

Elektrochemie von redoxaktiv modifizierten Silsesquioxanen

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von

Thomas Reißig

Oktober 2008

Elektrochemie von redoxaktiv modifizierten Silsesquioxanen

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angaben der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Tübingen, im Oktober 2008

Thomas Reißig

Danksagungen

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Bernd Speiser für die Vergabe des äußerst interessanten Themas, seine stets hilfreichen Anregungen und seine hervorragende Betreuung während der gesamten Arbeit.

Mein Dank gilt zudem allen Mitarbeitern des AK Speiser: Steffi Benthin, Carlos Muñoz, Nicolas Plumeré, Adrian Ruff, Bernhard Sandig, Judith Schäfer und Tina Wener für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre über die gesamten sechs Monate. Besonderer Dank gilt hierbei Steffi Benthin für ihre Hilfe bei \LaTeX -Problemen.

Außerdem möchte ich Prof. Dr. Hermann A. Mayer am Institut für Anorganische Chemie an der Universität Tübingen und seinem Arbeitskreis, namentlich David Ruiz Abad für die Synthese und Bereitstellung des ferrocenmodifizierten Silsesquioxans danken.

Des Weiteren geht mein Dank an den Verband der Chemischen Industrie e.V. für den Erhalt eines Stipendiums, da es mir eine stärkere Konzentration auf meine Zulassungsarbeit ermöglicht hat.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Freundin Leni, die mich moralisch über die gesamten sechs Monate unterstützte, mich von vielen Pflichten des Alltags entlastete und mir beim Korrekturlesen half.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Problemstellung	8
3	Methodik	9
3.1	Grundlagen elektrochemischer Messungen	9
3.1.1	Cyclische Voltammetrie	9
3.1.2	Chronoamperometrie	12
3.1.3	Differentialpulsvoltammetrie	14
4	Resultate und Diskussion	16
4.1	CV-Messungen in DMF	16
4.1.1	CV-Messungen von Ferrocen in DMF	16
4.1.2	CV-Messungen von SQO in DMF	23
4.2	Probleme bei CV-Messungen mit Silsesquioxanen	23
4.2.1	Löslichkeitsproblem von SQO	23
4.2.2	Empfindlichkeitsproblem von SQO	24
4.2.3	Subtraktionsproblem	24
4.2.4	Problem des iR -drops	25
4.3	CV-Messungen von Ferrocen in DMSO	27
4.3.1	Besonderheiten und Probleme der CV-Messungen von Fc in DMSO	33
4.3.2	Bestimmung der Anzahl an übertragenen Elektronen bei Fc . . .	37
4.3.3	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_s von Fc in DMSO	38
4.4	CV-Messungen von SQO in DMSO	40
4.4.1	Adsorptionseffekte	50
4.4.2	Elektronentransfer	52
4.4.3	Diffusionskoeffizientabschätzung von SQO in DMSO	53
4.5	DPV-Messungen von SQO in DMSO	53
4.5.1	Bestimmung der Formalpotentiale von SQO	53
4.6	CA-Messungen von SQO in DMSO	54
4.6.1	Bestimmung der Anzahl an übertragenen Elektronen bei SQO . .	54
4.7	CV-Messungen von N-Methyl-Ferrocencarboxamid	56
4.8	Vergleich von SQO und anderen Verbindungen	63
5	Zusammenfassung	65

6	Experimenteller Teil	66
6.1	Geräte	66
6.1.1	Messgerät	66
6.1.2	Messzelle	66
6.1.3	Elektroden	66
6.2	Chemikalien	69
6.2.1	Ferrocenmodifiziertes Silsesquioxan	69
6.2.2	Leitsalz und dessen Synthese	69
6.2.3	Lösungsmittel und deren Reinigung	70
6.3	Vorbereitung einer elektrochemischen Messung	71
6.3.1	Herstellung und Entgasung der Messlösung	71
6.3.2	Herstellung einer Silberperchloratlösung	72
6.3.3	Aufbauen und Befüllen einer Messzelle	72
6.4	Cyclovoltammetrie-Messungen	72
6.4.1	Durchführung einer Messung	72
6.4.2	Grundstrom-Messung	73
6.4.3	Ferrocen-Messung	73
6.4.4	SQO-Messung	74
6.5	Chronoamperometrie-Messungen	74
6.6	DPV-Messungen	74

1 Einleitung

Mit den Methoden des „top-down“ und „bottom-up“ wird in der Nanotechnologie versucht kleinste Strukturen, so genannte Nanopartikel, zu entschlüsseln und anschließend aus einzelnen atomaren oder molekularen Bausteinen neu zu konstruieren [1]. Indem das Design der Nanopartikel verändert wird, können bestimmte chemische und physikalische Eigenschaften verändert und oft signifikant verbessert werden. Durch die Nanotechnologie können so beispielsweise eine bessere elektrische Leitfähigkeit, eine erhöhte Reaktivität der Teilchen und verbesserte optische Eigenschaften erreicht werden [2].

Ein Stoff, bei dem Nanotechnologie angewendet wird, ist Kieselgel - eine Kieselsäure von gallertartiger Konsistenz mit einer oberflächenreichen Blattstruktur [3]. Beim Trocknen von Kieselgel entstehen Kiesel-„Xerogele“, die gute Adsorptions- und Trocknungsvermögen besitzen. Diese Stoffe verfügen über ein breites Anwendungsspektrum; sie werden als Adsorptionsmittel von Dämpfen (z.Bsp. von Benzin, Alkohol), Trocknungsmittel in Exsikatoren, Reinigungs- und Entfärbungsmittel von Flüssigkeiten, Entgiftungsmittel von Tabakrauch oder auch als Gelatinierungsmittel der Elektrolyte in der Elektrochemie eingesetzt [4].

Im Rahmen eines DFG-Graduiertenkollegs „Chemie in Interphasen“ wurden nichtporöse, redoxaktiv modifizierte Nanopartikel aus Kieselgel („Stöber-Partikel“) synthetisiert und elektrochemisch untersucht [5,6]. Im Rahmen dieses Projekts wurde die cyclische Voltammetrie (CV) als elektroanalytische Messmethode eingesetzt, um elektrochemische Eigenschaften der Materialien zu beobachten und zu quantifizieren (Abschnitt 3.1.1). Bislang wurden Transporteigenschaften auf der nahezu ideal kugelförmigen Partikeloberfläche charakterisiert [5]. Von besonderem Interesse sind die elektrochemischen Eigenschaften dieser Stöber-Partikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße - analoge Untersuchungen existieren bereits zu Dendrimeren [7,8]. Bisher wurden Stöber-Partikel mit Durchmessern zwischen ca. 250 nm und 800 nm untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Silsesquioxan analysiert. Innerhalb der Stoffgruppe der Chalkogenderivate von Silanen werden unter der Bezeichnung Silsesquioxane spezielle Siloxane der Zusammensetzung $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ für $n = 8, 10, 12, \dots$ zusammengefasst [4]. Diese haben eine Größe von nur wenigen nm und stellen damit ein Extrembeispiel kleiner Nanostrukturen am Übergang zu Molekülen dar.

Die Modifikation von Stöber-Partikeln mit redoxaktiven Molekülen führt zu interessanten Anwendungsmöglichkeiten. Ferrocen (Fc) dient als Referenz und Standard-Redoxligand, Lanthanoid-(insbesondere Gadolinium-)Komplexe werden im Imaging mit kernmagnetischen Resonanzmethoden (Kernspintomographie für die medizinische Diagnostik) eingesetzt, und Iridium-Komplexe mit Pyridyl-phenyl-Liganden finden Anwendung als lumineszente Materialien (OLED-Displays) [9].

Im Gegensatz zum natürlichen Kiesel-Xerogel haben die künstlichen Materialien den Vorteil, dass man ihre Struktur nahezu beliebig je nach Verwendungszweck generieren kann. Außerdem hat das Immobilisieren von redoxaktiven Molekülen auf Kieselgel den Vorzug, dass eine spätere Abtrennung dieser Moleküle durch Filtration oder Ultrazentrifugation leicht möglich ist und die Kieselgelpartikel weiterverwendet werden können.

Das in dieser Arbeit untersuchte ferrocenmodifizierte Silsesquioxan (SQO, **1**) ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

Ähnliche Silsesquioxane mit gleichem Octasilsesquioxankern und Fc-Einheiten als redoxaktiven Zentren wurden bereits von Jutzi synthetisiert und elektrochemisch analysiert [10, 11]. Diese SQO unterscheiden sich von den in dieser Arbeit verwendeten einerseits durch die doppelte Anzahl an Fc-Einheiten, andererseits durch die Art der Anbindung der Redoxzentren. Jutzi konnte zum Einen nachweisen, dass solche Fc-modifizierte Silsesquioxane elektrochemische Aktivität zeigen und zum Anderen, dass die Cyclovoltammogramme der SQO jeweils nur ein reversibles Redoxsignal aufwiesen. Zudem stellte Jutzi fest, dass alle 16 Elektronen der 16 Fc-Einheiten unabhängig voneinander beim selben Potential oxidiert werden.

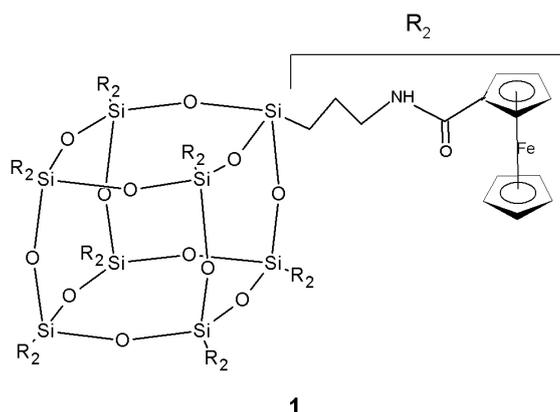


Abbildung 1.1: ferrocenmodifiziertes Silsesquioxan.

2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, das ferrocenmodifizierte Silsesquioxan **1** elektrochemisch bezüglich dessen Redoxaktivität zu untersuchen. Als elektroanalytische Messmethoden sollen dabei die cyclische Voltammetrie (CV), die Chronoamperometrie (CA) und die Differentielle Pulsvoltammetrie (DPV) eingesetzt werden, um Informationen über die Thermodynamik, die Kinetik, den Mechanismus und den Elektronentransfer der Redoxreaktionen zu erhalten. Die Resultate aus diesen elektroanalytischen Messungen sollen auf die entsprechenden Größen (Formalpotential, Ströme) des von der IUPAC als Standard vorgeschlagenen Ferrocens (Fc) bezogen werden [12].

Dazu müssen zunächst Cyclovoltammogramme (CVG) von Ferrocen in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen werden, das sowohl Ferrocen als auch das zu analysierende ferrocenmodifizierte Silsesquioxan löst. Bei elektrochemischen Messungen benötigt man ein Solvens in höchster Reinheit, daher muss für das ausgewählte Lösungsmittel eine effektive Reinigungsmethode gefunden werden.

Anhand der CVG lassen sich Aussagen über die Reversibilität und die Stabilität der Oxidationsstufen treffen. Des Weiteren können das Formalpotential und gegebenenfalls kinetische Parameter von Elektronentransfers wie auch der Reaktionsmechanismus mit möglichen Zwischenstufen ermittelt werden. Bei SQO ist es von besonderem Interesse, ob die acht redoxaktiven Zentren bei gleichen, ähnlichen oder unterschiedlichen Potentialen oxidiert beziehungsweise reduziert werden. Zudem stellt sich die Frage, ob das Redoxverhalten der acht Fc-Einheiten einen Einfluss auf das Redoxpotential der jeweils anderen Gruppen hat. Bei Kenntnis der Anzahl an übertragenen Elektronen lässt sich der Diffusionskoeffizient berechnen. Über die genaue Form der CVG kann man zudem Erkenntnisse über das Adsorptionsverhalten des SQO erschließen.

Abschließend sollen die gewonnenen Ergebnisse mit den Erkenntnissen über verwandte Verbindungen [10] verglichen werden, um den Einfluss der Art der Anknüpfung von Fc-Einheiten an den Silsesquioxan-Kern zu klären.

3 Methodik

3.1 Grundlagen elektrochemischer Messungen

3.1.1 Cyclische Voltammetrie

Die cyclische Voltammetrie ist ein Verfahren, mit dem Substanzen elektrochemisch analysiert werden können [13, 14]. Da sie vielseitig anwendbar ist und im Vergleich zu anderen Messmethoden besonders viele Informationen über die Vorgänge innerhalb eines Reaktionsmechanismus liefert, die Messtechnik zudem relativ leicht erlernt werden kann, wurde die CV im Lauf der letzten Jahrzehnte zu einer der meistverwendeten Messmethoden in der Elektrochemie. Insbesondere wird sie als Standardmessmethode eingesetzt, um qualitative Informationen über die Thermodynamik und die Kinetik von elektrochemischen Redoxreaktionen zu erhalten, da man mittels CV das Vorhandensein von Produkten und Zwischenstufen dieser Reaktionen nachweisen kann. Mit der CV lassen sich aber nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Erkenntnisse gewinnen. So kann man beispielsweise mittels CV Aussagen über die Parameter einer Redoxreaktion - die Anzahl der umgesetzten Elektronen, die Geschwindigkeitskonstanten, die Größe der elektroaktiven Fläche, den Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies, die Konzentration der Substrate oder die Lage der Standardpotentiale - treffen. Da cyclische Voltammogramme charakteristische Formen mit eindeutigen Potentialwerten der Peaks besitzen und so die elektrochemischen Eigenschaften der Redoxreaktionen aufzeigen, wird die CV auch als „elektrochemische Spektroskopie“ [15] bezeichnet.

Grundlage für die CV sind folgende physikalisch-chemische Prozesse [14]:

Bei elektrochemischen Reaktionen wird ein Substrat an der Phasengrenze Elektrode - Elektrolyt umgesetzt. Das Substrat ist im Elektrolyten gelöst und wird zur Elektrode transportiert. Die drei wichtigsten Transportprozesse sind dabei die Migration (Wanderung von Ionen im elektrischen Feld), die Konvektion (hier: Bewegung des Elektrolyten) und die Diffusion (Bewegung von Teilchen aufgrund eines Konzentrationsgefälles). Durch Zugabe eines Leitsalzes (in dieser Arbeit: Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, TBAHFP) in Konzentrationen (in dieser Arbeit: 0,1 M), die viel höher sind als die des Substrats, kann die Migration ausgeschlossen werden. Wird während der Messung die Lösung nicht gerührt, misst man also in einer ruhenden Lösung, kann auch die Konvektion vernachlässigt werden. Somit stellt die Diffusion die Haupttransportart der Substrate zur Phasengrenze Elektrode - Elektrolyt dar.

Da man für die Cyclovoltammetrie einen Potentiostaten einsetzt, welcher das Elektrodenpotential kontrolliert, zählt die CV zu den potentiostatischen Messmethoden [14].

Der Zellaufbau besteht aus einer 3-Elektroden-Anordnung [16]. Man misst mit einer stationären Arbeitselektrode, die in den Elektrolyten eintaucht. Zwischen Arbeits- und Vergleichselektrode wird ein Potential angelegt, das zeitlich linear verändert wird. Man beginnt bei einem Startpotential E_{Start} , bei dem keine elektrochemischen Vorgänge stattfinden, und variiert E mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit

$$v = \frac{dE}{dt} = \text{const.} \quad (3.1)$$

bis man das Umschaltpotential E_λ erreicht. Dann kehrt man die Richtung von v um und verändert die Potentiale erneut bis E_{Start} . Wenn man nun E in Abhängigkeit von t aufzeichnet, erkennt man einen dreiecksförmigen Spannungsverlauf (Abbildung 3.1). Wiederholt man einen derartigen Zyklus mehrmals, entsteht ein Multizyklenvoltammogramm.

