotentiale davon unbeeinträchtigt bleibt (siehe Tabelle 4.13). Dieser Elektronentransfer ist also wiederum quasi-reversibel. Das Formalpotential berechnet sich zu  $E^0(\text{IV/V}) = -0.614$  V. Das Reduktionsprodukt ist in der Zeitskala der Cyclovoltammetrie stabil, das Peakstromverhältnis  $i_p^V/i_p^{IV}$  liegt bei  $0.94 \pm 0.05$ .

#### 4.3.2.5 Charakterisierung des unlöslichen Elektrolyseprodukts

Bei der Elektrolyse von **1b** bei  $E = -0.225$  V bildete sich der erwartete mikrokristalline Niederschlag. Auch im Fall der Oxidation von **1b** ist dieser für eine Strukturbestimmung durch Röntgenbeugungsexperimente ungeeignet. Aufgrund der Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln konnten keine geeigneten Kristalle gezüchtet werden. Zur Strukturaufklärung kamen daher wiederum verschiedene auf Festkörper anwendbare spektroskopische Techniken zum Einsatz (CP-MAS-NMR, ESR, IR, EXAFS, EDX).

Tabelle 4.13: Peakmerkmale für  $\mathbf{1b}^+ - \mathbf{1b}^+$ .

$c^a$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\bar{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c^b$
0.488	0.05	0.068	-0.615	0.872	15.7
0.488	0.10	0.063	-0.615	0.901	15.3
0.488	0.20	0.064	-0.614	0.935	14.8
0.488	0.50	0.068	-0.614	0.956	14.8
0.488	1.00	0.066	-0.614	0.965	14.6
0.488	2.01	0.068	-0.614	0.980	14.6
0.488	5.12	0.075	-0.614	0.995	14.8
0.488	10.24	0.081	-0.614	0.995	14.5

- a) Konzentration abgeschätzt nach:  $\frac{i_p^{IV}(\text{nach der Elektrolyse})}{i_p^I(\text{vor der Elektrolyse})} \cdot c(\text{Edukt})$   
b) in  $\text{A s}^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ V}^{-1/2} \text{ mol}^{-1}$

Das  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum des Niederschlags zeigt ein scharfes Signal bei  $\delta = -25.7$  ppm. Dieses Signal ist gegenüber dem Edukt-Signal  $\mathbf{1b}$  um 25.3 ppm [26] und gegenüber dem freien Liganden um etwa 52.2 ppm hochfeldverschoben [64]. Ein Signalmuster, das  $\text{PF}_6^-$  zugeordnet werden könnte, fehlt. Im  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum taucht nur *ein* Signalsatz mit den charakteristischen Verschiebungen eines über drei P-Atome koordinierten tripod-Liganden auf. Die Oxidation des Ir-Zentralatoms hat somit wie bei  $\mathbf{1a}$  auch bei  $\mathbf{1b}$  keine Auswirkung auf die Koordination des tripod-Liganden.

Der Niederschlag aus den Elektrolyse-Experimenten zeigt ein stark anisotropes ESR-Spektrum (vergleiche Abbildung 4.36). Das Reaktionsprodukt ist paramagnetisch. Die starke Anisotropie des Signals ist u. a. darauf zurückzuführen, dass es sich um eine Festkörper-Probe handelt und diese während der Aufnahme des Spektrums nicht rotiert wurde.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität<sup>1</sup> bestätigen den Paramagnetismus des Niederschlags. Eine Interpretation der magnetischen Messungen ist jedoch aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung der Ir-Atome nicht möglich.

Im IR-Spektrum wird für den Niederschlag, der bei der Elektrolyse von  $\mathbf{1b}$  gebildet wird, keine Absorption im Bereich der metall-gebundenen CO-Liganden gefunden. Die Absorptionen der Estergruppen sind hingegen unbeeinflusst. Analog zu  $\mathbf{1a}$  findet bei  $\mathbf{1b}$  während der Produktbildung eine Abspaltung des CO-Liganden statt.

<sup>1</sup>Für die Durchführung der magnetischen Messungen danke ich Prof. Dr. H.-J. Meyer und Dr. J. Glaser.

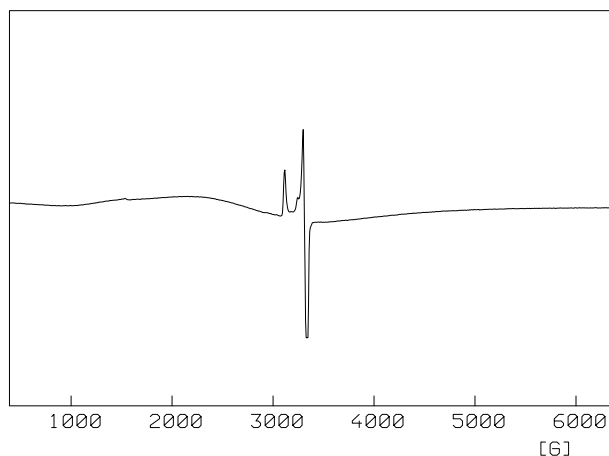


Abbildung 4.36: Festkörper-ESR-Spektrum des Niederschlags der präparativen Elektrolyse von **1b** bei  $E = -0.225$  V bei 77 K.

Die Nahordnung um das Ir-Atom konnte durch EXAFS-Experimente bestimmt werden. Die Fourier-Transformierte weist wie bei **2a** nur einen einzigen intensiven Peak auf (siehe Abbildung 4.37). Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und berechneter EXAFS-Funktion konnte ebenfalls mit dem Strukturmodell zweier äquivalenter Chlor- und dreier äquivalenter Phosphor-Atome erreicht werden (siehe Tabelle 4.14). Analog zu **2a** konnte auch für die vorliegende Verbindung **2b** kein Kohlenstoff-Atom in der Koordinationssphäre des Iridiums aufgefunden werden.

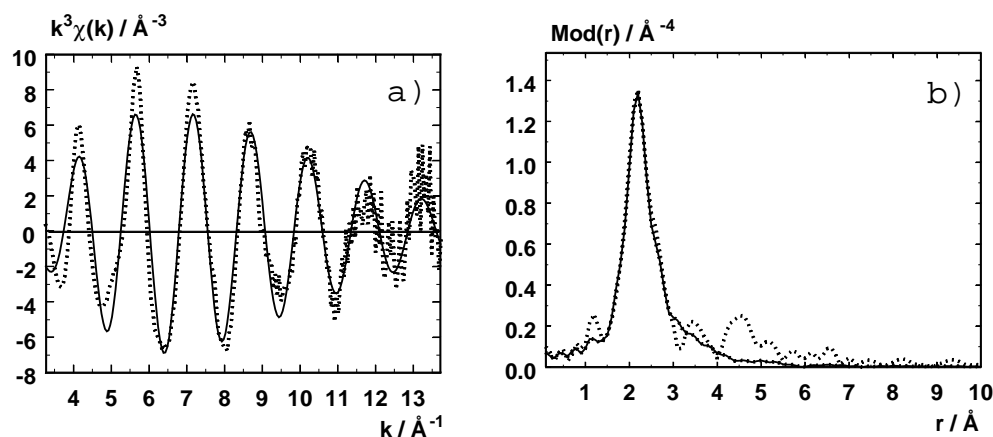


Abbildung 4.37: Experimentelle ( $\cdots$ ) und berechnete ( $\text{—}$ )  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) ( $k$ -Bereich:  $2.95 - 12.20 \text{ \AA}^{-1}$ ) und deren Fourier-Transformierten (b) von **2b** an der Ir  $L_3$ -Kante gemessen, Fitting-Parameter siehe Tabelle 4.14 auf der nächsten Seite.

Tabelle 4.14: Aus EXAFS bestimmte Struktur-Daten von **2b**. Abstand  $r$  zwischen Absorber und Rückstreuer<sup>a)</sup>, Koordinationszahl  $N$  und Debye-Waller-Faktor  $\sigma$ .

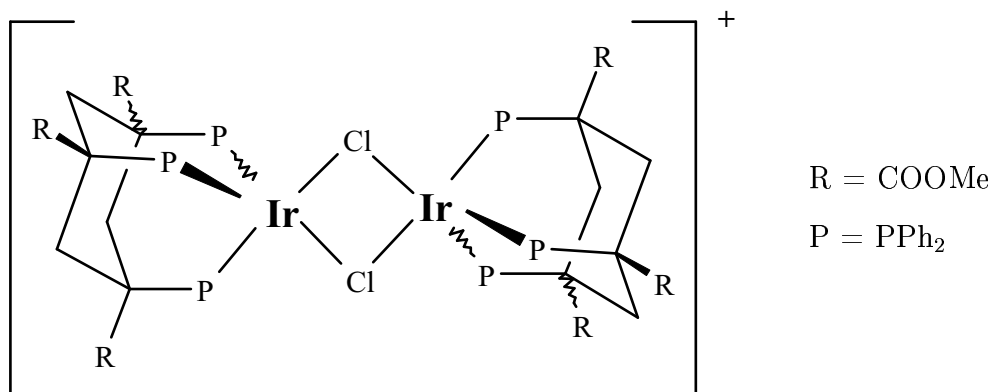
	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$\Delta E^0$ [eV] <sup>b)</sup>	Fit index <sup>c)</sup>
Ir-(Cl)	2	$2.42 \pm 0.02$	$0.050 \pm 0.005$	14.08	37.07
Ir-(P)	3	$2.35 \pm 0.02$	$0.050 \pm 0.008$		

a) Rückstreu-Atom in Klammern

b) Energieverschiebung zwischen experimenteller und theoretischer EXAFS-Funktion

c) mit  $k^3$  gewichtet

Während für die Beschreibung des Edukts mehrere Ir-P-Abstände notwendig sind [27], genügt für die Interpretation der Daten von **2b** ein einziger Abstand. Die aus den EXAFS-Daten bestimmte Nahordnung um das Ir-Atom ergibt eine zu **2a** analoge dimere Struktur des Kations von **2b** (siehe Abbildung 4.38). Die beiden Ir-Atome sind durch zwei  $\mu$ -Chloro-Brücken miteinander verbunden und die tripod-Liganden koordinieren über alle drei P-Atome an die Ir-Atome.

Abbildung 4.38: Aus EXAFS-Daten abgeleitete Struktur des Kations von **2b**.

Die Bildung des Dimers kann wie bei **2a** auf eine Reaktion von **1b**<sup>+</sup> mit Edukt **1b** zurückgeführt werden. Der Paramagnetismus und die übertragene Ladung von deutlich weniger als 1 epm zeigen, dass **2b** geladen ist. Als Gegenionen kommen wiederum das Anion des Leitsalzes (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) oder aus dem Lösungsmittel gebildetes Cl<sup>-</sup> in Frage.

Mittels EDX konnte die Anwesenheit von Kohlenstoff, Sauerstoff, Phosphor, Iridium und Chlor, jedoch nicht von Fluor nachgewiesen werden (vergleiche Abbildung 4.39). Damit kann  $\text{PF}_6^-$  als Gegenion ausgeschlossen werden. Dies steht in Einklang mit den  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Daten.

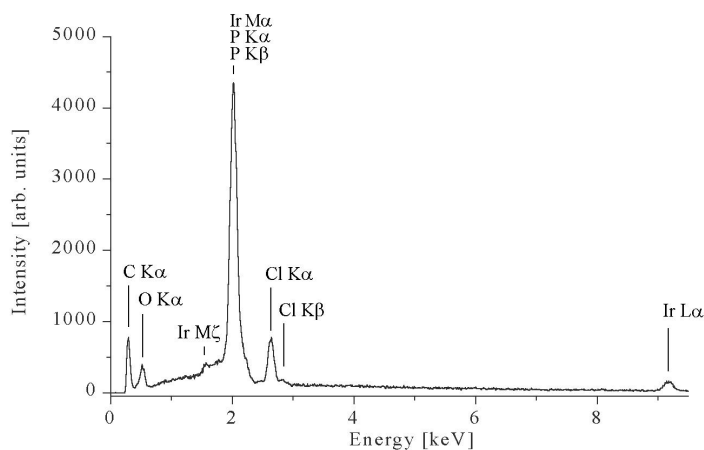


Abbildung 4.39: EDX-Spektrum von **2b** mit Zuordnung der identifizierten Peaks; P  $\text{K}_\alpha$ -, P  $\text{K}_\beta$ - und Ir  $\text{M}_\alpha$ -Linien sind nicht aufgelöst.

Die geringe Streuung der Ergebnisse verschiedener Messungen zur Quantifizierung der EDX-Daten von etwa 3 % belegt die gute Homogenität der untersuchten Probe. In Tabelle 4.15 sind die Mittelwerte der quantifizierten EDX-Experimente mit den aus der hypothetischen Zusammensetzung berechneten verglichen, wobei Chlorid als Gegenion mit einbezogen wurde. Für die leichten Elemente ist eine geringere Übereinstimmung zu beobachten, was durch die Methode bedingt ist (siehe Abschnitt Analytische Methoden 3.6).