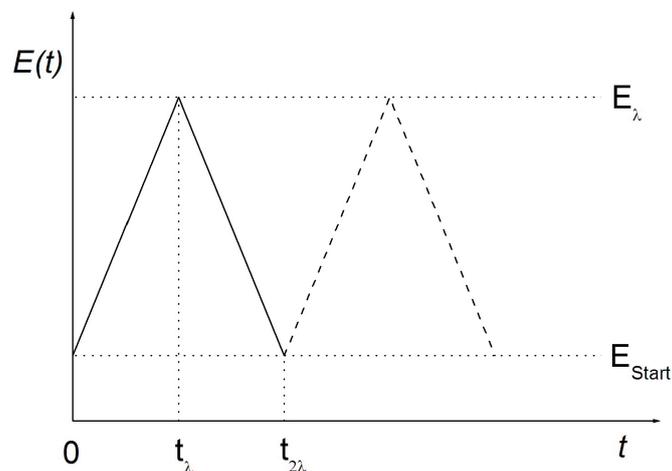


Abbildung 3.1: Zeitlicher Potential-Verlauf bei der CV (nach [14]).

Für eine Redoxreaktion gilt die Nernstsche Gleichung (Gl.3.2), wobei R : allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T : Temperatur (298 K), n : Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F : Faradaykonstante ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), c_{ox} : Konzentration der oxidierten Reaktionspartner und c_{red} : Konzentration der reduzierten Reaktionspartner (jeweils an der Elektrodenoberfläche) ist.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \log \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (3.2)$$

Bei der Cyclovoltammetrie wird der Strom i , der durch die Arbeitselektrode fließt, gemessen. Am Anfang der Messung ($t = 0$) fließt kein Strom ($c_{\text{ox}} = 0$ an der Elektrodenoberfläche). Mit Erhöhung von E wird ein Potential erreicht, bei dem das Substrat oxidiert werden kann. Dann fließt ein Strom, der mit E ansteigt. Die Konzentration der

oxidierten Form des Substrats steigt. Gleichzeitig wächst jedoch die Dicke der Diffusionsschicht δ mit \sqrt{t} an. Dies bremst den Anstieg des Stroms. Es wird ein maximaler Wert $i_p(\text{ox})$ bei einem Peakpotential von E_p^{ox} erreicht. Von diesem Peak an fällt die Stromstärke ab, und die Konzentration des Substrates sinkt entsprechend der Nernstschen Gleichung (Gl.3.2).

Am Umschaltpotential E_λ wird die Spannungsvorschubrichtung umgekehrt, und der Strom fällt weiterhin mit \sqrt{t} ab. Nach einiger Zeit wird ein Potential erreicht, bei dem die Rückreaktion von Produkt zu Edukt eingeleitet wird. Damit nimmt die Konzentration des Substrats an der Elektrodenoberfläche wieder zu. Man beobachtet einen Peak in umgekehrter Richtung wie vorher bei einem Strom von $i_p(\text{red})$ und einem Peakpotential von E_p^{red} . Mit sinkendem E verringert sich nun auch wieder der Strom. Man erhält bei einer i/E -Auftragung wie in Abbildung 3.2 eine nicht ganz geschlossene Kurve, die dadurch zustande kommt, dass einige Moleküle wegdiffundieren.

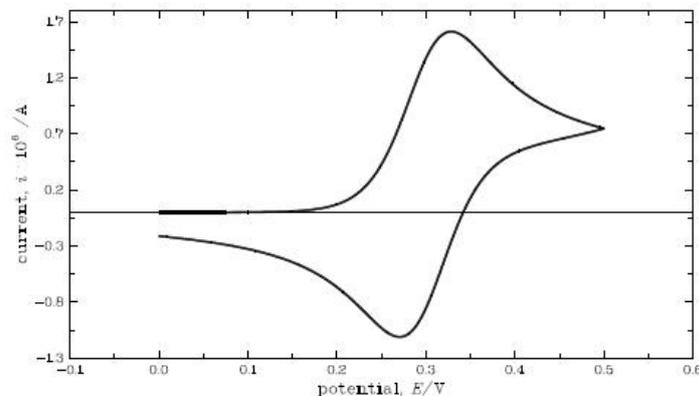


Abbildung 3.2: i/E -Kurve für ein reversibles System bei der CV aus [17].

Für den Peakstrom im Vorwärtsscan gilt die Randles-Ševčík-Gleichung:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c^0 \quad (3.3)$$

Ist bei solch einer elektrochemischen Oxidationsreaktion der Elektronentransfer reversibel, das bedeutet, dass die Elektronen zwischen Elektrode und Substrat sehr schnell übertragen werden, so gelten Gl.3.2 und folgende charakteristische Kriterien:

- Das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ ist 1 und unabhängig von v .
- Die Peakpotentialdifferenz $\Delta E_p = |E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}}| = 58 \text{ mV}$ für einen Einelektronenübergang ($n = 1$) und unabhängig von v .
- Die Peakpotentiale E_p^{ox} und E_p^{red} sind unabhängig von v .
- Der Peakstrom i_p^{ox} ist proportional zu \sqrt{v} (diffusionskontrolliert).

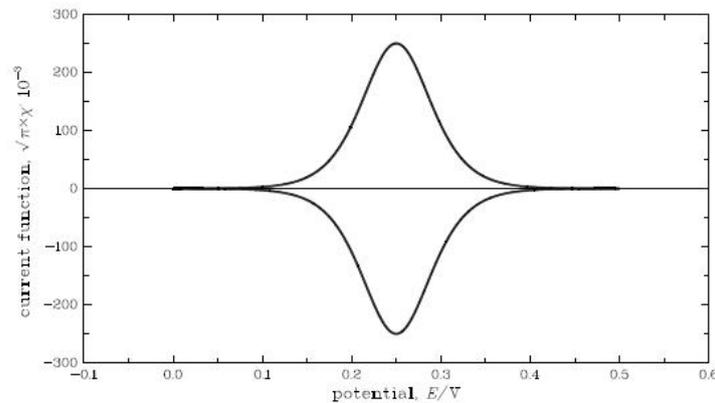


Abbildung 3.3: CVG eines adsorbierenden Redoxsystems aus [17].

Ist der Elektronentransfer adsorptionskontrolliert, so werden die Peaks zusammengesoben, und das Cyclovoltammogramm wird symmetrisch zur E -Achse (Abbildung 3.3). Dabei ist der Strom i direkt proportional zur Vorschubgeschwindigkeit v . Dann gilt

$$i \sim v \quad (3.4)$$

Das bewusste Generieren einer Adsorbatschicht wird bei der Modifizierung von Elektroden eingesetzt [18–23]. Der größte Vorteil von solchen modifizierten Elektroden kann dabei der katalytische Effekt der Adsorbatschicht auf die Reaktion sein.

3.1.2 Chronoamperometrie

Eine weitere wichtige elektroanalytische Messmethode ist die Chronoamperometrie (CA) [14, 16]. Anders als bei der CV wird dabei das Potential nicht linear verändert, sondern sprunghaft auf ein anderes Potential angehoben (Abbildung 3.4). Daher zählt die CA auch zu den „Potential Step Techniques (Potential-Stufen-Techniken)“ [24].

Man startet eine CA-Messung bei einem Potential, an dem kein Redoxvorgang stattfindet und legt dann ein Potential im Grenzstrombereich an. Der Grenzstrombereich ist hierbei ein Potentialbereich, innerhalb dessen alles ankommende Substrat an der Elektrode umgesetzt wird ($c = 0$). Gemessen wird der Strom i , der durch die Arbeitselektrode fließt, in Abhängigkeit von der Zeit t , während das angelegte Potential konstant gehalten wird.

Sobald das Anfangspotential auf ein Potential im Grenzstrombereich angehoben wird, wird das Substrat zur Elektrode diffundieren und dort umgesetzt werden. Es fließt ein Strom. Die Redoxreaktion an der Phasengrenze ist aber reversibel, und das entstandene Produkt kann in den Elektrolyten diffundieren. Es stellt sich das Nernstsche Gleichgewicht ein.

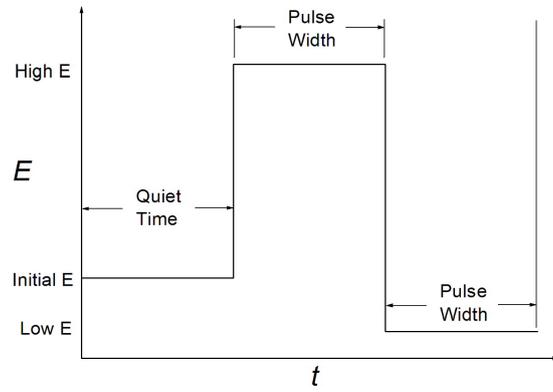


Abbildung 3.4: Zeitlicher E -Verlauf bei der CA (nach [24]).

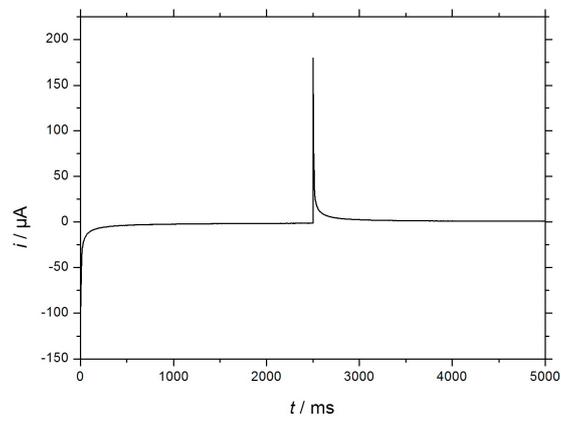


Abbildung 3.5: CAG für einen doppelten Potentialschritt.

Die Diffusionsschicht breitet sich von der Elektrode in die Lösung hinein aus und erschwert mit steigender Dicke den Materialfluss der Teilchen. Der Strom fällt ab, und man erhält ein Chronoamperogramm (CAG) wie in Abbildung 3.5. Dabei gilt die Cottrell-Gleichung:

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c^0}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad (3.5)$$

3.1.3 Differentialpulsvoltammetrie

Auch die Differentialpulsvoltammetrie (DPV) ist eine elektroanalytische Messmethode [25,26]. Sie gehört zu den „pulse techniques (Pulstechniken)“ [24] und basiert auf einem Unterschied zwischen abfallendem Hintergrundstrom und Faradayschem Strom nach einer Potentialstufe. Dabei fällt der Hintergrundstrom exponentiell ab, wohingegen der Faradaysche Strom nur mit $1/\sqrt{t}$ abnimmt. Dieser Stromunterschied i wird aufgetragen gegen das pulswise veränderte Potential E , man erhält ein differentielles Pulsvoltammogramm (DPVG) (Abbildung 3.6).

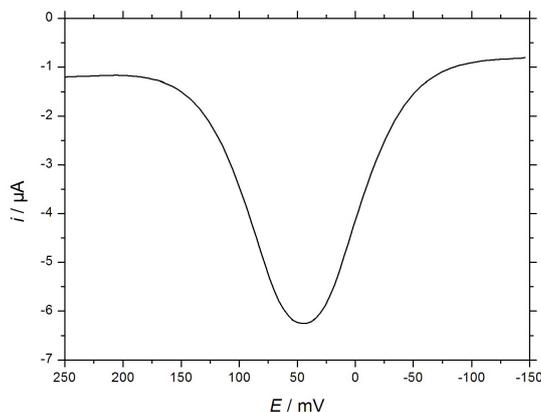


Abbildung 3.6: Stromverlauf bei der DPV.

Um einen Puls bei der DPV festzulegen, stellt man vier verschiedene Parameter ein:

- *Pulse Amplitude* (Pulsamplitude) gibt die Höhe des Potentialpulses in mV an.
- *Pulse Width* (Pulsbreite) ist die Dauer des Potentialpulses in ms.
- *Sample Width* (Abtastbreite) ist die Zeit in ms, in der am Ende eines Pulses der Strom gemessen wird.
- *Pulse Period* (Pulsperiode) definiert die benötigte Zeit in ms für einen Potentialzyklus.

Bei der DPV wird der Strom zweimal in jeder *Pulse Period* gemessen, und die *Pulse Amplitude* ist gegenüber der Grundspannung konstant. Wenn man den zeitlichen E -Verlauf

der DPV betrachtet, erhält man eine treppenstufenartige Form (Abbildung 3.7).

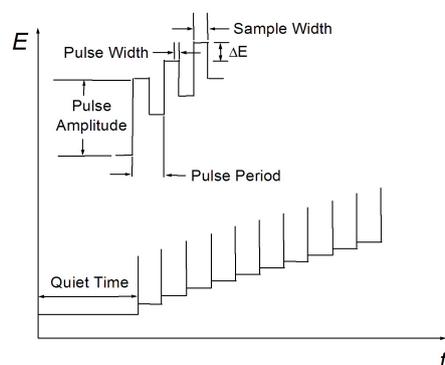


Abbildung 3.7: Zeitlicher E -Verlauf bei der DPV (nach [24]).

Verglichen mit der cyclischen Voltammetrie ist nach eigenen Messungen die Detektionsgrenze der DPV um 1 – 2 Größenordnungen geringer. Diese Eigenschaft kann von Bedeutung sein, wenn man mit sehr geringen Konzentrationen arbeiten muss.

4 Resultate und Diskussion

4.1 CV-Messungen in DMF

4.1.1 CV-Messungen von Ferrocen in DMF

Ferrocen ist eine einfache, gut bekannte Modells substanz für Redoxprozesse und dient laut IUPAC als Standards substanz für elektrochemische Messungen [12]. Auch die acht Ferroceneinheiten des SQO sind redoxaktive Zentren, an denen Elektronentransfer stattfinden kann. Daher ist es notwendig Cyclovoltammetrie-Messungen zunächst von Ferrocen durchzuführen, bevor man das SQO elektrochemisch analysiert. Man benötigt separate Resultate von Fc-Messungen um alle späteren Messungen auf die zuvor erhaltenen Messergebnisse von Fc (Formalpotential, Strom) zu beziehen. *Interne* Messungen mit Zugabe von Ferrocen wurden beispielsweise von Geiger durchgeführt [27]. Allerdings bevorzugt man eine *externe* Referenzierung, damit Wechselwirkungen zwischen Ferrocen und Messsubstanz ausgeschlossen werden können [14]. Dies soll auch im Rahmen dieser Arbeit präferiert werden.

Nach Vorversuchen [28] stellt DMF (Dimethylformamid) für die synthetisierten Silsesquioxane ein geeignetes Lösungsmittel dar. Daher empfiehlt es sich aus oben genannten Gründen, zunächst das Ferrocenverhalten in DMF genau zu analysieren. DMF ist ein gängiges Lösungsmittel in der Elektrochemie und besitzt einen großen zugänglichen Potentialmessbereich (1,5 V bis -3,5 V) [29]. Nachteile beim Arbeiten mit DMF sind jedoch die arbeitsintensive Reinigung des Lösungsmittels und seine kurze Haltbarkeit in gereinigtem Zustand (max. eine Woche ohne nennenswerte Qualitätsverluste) [30].

Resultate einer einzelnen CV-Messreihe von Ferrocen in DMF

Man gibt eine definierte Menge an Ferrocen vor, um daraus die Konzentration zu berechnen. Dann nimmt man innerhalb einer Fc-Konzentration mehrere Cyclovoltammogramme mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten auf. Anschließend kann man erneut Fc hinzugeben und mit einer neuen Konzentration Messungen durchführen. Im Folgenden wird als Beispiel eine Ferrocenmessreihe mit vier verschiedenen Konzentrationen vorgestellt.

Ein typisches Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Dabei wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100 \text{ mV/s}$ und einer Konzentration von $c = 0,3691 \text{ mM}$ gemessen.

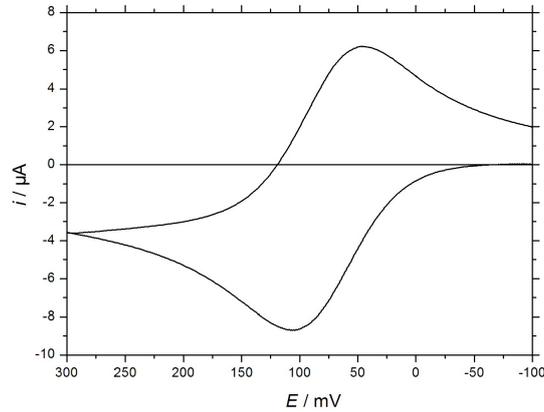


Abbildung 4.1: CVG von Fc in DMF ($c = 0,3691 \text{ mM}$, $v = 100 \text{ mV/s}$).

Aus einem Cyclovoltammogramm entnimmt man charakteristische Messwerte:

- E_p^{ox} und i_p^{ox} aus dem Oxidationspeak (Tabellen 4.1 und 4.5)
- E_p^{red} und i_p^{red} aus dem Reduktionspeak (Tabellen 4.2 und 4.6)
- i_{sp}^0 am Umkehrpotential (Tabelle 4.6)

Bei allen durchgeführten elektrochemischen Messungen wurde als Leitsalz TBAHFP in einer Konzentration von 0,1 M zugesetzt. CV-Messungen werden normalerweise bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 10 mV/s und 20 V/s aufgenommen. Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s tritt allerdings häufig Konvektion auf, und bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ab 5 V/s kommt es nicht selten zu Verzerrungen der CVG. Daher werden bei einigen CV-Messreihen die zugehörigen CVG dieser problematischen Vorschubgeschwindigkeiten nicht ausgewertet. Auch in der folgenden Messreihe von Fc in DMF konnten die CVG dieser Vorschubgeschwindigkeiten nur teilweise ausgewertet werden. Bei der Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s ergaben sich zudem bei Konzentrationen von 0,0466 mM und 0,1290 mM sich überschneidende Kurven, welche ebenfalls nicht ausgewertet werden konnten. Ausnahmsweise sind bei den Ferrocen-Messungen (Tabellen 4.1 – 4.3, 4.10 – 4.12) die Potentialwerte gegen die im Experiment verwendete Ag/Ag⁺-Vergleichselektrode angegeben. Spätere Messergebnisse für das Potential werden auf den Ferrocen-Standard [12] bezogen.

Aus diesen Messdaten (Tabelle 4.1 und 4.2) lässt sich das Formalpotential E^0 bestimmen:

$$E^0 = (E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}})/2 \quad (4.1)$$

Aus den Potentialwerten folgt zudem die Peakpotentialdifferenz ΔE_p :

$$\Delta E_p = E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}} \quad (4.2)$$

Tabelle 4.1: Peakpotentiale der Oxidation E_p^{ox} in mV von Fc in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	101	98
0,02	107	105	106	107
0,05	108	108	109	108
0,10	105	105	107	108
0,20	105	104	111	109
0,50	107	106	112	113
1,00	104	107	108	115
2,00	101	108	111	116
$\bar{\sigma}$	105,1	106,1	108,1	109,2
$\bar{\sigma} = 107 \pm 4$				

Tabelle 4.2: Peakpotentiale der Reduktion E_p^{red} in mV von Fc in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	49	52
0,02	45	45	46	45
0,05	44	45	45	45
0,10	46	46	47	46
0,20	46	45	43	45
0,50	43	43	42	41
1,00	43	44	43	40
2,00	40	43	41	37
$\bar{\sigma}$	43,8	44,3	44,6	43,9
$\bar{\sigma} = 44 \pm 3$				

Tabelle 4.3: Formalpotentiale E^0 in mV von Fc in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	75	75
0,02	76	75	76	76
0,05	76	77	77	77
0,10	76	76	77	77
0,20	76	75	77	77
0,50	75	75	77	77
1,00	74	76	76	78
2,00	71	76	76	77
$\bar{\sigma}$	74,5	75,2	76,3	76,6
$\bar{\sigma} = 76 \pm 1$				

Tabelle 4.4: Peakpotentialdifferenz ΔE_p in mV von Fc in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	52	46
0,02	62	60	60	62
0,05	64	63	64	63
0,10	59	59	60	62
0,20	59	59	68	64
0,50	64	63	70	72
1,00	61	63	65	75
2,00	61	65	70	79

Tabelle 4.5: Oxidationsströme i_p^{ox} in μA von Fc in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	2,594	4,858
0,02	0,324	1,151	3,843	7,126
0,05	0,520	1,841	6,059	11,120
0,10	0,788	2,698	8,719	15,870
0,20	1,104	3,831	12,190	22,420
0,50	1,725	6,071	19,360	35,300
1,00	2,354	8,360	27,220	50,000
2,00	3,175	11,510	37,860	69,660

Tabelle 4.6: Stromwerte i_p^{ox} , i_p^{red} und i_{sp}^0 in μA von $c(\text{Fc}) = 0,3691 \text{ mM}$ in DMF.

v/Vs^{-1}	$i_p^{\text{ox}}/\mu\text{A}$	$i_p^{\text{red}}/\mu\text{A}$	$i_{\text{sp}}^0/\mu\text{A}$
0,01	2,594	1,868	1,046
0,02	3,843	2,648	1,651
0,05	6,059	4,297	2,536
0,10	8,719	6,228	3,594
0,20	12,190	8,808	5,071
0,50	19,360	14,230	8,114
1,00	27,220	20,070	11,740
2,00	37,860	28,040	16,940

Mit Hilfe der drei Stromwerte (Tabelle 4.6) lässt sich das Peakstromverhältnis mittels Gleichung [14] bestimmen:

$$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}} = \frac{(i_p^{\text{red}})_0}{(i_p^{\text{ox}})_0} + \frac{0,485 \cdot (i_{\text{sp}})_0}{(i_p^{\text{ox}})_0} + 0,086 \quad (4.3)$$

Tabelle 4.7: Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ von Fc in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	1,002	0,999
0,02	0,913	0,989	0,983	0,986
0,05	0,947	1,001	0,998	0,996
0,10	0,964	1,001	1,000	0,996
0,20	0,986	1,017	1,010	1,010
0,50	1,015	1,021	1,024	1,023
1,00	1,043	1,035	1,033	1,030
2,00	1,052	1,053	1,044	1,027
\emptyset	0,989	1,017	1,012	1,008
$\emptyset = 1,003 \pm 0,03$				

Da bei der Redoxreaktion von Fc die Anzahl der übergehenden Elektronen $n = 1$ ist, und der Diffusionskoeffizient D von Ferrocen in DMF nach Literaturangaben $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [31] beträgt, kann man mit Hilfe der Randles-Ševčik-Gleichung die elektroaktive Fläche A berechnen. Umgeformt nach der Fläche A ergibt sich Formel (4.4):

$$A = \frac{i_p}{2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} c^0} \quad (4.4)$$

Tabelle 4.8: Normierter Strom $i_p^{ox}/(\sqrt{v} \cdot c)$ in $\text{mA} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{mV})^{-1/2}$ von Fc in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	2,222	2,245
0,02	1,554	1,995	2,328	2,328
0,05	1,577	2,018	2,322	2,298
0,10	1,692	2,091	2,362	2,319
0,20	1,675	2,100	2,335	2,316
0,50	1,655	2,105	2,346	2,307
1,00	1,597	2,049	2,332	2,310
2,00	1,524	1,995	2,294	2,276
\varnothing	1,611	2,051	2,318	2,300

Tabelle 4.9: Elektroaktive Fläche A der Pt-Arbeits Elektrode in 10^{-2} cm^2 aus Fc-Messung in DMF.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0466	0,1290	0,3691	0,6844
0,01	-	-	8,4	8,5
0,02	5,9	7,5	8,8	8,8
0,05	5,9	7,6	8,8	8,7
0,10	6,4	7,9	8,9	8,7
0,20	6,3	7,9	8,8	8,7
0,50	6,2	7,9	8,8	8,7
1,00	6,0	7,7	8,8	8,7
2,00	5,7	7,5	8,6	8,6
\varnothing	6,1	7,7	8,7	8,7
$\varnothing = 7,9 \pm 1,1$				

Die Peakpotentiale der Oxidation und Reduktion (Tabelle 4.1 und 4.2) sind relativ konstant. Lediglich bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten und Fc-Konzentrationen wird das Oxidationspotential etwas positiver und das Reduktionssignal etwas negativer. Die Peakpotentialdifferenz (Tabelle 4.4) ist demzufolge konstant und nur etwas erhöht bei hohen Werten für $c(\text{Fc})$ und v . Das Formalpotential (Tabelle 4.3) wird durch diesen Effekt allerdings nicht beeinflusst und ergibt bei allen CV-Messungen einen Wert von (76 ± 1) mV. Die Stromwerte (Tabelle 4.5 und 4.6) steigen erwartungsgemäß mit ansteigendem $c(\text{Fc})$ und v . Das leichte Ansteigen der normierten Ströme (Tabelle 4.7) mit steigender Konzentration kann aufgrund von Wägefehlern zustande kommen, da die Werte mit zunehmendem $c(\text{Fc})$ konstanter werden. Die größte Abweichung der normierten Ströme vom Mittelwert ergibt sich bei der niedrigsten Konzentration, bei der erfahrungsgemäß die größten Wägefehler auftreten. Die berechneten Werte für die elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode (Tabelle 4.8) sind ebenfalls konstant. Auch hier treten die höchsten Abweichungen vom Mittelwert bei niedriger Konzentration auf, was ebenso an Wägefehlern liegen könnte.

Resultate der CV-Messungen von Ferrocen in DMF

Analog zu der exemplarischen Einzelmessreihe wurden insgesamt 20 verschiedene Konzentrationen von Fc in DMF mit jeweils elf verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Der Durchschnitt aller berechneten Formalpotentiale von Fc in DMF beträgt (75 ± 1) mV. Für die Fläche erhält man einen Wert von $(7,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$. Für alle folgenden elektrochemischen Messungen wird fortan von einer elektroaktiven Fläche von $7,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ ausgegangen.

Diskussion der CV-Messungen von Ferrocen in DMF

Die Kriterien für ein reversibles Redoxsystem (Abschnitt 3.1.1), wie es Fc/Fc^+ näherungsweise darstellt [32], sind relativ zufriedenstellend erfüllt. Das Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ ist mit $0,99 \pm 0,07$ annähernd 1. Die Peakpotentiale sind weitestgehend unabhängig von v , sie steigen nur bei hohen Fc-Konzentrationen und hohen Vorschubgeschwindigkeiten etwas an. Damit verbunden erhöht sich auch die Peakpotentialdifferenz und übersteigt die 58 mV eines idealen reversiblen Redoxsystems. Dieser Effekt kann an einem auftretenden iR -drop liegen (Abschnitt 4.2.4). Zuletzt ist auch der normierte Strom innerhalb verschiedener Fc-Konzentration konstant.

Wichtig für alle späteren Messungen ist die Zuverlässigkeit des ermittelten Wertes für die elektroaktive Fläche. Mathematisch lässt sich die kreisförmige Elektrodenfläche aus dem Radius r berechnen. Für die benutzte Elektrode mit $r = 0,15 \text{ cm}$ ergibt sich für A :

$$A = \pi r^2 = \pi \cdot (0,15 \text{ cm})^2 \approx 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \quad (4.5)$$

Die experimentell ermittelte Fläche liegt zwar um circa 11% über der mathematisch berechneten, allerdings lässt sich die Abweichung vom erwarteten Wert durch eine nicht ideal glatte Elektrodenoberfläche erklären. Einige kleine Kratzer auf der Elektro-

denoberfläche vergrößern die elektroaktive Fläche. Daher ist es auch wichtig für die elektrochemischen Messungen immer dieselbe Arbeitselektrode zu benutzen, da jede Elektrode eine etwas andere elektroaktive Fläche besitzt.

4.1.2 CV-Messungen von SQO in DMF

Für die Untersuchung des ferrocenmodifizierten Silsesquioxans in DMF mittels CV wurde versucht, so viel SQO wie möglich in DMF zu lösen, um möglichst deutliche Signale zu bekommen. Selbst in gesättigter Lösung lassen sich allerdings keine auswertbaren Cyclovoltammogramme aufnehmen. Das intensivste Cyclovoltammogramm zeigt Abbildung 4.2 ($v = 100 \text{ mV/s}$). Wie man unschwer erkennen kann, sieht man keine

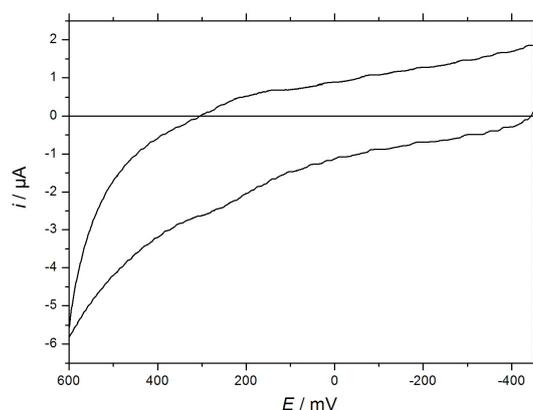


Abbildung 4.2: CVG von SQO in DMF ($v = 100 \text{ mV/s}$).

ausgeprägten Signale. Verlässliche Aussagen über das Redoxverhalten des SQO sind anhand dieser CVG kaum möglich. Es gilt nun, diese Probleme der SQO-Messung in DMF zu lösen.

4.2 Probleme bei CV-Messungen mit Silsesquioxanen

4.2.1 Löslichkeitsproblem von SQO

Ein probates Mittel um schwache Signale zu verstärken ist, mehr Substanz im Lösungsmittel zu lösen und damit die Konzentration des Substrates zu erhöhen. Auch unter Wärmezufuhr und Ultraschallbadbehandlung war es allerdings in DMF nicht möglich, genügend SQO in Lösung zu bekommen.

Als Abhilfe für dieses Problem wurden Lösungsmittelversuche in anderen organischen Lösungsmitteln unternommen [28], und dabei wurde festgestellt, dass sich das SQO in Dimethylsulfoxid (DMSO) besser löst als in DMF. Ein Wechsel des Lösungsmittels von DMF zu DMSO wäre also eine Möglichkeit um deutlichere Signale von SQO zu bekommen und das Löslichkeitsproblem zu beheben.

Falls sich das SQO auch in DMSO schlecht lösen sollte, müsste man über eine Veränderung der Elektroden nachdenken. Man könnte beispielsweise versuchen mit modifizierten Graphitelektroden statt mit Platinelektroden zu messen [21]. Es gäbe auch die Möglichkeit, das SQO direkt auf die modifizierte Graphitelektrode aufzubringen. Dadurch könnte man das Löslichkeitsproblem möglicherweise beheben [21].