Betrachtet man jedoch die Atomverhältnisse der verbleibenden schwereren Elemente Iridium, Chlor und Phosphor, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentell ermittelten und der hypothetischen Zusammensetzung. Die Atomverhältnisse in Tabelle 4.16 unterstreichen die Gültigkeit der für Tabelle 4.15 angenommenen Formel von **2b**. Die Daten belegen die Anwesenheit eines dritten Chlor-Atoms zusätzlich zu den beiden verbrückenden. Verbindung **2b** liegt also ebenfalls wie **2a** als einfach geladenes Dimer vor, in dem die beiden Ir-Atome durch  $\mu$ -Chloro-Brücken miteinander verbunden sind und Chlorid als Gegenion fungiert.

Tabelle 4.15: Ergebnis der Elementaranalyse von **2b** mit EDX.

Massen-%	C	H	O	P	Cl	Ir
C <sub>96</sub> H <sub>90</sub> O <sub>12</sub> P <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> Ir <sub>2</sub> ber. <sup>a)</sup>	54.58	4.30	9.09	8.80	5.03	18.20
C <sub>96</sub> O <sub>12</sub> P <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> Ir <sub>2</sub> ber. <sup>b)</sup>	57.03	–	9.50	9.19	5.26	19.02
Experimentell	60.37	–	3.82	9.30	6.05	20.46

a) Werte des Komplex-Kations **2b** mit Cl<sup>−</sup> als Gegenion

b) Hypothetische Werte ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome

Tabelle 4.16: Atomverhältnisse der Elemente von **2b** aus EDX-Daten.

Verhältnis	C:Ir	P:Ir	Cl:Ir
berechnet <sup>a)</sup>	48.00	3.00	1.50
Experimentell	47.30	2.82	1.60

a) Werte des Komplex-Kations **2b** mit Cl<sup>−</sup> als Gegenion

### 4.3.3 Charakterisierung der zweiten Oxidation von **1b**

Die Cyclovoltammogramme von **1b** weisen keinen zum Oxidationspeak II bei  $E \approx +0.3$  V gehörigen Reduktionspeak auf. An die Elektronenübertragung schließt sich daher eine chemische Folgereaktion an. Mit langsamem  $v$  ist bereits bei niedriger Konzentration eine zum Oxidationssignal II vorgelagerte Schulter zu verzeichnen. Die Erhöhung der Konzentration bewirkt eine Verschiebung des Oxidationspeaks II zu positiveren Potentialen, während die Schulter nahezu keine Potentialverschiebung erfährt (siehe Abbildung 4.40 a, c, e).

Geht man zu höheren  $v$  über, so können das Oxidationssignal II und die Schulter nicht mehr aufgelöst werden (siehe Abbildung 4.40 b, d, f).

Analog zu **1a** wird für **1b** in Peak II ebenfalls die Übertragung eines zweiten Elektrons erwartet. Das Verhältnis der Peakströme  $i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$  liegt jedoch schon für niedrige Konzentrationen weit unter 1 (vergleiche Tabelle 4.17). Mit wachsender Edukt-Konzentration nimmt das Verhältnis weiter ab, während es mit höheren Vorschubgeschwindigkeiten

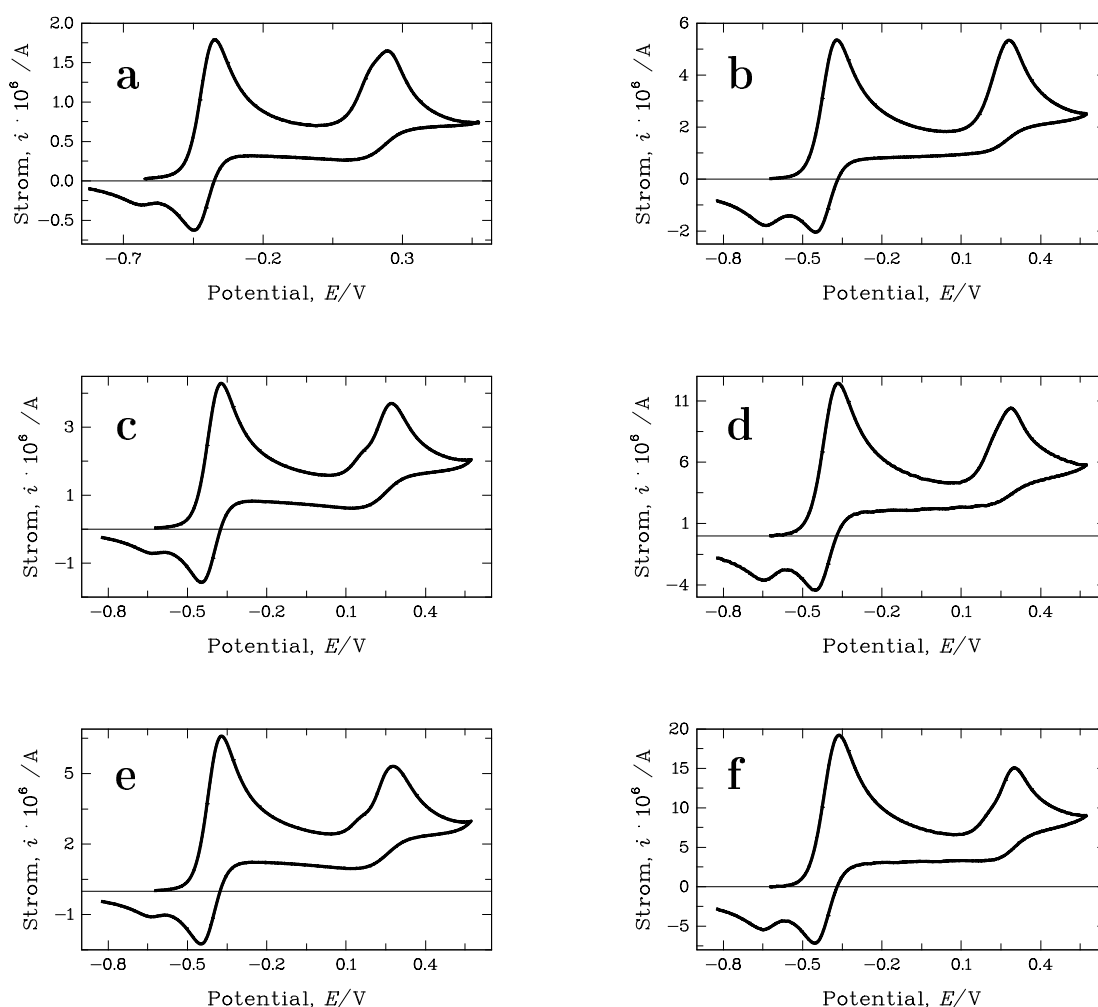


Abbildung 4.40: Cyclovoltammogramme von **1b**. Veränderung des Peaks II mit der Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit; a, c, e:  $v = 0.05 \text{ V/s}$ ; b, d, f:  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ; a, b:  $c = 0.197 \text{ mM}$ ; c, d:  $c = 0.45 \text{ mM}$ ; e, f:  $c = 0.707 \text{ mM}$ .

zunimmt. Hier macht sich die höhere Reaktivität von **1b** bemerkbar. Eine Abschätzung der in Peak II übertragenen Elektronenzahl ist aus dem Verhältnis der Peakströme der Cyclovoltammogramme auch für **1b** nicht möglich.

In den Cyclovoltammogrammen von **1b** wird bei langsamem  $v$  wie bei **1a** die Ausbildung eines „Reduktionspeaks“ IX beobachtet. Mit zunehmender Konzentration tritt er deutlicher hervor, wird dagegen  $v$  erhöht, nimmt er ab (siehe Abbildung 4.41). Für das Auftreten des „Reduktionspeaks“ IX ist wie bei **1a** nicht eine elektrochemische Reaktion verantwortlich. Es beruht vielmehr auf Effekten nicht planarer Diffusion kombiniert

Tabelle 4.17: Peakcharakteristika<sup>a)</sup> des Peaks II in cyclischen Voltammogrammen von **1b**.

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$E_p^{II}$ [V]	$i_p^{II}/i_p^I$	$i_p^{II}/\sqrt{vc}$ <sup>b)</sup>
0.231	0.02	0.187	0.55	30.3
0.231	0.05	0.223	0.66	35.2
0.231	0.10	0.237	0.73	38.5
0.231	0.20	0.250	0.76	39.6
0.231	0.50	0.273	0.81	41.3
0.231	1.00	0.287	0.81	40.4
0.231	2.01	0.303	0.84	40.4
0.231	5.12	0.328	0.82	37.8
0.485	0.02	0.194	0.47	23.0
0.485	0.05	0.241	0.53	24.4
0.485	0.10	0.256	0.58	26.1
0.485	0.20	0.272	0.62	27.0
0.485	0.50	0.294	0.65	27.4
0.485	1.00	0.309	0.66	26.8
0.485	2.01	0.327	0.69	26.7
0.485	5.12	0.357	0.69	24.9
0.485	10.24	0.384	0.65	22.0
0.647	0.02	0.206	0.41	17.9
0.647	0.05	0.251	0.47	19.3
0.647	0.10	0.267	0.52	20.5
0.647	0.20	0.282	0.55	21.2
0.647	0.50	0.301	0.58	21.6
0.647	1.00	0.316	0.60	21.5
0.647	2.01	0.333	0.64	21.6
0.647	5.12	0.365	0.65	20.5
0.647	10.24	0.384	0.66	19.3

a) ausgewählte Daten, für vollständigen Datensatz siehe Tabelle 7.5 auf Seite 109

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

mit Reaktionen, die bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten weitere elektrochemische Vorgänge nur vortäuschen.

Das Verhältnis der in Peak I und II übertragenen Elektronenzahl wurde mit Hilfe von Chronocoulometrie-Experimenten genauer untersucht. Dazu wurden die bei  $E_f = -0.025\text{ V}$  und  $E_f = +0.575\text{ V}$  übertragenen Ladungen ins



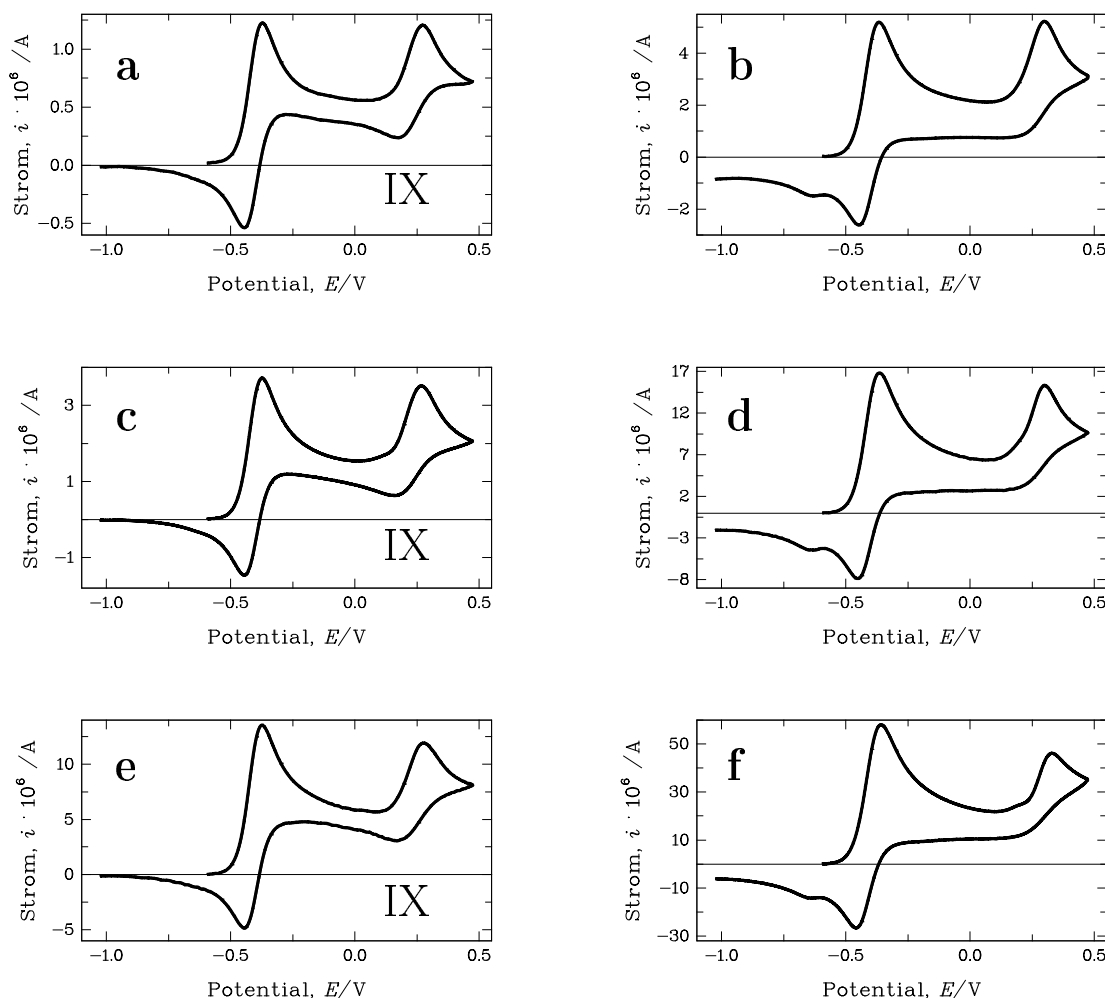


Abbildung 4.41: Cyclovoltammogramme von **1b**. Ausbildung des „Reduktionspeaks“ IX nach Durchfahren von Peak II; a, c, e:  $v = 0.02 \text{ V/s}$ ; b, d, f:  $v = 0.5 \text{ V/s}$ ; a, b:  $c = 0.203 \text{ mM}$ ; c, d:  $c = 0.647 \text{ mM}$ ; e, f:  $c = 2.15 \text{ mM}$ .

Verhältnis gesetzt (vergleiche Tabelle 4.18). Es zeigt sich, dass das Verhältnis  $(Q(\tau)/\sqrt{\tau c})_{E_f=+0.575 \text{ V}} / (Q(\tau)/\sqrt{\tau c})_{E_f=-0.025 \text{ V}}$  schon bei kleinen Konzentrationen etwa 1.5:1 beträgt und damit deutlich kleiner als erwartet ist. Mit zunehmender Konzentration sinkt es weiter ab, während es von der Pulsdauer  $\tau$  nahezu unabhängig ist. Unter Berücksichtigung der höheren Reaktivität von **1b** kann das geringere Ladungsverhältnis schon bei kleinen Konzentrationen erklärt werden. Die Reaktion von  $\mathbf{1b}^{2+}$  mit Edukt ist hier schneller. Dadurch wird die Konzentration von Edukt vor der Elektrode verringert und die bei  $E_f = +0.575 \text{ V}$  übertragene Ladung verringert sich.

Tabelle 4.18: Chronocoulometrische Ergebnisse für Redoxreaktionen von **1b**.

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}c$ <sup>a)</sup>	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}c$ <sup>a)</sup>	$(Q(\tau)/\sqrt{\tau}c)_{E_f=+0.575\text{ V}} /$
		$E_f = -0.025\text{ V}$	$E_f = +0.575\text{ V}$	$(Q(\tau)/\sqrt{\tau}c)_{E_f=-0.025\text{ V}}$
0.407	0.1	18.3	28.5	1.56
0.407	0.2	18.6	25.6	1.38
0.407	0.5	18.5	26.3	1.42
0.407	1.0	18.7	26.5	1.42
0.407	2.0	18.4	26.1	1.42
0.75	0.1	17.2	25.3	1.47
0.75	0.2	17.6	23.9	1.36
0.75	0.5	17.5	24.5	1.40
0.75	1.0	17.5	25.18	1.44
0.75	2.0	17.7	24.6	1.39
2.38	0.1	17.4	22.9	1.31
2.38	0.2	17.8	23.0	1.30
2.38	0.5	18.1	23.4	1.30
2.38	1.0	18.4	23.9	1.30
2.38	2.0	18.7	24.3	1.30

a) in  $\text{C cm}^3 \text{s}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$

Die in Verbindung mit dem Oxidationspeak II beobachteten Phänomene wie die Abnahme des Peakstroms  $i_p^{\text{II}}$  mit der Konzentration, die Ausbildung des „Reduktionspeaks“ IX und die geringe Ladungsübertragung bei  $E_f = +0.575\text{ V}$  können durch eine Reaktion von  $\mathbf{1b}^{2+}$  mit Edukt verbunden mit der Diffusion der Reaktionspartner erklärt werden.

#### 4.3.3.1 Präparative Elektrolyse von **1b** im Grenzstrombereich der zweiten Oxidation

Wurde die Elektrolyse bei einem Potential von  $E = +0.575\text{ V}$ , also positiver als der Oxidationspeak II, ausgeführt, konnten rund 0.6 epm übertragen werden. Wie bei **1a** kann auch bei **1b** im Bereich der zweiten Oxidation nicht wesentlich mehr Ladung übertragen werden als im Bereich der ersten Oxidation. Während der Elektrolyse bildete sich wiederum das Dimer **2b**. Am Ende der Elektrolyse lag das Ruhepotential mit  $E = -0.18\text{ V}$  im gleichen Bereich wie nach der Elektrolyse bei  $E = -0.225\text{ V}$ .

Im Cyclovoltammogramm wurde die reversible Oxidation X/XII und ein sehr schwaches Signal für die reversible Reduktion IV/V registriert. Am Ende der Elektrolyse liegt damit nur eine geringe Konzentration an  $\mathbf{1b}^+ - \mathbf{1b}^+$  vor. Das bei der Elektrolyse bei  $E = +0.575$  V hauptsächlich gebildete elektroaktive Produkt ist demnach  $\mathbf{R}^{11}$ . Zusätzlich erscheint die  $\mathbf{3b}^+$  zugeordnete irreversible Reduktion bei  $E \approx -1.8$  V. Die daran anschließende chemische Folgereaktion führt zur Rückbildung von Edukt (vergleiche Abbildung 4.42).

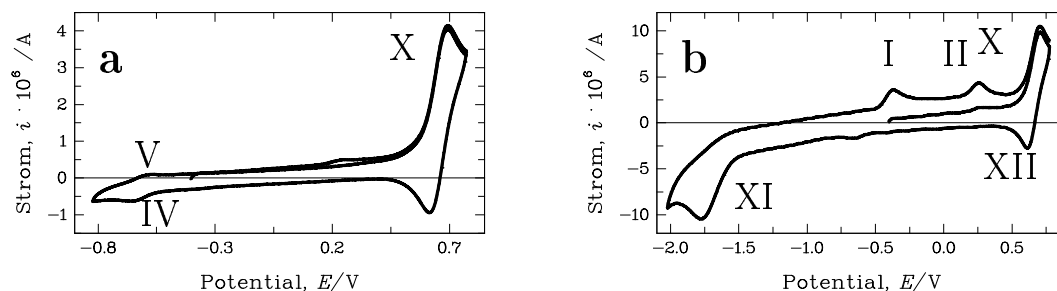
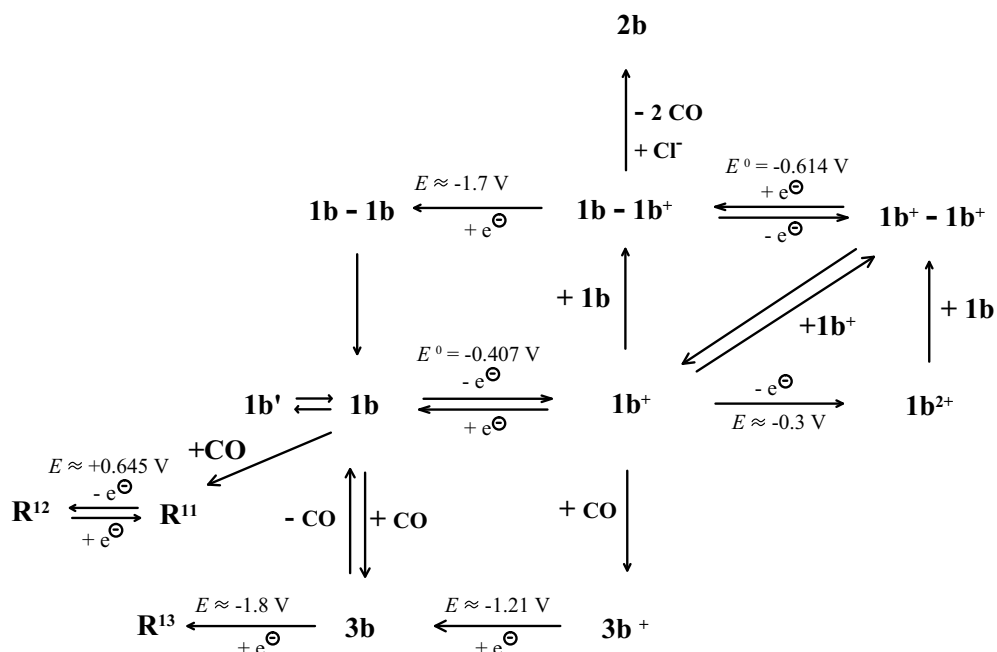


Abbildung 4.42: Cyclovoltammogramme (nicht grundstrom-korrigiert) von **1b** nach der Elektrolyse bei  $E = +0.575$  V. Eduktkonzentration 1.86 mM, a:  $v = 0.05$  V/s und b:  $v = 0.3$  V/s. Reversible Oxidation (a) und Rückbildung von Edukt nach Durchfahren der Peaks XI (b).

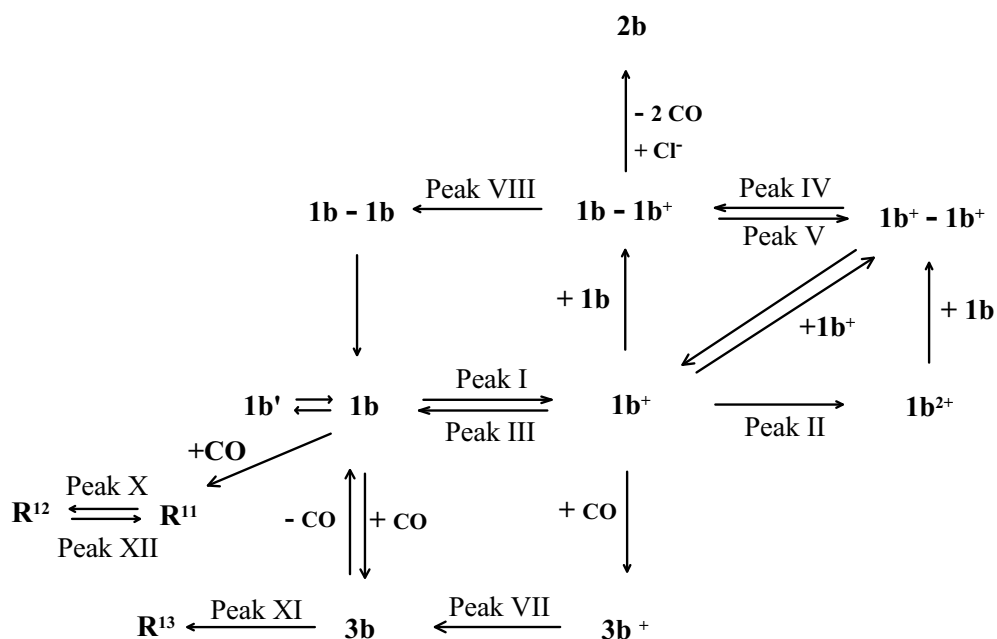
In Cyclovoltammogrammen, die in größerem zeitlichen Abstand zum Elektrolyseende aufgenommen wurden, kann das Peakpaar IV/V nicht mehr beobachtet werden, während das Peakpaar X/XII und das Reduktionssignal XI bei  $E \approx -1.8$  V mit nahezu dem gleichen Peakstrom registriert werden können.

Wie bei **1a** wandeln sich auch bei **1b** die Produkte der elektrochemischen Oxidation bei unterschiedlichen Potentialen über homogene Reaktionen ineinander um. Gegenüber **1a** macht sich allerdings die höhere Reaktivität von **1b** vor allem gegenüber CO bemerkbar. So liegt am Ende der Elektrolysen eine höhere Konzentration an Dicarbonyl-Komplex **3b** vor, was sich u. a. in der Intensität der Peakströme  $i_p^X$  und  $i_p^{XII}$  bemerkbar macht.

Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, dass das Reaktionsverhalten von **1b** mit dem in Schema 17 auf Seite 65 postulierten Reaktionsmechanismus sehr gut erklärt werden kann. Die ermittelten Peakpotentiale können Schema 19 und die Zuordnung der Peaks in den Cyclovoltammogrammen zu den Reaktionen Schema 20 entnommen werden.



Schema 19: Reaktionsmechanismus und zugehörige Potentiale von **1b**.



Schema 20: Zuordnung der Peaks in den Cyclovoltammogrammen von **1b** zu den zugrundeliegenden Reaktionen.