4.2.2 Empfindlichkeitsproblem von SQO

Üblicherweise werden cyclovoltammetrische Messungen mit einer Substratkonzentration von 0,05 – 0,5 mM durchgeführt. Bei einer molaren Masse von Ferrocen von 186,04 g/mol und einem Messlösungsvolumen von 15 ml entspricht dies 0,14 – 1,4 mg. Das verwendete Silsesquioxan besitzt hingegen eine wesentlich höhere molare Masse (2577,744 g/mol). Um nun ähnliche Konzentrationen wie bei CV-Messungen mit Ferrocen zu erhalten, müsste man eine fast 14 Mal so große Menge an Silsesquioxan verwenden. Das wären Massen von 2 – 20 mg. Diese großen Mengen haben einige Nachteile. Einerseits sind die synthetisierten Silsesquioxane aufwändig herzustellen und daher im Rahmen dieser Zulassungsarbeit nur in begrenzter Menge (ca. 113 mg für die gesamte Zulassungsarbeit) verfügbar. Andererseits ist die Löslichkeit der Silsesquioxane in DMSO zwar besser als in DMF, allerdings ist fraglich, ob sich Konzentrationen von 0,5 mM aufwärts realisieren lassen.

Dieses Empfindlichkeitsproblem hat zur Folge, dass man bei extrem niedrigen Konzentrationen von 10^{-7} M bis 10^{-4} M CV-Messungen durchzuführen hat und dadurch nur wenig intensive Signale erwarten kann. Für die Messungen heißt das, dass man zum Einen ein sehr reines Lösungsmittel haben muss und dass man zum Anderen sensiblere Messmethoden, welche unabhängiger vom Grundstrom sind als die Cyclovoltammetrie, verwenden muss, um deutlichere Signale zu erhalten. Eine dieser empfindlicheren Messmethoden ist die Differentialpulsvoltammetrie.

4.2.3 Subtraktionsproblem

Vor einer jeden CV-Messung mit Substrat werden zunächst Grundströme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen. Diese Grundstrommessungen werden benötigt, um sie von den eigentlichen CV-Messungen mit Substrat abzuziehen. Dadurch eliminiert man den nicht-Faradayschen Anteil des Messsignals. Nach einer solchen standardmäßig durchgeführten Grundstrom-Subtraktion sollte nur das grundstromkorrigierte Signal abgebildet werden. Je geringer die Substratkonzentration ist, desto wichtiger ist es, exakt aufgenommene und zur eigentlichen Messung passende Grundströme zu haben, um dann die Grundstromkorrektur durchführen zu können. Wenn Grundstrommessung und Proben-Messung nicht in allen Parametern übereinstimmen, ist eine Subtraktion meist überhaupt nicht möglich. Außerdem müssen beide Messungen beim selben Ruhepotential beginnen, bei dem kein Strom fließt. Falls die Grundstrommessung an einem Potential beginnt, bei dem bereits ein geringer Stromfluss vorhanden ist, kann es nach der Subtraktion zu sich überschneidenden Kurven

im resultierenden Cyclovoltammogramm kommen. Solche Effekte sind immer ein Hinweis auf einen nicht exakt zur Messung passenden Grundstrom. Abbildung 4.3 zeigt den Effekt der Grundstromsubtraktion eines CVG mit nichtpassendem Grundstrom.

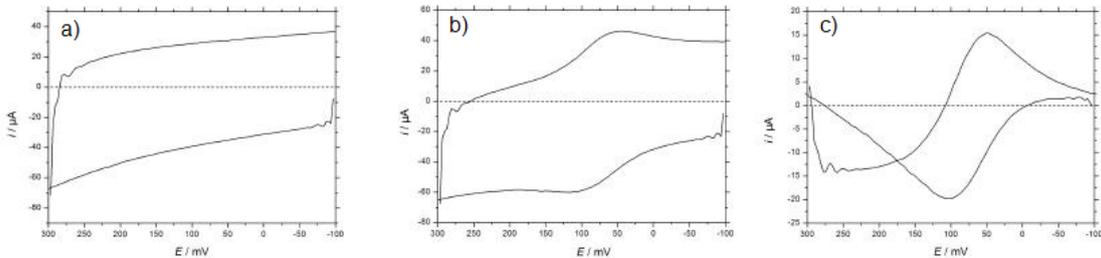


Abbildung 4.3: Effekt der Grundstromkompensation am CVG des Fc in DMF ($c = 0,968 \text{ mM}$, $v = 20 \text{ V/s}$). a) Grundstrom, b) unkorrigiertes CVG, c) grundstromkorrigiertes CVG.

Bei Änderung des Potentials E erfolgt eine Umladung der elektrischen Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Lösung und Elektrode. Daraus ergibt sich ein kapazitiver Strom [33]

$$i_c = v \cdot C_d. \quad (4.6)$$

Hierbei wird die elektrische Doppelschicht vereinfacht durch einen Kondensator mit Kapazität C_d („d“ von engl. „double layer“) beschrieben. Dieser „kapazitive Strom“ bildet einen großen Anteil des Grundstroms. Bei einer Redoxreaktion gilt für den Peakstrom (Faradayscher Strom i_f) außerdem die Randles-Ševčík-Gleichung

$$i_f = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c^0$$

(Abschnitt 3.1.1). Der Gesamtstrom setzt sich aus diesen beiden Stromanteilen zusammen. Es gilt:

$$i = i_c + i_f. \quad (4.7)$$

Beide Stromanteile hängen von der Vorschubgeschwindigkeit v ab. Allerdings wächst der kapazitive Strom i_c mit v , wohingegen der Faradaysche Strom nur mit \sqrt{v} ansteigt. Je schneller also gemessen wird, desto stärker wird der Einfluss des Grundstromes. Daher treten solche Subtraktionsprobleme besonders bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten auf.

4.2.4 Problem des iR -drops

Bei jeder cyclovoltametrischen Messung wird das Elektrodenpotential an der Spitze der Haber-Luggin-Kapillare gemessen, welche meist 1 – 3 mm von der Arbeitselektrode entfernt justiert ist. Fließt ein Strom von der Arbeitselektrode zur Referenzelektrode, so

besitzt der Elektrolyt den Widerstand R , der einen Spannungsabfall ΔE bewirkt. Es gilt das Ohmsche Gesetz:

$$\Delta E = iR \quad (4.8)$$

Da der Widerstand R trotz konzentrierter Zugabe eines Leitsalzes (wie z.B. TBAHFP) in nichtwässrigen Elektrolyten einige $k\Omega$ betragen kann, hat man es mit einem Messfehler von bis zu mehreren 100 mV zu tun. Dieser bei Cyclovoltammetriemessungen häufig auftretende Fehler wird auch „iR-Drop“ [34,35] genannt und spielt eine entscheidende Rolle für die Qualität der Cyclovoltammogramme. Die Kurven werden durch den iR-Drop verzerrt, was zu quantitativen Auswertungsfehlern sowohl bei der Potentiallage als auch bei den Stromintensitäten führt.

Es wird versucht den iR-Drop möglichst gering zu halten. Es gibt verschiedene Möglichkeiten dies zu erreichen. Zunächst einmal sollte R möglichst klein sein. Dies kann man durch einen geringeren Abstand zwischen den beiden Elektroden - Arbeitselektrode und Referenzelektrode - erreichen. Auch die Zugabe eines Leitsalzes wird standardmäßig durchgeführt, damit der Widerstand des Elektrolyten gering gehalten wird. Allerdings ist der Widerstand auch stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Bei Acetonitril betrug der Widerstand bei Messungen im Rahmen dieser Arbeit etwa 250Ω , bei DMF hingegen schon circa 600Ω und bei DMSO meist über 1000Ω . Eine weitere Möglichkeit den Spannungsabfall zu minimieren, besteht darin, den Strom klein zu halten. Niedrigere Stromstärken bekommt man zum Einen durch kleinere Substratkonzentrationen, zum Anderen durch eine kleinere Elektrodenoberfläche. Ersteres bedeutet aber eine Abnahme der Intensität der Messsignale, und letzteres führt zur Verwendung von Mikroelektroden, die in dieser Arbeit nicht benutzt wurden.

Sehr effektiv zur Behebung des iR-Fehlers ist die softwaregesteuerte iR-Kompensation, die vor jeder neuen CV-Messung manuell optimiert werden kann. Hierbei wird ein Teil des gemessenen Elektrodenpotentials in den Verstärker des Potentiostaten zurückgekoppelt [14].

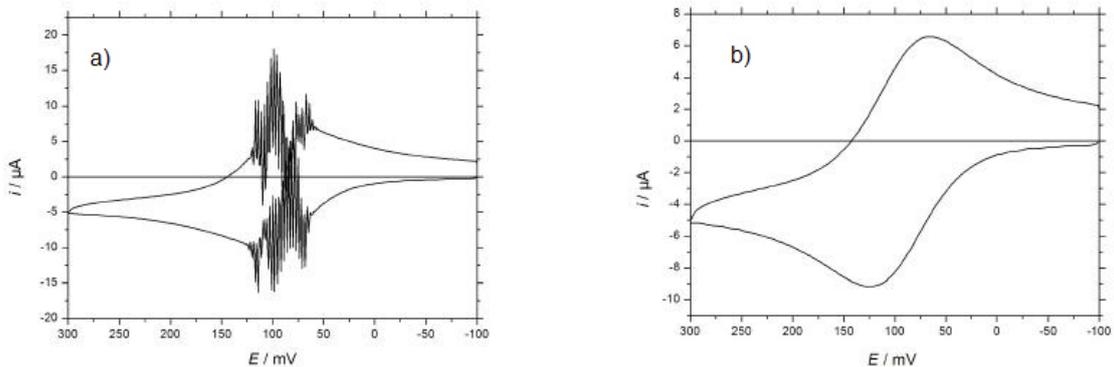


Abbildung 4.4: CVG von Fc in Acetonitril ($c = 0,2007 \text{ mM}$, $v = 100 \text{ mV/s}$). a) mit Überkompensationsartefakt, b) mit optimaler Kompensation.

Mit dem Softwareprogramm des als Messgerät verwendeten BAS100W lässt sich der Rückkopplungsfaktor prozentual einstellen, um eine optimale iR -Kompensation durchführen zu können. Allerdings ist es bisweilen schwierig die optimale Kompensation zu erreichen; falsche Kompensationen, beispielsweise eine Überkompensation, liefern ein unbrauchbares Cyclovoltammogramm (Abbildung 4.4a) [36].

4.3 CV-Messungen von Ferrocen in DMSO

Da SQO-Messungen in DMF keine zufriedenstellenden Ergebnisse erbrachten und sich DMSO als möglicherweise geeigneteres Lösungsmittel herausstellte, werden zunächst die Ergebnisse der cyclovoltametrischen Messungen von Fc in DMSO dargestellt. Bereits aus den DMF-Messungen war die elektroaktive Fläche der Elektrode ermittelt worden. Daher kann man nun einen anderen Parameter bestimmen. Da die Anzahl der übergehenden Elektronen bei Ferrocen 1 beträgt und man die Konzentration von Fc durch Abwiegen der zugesetzten Menge an Fc bestimmen kann, empfiehlt es sich, den Diffusionskoeffizienten als unbekannte Größe zu ermitteln.

Resultate einer einzelnen CV-Messreihe von Ferrocen in DMSO

Im Folgenden wird als Beispiel eine Messreihe mit vier verschiedenen Konzentrationen von Fc in DMSO dargestellt. Im Gegensatz zu der exemplarischen Messreihe von Fc in DMF konnten bei dieser DMSO-Messreihe die CVG mit Vorschubgeschwindigkeiten bis 20 V/s ausgewertet werden. CV-Messungen mit $v = 10$ mV/s erbrachten aber keine auswertbaren CVG.

Ein typisches Cyclovoltammogramm solch einer Messung zeigt Abbildung 4.5. Dabei wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s, einer Empfindlichkeit von $10 \mu\text{A/V}$ und einer Fc-Konzentration von 0,2473 mM gemessen.

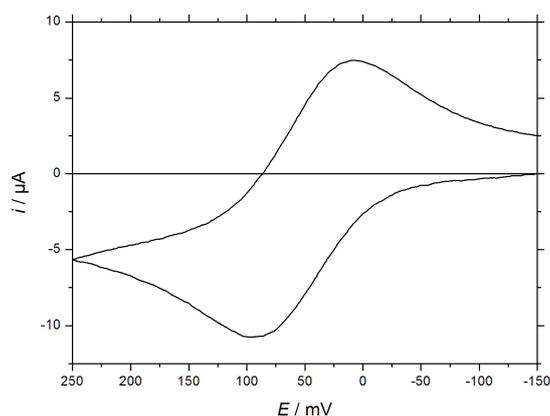


Abbildung 4.5: CVG von Fc in DMSO ($c = 0,2473$ mM, $v = 500$ mV/s).

Tabelle 4.10: Peakpotentiale der Oxidation E_p^{ox} in mV von Fc in DMSO.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	80	81	81	83
0,05	82	81	82	85
0,10	83	85	85	88
0,20	84	84	84	89
0,50	87	87	88	94
1,00	94	94	94	100
2,00	97	94	94	108
5,00	112	111	105	123
10,00	122	121	120	138
20,00	139	140	142	165

Tabelle 4.11: Peakpotentiale der Reduktion E_p^{red} in mV von Fc in DMSO.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	19	20	21	20
0,05	18	18	18	19
0,10	14	14	13	13
0,20	16	16	15	14
0,50	10	12	10	7
1,00	4	3	7	3
2,00	6	3	3	-2
5,00	-8	-11	-7	-14
10,00	-20	-20	-20	-29
20,00	-35	-34	-34	-46

Tabelle 4.12: Formalpotentiale E^0 in mV von Fc in DMSO.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	50	51	51	52
0,05	50	50	50	52
0,10	49	50	49	51
0,20	50	50	50	52
0,50	49	50	49	51
1,00	49	49	51	52
2,00	52	49	49	53
5,00	52	50	49	55
10,00	51	51	50	55
20,00	52	53	54	60
$\bar{\sigma}$	50,1	49,9	50,1	53,0
$\bar{\sigma} = 51 \pm 2$				

Tabelle 4.13: Peakpotentialdifferenz ΔE_p in mV von Fc in DMSO.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	61	61	60	63
0,05	64	63	64	66
0,10	69	71	72	75
0,20	68	68	69	75
0,50	77	75	78	87
1,00	90	91	87	97
2,00	91	91	91	110
5,00	120	122	112	137
10,00	142	141	140	167
20,00	174	174	176	211

Tabelle 4.14: Oxidationsströme i_p^{ox} in μA von Fc in DMSO.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	0,933	1,129	1,624	2,867
0,05	1,438	1,741	2,511	4,430
0,10	1,957	2,411	3,502	6,326
0,20	2,893	3,402	4,947	9,473
0,50	4,520	5,418	7,865	14,250
1,00	6,272	7,509	11,210	20,230
2,00	9,082	10,050	14,410	26,370
5,00	12,640	14,330	21,710	39,030
10,00	16,930	19,230	28,930	52,170
20,00	22,360	25,460	38,180	67,580

Tabelle 4.15: Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ von Fc in DMSO.

v/Vs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	0,879	0,902	0,926	0,927
0,05	0,965	0,980	0,973	0,968
0,10	1,028	1,031	1,022	0,998
0,20	1,018	1,033	1,038	0,990
0,50	1,055	1,054	1,054	1,035
1,00	1,055	1,061	1,042	1,013
2,00	1,073	1,054	1,047	1,033
5,00	1,050	1,025	1,042	1,032
10,00	1,045	1,022	1,033	1,029
20,00	1,050	1,033	1,039	1,060
\varnothing	1,022	1,020	1,022	1,009
$\varnothing = 1,02 \pm 0,04$				

Tabelle 4.16: Normierter Strom $i_p^{ox}/(\sqrt{v} \cdot c)$ in $\text{mA} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{mV})^{-1/2}$ von Fc in DMSO.

	v/Vs^{-1}			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	1,574	1,565	1,468	1,598
0,05	1,534	1,526	1,436	1,561
0,10	1,476	1,495	1,416	1,576
0,20	1,543	1,491	1,414	1,669
0,50	1,524	1,502	1,422	1,588
1,00	1,496	1,472	1,433	1,594
2,00	1,532	1,393	1,303	1,469
5,00	1,348	1,256	1,242	1,375
10,00	1,277	1,192	1,170	1,300
20,00	1,192	1,116	1,092	1,191
$\bar{\sigma}$	1,449	1,401	1,340	1,492
$\bar{\sigma} = 1,4 \pm 0,1$				

Tabelle 4.17: Diffusionskoeffizient D in $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ von Fc in DMSO.

	v/Vs^{-1}			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,02	5,5	5,5	4,8	5,7
0,05	5,2	5,2	4,6	5,4
0,10	4,9	5,0	4,5	5,5
0,20	5,3	5,0	4,5	6,2
0,50	5,2	5,0	4,5	5,6
1,00	5,0	4,8	4,6	5,7
2,00	5,2	4,3	3,8	4,8
5,00	4,1	3,5	3,4	4,2
10,00	3,6	3,2	3,1	3,8
20,00	3,2	2,8	2,7	3,2
$\bar{\sigma} = 4,6 \pm 0,9$				

Die Peakpotentiale der Oxidation und Reduktion (Tabelle 4.10 und 4.11) sind innerhalb einer Konzentrationsreihe für niedrige Fc-Konzentrationen konstant. Nur die letzte Konzentration weist für E_p^{ox} und E_p^{red} etwas höhere bzw. niedrigere Werte auf. Zwischen den anderen drei Konzentrationen gibt es keine nennenswerte Unterschiede. Bei jeder Konzentration steigen die Oxidations- bzw. fallen die Reduktionspeakpotentiale mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit. Die im Vergleich zu den anderen drei Konzentrationen erhöhten Peakpotentialwerte der höchsten Konzentration lassen auf einen vorhandenen iR-drop (Abschnitt 4.2.4) schließen. Das Verhalten der Peakpotentiale lässt sich auch anhand der Peakpotentialdifferenzen (Tabelle 4.13) beobachten. Der ansonsten regelmäßige ΔE_p -Anstieg innerhalb einer Konzentration deutet auf einen quasireversiblen Elektronentransfer mit einer Geschwindigkeitskonstante k_s (Abschnitt 4.3.3) hin. Das Formalpotential (Tabelle 4.12) ist konstant und beträgt (51 ± 2) mV bezogen auf Ag/Ag^+ . Die Oxidationsströme (Tabelle 4.14) steigen erwartungsgemäß mit ansteigendem $c(\text{Fc})$ und v . Das Peakstromverhältnis (≈ 1) (Tabelle 4.15) entspricht den Erwartungen an ein reversibles Redoxsystem. Der abfallende normierte Strom (Tabelle 4.16) bei zunehmendem v kommt aufgrund des Übergangs zu einem quasireversiblen Elektronentransfer zustande. Der berechnete Diffusionskoeffizient von Fc in DMSO (Tabelle 4.17) ist innerhalb der Konzentrationsreihen konstant. Allerdings fällt er innerhalb einer Konzentration aufgrund des abfallenden normierten Stroms (Tabelle 4.16) ab. Verwendet man nur die Messungen mit einem $\Delta E_p \leq 70$ mV, um den Mittelwert des Diffusionskoeffizienten in dieser Messreihe von Fc in DMSO zu bestimmen, erhält man $(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Resultate der CV-Messungen von Ferrocen in DMSO

Analog zu den im vorherigen Abschnitt diskutierten Messungen wurden insgesamt 32 verschiedene Konzentrationen von Fc in DMSO mit jeweils elf verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Der Durchschnitt aller berechneten Formalpotentiale von Fc in DMSO beträgt (51 ± 2) mV. Ein Problem bei DMSO-Messungen kann man aus den Potentialwerten der Tabellen erkennen: mit steigender Vorschubgeschwindigkeit wandern die Peaks auseinander, und damit erhöht sich ΔE_p . Dieser Effekt tritt schon bei Geschwindigkeiten von 500 mV/s auf (Abbildung 4.5). Dieser ΔE_p -Anstieg innerhalb einer Konzentration deutet auf einen quasireversiblen Elektronentransfer hin. Daher darf man ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 V/s auch die Randles-Ševčík-Gleichung (Gl.3.3) zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten nicht mehr verwenden, da diese Gleichung nur für einen reversiblen Elektronentransfer gilt.

Für den Diffusionskoeffizienten aus allen CV-Messungen erhält man einen Wert von $(4,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. In der Literatur [37] wurde $D(\text{Fc})$ in DMSO als $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ angegeben. Der in der vorliegenden Arbeit bestimmte Wert ist daher etwas niedriger. Verwendet man nur die Messungen mit einem $\Delta E_p \leq 70$ mV, um den Mittelwert des Diffusionskoeffizienten von Fc in DMSO zu bestimmen, erhält man $(5 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei insgesamt 118 Einzelmessungen. Auch dieser Diffusionskoeffizient liegt noch niedriger als der oben erwähnte Literaturwert.

4.3.1 Besonderheiten und Probleme der CV-Messungen von Fc in DMSO

- *Problem des ansteigenden ΔE_p mit zunehmendem v und c*

Den Effekt, dass ΔE_p bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten (5 V/s, 10 V/s, 20 V/s) etwas ansteigt, kann man bei den meisten CV-Experimenten beobachten. Auch bei den Ferrocen-Messungen in DMF war dieser Effekt sichtbar; ΔE_p wuchs dabei aufgrund des iR -drops mit steigenden Konzentrationen von Fc an. Bei CV-Messungen in DMSO hingegen trat dieses Phänomen schon ab 500 mV/s ausnahmslos auf. Diese kinetische Tatsache bedeutet, dass bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten der reversible Elektronentransfer in einen quasireversiblen Elektronentransfer übergeht. Daher könnte sich eine Geschwindigkeitskonstante k_s ermitteln lassen (Abschnitt 4.3.3). Die Peaks wandern auseinander, das Signal wird breiter und flacher, und dadurch vergrößert sich ΔE_p .
- *Abfallender Diffusionskoeffizient mit zunehmendem v*

Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit v werden die Peakpotentiale der Oxidation (Tabelle 4.10) größer und die Peakpotentiale der Reduktion (Tabelle 4.11) kleiner. Dadurch driften die Peaks des Ferrocensignals auseinander, die Peakpotentialdifferenz (Tabelle 4.13) wächst mit zunehmendem v . Die CVG werden bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten verzerrt, die Signale werden breiter und flacher. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit kommt es zu einem Übergang von einem reversiblen Elektronentransfer zu einem quasireversiblen Elektronentransfer [38]. Die Randles-Ševčík-Gleichung ist nicht mehr anwendbar, es lassen sich also ab einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 1$ V/s keine korrekten Diffusionskoeffizienten berechnen.
- *Artefakt mit der Empfindlichkeitseinstellung*

Die korrekte Empfindlichkeit bei CV-Experimenten einzustellen, bereitet in den meisten Experimenten keine Schwierigkeiten. Man misst in der Regel mit der feinstmöglichen Empfindlichkeit. Ist die Empfindlichkeit zu niedrig eingestellt, werden die Cyclovoltammogramme oben oder unten vom Ausgabefenster abgeschnitten. In diesem Fall setzt man die Empfindlichkeit um eine Größenordnung nach oben, beispielsweise von $1 \mu\text{A}$ auf $10 \mu\text{A}$, und misst erneut bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit. Alle erhaltenen Cyclovoltammogramme sind bei identischen Parametereinstellungen bis auf die Wahl der Empfindlichkeit qualitativ gleichwertig, sofern sie nicht abgeschnitten werden. Bei CV-Messungen in DMSO gab es aber Qualitätsunterschiede, die nur aufgrund von veränderten Empfindlichkeitseinstellungen zustande kamen. Die Cyclovoltammogramme aus Abbildung 4.6 wurden beide mit identischen experimentellen Parametern (Vorschubgeschwindigkeit $v = 200$ mV/s, Fc-Konzentration $c = 0,1326$ mM) aufgenommen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass Diagramm 4.6a mit einer Empfindlichkeit von $1 \mu\text{A}$ und Diagramm 4.6b mit einer Empfindlichkeit von $10 \mu\text{A}$ aufgenommen wurde. Bei genauem Hinsehen erkennt man die kleinen, aber bedeutenden Unterschiede.

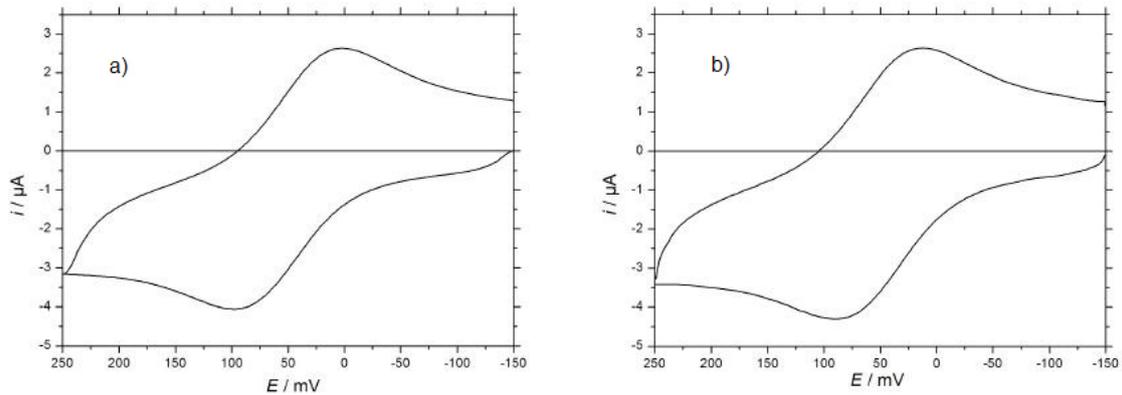


Abbildung 4.6: CVG von Fc in DMSO ohne Grundstromsubtraktion ($c = 0,1326 \text{ mM}$, $v = 200 \text{ mV/s}$). a) mit $1 \mu\text{A/V}$, b) mit $10 \mu\text{A/V}$.

Beim linken Cyclovoltammogramm aus Abbildung 4.6a sind die Peaks weiter auseinandergeschoben. Im Vergleich zum CVG aus Abbildung 4.6b bedeutet dies, dass die Peakpotentialdifferenz ΔE_p um 20 mV größer ist. Dies ist ein signifikanter Qualitätsverlust. Diese Empfindlichkeits-Qualitäts-Unterschiede treten bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf, besonders häufig bei den Einstellungen 200 mV/s, 500 mV/s und 1000 mV/s. An den Grundströmen kann dieses Problem nicht liegen, da die Qualitätsunterschiede auch bei den nicht-korrigierten Messungen auftreten. Das Problem ist noch schwerwiegender, wenn man eine Grundstromsubtraktion durchführt, bei der die Empfindlichkeitseinstellung von Grundstrom und eigentlicher Messung nicht übereinstimmt. Um möglichst gute CVG zu erhalten, sollten immer mehrere CVG bei verschiedenen Empfindlichkeiten aufgenommen werden. Dann erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer größeren Auswahl brauchbarer Messungen. Woran dieses Problem genau liegt, konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

- *Geringes Potentialfenster von DMSO*
Ein weiteres Problem von DMSO als Lösungsmittel ist dessen geringes Potentialfenster für elektrochemische Messungen. Vor allem im positiven Potentialbereich kann man nur bis maximal 700 mV messen [29], eigene Versuche gaben eine positive Potentialgrenze bereits bei 500 – 600 mV.
- *Reinheitsproblem von DMSO*
Da Silsesquioxane sehr wasserempfindlich sind [9], ist ein gereinigtes Lösungsmittel, das möglichst trocken und frei von Wasser und anderen Verunreinigungen ist, von entscheidender Bedeutung für die Messungen. Selbst kleine Mengen an Wasser können dazu führen, dass die Silsesquioxane zersetzt werden. Da man bei Messungen mit Silsesquioxanen nur mit sehr geringen Konzentrationen misst (Löslichkeitsproblem), ist dieser Einfluss umso höher. Nur in einem Lösungsmittel, das annähernd frei von elektroaktiven Verunreinigungen ist, kann man

winzige Signale bei Substratzugabe erkennen und anschließend eine sinnvolle Hintergrundsubtraktion anstellen. Durch Wasser verunreinigtes Lösungsmittel hat zudem den unerwünschten Effekt, dass der zugängliche Potentialbereich wegen der Elektrodenreaktionen von H₂O verkleinert wird. [15]

Nicht alle Methoden, die getestet wurden um sauberes, wasserfreies DMSO herzustellen, erbrachten die gewünschte Reinheit. Die CVG aus Abbildung 4.7 ergaben sich aus CV-Messungen des reinen DMSO-Elektrolyten ohne zugesetzte elektroaktive Substanzen. Dabei wurde DMSO für jede Messreihe mit einer anderen Methode gereinigt. In Abbildung 4.7 steht jede Zeile für eine andere Reinigungsmethode. Da man für die Messung einer unbekannt Substanz nie genau weiß, in welchem Potentialbereich sie oxidiert bzw. reduziert wird, ist es elementar wichtig, dass man ein Lösungsmittel zur Verfügung hat, das für einen möglichst großen Messbereich rein und gut verwendbar ist. Deshalb wurden jeweils von 0 mV bis +1000 mV, von 0 mV bis -1000 mV und von -700 mV bis +500 mV CVG des Elektrolyten aufgenommen (in Abbildung 4.7 jeweils von links nach rechts). Alle Messungen wurden zudem bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s und einer Empfindlichkeit von 1 μ A/V aufgezeichnet.

Für die CVG der ersten Zeile aus Abbildung 4.7 wurde das Lösungsmittel durch zweistündiges Erhitzen über NaOH mit anschließender Destillation gereinigt (Abschnitt 6.2.3 DMSO Methode(iii)). Die CVG aus Zeile 2 ergaben sich mit einem Elektrolyten, der durch zweistündiges Erhitzen über NaOH und zweifache Destillation von DMSO (Kombination der Methoden(iii) und (iv)) gereinigt wurde. Zeile 3 zeigt das Ergebnis nach Anwendung der Ausfriermethode (Methode(i)). Das Ergebnis nach der Destillation mit Benzol ist in Zeile 4 zu sehen (Methode(ii)). In der letzten Zeile entstanden die CVG durch Messung in DMSO nach zweimaligem Ausfrieren und einmaligem Destillieren (Methode(v)).

Das wichtigste Auswahlkriterium ist, eine optimale Reinheit des Lösungsmittels im späteren Messbereich zu haben, also bei Silsesquioxanen voraussichtlich zwischen -700 mV und +500 mV. Die besten Ergebnisse sind in den Zeilen 3 und 5 zu sehen. Vergleicht man die CVG dieser zwei Reinigungsmethoden in den anderen aufgenommenen Potentialfenstern, so ergibt sich ein eindeutiges Ergebnis. Mit Reinigungsmethode (v) (Zeile 5) kann man im positiven Messbereich weiter messen als mit Reinigungsmethode (i) (Zeile 3). Daher wurde DMSO immer wie unter Abschnitt 6.2.3 (v) beschrieben gereinigt und verwendet.