#### 4.4 $\text{Ir}(\text{tdppcymome})(\text{CO})\text{Cl}$ , $\text{tdppcymome} =$ *cis,cis*-1,3,5-tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris- (methoxymethyl)cyclohexan (**1c**)

Durch Umsetzung von  $\text{tdppcymome}$  mit dem Vaska-Komplex wird der luft- und lichtempfindliche Komplex Carbonylchloro[*cis,cis*-1,3,5-tris(diphenylphosphanyl)-1,3,5-(methoxymethyl)cyclohexan]iridium(I) (**1c**) erhalten [27]. Die Methoxymethyl-Gruppe im Cyclohexan-Liganden besitzt schwach elektronenschiebende Eigenschaften. Damit wird die Elektronendichte am Ir-Atom gegenüber den oben behandelten Komplexen **1a** und **1b** erhöht. Die  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung liegt mit  $\nu(\text{CO}) = 1920 \text{ cm}^{-1}$  bei niedrigerer Wellenzahl als für **1b**.

Aufgrund der höheren Elektronendichte am Ir-Atom in **1c** erwartet man gegenüber **1b** eine leichtere Oxidierbarkeit. In Cyclovoltammogrammen sollten deshalb die Peakpotentiale von **1c** bei negativeren Potentialen als für **1b** liegen. Insgesamt wird ein zu **1a** und **1b** analoges elektrochemisches Verhalten erwartet.

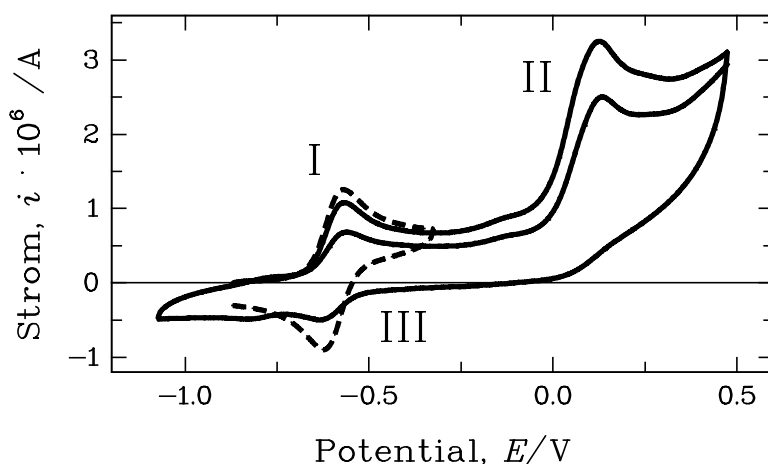


Abbildung 4.43: Cyclovoltammogramme (nicht grundstrom-korrigiert) von **1c** mit  $c = 0.49 \text{ mmol}$ . Oxidativer Bereich unter Variation des Umschaltpotentials,  $v = 0.05 \text{ v/s}$ ,  $E_{\lambda} = -0.325 \text{ V}$  (---);  $E_{\lambda} = -0.925 \text{ V}$  (—).

In den Cyclovoltammogrammen von **1c** werden bei positiver Scanrichtung zwei Oxidationspeaks I und II beobachtet (siehe Abbildung 4.43). An die zweite Oxidation schließt sich eine chemische Folgereaktion an, es taucht kein zugehöriger Reduktionspeak auf.

Liegt das Umschaltpotential zwischen Peak I und II, wird ein zu Peak I gehöriger Reduktionspeak III gefunden. Die Peakpotentialdifferenz spricht wie bei **1a** und **1b** für einen quasi-reversiblen Eielektronentransfer. Gegenüber **1b** sind die Peakpotentiale von **1c** um etwa 0.18 V zu negativeren Werten verschoben. Die Potentialdifferenz zwischen Peak I und II bleibt davon wiederum unbeeinträchtigt.

Aus den Cyclovoltammogrammen in Abbildung 4.43 ist für **1c** ein in den Grundzügen zu **1a** und **1b** analoges elektrochemisches Verhalten zu entnehmen. Für detailliertere Untersuchungen und verschiedene Messreihen stand nicht genügend Substanz zur Verfügung, so dass über die oben gemachten qualitativen hinaus keine weiteren Aussagen getroffen werden können.

## 5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Redoxeigenschaften und Reaktionsmechanismen der Komplexe **1a** - **1c** mit Hilfe elektrochemischer Methoden in homogener Lösung zu untersuchen.

Bezüglich des Redoxverhaltens in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen die Komplexe keine grundlegenden Unterschiede. Sie können in zwei Schritten oxidiert werden. An die Oxidation bei höherem Potential schließt sich eine schnelle chemische Folgereaktion an, es wird kein Reduktionspeak gefunden. Für die erste Oxidation taucht ein Reduktionspeak auf und aus der Peakpotentialdifferenz wird auf einen quasi-reversiblen Eielektronentransfer geschlossen. Für **1a** und **1b** konnten die thermodynamischen und kinetischen Parameter der ersten Oxidation bestimmt und die Kurven mit dem Reaktionsmechanismus eines quasi-reversiblen Eielektronentransfers simuliert werden.

Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen war bekannt, dass durch den Einfluss der funktionellen Gruppen im Cyclohexan-Liganden die Elektronendichte am Ir-Atom variiert. In den Cyclovoltammogrammen wird eine Verschiebung der Peakpotentiale von **1a** über **1b** zu **1c** beobachtet. **1a** mit der geringsten Elektronendichte am Ir-Atom kann am schwersten, also bei den positivsten Potentialen, oxidiert werden, **1b** nimmt eine Mittelstellung ein und **1c** mit der geringsten Elektronendichte am Ir-Atom wird am leichtesten oxidiert. Dies bestätigt den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Elektronendichte am Ir-Atom.

Bei hohen Konzentrationen oder in langsamen Zeitskalen (Hold-Ramp-Experimente) zeigte sich, dass im Fall von Komplex **1a** und **1b** auch die erste Oxidation von einer Folgereaktion begleitet wird. Bei dieser Folgereaktion handelt es sich um eine Dimerbildung mit Edukt.

Es konnte gezeigt werden, dass auch die an die zweite Oxidation anschließende Folgereaktion eine Reaktion des Oxidationsprodukts mit Edukt ist.

In der sehr langsamen Zeitskala der Elektrolyse wurden unabhängig vom Oxidationspotential (im Grenzstrombereich der ersten oder zweiten Oxidation) am Ende der Elektrolyse dieselben Produkte gefunden. Die Produkte beider Oxidationen können über homogene Folgereaktionen ineinander überführt werden. In der Lösung nach der Elektrolyse kann durch Reduktion und anschließende chemische Folgereaktion wieder Edukt

zurückgewonnen werden. Durch die elektrochemische Oxidation wird die Koordinationssphäre des Ir-Atoms nicht zerstört.

Neben löslichen elektroaktiven Produkten fällt bei der Elektrolyse auch ein Niederschlag aus. Mit Hilfe spektroskopischer Methoden konnte für dessen Struktur ein einfach geladenes  $\mu$ -chloro-verbrücktes Dimer mit Chlorid als Anion abgeleitet werden, in dem die tripod-Liganden jeweils noch über alle drei P-Atome koordiniert sind. Bei der Dimerbildung wird der CO-Ligand aus der Koordinationssphäre abgespalten. Dieses Verhalten war aus chemischen Reaktionen bisher nicht bekannt. Wie gezeigt werden konnte, reagiert das abgespaltene CO mit Edukt und dem Produkt der ersten Oxidation unter Bildung eines Dicarbonyl-Komplexes.

Die Komplexe **1a** und **1b** werden durch elektrochemische Oxidation aktiviert und gehen mit Edukt unter Dimerbildung Folgereaktionen ein. Die Dimerbildung führt zur Deaktivierung bezüglich der katalytischen Eigenschaften. Dadurch sind **1a** und **1b** nicht für die homogene Katalyse geeignet. Die Deaktivierung durch Dimerbildung könnte über eine Einbindung der Komplexe in eine Interphase verhindert werden. Dann wären sie räumlich voneinander getrennt und nicht mehr völlig frei beweglich. Die Wahrscheinlichkeit eines Aufeinandertreffens von aktiviertem Komplex und Edukt könnte dadurch minimiert werden.



# 6 Experimenteller Teil

## 6.1 Routinemethoden

**IR-Spektroskopie:** IR-Spektren<sup>1</sup> wurden mit KBr-Presslingen an einem PERKIN-ELMER SPECTROMETER 1000 FT-IR im Bereich von 4000 – 200 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

**<sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektroskopie:** Festkörper-NMR-Spektren<sup>2</sup> wurden an einem BRUKER DSX 200 (4.7 T), das mit einem „wide bore“ Magneten ausgestattet ist, mit den Messfrequenzen 81.0 MHz (<sup>31</sup>P) und 50.3 MHz (<sup>13</sup>C) aufgenommen. Die Rotationsfrequenz beim magischen Winkel betrug 10 - 12 kHz. Als Standard wurde 85 %ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eingesetzt und (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> diente als zweiter Standard (<sup>31</sup>P); der Standard für die <sup>13</sup>C-Spektren war Tetramethylsilan, als zweiter Standard wurde die Carbonyl-Resonanz des Glycins mit einer Verschiebung von  $\delta = 170.09$  ppm verwendet.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie:** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren in Lösung wurden an einem BRUKER DRX 250 aufgenommen. Die Messfrequenzen betragen 250.13 MHz (<sup>1</sup>H), 62.90 MHz (<sup>13</sup>C) und 101.26 MHz (<sup>31</sup>P). Als interner Standard für die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie wurden auf Tetramethylsilan bezogene Signale der deuterierten Lösungsmittel verwendet. Externer Standard der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren war 85 %ige Phosphorsäure.

**ESR-Spektroskopie:** ESR-Spektren<sup>3</sup> wurden mit einem BRUKER ESP 300 E-Spektrometer aufgenommen. Für die Elektrolyse innerhalb des Spektrometers wurde ein Pt-Gitternetz als Arbeitselektrode und ein Pt-Draht als Gegenelektrode eingesetzt. Zur Potentialkontrolle diente ein Ag-Draht als „Quasireferenzelektrode“.

---

<sup>1</sup>Das Spektrometer wurde vom AK Prof. Strähle zur Verfügung gestellt.

<sup>2</sup>Die Festkörper-NMR-Spektren wurden in einer Kooperation von Frank Höhn und Michael Marzini aufgenommen.

<sup>3</sup>Die ESR-Spektren wurden von Paul Schuler aufgenommen.

## 6.2 Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

Die EXAFS-Messungen<sup>4</sup> wurden an der Ir L<sub>3</sub>-Kante bei 11215 keV am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) bei DESY, Hamburg, durchgeführt. Bei 20 °C diente ein Si(311) Doppelkristall unter Umgebungsbedingungen (5.46 GeV, Ringstrom 94 mA) als Monochromator. Die Daten wurden mit Ionisationskammern in Transmission aufgenommen. Die Messungen wurden unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Probe diente eine Tablette der Dicke 1.6 mm mit einem Durchmesser von 1.0(1.3) cm eines Gemisches aus 23.6(35.1) mg Polyethylen und 9.6(22.2) mg **2a** (**2b**). Zur Datenanalyse fand ein speziell für die Anforderungen von amorphen Proben entwickeltes Programmpaket Verwendung [65]. Mit dem Programm *autobk* der Universität Washington [66] konnte die Hintergrundkorrektur durchgeführt werden, während *EXCURV92* [67] zur Auswertung der EXAFS-Funktion diente. Die EXAFS-Funktion wurde mit  $k^3$  gewichtet. Für die Datenanalyse im  $k$ -Raum fand das Programm *EXCURV92* Verwendung. Der Formalismus berücksichtigt dabei Mehrfachstreu-Effekte der Elektronen. Die Berechnung der mittleren freien Weglänge der Streuelektronen erfolgte aus dem Imaginärteil des Potentials (VPI wurde auf  $-4.00$  gesetzt). Um die Daten bestmöglich anzupassen, wurde der „Amplitude reduction factor“ AFAC auf 0.8 festgesetzt und der Gesamtenergieshift  $\Delta E_0$  eingeführt.

## 6.3 Energie Dispersive X-ray (EDX)

EDX-Experimente<sup>5</sup> wurden an einem PHILIPS XL30 Rasterelektronenmikroskop ausgeführt, das mit einem DX-4 Röntgendetektionssystem von EDAX, bestehend aus einem energiedispersiven Si(Li)-Detektor und dem eDX Softwarepaket, ausgestattet war. Unter Anwendung der ZAF-Korrektur konnten die aufgenommenen Daten quantifiziert werden [35].

Ein Probenhalter wurde mit einem Klebestreifen überzogen, um darauf das Probenpulver zu fixieren. Anschließend wurde die Probe mit einer 20 nm dicken Goldschicht besputtert, damit sie elektrisch leitfähig wurde.