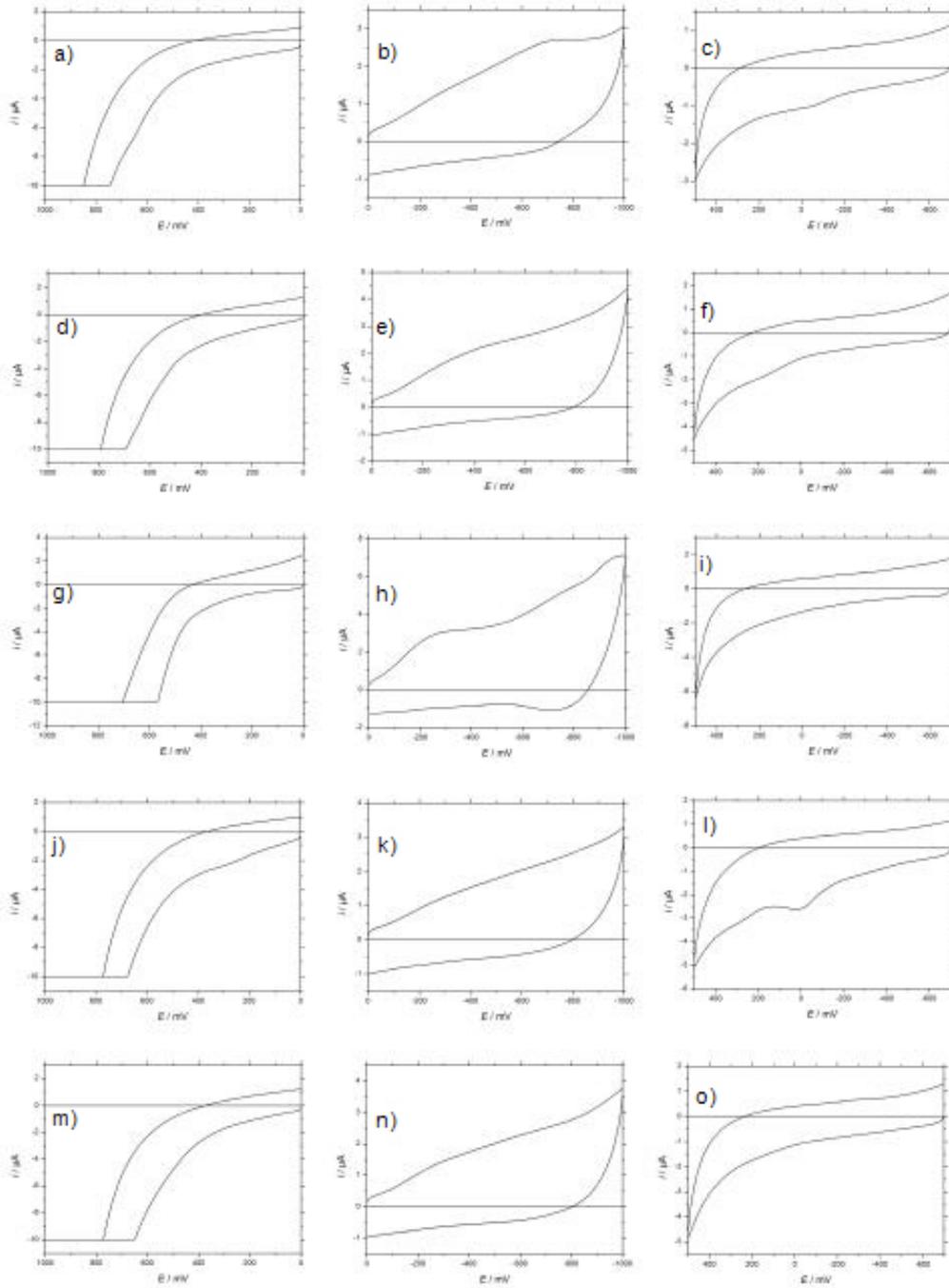


Abbildung 4.7: CVG von DMSO ($v = 100 \text{ mV/s}$). a-c Reinigungsmethode (iii), d-f Reinigungsmethode (iii-iv), g-i Reinigungsmethode (i), j-l Reinigungsmethode (ii), m-o Reinigungsmethode (v).

4.3.2 Bestimmung der Anzahl an übertragenen Elektronen bei Fc

Eine elegante Methode zur Bestimmung der übertragenen Elektronen bei einer Redoxreaktion ist die Kombination von CV und CA. Dieses Verfahren wurde von Malachuk entwickelt [39] und basiert auf einer Kombination der Randles-Ševčík-Gleichung

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c^0 \quad (4.9)$$

und der Cottrell-Gleichung

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c^0}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad (4.10)$$

Löst man beide Gleichungen nach $A \cdot D^{1/2} \cdot c^0$ auf, kann man die beiden Terme gleichsetzen, und man erhält mit einigen Umformungen:

$$\frac{i_p/v^{1/2}}{it^{1/2}} = (2,69 \cdot 10^5 \cdot \pi^{1/2} \cdot F^{-1/2}) \cdot n^{1/2} \quad (4.11)$$

Konkretes Einsetzen der Zahlenwerte für π und F führt zu folgender Gleichung:

$$\frac{i_p/v^{1/2}}{it^{1/2}} = 4,92 \cdot n^{1/2} \quad (4.12)$$

Löst man Gleichung (4.12) nun noch nach n auf, so erhält man:

$$n = \frac{(i_p)^2/v}{(i \sqrt{t})^2} \cdot 0,0413 \quad (4.13)$$

Beim späteren Einsetzen in Gleichung 4.13 ist eine Beachtung der Einheiten sehr wichtig. Dabei wird der Strom i in A, die Vorschubgeschwindigkeit v in V/s und $i \sqrt{t}$ in $A(s)^{1/2}$ eingesetzt.

Man betrachtet jetzt sowohl ein Cyclovoltammogramm als auch ein Chronoamperogramm, die beide bei derselben Konzentration (Fc in DMSO, $c = 0,2306$ mM) aufgenommen wurden. Aus einem als Beispiel ausgewählten Cyclovoltammogramm bei $v = 0,1$ V/s entnimmt man den Oxidationsstrom $3,317 \cdot 10^{-6}$ A. Etwas problematischer ist die Ermittlung von $i \sqrt{t}$ aus einem Chronoamperogramm. Das BAS100W-Softwareprogramm misst den Strom in Abhängigkeit von der Zeit und stellt dies graphisch in Form eines Chronoamperogramms dar (Abbildung 4.8a). Dieses Chronoamperogramm wird in eine $t^{1/2} - it^{1/2}$ -Darstellung transformiert (Abbildung 4.8b). Der nicht-konstante Verlauf der Kurve des transformierten Chronoamperogramms im Bereich für $0 \leq t^{1/2} \leq 20$ (ms)^{1/2} kann mit einem quasireversiblen Elektronentransfer erklärt werden. Man kann jedoch für $t^{1/2} \geq 20$ (ms)^{1/2} einen konstanten Wert für die Größe $i \sqrt{t}$ ablesen, und zwar in diesem Fall von $0,72 \cdot 10^{-4}$ A(ms)^{1/2}. Diese Größe bedarf jetzt aber noch einer Umrechnung in die Einheit A(s)^{1/2}. So ergibt sich $2,277 \cdot 10^{-6}$ A(ms)^{1/2}.

Setzt man nun die beiden ermittelten Werte in Gleichung 4.9 ein, so erhält man für die Anzahl der übertragenen Elektronen:

$$n = \frac{(i_p)^2/v}{(i\sqrt{t})^2} \cdot 0,0413 = \frac{(3,317 \cdot 10^{-6})^2/0,1}{(2,277 \cdot 10^{-6})^2} \cdot 0,0413 = 0,88$$

Mit dieser Berechnung wurde der erwartete Einelektronenübergang bei der Fc/Fc⁺-Redoxreaktion experimentell nachgewiesen.

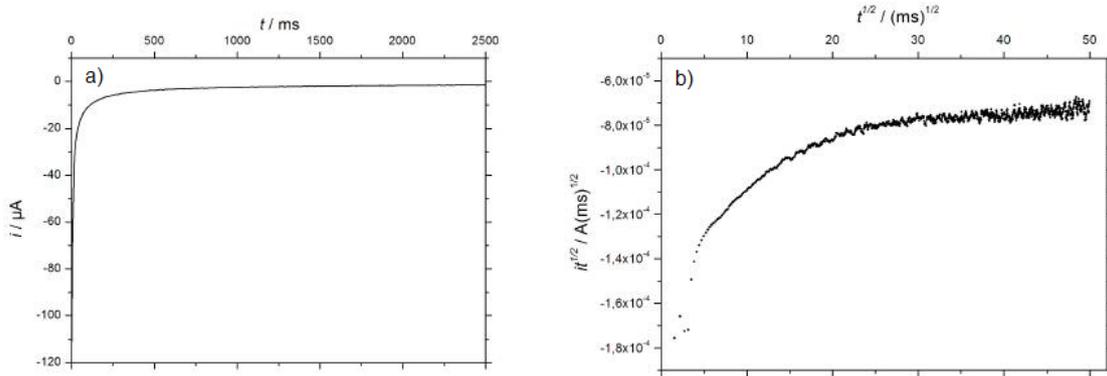


Abbildung 4.8: CAG von Fc in DMSO mit Pulsweite = 2500 ms ($c = 0,2306 \text{ mM}$). a) Strom-Zeit-Kurve, b) nach Cottrell-Transformation.

4.3.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_s von Fc in DMSO

Bei CV-Messungen von Fc in DMSO war offensichtlich, dass ΔE_p mit zunehmender Vor-schubgeschwindigkeit anstieg (Tabelle 4.13). Da dieser Effekt für niedrige Konzentrationen von c unabhängig ist, kann man schließen, dass die Kinetik des Elektronentransfers des Systems Fc/Fc⁺ unter diesen Bedingungen beobachtbar ist. Aufgrund dieser Tatsache kann man die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers bestimmen. Man verwendet hierfür die von Nicholson entwickelte Formel [38]:

$$\psi = \gamma^\alpha k_s \sqrt{\frac{RT}{\pi n F v D_0}} \quad (4.14)$$

Umgestellt nach k_s ergibt sich:

$$k_s = \frac{\psi}{\gamma^\alpha} \sqrt{\frac{\pi n F v D_0}{RT}} \quad (4.15)$$

In Gleichung 4.15 steht α für den Charge-Transfer-Koeffizient und γ^α für die Wurzel des Quotienten der Diffusionskoeffizienten von Fc und Fc⁺ in DMSO [38]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhältnis D_0/D_R nicht bestimmt, allerdings sind häufig beide

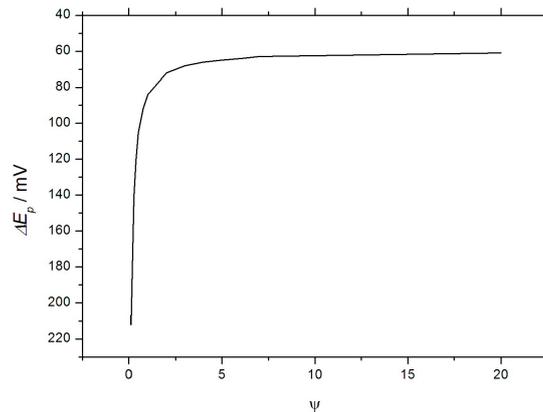


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Peakpotentialdifferenz ΔE_p von der Funktion ψ [38].

Diffusionskoeffizienten in polaren organischen Elektrolyten [40] ungefähr gleich groß. Daher wird in diesem Fall $\gamma = 1$ gesetzt.

Alle anderen Symbole aus Gleichung 4.15 haben die gängigen Bedeutungen. Zu jedem berechneten ΔE_p gibt es ein dazugehöriges ψ , welches man aus Abbildung 4.9 entnimmt. Mit den in Tabelle 4.13 angegebenen Peakpotentialdifferenzen kann man nun die Geschwindigkeitskonstanten für jede einzelne CV-Messung ermitteln (Tabelle 4.18).

Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten k_s dieser exemplarischen Messreihe von Fc in DMSO beträgt $(0,02 \pm 0,01)$ cm/s. Wertet man alle einzelnen CV-Messungen, für die $61 \text{ mV} \leq \Delta E_p \leq 212 \text{ mV}$ gilt, mit dieser Methode aus, so ergibt sich ein Mittelwert von $(0,02 \pm 0,02)$ cm/s aus 284 Einzelmessungen.

Die Genauigkeit der so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_s von Fc in DMSO ist offensichtlich nicht sehr hoch. Das erkennt man bereits an der relativ großen Standardabweichung. Von Fawcett und Opallo zusammengestellte Literaturdaten von Standard-Geschwindigkeitskonstanten für die elektrochemische Oxidation von Fc in Acetonitril umfassen vier Größenordnungen: $2 \cdot 10^{-2} - 220$ cm/s [32]. Dieser sehr große Bereich zeigt, dass k_s -Bestimmungen sogar in gut bekannten „reversiblen“ Systemen wie Fc/Fc^+ nicht sehr zuverlässig sind.

Das in dieser Arbeit bestimmte k_s in DMSO liegt innerhalb dieses Literaturdatenbereichs, jedoch eher am unteren Ende. Allerdings wurden die Literaturwerte in einem anderen Lösungsmittel bestimmt. Dieses hat über die longitudinale Relaxationszeit τ_L [41] einen Einfluss auf k_s .

Tabelle 4.18: Geschwindigkeitskonstante k_s des Elektronentransfers von Fc in cm/s in DMSO.

	v/Vs^{-1}			
	0,1326	0,1613	0,2473	0,4013
0,01	-	-	0,0167	-
0,02	-	-	0,0671	-
0,05	0,0373	0,0317	0,0261	0,0217
0,10	0,0173	0,0151	0,0144	0,0131
0,20	0,0434	0,0319	0,0363	0,0245
0,50	0,0322	0,0252	0,0195	0,0195
1,00	0,0230	0,0212	0,0241	0,0180
2,00	0,0341	0,0316	0,0223	0,0180
5,00	0,0204	0,0264	0,0204	0,0178
10,00	0,0256	0,0239	0,0190	0,0170
20,00	0,0259	0,0229	0,0195	0,0178
$\bar{\sigma}$	0,0288	0,0255	0,0260	0,0186
$\bar{\sigma} = 0,02 \pm 0,01$				

4.4 CV-Messungen von SQO in DMSO

Nach den Ferrocen-Messungen wird nun das SQO zunächst mittels CV elektrochemisch analysiert. Die Löslichkeit des SQO ist in DMSO wesentlich besser als in DMF, und man konnte CV-Messungen bis zu einer Konzentration von 0,5 mM durchführen.

Typische CVG des SQO zeigt Abbildung 4.10. Gemessen wurde mit einer SQO-Konzentration von 0,1164 mM und einer Empfindlichkeit von $1 \mu A/V$. Das linke CVG wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s und das rechte CVG bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 mV/s aufgenommen.