Es wurden Spektren an verschiedenen Positionen der Probe aufgenommen. Für die Analyse wurde ein möglichst ebener Bereich der Oberfläche der Probe gewählt, um die Verlässlichkeit der ZAF-Korrektur zu gewährleisten.

---

<sup>4</sup>Die EXAFS-Messungen und -Daten-Auswertung wurden in einer Kooperation von Martin P. Feth und Michael Seiler, AK Prof. Bertagnolli, Stuttgart, vorgenommen.

<sup>5</sup>Die EDX-Messungen wurden in einer Kooperation von Stefan Steinbrecher, AK Plies, durchgeführt.

Die Energie des Primärstrahls betrug 20 keV. Die Spektren wurden während 300 Sekunden bei senkrechter Einstrahlung mit einer Zählrate von 900 - 1000 Impulsen/s aufgenommen.

## 6.4 Elektroanalytische Methoden (CV, CC, präparative Elektrolyse)

**Messgerät:** Zur Durchführung der elektrochemischen Experimente diente eine computergesteuerte „BAS 100 B/W electrochemical workstation“ der Firma BAS (Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN, USA). Zur Aufnahme und Auswertung der Daten fand das Steuerprogramm BAS 100 W der Version 2.0 Verwendung. Die präparativen Elektrolysen wurden zum Teil mit einer Kombination PWR3 Power-Module/Potentiostat von BAS durchgeführt.

**Zelle:** Für CV- und CC-Messungen fand eine gasdichte Zelle aus Glas Verwendung. Nach dreimaligem Evakuieren und Spülen mit Argon wurden 10 – 20 ml Elektrolyt eingefüllt und die Elektroden (Doppelreferenz-, Gegen- und Arbeitselektrode) eingesetzt.

Die Elektrolysen wurden in einer thermostatisierbaren gasdichten Zelle in 20 – 25 ml Elektrolyt durchgeführt. Der Anodenraum stand über eine Fritte elektrisch leitend mit dem Kathodenraum in Verbindung. Das Einsetzen einer Pt-Scheibenelektrode ermöglichte die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen vor und nach der Elektrolyse [68].

**Arbeitselektrode:** Bei der für CV- und CC-Messungen verwendeten Elektrode handelte es sich um eine Pt-Scheibenelektrode der Firma METROHM (Filderstadt). Vor Gebrauch wurde die Oberfläche etwa 3 Minuten auf einer Filzplatte mit einer Aufschlämmung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser poliert, abgewaschen, mit einem Papiertuch abgetrocknet und in die Zelle eingesetzt.

Aus mehreren Messreihen mit Ferrocen berechnete sich die elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode zu  $0.061 \text{ cm}^2$ . Die Berechnungen basieren auf dem Literaturwert des Diffusionskoeffizienten für Ferrocen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von  $2.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [69].

Für die Elektrolysen fand eine Netzelektrode aus einer Legierung Pt/Ir 90/10 von DEGUSSA (Hanau) Verwendung.

**Gegenelektroden:** Als Gegenelektrode kam ein spiralförmig aufgewickelter Pt-Draht von 1 mm Durchmesser und einer Eintauchtiefe von etwa 1 cm zum Einsatz.

Bei den Elektrolysen diente eine weitere Pt/Ir-90/10-Netzelektrode als Gegenelektrode.

**Referenzelektrode:** In allen Experimenten bestand die Doppelreferenzelektrode [70] aus einem Silberdraht mit 0.5 mm Durchmesser, der in eine Lösung von 0.01 M Silberperchlorat ( $\text{AgClO}_4$ ) und 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , Leitsalz) in Acetonitril eintauchte. Diese Lösung stand über eine Fritte elektrisch leitend mit einer Lösung aus 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in Acetonitril in Verbindung. Eine weitere Fritte bildete den elektrischen Kontakt zu einer Haber-Lugin-Kapillare [71], die mit der für das Experiment verwendeten Elektrolytlösung gefüllt war. Diese Anordnung tauchte in die Messlösung ein. Der Silberdraht war über einen Kondensator ( $C = 0.01 \mu\text{F}$ ) mit einem in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Pt-Draht (Durchmesser 0.5 mm) elektrisch leitend verbunden. Der eingeschmolzene Pt-Draht stand nahe der Spitze der Haber-Lugin-Kapillare mit der Elektrolyt-Lösung in Kontakt.

**Potentialstandard:** Alle angegebenen Potentiale sind auf den externen Standard Ferrocen/Ferrocinium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) bezogen [47]. Zur Bestimmung des Potentials von Ferrocen/Ferrocinium gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  wurden mehrere Messreihen mit verschiedenen Konzentrationen und Vorschubgeschwindigkeiten  $0.05 \leq v \leq 10 \text{ V/s}$  aufgenommen, wobei die experimentellen Bedingungen vergleichbar mit denen bei Messungen mit Substanz waren. Aus der mit  $v$  zunehmenden Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  wird geschlossen, dass das  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ -Paar ein quasi-reversibles Redoxsystem bildet. Das Formalpotential in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab sich zu  $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = (+0.225 \pm 0.005) \text{ V}$ .

**Peakstromverhältnis:** Für die Berechnung des Peakstromverhältnisses  $i_p^{\text{rev}}/i_p^{\text{fw}}$  wurden die empirischen Formeln von Nicholson verwendet [54].

**Grundstromkorrektur:** Selbst in reinem und inertem Lösungsmittel ist bei Anlegen eines Potentials ein Stromfluss zu beobachten. Dieser setzt sich aus dem Ladestrom, Faradayschen Strömen auf Grund von Elektrolytzersetzung und Faradayschen Strömen auf Grund von Verunreinigungen zusammen. Diese Ströme müssen für eine quantitative Auswertung von CV- und CC-Messungen von der mit Substanz aufgenommenen Kurve abgezogen werden. Dazu wurde zu Beginn einer Messreihe unter den jeweiligen Messbedingungen der Grundstrom im Elektrolyten ohne Substanz aufgezeichnet. Vor der quantitativen Auswertung wurde dieser Grundstrom digital unter Verwendung der Steuersoftware von der Messkurve subtrahiert.

**$iR$ -Kompensation:** Um den  $iR$ -Drop zu kompensieren, wurde die elektronische Kompensationsschaltung des BAS 100W/B verwendet. Konkret wurden zunächst alle Parameter für die folgende Messung (Vorschubgeschwindigkeit, Empfindlichkeit und Umschaltpotentiale) eingestellt. Nach einer Umstellung der Filteroptionen von „automatisch“ auf „manuell“ wurde der  $iR$ -Test gestartet. Durch die Einstellung der Filteroptionen auf „manuell“ wird ein weiterer Kondensator in den

Steuerkreis des Potentiostaten geschaltet, die den Stromkreis zusätzlich stabilisiert [72]. Gegenüber der Einstellung „automatisch“ ist in Cyclovoltammogrammen bei reversiblen Redoxvorgängen eine deutlich kleinere Peakpotentialdifferenz zu beobachten.

**Referenzpotential:** Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf den externen Standard Fc/Fc<sup>+</sup> [47]. Das Potential Fc/Fc<sup>+</sup> wurde durch mehrere Messreihen im verwendeten Lösungsmittel unter den späteren Messbedingungen (gegen Ag/Ag<sup>+</sup>) ermittelt. Die angegebenen Potentiale berechnen sich nach:

$$E_{p, \text{ korr.}} = E_{p \text{ gg. Ag/Ag}^+} - E^0(\text{Fc/Fc}^+) \quad (6.1)$$

Dabei ist  $E_{p \text{ gg. Ag/Ag}^+}$  das gegen die Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode gemessene Potential der Substanz.  $E^0(\text{Fc/Fc}^+)$  beträgt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> +0.225 V.

**Numerische Simulation:** Für die numerische Simulationen fand das kommerziell erhältliche Programm „DigiSim“ von BAS (Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN, USA) in der Version 2.1 Anwendung [73]. Das Programm arbeitet mit dem FIFD-Algorithmus und für die Berechnungen wurden numerische Standardeinstellungen gesetzt. Die Temperatur wurde auf 298.2 K festgelegt, alle Transferkoeffizienten mit  $\alpha = 0.5$  angenommen. Der unkompenzierte Widerstand sowie die Doppelschichtkapazität wurde auf den Wert 0 gesetzt. Es wurde semiinfinite Diffusion angenommen und die „Pre-equilibrium“ Option nur für chemische Gleichgewichte freigegeben.

## 6.5 Chemikalien

**Leitsalz:** Als Leitsalz diente in allen elektroanalytischen Experimenten *n*-Tetra-butylammoniumhexafluorophosphat (NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) in der Konzentration  $c = 0.1 \text{ mol/l}$ . Die Synthese erfolgte entsprechend der von DÜMMLING ET AL. beschriebenen Methode [68] aus NBu<sub>4</sub>Br und NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, die von MERCK (Darmstadt) bezogen wurden.

**Aktivierung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Aktiviertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kam zur Trocknung der verwendeten Lösungsmittel zum Einsatz. Zur Aktivierung wurde es in einem dunklen Schlenkrohr im Hochvakuum ( $\leq 10^{-3} \text{ mbar}$ ) für vier Stunden auf 400 °C erhitzt und nach dem Abkühlen unter Argon aufbewahrt [74].

**Schutzgas:** Als Schutzgas wurde Argon 4.8 der Firma MESSER-GRIESHEIM (Krefeld) verwendet.

**Dichlormethan:** Das für die elektroanalytischen Untersuchungen eingesetzte Dichlormethan stammte von der Firma FLUKA (Neu-Ulm) und war mit Cyclohexen stabilisiert. Die Abtrennung des Stabilisators gelang durch Destillation über eine Füllkörperkolonne. Das destillierte Dichlormethan konnte auf aktiviertem basischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter Argon einige Tage gelagert werden.

**Acetonitril:** Das über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknete  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde vier Stunden über  $\text{P}_2\text{O}_5$  am Rückfluss gekocht, dann unter Argon abdestilliert. Im Folgenden wurde zunächst unter Argon 4 Stunden über  $\text{NaH}$  (FLUKA) gekocht und abdestilliert. Anschließend nochmals für vier Stunden über  $\text{P}_2\text{O}_5$  gekocht und erneut abdestilliert. Das Destillat war auf neutralem aktivierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etwa zwei Monate haltbar.

## 6.6 Präparativer Teil

### 6.6.1 Darstellung von {Di( $\mu$ -chloro)-di[*cis,cis*-1,3,5-tris-cyano-*cis,cis*-1,3,5-tris(diphenylphosphino)cyclohexan]-diiridium}-chlorid (2a)

25 ml einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden in den Arbeitselektrodenraum der Elektrolysezelle gegeben. Nachdem die Zelle auf 293.2 K thermostatisiert ist, werden 43.5 mg (0.05 mmol) **1a** im Elektrolyten im Arbeitselektrodenraum gelöst und ein Cyclovoltammogramm mit der Pt-Scheibenelektrode aufgenommen. Anschließend wird die Lösung bei einem Potential von  $E = +0.225$  V elektrolisiert bis der Strom auf 1 % des Startwertes abgefallen ist. Während der Elektrolyse fließen 3.47 C durch den Elektrolyten. An der Arbeitselektrode bildet sich ein Niederschlag. Dieser wird isoliert, mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und an Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute des feinen, farblosen Pulvers beträgt 8,5 mg (34 %). iIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2229 ( $\nu(\text{CN})$ ).  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR:  $\delta = -28.7$  ppm [s].

### 6.6.2 Darstellung von {Di( $\mu$ -chloro)-di[*cis,cis*-1,3,5-tris-(diphenylphosphino)-*cis,cis*-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)-cyclohexan]-diiridium}-chlorid (2b)

25 ml einer 0.1 M Lösung von  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden in den Arbeitselektrodenraum der Elektrolysezelle gegeben. Nachdem die Zelle auf 293.2 K thermostatisiert ist, werden 78.6 mg (0.07 mmol) **1b** im Elektrolyten im Arbeitselektrodenraum gelöst und ein Cyclovoltammogramm mit der Pt-Scheibenelektrode aufgenommen. Anschließend

wird die Lösung bei einem Potential von  $E = -0.025\text{ V}$  elektrolysiert bis der Strom auf 1 % des Startwertes abgefallen ist. Während der Elektrolyse fließen 3.27 C durch den Elektrolyten. Im Arbeitselektrodenraum bildet sich ein Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und an Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute des feinen, farblosen Pulvers beträgt 42 mg (55 %). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1725 (st,  $\nu(\text{COOCH}_3)$ ), 1433 (st,  $\delta(\text{CH}_3)$ ), 1233 (st,  $\nu(\text{COOCH}_3)$ ).  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR:  $\delta = -25.7$  ppm [s].  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR:  $\delta = 32.0$  [s,  $\text{CH}_2$ ]; 45.8 [s, CP]; 51.4 [s,  $\text{OCH}_3$ ]; 123 -143 [br, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ]; 171.1 [s,  $\text{COOCH}_3$ ].