Anhand dieser CVG kann man bereits einige qualitative Besonderheiten erkennen. Zunächst fällt auf, dass man es im Gegensatz zu den Fc-Messungen hier mit zwei Signalen zu tun hat: einem kleineren vorgelagerten Signal (Signal 1) im Bereich von -400 mV bis -50 mV und einem größeren Hauptsignal (Signal 2) im Bereich von -50 mV bis 450 mV. Interessant ist die unterschiedliche Form der CVG bei wechselnden Vorschubgeschwindigkeiten. Misst man bei niedriger Vorschubgeschwindigkeit (Abbildung 4.10a) ist Signal 1 sehr gut erkennbar, bei Signal 2 hingegen fehlt der Rückpeak. Ein vorhandener Oxidationspeak und ein fehlender Reduktionspeak deuten auf eine irreversible Reaktion der oxidierten Form hin. Allerdings ist dieser Effekt nur bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten zu beobachten. Das CVG deutet darauf hin, dass das oxidierte SQO bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten nicht mehr zurückreagiert, sondern dass eine Folgereaktion eintritt. Diese kann nur beobachtet werden, wenn man mit niedrigen

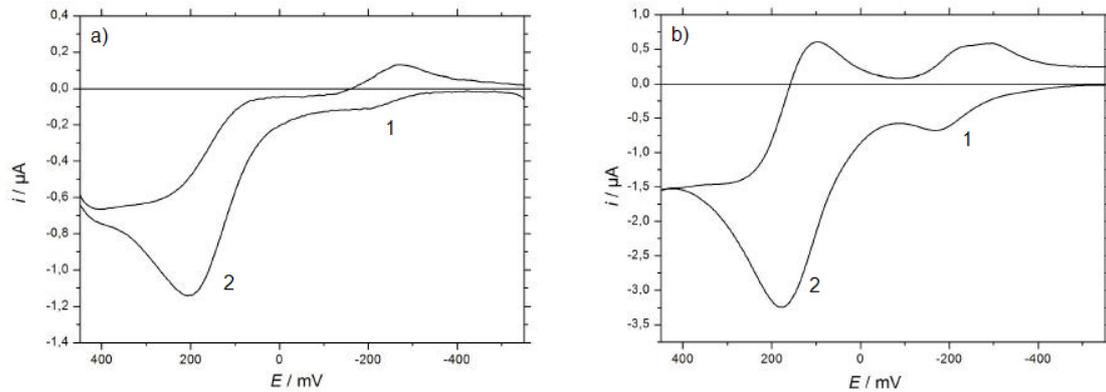


Abbildung 4.10: CVG von SQO in DMSO ($c = 0,1164 \text{ mM}$). a) $v = 10 \text{ mV/s}$,
b) $v = 200 \text{ mV/s}$.

Vorschubgeschwindigkeiten von 10 mV/s bis maximal 50 mV/s misst. In dieser Folge-reaktion reagiert das oxidierte SQO und steht dann für die Reduktion nicht mehr zur Verfügung. Bei schnelleren Geschwindigkeiten hingegen hat die Folgereaktion keinen Einfluss, und man erkennt ein Signal 2 mit Rückpeak.

Resultate einer einzelnen CV-Messreihe von SQO in DMSO

Im folgenden werden die Messergebnisse einer exemplarischen Messreihe von SQO in DMSO diskutiert. In allen Tabellen und CVG von SQO-Messungen ist zu beachten, dass die Potentialwerte auf das Formalpotential von Fc in DMSO (51 mV gegen Ag/Ag^+) bezogen sind [12]. Elektrochemische Messungen des SQO in DMSO konnten nur bis zu einem positiven Potential von $+500 \text{ mV}$ durchgeführt werden, da das Potentialfenster von DMSO keine analysierbaren Messungen über diese Begrenzung hinaus erlauben würde. Gemessen wurde in dieser exemplarischen Messreihe bei drei verschiedenen SQO-Konzentrationen mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 10 V/s in einem Messbereich von -500 mV bis $+450 \text{ mV}$. Bei CV-Messungen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s ergaben alle grundstromkorrigierten CVG dieser Messreihe sich schneidende Kurven und konnten daher nicht ausgewertet werden. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ab 5 V/s waren meist aufgrund zu stark verzerrter Kurven keine Auswertungen möglich.

Tabelle 4.19: E_p^{ox} des Signals 2 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\text{SQO})/\text{mM}$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-	-	226
0,05	1	203	226	219
0,10	1	202	210	-
0,10	10	205	208	216
0,20	1	203	-	-
0,20	10	203	206	215
0,50	10	201	204	211
0,50	100	202	202	206
1,00	10	199	201	215
1,00	100	197	199	205
2,00	10	195	200	207
2,00	100	192	193	198

Tabelle 4.20: E_p^{red} des Signals 2 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\text{SQO})/\text{mM}$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-	-	-
0,05	1	109	105	100
0,10	1	109	117	-
0,10	10	112	111	107
0,20	1	117	-	-
0,20	10	114	112	109
0,50	10	115	114	113
0,50	100	115	113	112
1,00	10	113	107	97
1,00	100	105	111	103
2,00	10	105	96	89
2,00	100	112	104	96

Tabelle 4.21: E^0 des Signals 2 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(SQO)/mM$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-	-	-
0,05	1	156	161	160
0,10	1	156	164	-
0,10	10	159	160	162
0,20	1	160	-	-
0,20	10	159	159	162
0,50	10	158	159	162
0,50	100	159	158	159
1,00	10	156	154	156
1,00	100	151	155	154
2,00	10	150	148	148
2,00	100	152	149	147
$\bar{\sigma}$		155,77	156,45	156,56
$\bar{\sigma} = 156 \pm 5$				

Tabelle 4.22: ΔE_p des Signals 2 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(SQO)/mM$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-	-	-
0,05	1	93	111	119
0,10	1	93	93	-
0,10	10	93	97	109
0,20	1	86	-	-
0,20	10	89	94	106
0,50	10	86	90	98
0,50	100	87	89	94
1,00	10	86	94	118
1,00	100	92	88	102
2,00	10	90	104	118
2,00	100	80	89	102

Tabelle 4.23: i_p^{ox} des Signals 2 in μA von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(SQO)/mM$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-	-	3,946
0,05	1	2,642	3,505	4,674
0,10	1	3,242	6,102	-
0,10	10	2,849	5,374	7,647
0,20	1	3,752	-	-
0,20	10	3,855	6,885	9,655
0,50	10	6,177	10,570	14,730
0,50	100	6,347	11,390	16,370
1,00	10	8,398	14,830	20,560
1,00	100	8,672	15,500	21,840
2,00	10	12,490	21,240	29,710
2,00	100	11,940	21,880	30,930

Tabelle 4.24: i_p^{red}/i_p^{ox} des Signals 2 von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(SQO)/mM$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-	-	-
0,05	1	0,350	0,499	0,504
0,10	1	0,396	0,548	-
0,10	10	0,512	0,556	0,604
0,20	1	0,344	-	-
0,20	10	0,585	0,643	0,692
0,50	10	0,638	0,694	0,761
0,50	100	0,666	0,694	0,751
1,00	10	0,672	0,721	0,773
1,00	100	0,705	0,721	0,787
2,00	10	0,710	0,742	0,755
2,00	100	0,797	0,766	0,788

Tabelle 4.25: $i_p^{ox}/(\sqrt{v} \cdot c)$ des Signals 2 in $\text{mA} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{mV})^{-1/2}$ von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\text{SQO})/\text{mM}$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-	-	1,883
0,05	1	3,210	1,992	1,411
0,10	1	2,785	2,453	-
0,10	10	2,448	2,160	1,632
0,20	1	2,279	-	-
0,20	10	2,342	1,957	1,457
0,50	10	2,373	1,900	1,406
0,50	100	2,439	2,047	1,562
1,00	10	2,282	1,885	1,387
1,00	100	2,356	1,970	1,474
2,00	10	2,399	1,909	1,418
2,00	100	2,294	1,966	1,476
	\emptyset	2,473	2,024	1,511

Tabelle 4.26: E_p^{ox} des Signals 1 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\text{SQO})/\text{mM}$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-191	-188	-188
0,05	1	-177	-188	-176
0,10	1	-161	-166	-
0,10	10	-166	-168	-172
0,20	1	-169	-	-
0,20	10	-171	-172	-172
0,50	10	-163	-170	-170
1,00	10	-155	-162	-163
1,00	100	-	-	-170
2,00	10	-133	-160	-166
2,00	100	-	-166	-174
5,00	10	-	-	-141
5,00	100	-	-	-161
10,00	100	-135	-	-154

Tabelle 4.27: E_p^{red} des Signals 1 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\text{SQO})/\text{mM}$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-263	-270	-273
0,05	1	-272	-275	-283
0,10	1	-277	-275	-
0,10	10	-270	-285	-293
0,20	1	-279	-	-
0,20	10	-285	-293	-301
0,50	10	-236	-	-317
1,00	10	-241	-234	-
1,00	100	-	-	-
2,00	10	-249	-228	-226
2,00	100	-	-217	-216
5,00	10	-	-	-257
5,00	100	-	-	-237
10,00	100	-253	-	-260

Tabelle 4.28: E^0 des Signals 1 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\text{SQO})/\text{mM}$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	-227	-229	-231
0,05	1	-225	-232	-230
0,10	1	-219	-221	-
0,10	10	-218	-227	-233
0,20	1	-224	-	-
0,20	10	-228	-233	-237
0,50	10	-200	-	-244
1,00	10	-198	-198	-
1,00	100	-	-	-
2,00	10	-191	-194	-196
2,00	100	-	-192	-195
5,00	10	-	-	-199
5,00	100	-	-	-199
10,00	100	-194	-	-207
	\emptyset	-212,30	-215,44	-216,85
$\emptyset = -215 \pm 17$				

Tabelle 4.29: ΔE_p des Signals 1 in mV von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(SQO)/mM$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	72	82	85
0,05	1	95	87	107
0,10	1	116	109	-
0,10	10	104	117	121
0,20	1	110	-	-
0,20	10	114	121	129
0,50	10	73	-	147
1,00	10	86	72	-
1,00	100	-	-	-
2,00	10	116	68	60
2,00	100	-	51	42
5,00	10	-	-	116
5,00	100	-	-	76
10,00	100	118	-	106

Tabelle 4.30: i_p^{ox} des Signals 1 in μA von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(SQO)/mM$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	0,087	0,301	0,485
0,05	1	0,175	0,642	0,753
0,10	1	0,444	0,416	-
0,10	10	0,258	0,495	0,804
0,20	1	0,453	-	-
0,20	10	0,438	0,988	1,562
0,50	10	0,817	1,821	2,775
1,00	10	1,048	2,666	4,041
1,00	100	-	-	3,646
2,00	10	1,755	3,989	6,267
2,00	100	-	3,779	5,846
5,00	10	-	-	10,600
5,00	100	-	-	10,890
10,00	100	3,766	-	16,710

Tabelle 4.31: $i_p^{ox}/(\sqrt{v} \cdot c)$ des Signals 1 in $\text{mA} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{mV})^{-1/2}$ von SQO in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\text{SQO})/\text{mM}$		
		0,1164	0,2488	0,4686
0,02	1	0,167	0,270	0,231
0,05	1	0,213	0,365	0,227
0,10	1	0,382	0,167	-
0,10	10	0,221	0,199	0,172
0,20	1	0,275	-	-
0,20	10	0,266	0,281	0,236
0,50	10	0,314	0,327	0,265
1,00	10	0,285	0,339	0,273
1,00	100	-	-	0,246
2,00	10	0,337	0,359	0,299
2,00	100	-	0,340	0,279
5,00	10	-	-	0,320
5,00	100	-	-	0,329
10,00	100	0,324	-	0,357
	\emptyset	0,278	0,294	0,269
$\emptyset = 0,28 \pm 0,06$				

In dieser Messreihe wurde bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s bis 5 V/s jeweils mit zwei verschiedenen Empfindlichkeiten (bei 100 mV/s und 200 mV/s mit 1 μ A und 10 μ A; bei 500 mV/s, 1000 mV/s, 2000 mV/s und 5 V/s mit 10 μ A und 100 μ A) gemessen, da man wie bei den Fc-Messungen in DMSO Qualitätsunterschiede aufgrund unterschiedlicher Empfindlichkeitseinstellungen wahrnehmen konnte (vgl. Abschnitt 4.3.1). Alle abgeschnittenen Kurven (Abschnitt 6.4.1) wurden davon nicht ausgewertet. Die Potentialwerte des Signals 2 (Tabelle 4.19 - 4.22) sind relativ konstant, zumindest ist kein systematischer Anstieg der Oxidationspeakpotentiale (Tabelle 4.19) bzw. Abfall der Reduktionspeakpotentiale (Tabelle 4.20) erkennbar. Demzufolge sind die Peakpotentialdifferenzen (Tabelle 4.22) innerhalb einer Konzentration konstant, es ist lediglich eine leichte Zunahme bei höheren SQO-Konzentrationen aufgrund des iR -drops (vgl. Abschnitt 4.2.4) sichtbar. Die Mittelwerte der Formalpotentiale (Tabelle 4.21) der einzelnen Konzentrationen sind konstant und betragen (156 ± 5) mV. Die Oxidationsströme (Tabelle 4.23) steigen erwartungsgemäß mit ansteigendem v und $c(\text{SQO})$ an. Das Peakstromverhältnis (Tabelle 4.24) $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ ist immer kleiner 1, steigt aber mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit v . Die in diesem Abschnitt bereits konstatierte Folgereaktion, deren Einfluss mit zunehmendem v abnimmt, kann diesen Effekt des ansteigenden $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ für Signal 2 erklären. Ebenso wie bei den CV-Messungen von Fc in DMSO fällt auch hier der normierte Strom (Tabelle 4.25) bei einer Konzentration mit steigendem v ab (Abschnitt 4.3). Im Gegensatz zu den Fc-Messungen kann man bei den SQO-Messungen zudem für Signal 2 einen abfallenden normierten Strom innerhalb einer Konzentrationsreihe beobachten. Dies kann an Adsorptionseffekten liegen. Die Auswertungen des Signals 1 erbrachten für die Potentialwerte (Tabellen 4.26 - 4.29) keine konstanten Werte. Die Oxidationspotentiale (Tabelle 4.26) und Reduktionspotentiale (Tabelle 4.27) stiegen mit zunehmendem v , teilweise um über 50 mV. Für die Peakpotentialdifferenzen (Tabelle 4.29) ergeben sich stark variierende Werte, welche unabhängig von v und $c(\text{SQO})$ sind. Das Formalpotential (Tabelle 4.28) beträgt (-215 ± 17) mV und ist damit wenig konstant, erkennbar an der großen Standardabweichung. Die Oxidationsströme steigen hingegen wie erwartet mit zunehmendem v und $c(\text{SQO})$ an. Auch die normierten Stromwerte sind mit $(0,28 \pm 0,06) \text{ mA} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{mV})^{-1/2}$ näherungsweise konstant.

Resultate der CV-Messungen von SQO in DMSO

Aus den obigen Messergebnissen kann man einen Durchschnittswert für die Formalpotentiale der beiden Signale angeben. Die Mittelwerte der E^0 aller auswertbaren CV-Messungen von SQO in DMSO betragen für Signal 1 (-218 ± 16) mV und für Signal 2 $(+155 \pm 9)$ mV. Ein Peakstromverhältnis des Signals 1 konnte nicht berechnet werden, da man bei Messungen bis 500 mV und einem darauf folgenden anderen Signal keinen eindeutigen Wert für i_{sp} angeben kann. Außerdem kann man bei einigen CVG kein klar abgrenzbares Signal 1 mit eindeutigen Peaks bestimmen. Probleme mit der Peakpotentialbestimmung können entweder durch ein unscharfes Signal entstehen (Abbildung

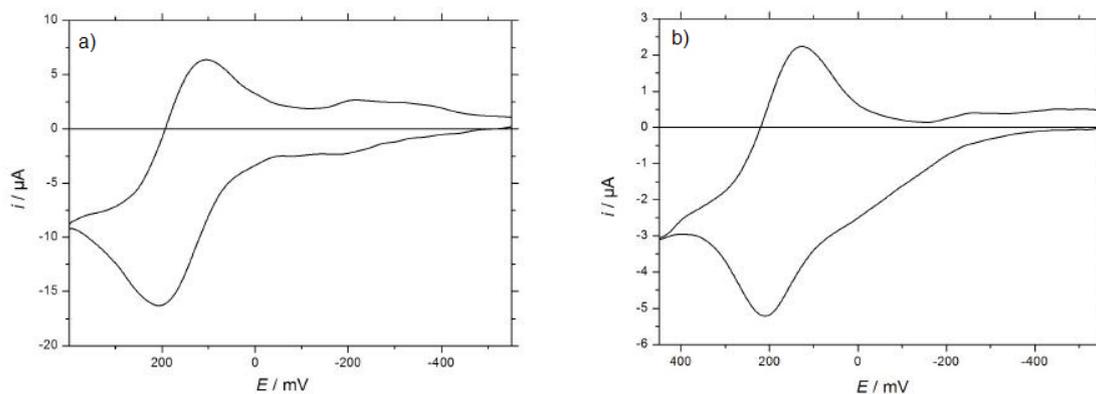


Abbildung 4.11: CVG von SQO in DMSO. a) $c = 0,4686 \text{ mM}$, $v = 500 \text{ mV/s}$,
b) $c = 0,0228 \text{ mM}$, $v = 1000 \text{ mV/s}$.