## 7 Anhang: Tabellen

Tabelle 7.1: Peakmerkmale der Peaks I und III in cyclischen Voltammogrammen von **1a**.

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\overline{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c^a$
0.094	0.05	0.069	-0.081	0.977	42.3
0.094	0.10	0.065	-0.081	0.991	42.7
0.094	0.20	0.067	-0.080	1.000	42.3
0.094	0.50	0.076	-0.080	1.006	41.7
0.094	1.00	0.067	-0.080	1.009	42.1
0.094	2.01	0.073	-0.079	0.976	41.5
0.094	5.12	0.083	-0.080	1.017	39.5
0.094	10.24	0.085	-0.082	1.023	37.9
0.133	0.05	0.068	-0.078	0.981	41.7
0.133	0.10	0.062	-0.077	0.990	41.8
0.133	0.20	0.063	-0.077	1.004	41.7
0.133	0.50	0.069	-0.077	1.015	41.0
0.133	1.00	0.066	-0.078	1.018	40.8
0.133	2.01	0.071	-0.078	1.006	40.7
0.133	5.12	0.082	-0.076	1.030	38.9
0.133	10.24	0.082	-0.073	1.045	37.3
0.189	0.05	0.070	-0.079	0.974	46.4
0.189	0.10	0.063	-0.079	0.991	46.0
0.189	0.20	0.065	-0.079	1.005	45.8
0.189	0.50	0.073	-0.079	1.014	45.3
0.189	1.00	0.071	-0.079	1.031	44.8
0.189	2.01	0.077	-0.078	1.022	44.1
0.189	5.12	0.089	-0.080	1.042	42.8
0.189	10.24	0.100	-0.078	1.059	40.8
0.212	0.05	0.068	-0.077	0.974	41.3
0.212	0.10	0.062	-0.076	0.991	41.0
0.212	0.20	0.065	-0.076	1.005	40.8
0.212	0.50	0.072	-0.075	1.019	40.2
0.212	1.00	0.069	-0.075	1.019	39.9
0.212	2.01	0.074	-0.077	1.028	39.0

Tabelle 7.1: Fortsetzung

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\overline{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c$ <sup>a)</sup>
0.212	5.12	0.089	-0.075	1.044	37.5
0.212	10.24	0.106	-0.073	1.057	36.4
0.263	0.05	0.070	-0.078	0.964	45.6
0.263	0.10	0.064	-0.077	0.985	45.3
0.263	0.20	0.068	-0.077	1.000	45.2
0.263	0.50	0.072	-0.077	1.013	44.6
0.263	1.00	0.076	-0.076	1.018	44.1
0.263	2.01	0.081	-0.078	1.033	43.2
0.263	5.12	0.098	-0.075	1.047	41.5
0.263	10.24	0.104	-0.076	1.059	39.7
0.305	0.05	0.069	-0.077	0.968	41.2
0.305	0.10	0.063	-0.076	0.985	41.0
0.305	0.20	0.067	-0.076	1.001	40.8
0.305	0.50	0.074	-0.075	1.017	40.2
0.305	1.00	0.074	-0.075	1.027	39.3
0.305	2.01	0.079	-0.075	1.040	38.4
0.305	5.12	0.094	-0.074	1.046	37.1
0.305	10.24	0.105	-0.074	1.055	35.4
0.348	0.05	0.069	-0.078	0.951	46.4
0.348	0.10	0.065	-0.077	0.978	46.1
0.348	0.20	0.069	-0.077	0.997	45.8
0.348	0.50	0.078	-0.077	1.018	44.7
0.348	1.00	0.078	-0.077	1.020	44.2
0.348	2.01	0.086	-0.077	1.034	43.4
0.348	5.12	0.105	-0.076	1.044	41.8
0.348	10.24	0.113	-0.075	1.054	39.6
0.390	0.05	0.069	-0.077	0.965	41.4
0.390	0.10	0.066	-0.076	0.981	41.0
0.390	0.20	0.068	-0.075	0.998	40.8
0.390	0.50	0.077	-0.075	1.021	39.9
0.390	1.00	0.075	-0.075	1.028	39.2
0.390	2.01	0.084	-0.075	1.035	38.4
0.390	5.12	0.105	-0.073	1.054	36.7
0.390	10.24	0.109	-0.073	1.070	34.5
0.431	0.05	0.071	-0.080	0.941	46.9
0.431	0.10	0.067	-0.079	0.970	46.5
0.431	0.20	0.071	-0.079	0.993	46.1
0.431	0.50	0.080	-0.077	1.009	46.3
0.431	1.00	0.081	-0.077	1.023	44.5

Tabelle 7.1: Fortsetzung

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\bar{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c$ a)
0.431	2.01	0.091	-0.076	1.031	43.4
0.431	5.12	0.111	-0.077	1.050	41.5
0.431	10.24	0.118	-0.075	1.056	39.6
0.510	0.05	0.072	-0.076	0.944	42.2
0.510	0.10	0.066	-0.076	0.972	41.9
0.510	0.20	0.068	-0.075	0.999	41.0
0.510	0.50	0.080	-0.075	1.021	40.5
0.510	1.00	0.079	-0.073	1.024	39.7
0.510	2.01	0.090	-0.073	1.040	38.6
0.510	5.12	0.112	-0.072	1.059	36.8
0.510	10.24	0.121	-0.072	1.074	34.4
0.576	0.05	0.071	-0.077	0.936	42.6
0.576	0.10	0.066	-0.075	0.960	42.3
0.576	0.20	0.071	-0.075	0.997	41.6
0.576	0.50	0.081	-0.075	1.025	40.8
0.576	1.00	0.073	-0.080	1.030	39.9
0.576	2.01	0.094	-0.072	1.044	38.7
0.576	5.12	0.114	-0.072	1.061	36.9
0.576	10.24	0.120	-0.071	1.078	34.6
0.649	0.05	0.073	-0.077	0.929	43.1
0.649	0.10	0.067	-0.076	0.965	42.7
0.649	0.20	0.073	-0.074	0.988	42.0
0.649	0.50	0.082	-0.074	1.017	41.1
0.649	1.00	0.083	-0.073	1.028	41.2
0.649	2.01	0.095	-0.073	1.044	38.9
0.649	5.12	0.118	-0.072	1.070	36.7
0.649	10.24	0.130	-0.069	1.087	34.2
0.745	0.05	0.072	-0.076	0.710	43.4
0.745	0.10	0.068	-0.075	0.753	42.9
0.745	0.20	0.073	-0.075	0.785	42.3
0.745	0.50	0.084	-0.073	0.806	41.4
0.745	1.00	0.087	-0.074	0.814	40.4
0.745	2.01	0.100	-0.072	0.819	39.0
0.745	5.12	0.123	-0.073	0.825	36.8
0.745	10.24	0.134	-0.069	0.817	34.2

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

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Chronocoulometrie für die Redoxreaktion I/III von **1a**.

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$Q/\sqrt{\tau}c$ <sup>a)</sup>	$n$ Anson-Plot <sup>b)</sup>	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}$ <sup>c)</sup>
0.094	0.1	0.451	17.2	0.838	0.975
0.094	0.2	0.452	17.5	0.898	0.982
0.094	0.5	0.440	17.5	0.903	0.942
0.094	1.0	0.432	17.2	0.955	0.984
0.094	2.0	0.444	17.5	0.928	0.932
0.133	0.1	0.431	17.1	0.853	0.950
0.133	0.2	0.431	17.1	0.903	0.977
0.133	0.5	0.420	17.4	0.899	0.927
0.133	1.0	0.435	17.4	0.877	0.903
0.133	2.0	0.448	17.6	0.861	0.890
0.189	0.1	0.435	19.2	0.840	0.915
0.189	0.2	0.424	19.6	0.874	0.909
0.189	0.5	0.427	19.6	0.869	0.881
0.189	1.0	0.434	19.6	0.851	0.861
0.189	2.0	0.447	19.9	0.810	0.816
0.212	0.1	0.438	16.7	0.846	0.955
0.212	0.2	0.431	16.9	0.889	0.967
0.212	0.5	0.428	17.2	0.875	0.907
0.212	1.0	0.434	17.3	0.863	0.882
0.212	2.0	0.449	17.5	0.796	0.824
0.263	0.1	0.427	18.9	0.863	0.953
0.263	0.2	0.422	19.1	0.893	0.938
0.263	0.5	0.427	19.2	0.895	0.916
0.263	1.0	0.433	19.4	0.877	0.896
0.263	2.0	0.452	19.6	0.834	0.852
0.305	0.1	0.431	16.6	0.850	0.970
0.305	0.2	0.429	16.9	0.884	0.957
0.305	0.5	0.428	17.1	0.880	0.912
0.305	1.0	0.434	17.2	0.831	0.861
0.305	2.0	0.446	17.3	0.785	0.809
0.348	0.1	0.429	19.1	0.878	0.963
0.348	0.2	0.427	19.3	0.873	0.931
0.348	0.5	0.428	19.4	0.841	0.871
0.348	1.0	0.438	19.6	0.822	0.840
0.348	2.0	0.456	19.7	0.779	0.801
0.390	0.1	0.450	15.5	0.941	1.148

Tabelle 7.2: Fortsetzung

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$Q/\sqrt{\tau}c$ <sup>a)</sup>	$n$	
				Anson-Plot <sup>b)</sup>	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}$ <sup>c)</sup>
0.390	0.2	0.441	16.0	0.941	1.087
0.390	0.5	0.438	16.5	0.923	1.016
0.390	1.0	0.441	16.9	0.873	0.926
0.390	2.0	0.456	16.9	0.827	0.882
0.431	0.1	0.429	19.1	0.878	0.975
0.431	0.2	0.425	19.4	0.876	0.934
0.431	0.5	0.430	19.6	0.851	0.880
0.431	1.0	0.440	19.8	0.815	0.835
0.431	2.0	0.460	20.0	0.759	0.777
0.510	0.1	0.432	16.9	0.826	0.945
0.510	0.2	0.427	17.2	0.855	0.937
0.510	0.5	0.432	17.5	0.843	0.887
0.510	1.0	0.438	17.6	0.813	0.840
0.510	2.0	0.454	17.7	0.757	0.782
0.576	0.1	0.430	17.1	0.816	0.936
0.576	0.2	0.429	17.4	0.858	0.943
0.576	0.5	0.417	17.7	0.836	0.878
0.576	1.0	0.431	17.7	0.805	0.838
0.576	2.0	0.455	17.9	0.746	0.771
0.649	0.1	0.433	17.2	0.813	0.947
0.649	0.2	0.427	17.6	0.861	0.946
0.649	0.5	0.432	17.8	0.835	0.880
0.649	1.0	0.441	17.9	0.802	0.834
0.649	2.0	0.456	18.1	0.739	0.766
0.745	0.1	0.434	17.3	0.837	0.987
0.745	0.2	0.431	17.7	0.871	0.968
0.745	0.5	0.437	17.8	0.872	0.931
0.745	1.0	0.441	18.1	0.834	0.862
0.745	2.0	0.463	18.2	0.775	0.810

a) in  $\text{C cm}^3 \text{s}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$

b) Einsetzen der Steigung des Anson-Plots

c) Einsetzen des einzelnen Punktes  $Q(\tau)$  aus der Chronocoulometrie

Tabelle 7.3: Peakpotentialmerkmale der Peaks I und III in cyclischen Voltammogrammen von **1b**.

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\bar{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c$ <sup>a)</sup>
0.045	0.05	0.062	-0.411	0.998	30.8
0.045	0.10	0.061	-0.410	0.981	32.3
0.045	0.20	0.062	-0.409	1.030	31.3
0.045	0.50	0.071	-0.409	1.037	29.2
0.045	1.00	0.070	-0.410	1.067	28.0
0.045	2.01	0.076	-0.407	1.079	29.1
0.045	5.12	0.088	-0.408	1.104	26.9
0.045	10.24	0.099	-0.408	1.119	25.4
0.099	0.05	0.066	-0.409	1.007	35.0
0.099	0.10	0.061	-0.409	1.014	34.7
0.099	0.20	0.063	-0.409	1.031	33.1
0.099	0.50	0.070	-0.408	1.049	33.3
0.099	1.00	0.066	-0.409	1.060	33.4
0.099	2.01	0.074	-0.409	1.080	32.0
0.099	5.12	0.093	-0.408	1.127	31.6
0.099	10.24	0.095	-0.407	1.124	29.8
0.136	0.05	0.067	-0.410	0.998	36.5
0.136	0.10	0.062	-0.409	1.002	36.5
0.136	0.20	0.064	-0.409	1.022	36.2
0.136	0.50	0.071	-0.409	1.039	35.1
0.136	1.00	0.070	-0.409	1.059	34.4
0.136	2.01	0.077	-0.411	1.096	34.0
0.136	5.12	0.092	-0.408	1.129	33.2
0.136	10.24	0.095	-0.409	1.132	31.6
0.166	0.05	0.068	-0.411	0.986	41.8
0.166	0.10	0.064	-0.411	0.991	41.1
0.166	0.20	0.066	-0.410	1.008	40.4
0.166	0.50	0.075	-0.410	1.029	38.9
0.166	1.00	0.076	-0.410	1.042	37.9
0.166	2.01	0.082	-0.411	1.079	36.1
0.166	5.12	0.103	-0.408	1.094	33.7
0.166	10.24	0.111	-0.408	1.118	30.9
0.187	0.05	0.068	-0.410	0.990	35.2
0.187	0.10	0.062	-0.410	1.004	35.0
0.187	0.20	0.065	-0.410	1.027	35.6
0.187	0.50	0.072	-0.409	1.048	35.3
0.187	1.00	0.070	-0.409	1.063	34.5
0.187	2.01	0.079	-0.408	1.091	33.6

Tabelle 7.3: Fortsetzung

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\bar{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c^a)$
0.187	5.12	0.092	-0.409	1.136	33.0
0.187	10.24	0.098	-0.407	1.138	32.0
0.218	0.05	0.067	-0.412	0.927	38.2
0.218	0.10	0.062	-0.411	0.952	37.3
0.218	0.20	0.064	-0.411	0.969	37.3
0.218	0.50	0.072	-0.411	0.982	36.3
0.218	1.00	0.071	-0.411	0.997	34.7
0.218	2.01	0.077	-0.411	1.004	32.8
0.218	5.12	0.092	-0.410	0.994	30.8
0.218	10.24	0.096	-0.407	1.011	28.4
0.293	0.05	0.070	-0.410	0.980	40.0
0.293	0.10	0.064	-0.411	1.003	39.6
0.293	0.20	0.067	-0.411	1.016	39.1
0.293	0.50	0.077	-0.411	1.039	38.0
0.293	1.00	0.078	-0.411	1.057	36.9
0.293	2.01	0.089	-0.410	1.079	35.5
0.293	5.12	0.110	-0.407	1.087	33.6
0.293	10.24	0.119	-0.408	1.126	30.9
0.361	0.05	0.079	-0.413	0.971	39.8
0.361	0.10	0.065	-0.412	1.001	39.5
0.361	0.20	0.069	-0.412	1.021	39.0
0.361	0.50	0.079	-0.411	1.052	37.6
0.361	1.00	0.083	-0.411	1.061	36.6
0.361	2.01	0.094	-0.409	1.081	35.3
0.361	5.12	0.114	-0.408	1.117	33.3
0.361	10.24	0.119	-0.406	1.151	30.8
0.434	0.05	0.067	-0.412	0.935	39.8
0.434	0.10	0.062	-0.410	0.963	39.3
0.434	0.20	0.068	-0.411	0.982	38.7
0.434	0.50	0.077	-0.411	1.007	37.2
0.434	1.00	0.077	-0.411	1.016	36.2
0.434	2.01	0.085	-0.411	1.033	34.4
0.434	5.12	0.104	-0.409	1.046	32.3
0.434	10.24	0.114	-0.407	1.066	29.8
0.442	0.05	0.070	-0.403	0.972	40.3
0.442	0.10	0.065	-0.403	0.992	39.7
0.442	0.20	0.068	-0.402	1.010	39.1
0.442	0.50	0.077	-0.402	1.037	38.1
0.442	1.00	0.080	-0.401	1.041	37.6

Tabelle 7.3: Fortsetzung

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\overline{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c$ <sup>a)</sup>
0.442	2.01	0.088	-0.400	1.068	36.5
0.442	5.12	0.105	-0.400	1.094	35.1
0.442	10.24	0.124	-0.397	1.112	32.8
0.536	0.05	0.071	-0.412	0.973	39.8
0.536	0.10	0.068	-0.411	0.999	39.2
0.536	0.20	0.072	-0.411	1.025	38.4
0.536	0.50	0.083	-0.411	1.101	35.4
0.536	1.00	0.084	-0.409	1.066	36.2
0.536	2.01	0.099	-0.411	1.086	34.8
0.536	5.12	0.122	-0.408	1.127	32.8
0.536	10.24	0.132	-0.404	1.149	30.3
0.631	0.05	0.070	-0.412	0.929	39.7
0.631	0.10	0.066	-0.411	0.959	39.0
0.631	0.20	0.070	-0.411	0.991	37.9
0.631	0.50	0.080	-0.411	1.012	37.0
0.631	1.00	0.083	-0.412	1.029	35.8
0.631	2.01	0.096	-0.411	1.039	34.4
0.631	5.12	0.119	-0.410	1.068	32.0
0.631	10.24	0.125	-0.407	1.081	29.7
0.696	0.05	0.071	-0.404	0.957	39.6
0.696	0.10	0.067	-0.403	0.985	39.0
0.696	0.20	0.071	-0.402	1.006	38.2
0.696	0.50	0.083	-0.401	1.033	37.3
0.696	1.00	0.085	-0.401	1.053	36.4
0.696	2.01	0.094	-0.400	1.079	35.3
0.696	10.24	0.126	-0.397	1.124	31.8
0.830	0.05	0.071	-0.413	0.930	39.9
0.830	0.10	0.067	-0.412	0.967	38.5
0.830	0.20	0.073	-0.412	0.987	38.3
0.830	0.50	0.085	-0.411	1.017	37.0
0.830	1.00	0.089	-0.411	1.036	35.5
0.830	2.01	0.104	-0.410	1.054	34.1
0.830	5.12	0.127	-0.408	1.073	31.8
0.830	10.24	0.137	-0.407	1.094	29.2
0.879	0.05	0.073	-0.404	0.949	39.2
0.879	0.10	0.069	-0.403	0.993	38.1
0.879	0.20	0.073	-0.402	1.014	37.7
0.879	0.50	0.086	-0.401	1.042	36.7
0.879	1.00	0.091	-0.401	1.055	35.6



Tabelle 7.3: Fortsetzung

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$\Delta E_p^{I/III}$ [V]	$\bar{E}^{I/III}$ [V]	$i_p^{III}/i_p^I$	$i_p^I/\sqrt{v} c^a$
0.879	2.01	0.103	-0.400	1.079	34.3
0.879	5.12	0.127	-0.398	1.117	32.6
0.879	10.24	0.139	-0.396	1.140	30.4

a) in  $A s^{1/2} cm^3 V^{-1/2} mol^{-1}$

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Chronocoulometrie für die Redoxreaktion I/III von **1b**.

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$Q/\sqrt{\tau} c^a$	$n$	
				$Q(\tau)/\sqrt{\tau}^b$	Anson-Plot <sup>c)</sup>
0.045	0.2	0.364	11.2	1.355	1.135
0.045	0.5	0.389	11.2	1.103	0.989
0.045	1.0	0.404	11.2	0.970	0.908
0.045	2.0	0.397	11.2	1.061	1.105
0.099	0.2	0.413	14.4	0.887	0.910
0.099	0.5	0.418	14.1	0.926	0.919
0.099	1.0	0.421	14.1	0.913	0.924
0.099	2.0	0.444	14.1	0.838	0.849
0.136	0.2	0.421	15.6	0.886	0.918
0.136	0.5	0.426	15.3	0.862	0.867
0.136	1.0	0.435	15.3	0.829	0.857
0.136	2.0	0.451	15.3	0.810	0.809
0.166	0.2	0.449	15.8	1.068	0.982
0.166	0.5	0.448	16.4	0.936	0.912
0.166	1.0	0.444	16.2	0.913	0.887
0.166	2.0	0.472	16.8	0.765	0.750
0.187	0.2	0.420	15.6	0.825	0.855
0.187	0.5	0.434	15.6	0.873	0.886
0.187	1.0	0.438	15.6	0.857	0.870
0.187	2.0	0.454	15.6	0.820	0.833
0.218	0.2	0.472	13.1	0.855	1.095
0.218	0.5	0.465	14.4	0.810	0.940

Tabelle 7.4: Fortsetzung

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$Q/\sqrt{\tau c}$ <sup>a)</sup>	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}$ <sup>b)</sup>	$n$ Anson-Plot <sup>c)</sup>
0.218	1.0	0.476	14.2	0.733	0.873
0.218	2.0	0.492	14.7	0.648	0.736
0.293	0.2	0.431	16.0	0.996	0.941
0.293	0.5	0.432	16.3	0.898	0.877
0.293	1.0	0.434	16.3	0.840	0.834
0.293	2.0	0.452	16.5	0.765	0.753
0.361	0.2	0.426	16.3	0.945	0.896
0.361	0.5	0.430	16.4	0.867	0.853
0.361	1.0	0.435	16.5	0.819	0.815
0.361	2.0	0.445	16.6	0.752	0.742
0.434	0.2	0.448	14.7	0.890	1.001
0.434	0.5	0.445	15.1	0.810	0.912
0.434	1.0	0.454	15.4	0.766	0.842
0.434	2.0	0.471	15.7	0.693	0.740
0.442	0.2	0.429	16.4	0.943	0.904
0.442	0.5	0.427	16.5	0.882	0.870
0.442	1.0	0.434	16.5	0.850	0.846
0.442	2.0	0.446	16.5	0.810	0.798
0.536	0.2	0.429	16.2	0.966	0.906
0.536	0.5	0.426	16.3	0.913	0.918
0.536	1.0	0.433	16.4	0.770	0.839
0.536	2.0	0.453	16.5	0.796	0.956
0.631	0.2	0.439	15.2	0.745	0.924
0.631	0.5	0.447	15.7	0.701	0.847
0.631	1.0	0.452	15.6	0.661	0.819
0.631	2.0	0.470	15.9	0.601	0.719
0.696	0.2	0.427	16.2	0.763	0.873
0.696	0.5	0.428	16.3	0.729	0.854
0.696	1.0	0.434	16.2	0.666	0.816
0.696	2.0	0.455	16.4	0.558	0.747
0.830	0.2	0.439	15.4	0.855	0.933
0.830	0.5	0.437	15.6	0.843	0.914
0.830	1.0	0.454	15.8	0.783	0.858
0.830	2.0	0.471	16.1	0.705	0.750
0.879	0.2	0.428	16.0	0.770	0.977
0.879	0.5	0.427	16.0	0.792	0.890

Tabelle 7.4: Fortsetzung

$c$ [mM]	$\tau$ [s]	$Q(2\tau)/Q(\tau)$	$Q/\sqrt{\tau}c$ <sup>a)</sup>	$Q(\tau)/\sqrt{\tau}$ <sup>b)</sup>	$n$ Anson-Plot <sup>c)</sup>
0.879	1.0	0.440	16.0	0.707	0.841
0.879	2.0	0.450	16.3	0.601	0.775

a) in  $C \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1/2} \text{ mol}^{-1}$

b) in  $10^{-7} C/\sqrt{ms}$

Tabelle 7.5: Peakcharakteristika des Peaks II in cyclischen Voltammogrammen von **1b**.

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$E_p^{\text{II}}$ [V]	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{II}}/\sqrt{vc}$ <sup>a)</sup>
0.197	0.05	0.264	0.66	27.0
0.197	0.10	0.233	0.60	24.2
0.197	0.20	0.262	0.66	26.0
0.197	0.50	0.280	0.66	25.2
0.197	1.00	0.284	0.74	27.6
0.197	2.01	0.302	0.71	25.6
0.197	5.12	0.318	0.78	26.6
0.197	10.24	0.331	0.80	25.2
0.200	0.05	0.286	0.70	23.5
0.200	0.10	0.288	0.74	24.0
0.200	0.20	0.298	0.76	24.5
0.200	0.50	0.312	0.77	24.3
0.200	1.00	0.323	0.76	23.2
0.200	2.01	0.335	0.74	21.8
0.200	5.12	0.355	0.79	21.7
0.200	10.24	0.374	0.82	20.9
0.231	0.02	0.187	0.55	30.3
0.231	0.05	0.223	0.66	35.2
0.231	0.10	0.237	0.73	38.5
0.231	0.20	0.250	0.76	39.6
0.231	0.50	0.273	0.81	41.3
0.231	1.00	0.287	0.81	40.4
0.231	2.01	0.303	0.84	40.4

Tabelle 7.5: Fortsetzung

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$E_p^{\text{II}}$ [V]	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{II}}/\sqrt{vc}$ <sup>a)</sup>
0.231	5.12	0.328	0.82	37.8
0.404	0.05	0.275	0.71	22.4
0.404	0.10	0.287	0.77	23.3
0.404	0.20	0.301	0.80	23.5
0.404	0.50	0.320	0.81	22.8
0.404	1.00	0.332	0.62	21.4
0.404	2.01	0.349	0.80	20.3
0.404	5.12	0.373	0.81	18.9
0.404	10.24	0.392	0.81	17.5
0.450	0.05	0.248	0.55	24.6
0.450	0.10	0.277	0.51	21.1
0.450	0.20	0.272	0.46	18.5
0.450	0.50	0.288	0.49	19.1
0.450	1.00	0.293	0.53	20.2
0.450	2.01	0.303	0.57	20.6
0.450	5.12	0.324	0.63	21.7
0.450	10.24	0.340	0.65	20.5
0.485	0.02	0.194	0.47	23.0
0.485	0.05	0.241	0.53	24.4
0.485	0.10	0.256	0.58	26.1
0.485	0.20	0.272	0.62	27.0
0.485	0.50	0.294	0.65	27.4
0.485	1.00	0.309	0.66	26.8
0.485	2.01	0.327	0.69	26.7
0.485	5.12	0.357	0.69	24.9
0.485	10.24	0.384	0.65	22.0
0.623	0.05	0.268	0.66	20.5
0.623	0.10	0.277	0.71	21.7
0.623	0.50	0.313	0.78	22.1
0.623	1.00	0.327	0.77	20.9
0.623	2.01	0.344	0.77	20.0
0.623	5.12	0.374	0.74	20.0
0.623	10.24	0.395	0.77	17.0
0.647	0.02	0.206	0.41	17.9
0.647	0.05	0.251	0.47	19.3
0.647	0.10	0.267	0.52	20.5
0.647	0.20	0.282	0.55	21.2
0.647	0.50	0.301	0.58	21.6
0.647	1.00	0.316	0.60	21.5

Tabelle 7.5: Fortsetzung

$c$ [mM]	$v$ [V/s]	$E_p^{\text{II}}$ [V]	$i_p^{\text{II}}/i_p^{\text{I}}$	$i_p^{\text{II}}/\sqrt{vc}$ <sup>a)</sup>
0.647	2.01	0.333	0.64	21.6
0.647	5.12	0.365	0.65	20.5
0.647	10.24	0.384	0.66	19.3
0.707	0.05	0.276	0.43	17.9
0.707	0.10	0.285	0.46	18.6
0.707	0.20	0.274	0.37	14.7
0.707	0.50	0.290	0.41	15.5
0.707	1.00	0.302	0.45	16.6
0.707	2.01	0.314	0.48	16.8
0.707	5.12	0.333	0.54	17.6
0.707	10.24	0.346	0.56	17.0

<sup>a)</sup> in  $\text{C cm}^3 \text{s}^{-1/2} \text{mol}^{-1}$



# Literaturverzeichnis

- [1] D.F. SHRIVER, P.W. ATKINS und C.H. LANGFORD, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1992, S. 596.
- [2] D.F. SHRIVER, P.W. ATKINS und C.H. LANGFORD, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1992, S. 601.
- [3] J. E. HUHEEY, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, New York, 1988, S. 721.
- [4] L. VASKA und J.W. DI LUCIDO, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2784 – 2785 (1961).
- [5] J.F. YOUNG, J.A. OSBORNE, F.H. JARDINE und G. WILKINSON, *Chem. Commun.* 131 – 132 (1965).
- [6] J.A. OSBORN, F.H. JARDINE und G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. A* 1711 – 1732 (1966).
- [7] F.H. JARDINE, J.A. OSBORN und G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. A* 1574 – 1578 (1967).
- [8] M. ORCHIN, *Acc. Chem. Res.* **14**, 259 – 266 (1981).
- [9] K.K. ROBINSON, A. HERSHMAN, J.H. CRADDOCK und J.F. FORD, *J. Catal.* **27**, 389 – 396 (1972).
- [10] K. KOCHLOEFL, W. LIEBELT und H. KNÖZINGER, *Chem. Commun.* 510 – 511 (1977).
- [11] H. SINN und W. KAMINSKY, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 99 – 149 (1980).
- [12] E. LINDNER, T. SCHNELLER, F. AUER und H.A. MAYER, *Angew. Chem.* **111**, 2288 – 2309 (1999).
- [13] K.E. GECKELER, F. RUPP und J. GEIS-GERSTORFER, *Adv. Mater.* **9**, 513 – 518 (1997).
- [14] M. BELLER, B. CORNILS, C.D. FROHNING und C.W. KOHLPAINTER, *J. Mol. Cat. A* **104**, 17 – 85 (1995).
- [15] F. JOÓ und Z. TÓTH, *J. Mol. Cat.* **8**, 369 (1980).
- [16] W.A. HERRMANN und C.W. KOHLPAINTER, *Angew. Chem.* **105**, 1588 – 1609 (1993).
- [17] I.T. HORVÁTH und J. RÁBAI, *Science* **266**, 72 – 75 (1994).
- [18] H.L. PIGNOLET, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*, Plenum Press, New York, 1983, S. 259.

- [19] D.F. SHRIVER, *Acc. Chem. Res.* **3**, 231 – 238 (1970).
- [20] H.A. MAYER, H. OTTO, H. KÜHBAUCH, R. FAWZI und M. STEIMANN, *J. Organomet. Chem.* **472**, 347 – 354 (1994).
- [21] N.N. GREENWOOD und A. EARNSHAW, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1990, S. 1455.
- [22] B. SPEISER und H. STAHL, *Angew. Chem.* **107**, 1222 – 1224 (1995).
- [23] A. PROCK, W.P. GIERING, J.E. GREENE, R.E. MEIROWITZ, S.L. HOFFMAN, D.C. WOSKA, M. WILSON, R. CHANG, J. CHEN, R.H. MAGNUSON und K. ERIKS, *Organomet.* **10**, 3479 – 3485 (1991).
- [24] R.H. MAGNUSON, R. MEIROWITZ, S.J. ZULU und W.P. GIERING, *Organomet.* **2**, 460 – 462 (1983).
- [25] P. STÖSSEL, H.A. MAYER und F. AUER, *Eur. J. Inorg. Chem.* **37** – 41 (1998).
- [26] P. STÖSSEL, W. HEINS, H.A. MAYER, R. FAWZI und M. STEIMANN, *Organomet.* **15**, 3393 – 3403 (1996).
- [27] P. STÖSSEL, W. HEINS, H.A. MAYER, W. HÖRNER, T.S. ERTEL und H. BERTAGNOLLI, *J. Organomet. Chem.* **552**, 229 – 236 (1998).
- [28] R.J. BOYD und K.E. EDGECOMBE, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4182 – 4186 (1988).
- [29] J. BÜCHELE und H.A. MAYER, *Chem. Commun.* 2165 – 2166 (1999).
- [30] B. SPEISER, *Chem. in uns. Zeit* **15**, 62 – 67 (1981).
- [31] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley, New York, 1980, S. 140.
- [32] H. BERTAGNOLLI und T.S. ERTEL, *Angew. Chem.* **106**, 15 – 37 (1994).
- [33] W. GÖPEL und C. ZIEGLER, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart/Leipzig, 1994, S. 383ff.
- [34] L. REIMER, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin, 1998, S. 399.
- [35] L. REIMER, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin, 1998, S. 407.
- [36] L. REIMER, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin, 1998, S. 401.
- [37] J.I. GOLDSTEIN, D.E. NEWBURY, P. ECHLIN, D.C. JOY, A.D. ROMIG, C.E. LYMAN, C. FIORI und E. LIFSHIN, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992, S. 503.
- [38] G.G. CHRISTOPH, J. HALPERN, G.P. KHARE, Y.B. KOCH und C. ROMANOWSKI, *Inorg. Chem.* **20**, 3029 – 3037 (1981).
- [39] D. FORSTER, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 846 – 848 (1976).



- 
- [40] J.F. KNIFTON, *Chem. Comm.* 41 – 43 (1981).
- [41] P.C. FORD, *Acc. Chem. Res.* 14, 31 – 37 (1981).
- [42] T. YOSHIDA, T. OKANO, Y. UEDA und S. OTSUKA, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 3411 – 3422 (1981).
- [43] E.C. BAKER, D.E. HENDRIKSEN und R. EISENBERG, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1020 – 1027 (1980).
- [44] K. NAKAMOTO, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York, 1986.
- [45] I. VEČERNÍK, J. MEŠEK und A.A. VLČEK, *J. C. S. Chem. Comm.* 736 – 737 (1975).
- [46] S. DÜMMLING, *Thermodynamische und kinetische Parameter von Zweielektronentransfers und ihre Strukturabhängigkeit – elektrochemische Reduktion von Imidazolium Dithiocarboxylaten und Ruthenium-Arenkomplexen*, Dissertation, Universität Tübingen, 2000.
- [47] G. GRITZNER und J. KŮTA, *Pure Appl. Chem.* 56, 461 – 466 (1984).
- [48] P. STÖSSEL, *Synthese funktionalisierter tripodaler Phosphanliganden zur Steuerung der Eigenschaften von Metalla-Triphospha-Adamantanen*, Dissertation, Universität Tübingen, 1996.
- [49] P.T. KISSINGER und W.R. HEINEMAN, *J. Chem. Educ.* 60(9), 702 – 706 (1983).
- [50] J. HEINZE, *Angew. Chem.* 96(11), 823 – 916 (1984).
- [51] H. MATSUDA und Y. AYABE, *Z. Elektrochem.* 59, 494 – 503 (1955).
- [52] R.S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* 37, 1351 – 1355 (1965).
- [53] R.S. NICHOLSON und I. SHAIN, *Anal. Chem.* 36, 706 – 723 (1964).
- [54] R.S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* 38, 1406 (1966).
- [55] F.C. ANSON und R.A. OSTERYOUNG, *J. Chem. Ed.* 60, 293 – 296 (1983).
- [56] F.C. ANSON, *Anal. Chem.* 38, 54 – 57 (1966).
- [57] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley, New York, 1980, S. 204.
- [58] P.A. MALACHESKY, *Anal. Chem.* 41(11), 1493 – 1494 (1969).
- [59] H. LUND und M.M. BAIZER, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1991, S. 302.
- [60] R.H. MAGNUSON, R. MEIROWITZ, S. ZULU und W.P. GIERING, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5790 – 5791 (1982).

- [61] R.H. MAGNUSON, S. ZULU, W.-M. T'SAI und W.P. GIERING, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6887 – 6888 (1980).
- [62] E. LINDNER, T. SCHNELLER, F. AUER, P. WEGNER und H.A. MAYER, *Chem. Eur. J.* **3**, 1833 – 1845 (1997).
- [63] B. SPEISER und A. RIEKER, *Electrochim. Acta* **23**, 983 – 989 (1978).
- [64] H.A. MAYER, P. STÖSSEL, R. FAWZI und M. STEIMANN, *J. organomet. Chem.* **492**, C1 – C3 (1995).
- [65] T.S. ERTEL, H. BERTAGNOLLI, S. HÜCKMANN, U. KOLB und D. PETER, *Appl. Spectrosc.* **46**, 690 – 698 (1992).
- [66] M. NEWVILLE, P. LEVINS, Y. JAKOBI, J.J. REHR und E.A. STERN, *Phys. Rev B* **47**, 14126 – 14131 (1993).
- [67] S.J. GURMAN, N. BINSTED und I. ROSS, *J. Phys. C* **19**, 1845 – 1861 (1986).
- [68] S. DÜMMLING, E. EICHHORN, S. SCHNEIDER, B. SPEISER und M. WÜRDE, *Curr. Sep.* **15**, 53 – 56 (1996).
- [69] J.B. COOPER und A.M. BOND, *J. Electroanal. Chem.* **315**, 143 – 160 (1991).
- [70] D. GARREAU, J.M. SAVÉANT und S.K. BINH, *J. Electroanal. Chem.* **89**, 427 – 430 (1978).
- [71] B. GOLLAS, B. KRAUSS, B. SPEISER und H. STAHL, *Curr. Sep.* **13**, 42 – 44 (1994).
- [72] Persönliche Mitteilung von J. Howell, BAS, West Lafayette, IN, USA.
- [73] M. RUDOLPH, D.P. REDDY und S.W. FELDBERG, *Anal. Chem.* **66**, 589A – 600A (1994).
- [74] S. DUEMMLING, B. SPEISER, N. KUHN und G. WEYERS, *Acta Chem. Scand.* **53**, 876 – 886 (1999).

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, H. Bertagnolli, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. P. Hagenmaier, M. Hanack, D. Hoffmann, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, S. Kemmler-Sack, H. Kneifel, W. Koch, B. Koppenhoefer, N. Kuhn, D. Krug, E. Lindner, H. A. Mayer, H.-J. Meyer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, E. Plies, H. Pommer, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, H.-D. Wiemhöfer, K.-P. Zeller, C. Ziegler.