4.11a) oder darauf zurückzuführen sein, dass der Oxidationspeak des Signals 1 erst im Stromanstieg des Oxidationspeaks des Signals 2 zu finden ist (Abbildung 4.11b).

Diese Probleme lassen sich beheben, wenn man nur bis zu einem Umschaltpotential von 0 mV misst. Somit könnte man zwar ein Peakstromverhältnis angeben, allerdings sind in diesem Fall die Signale 1 nur bei hohen Konzentrationen und dann auch nur sehr schlecht sowie ohne eindeutige Peaks sichtbar. Daher wurde keine Berechnung des Peakstromverhältnisses von Signal 1 durchgeführt.

Das Peakstromverhältnis von Signal 2 hingegen lässt sich ohne Probleme bestimmen. Es fällt auf, dass für alle durchgeführten CV-Messungen $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}} < 1$ ist. Man erkennt einen Anstieg des Peakstromverhältnisses mit steigender Vorschubgeschwindigkeit. Er entsteht wahrscheinlich durch die Folgereaktion, die mit steigender Vorschubgeschwindigkeit immer weniger Einfluss besitzt.

Die Werte der normierten Ströme werden im nachfolgenden Abschnitt „Adsorptionseffekte“ beurteilt. Eine ausführliche Diskussion zu den Peakpotentialdifferenzen wird im Abschnitt „Elektronentransfer“ geführt.

4.4.1 Adsorptionseffekte

Informationen über das Adsorptionsverhalten eines redoxaktiven Moleküls kann man anhand zweier Fakten erhalten. Einerseits sind die CVG adsorptionskontrollierter Redoxsysteme oft symmetrisch zur Potentialachse (Abbildung 3.3), andererseits sind die Oxidationsströme proportional zu den Vorschubgeschwindigkeiten. Falls die Oxidationsströme hingegen proportional zu \sqrt{v} sind, so sind die elektrochemischen Vorgänge diffusions- und nicht adsorptionskontrolliert.

Der Effekt der zusammengesetzten Peaks und damit der Achsensymmetrie der beiden Signale (Abschnitt 3.1.1) - Signal 1 und Signal 2 - trat nicht auf, im Gegenteil: ΔE_p war bei beiden Signalen nicht kleiner als 59 mV, sondern deutlich größer.

Die charakteristischere Tatsache, ob ein Redoxsystem adsorptionskontrolliert ist oder nicht, erhält man bei einer Auftragung der Oxidationsströme gegen die dazugehörigen v (Abbildung 4.12a, 4.13a) beziehungsweise gegen \sqrt{v} (Abbildung 12b, 13b). In den Abbildungen 4.12 und 4.13 steht jeder Punkt für eine CV-Messung, miteinander verbundene Punkte symbolisieren CV-Messungen bei derselben SQO-Konzentration.

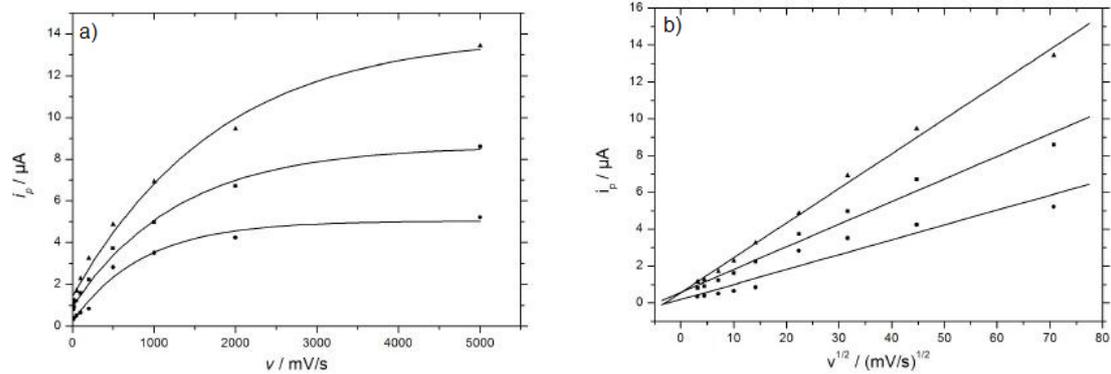


Abbildung 4.12: Abhängigkeit des Peakstroms für Signal 2 bei drei verschiedenen Konzentrationen von SQO in DMSO $c_1 = 0,0228$ mM, $c_2 = 0,0714$ mM, $c_3 = 0,1164$ mM im CVG von SQO in DMSO. a) von v , b) von $v^{1/2}$.

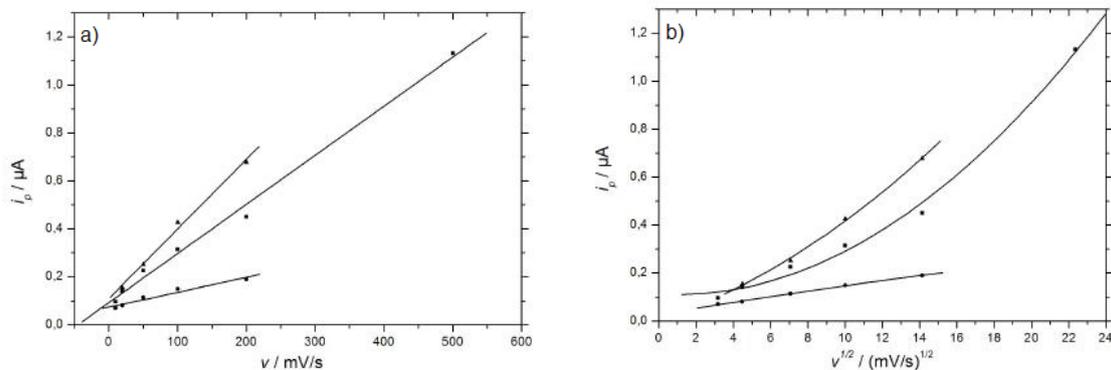


Abbildung 4.13: Abhängigkeit des Peakstroms für Signal 1 bei drei verschiedenen Konzentrationen von SQO in DMSO $c_1 = 0,0228$ mM, $c_2 = 0,0714$ mM, $c_3 = 0,1164$ mM im CVG von SQO in DMSO. a) von v , b) von $v^{1/2}$.

Anhand der Auftragungen aus den Abbildungen 4.12 und 4.13 sieht man nun, dass Signal 2 diffusionskontrolliert ist, wohingegen Signal 1 eher adsorptionskontrolliert ist.

4.4.2 Elektronentransfer

Das untersuchte ferrocenmodifizierte Silsesquioxan **1** besitzt acht redoxaktive Zentren. Es gilt nun herauszufinden, ob die acht Fc-Einheiten bei ähnlichen oder unterschiedlichen Potentialen oxidiert werden. Betrachtet man das CVG von SQO in DMSO (Abbildung 4.10b), so erkennt man das adsorptionskontrollierte Signal 1 und das diffusionskontrollierte Signal 2. Da man nur einen Oxidationspeak beim Signal 2 erkennt, liegen wahrscheinlich die Formalpotentiale der acht Redoxprozesse nahe beieinander [42]. Bei einem Elektronentransfer mit acht Elektronen, wobei die acht Fc-Einheiten miteinander wechselwirken, müsste ein scharfer Peak im CVG zu sehen sein mit einer Peakpotentialdifferenz von

$$\Delta E_p = \frac{58 \text{ mV}}{8} = 7,25 \text{ mV}.$$

Dies ist aber nicht der Fall. Alle gemessenen ΔE_p waren sogar größer als 58 mV, was auf einen Einelektronenübergang hinweisen würde. Geht man von einem Einelektronenübergang aus, kann man mit Hilfe der Randles-Ševčik-Gleichung den Diffusionskoeffizienten bestimmen. Umgeformt nach dem Diffusionskoeffizienten D ergibt sich folgende Formel:

$$D = \left(\frac{i_p}{2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A v^{1/2} c^0} \right)^2 \quad (4.16)$$

Setzt man in Gleichung (4.16) $n = 1$ ein, erhält man aus allen CV-Messungen des SQO Diffusionskoeffizienten, die zwischen $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen. Eine CV-Messung erbrachte sogar ein $D(\text{SQO})$ von $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Der Mittelwert von 57 CV-Messungen des SQO in DMSO liegt bei $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Vergleicht man diesen Wert mit dem abgeschätzten $D(\text{SQO})$ aus Abschnitt 4.3.4, so stellt man fest, dass ersterer 27 Mal höher ist als der abgeschätzte. Dieser sehr hohe Diffusionskoeffizient kann nur mit einem zu starken Stromfluss i erklärt werden, da alle anderen Größen konstant bleiben. Dies bedeutet, dass die gemessenen Ströme für einen Einelektronentransfer zu hoch sind. Daher ist die Annahme, dass nur ein Elektron übertragen wird, offensichtlich falsch.

Nimmt man nun an, dass acht Elektronen unabhängig voneinander übertragen werden, so muss man die Randles-Ševčik-Gleichung verändern. Dann gilt:

$$D = \left(\frac{i_p/8}{2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A v^{1/2} c^0} \right)^2 \quad (4.17)$$

Setzt man nun $n^{3/2} = 1$ und errechnet für alle CV-Messungen des SQO den Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (4.17), so erhält man: $(0,38 \pm 1,35) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Lässt man die oben erwähnte CV-Messung des SQO mit einem zuvor berechneten $D(\text{SQO})$ von $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei der Berechnung unberücksichtigt, erhält man für den Diffusionskoeffizienten von SQO in DMSO, $D(\text{SQO})$: $(0,24 \pm 0,34) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Standardabweichung dieser Diffusionskoeffizientenberechnung ist auffällig hoch. Dies kann daran liegen, dass auch die normierten Ströme mit steigender Konzentration stark abfallen und diese ebenfalls eine große Standardabweichung von 82% (falls man alle

CV-Messungen von SQO berücksichtigt) bzw. von 48% (falls man die eine CV-Messung mit dem $D(\text{SQO})$ ausschließt) aufweisen. Im folgenden Abschnitt soll der experimentell bestimmte Wert für $D(\text{SQO})$ abgeschätzt werden.

4.4.3 Diffusionskoeffizientabschätzung von SQO in DMSO

Es gibt eine Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten von SQO, $D(\text{SQO})$, in DMSO abzuschätzen, sofern der Diffusionskoeffizient von Ferrocen, $D(\text{Fc})$, in DMSO bekannt ist. $D(\text{Fc})$ in DMSO wurde durch die CV-Messungen experimentell ermittelt, er beträgt $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (vgl. Abschnitt 4.3). Parker fand, dass der Quotient aus den Diffusionskoeffizienten zweier Stoffe im gleichen Lösungsmittel umgekehrt proportional ist zu deren molaren Massen M [43]:

$$\frac{D(\text{SQO})}{D(\text{Fc})} = \frac{M(\text{Fc})}{M(\text{SQO})} \quad (4.18)$$

Mit $M(\text{Fc}) = 186,04 \text{ g/mol}$ und $M(\text{SQO}) = 2577,744 \text{ g/mol}$ lässt sich mit Gleichung (4.18) $D(\text{SQO})$ in DMSO abschätzen. Umgeformt nach $D(\text{SQO})$ und nach Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich:

$$D(\text{SQO}) = \frac{M(\text{Fc}) \cdot D(\text{Fc})}{M(\text{SQO})} = \frac{186,04 \text{ g/mol} \cdot 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}}{2577,744 \text{ g/mol}} = 0,33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Demnach liegt $D(\text{SQO})$ in DMSO also fast 14 Mal niedriger als der Wert für $D(\text{Fc})$ in DMSO. Der Vergleich des abgeschätzten Wertes mit den experimentell ermittelten Resultaten von $0,24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $0,38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Der abgeschätzte $D(\text{SQO})$ liegt zwischen den beiden experimentell bestimmten $D(\text{SQO})$. Demzufolge war also die Annahme, dass bei Verbindung 1 acht Elektronen übertragen werden, sinnvoll.

4.5 DPV-Messungen von SQO in DMSO

4.5.1 Bestimmung der Formalpotentiale von SQO

Aufgrund des Empfindlichkeitsproblems des SQO werden zu den CV-Messungen zusätzlich Differentialpulsvoltammetrie-Messungen durchgeführt, um die Ergebnisse für die Formalpotentiale des SQO in DMSO aus Abschnitt 4.4 abzusichern. Schon bei einer SQO-Konzentration von 0,02 mM erhält man ein Differentialpulsvoltammogramm (DPVG) mit zwei deutlich erkennbaren und analysierbaren Signalen. Abbildung 4.14a zeigt solch ein DPGV. Dabei erkennt man einen kleinen Peak bei -251 mV und einen größeren Peak bei 129 mV. Mit steigender Konzentration werden die Signale immer deutlicher, Abbildung 4.14b wurde bei einer Konzentration von 0,2488 mM aufgenommen. Hier erscheint Signal 1 bei -239 mV und Signal 2 bei 137 mV. Die Potentialwerte aller dargestellten und ausgewerteten DPGV sind wie schon bei den CVG mit -51 mV

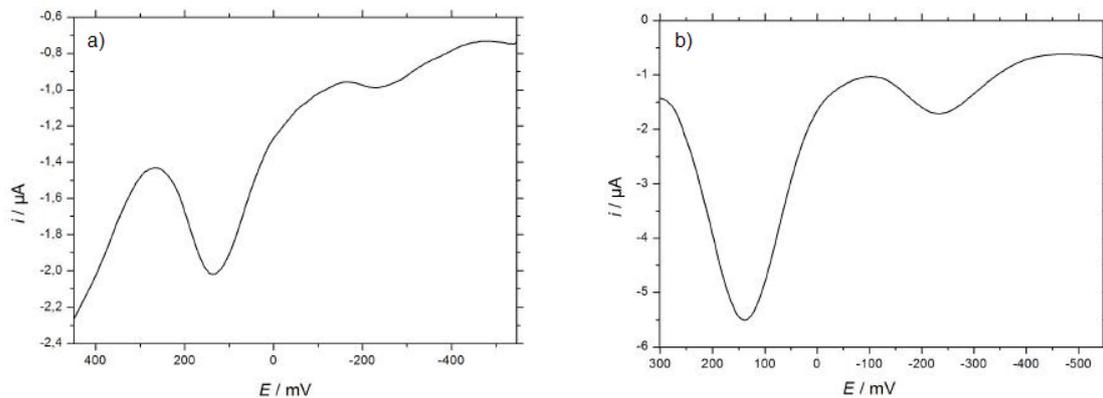


Abbildung 4.14: DPVG von SQO in DMSO ($v = 20 \text{ mV/s}$, Pulsweite = 50 ms).
a) $c = 0,0228 \text{ mM}$, b) $c = 0,2488 \text{ mM}$.

(E^0 von Fc gegen Ag/Ag^+ in DMSO) korrigiert.

Die Mittelwerte der beiden Signale aller durchgeführten DPV-Messungen ergaben für Signal 1 einen Wert von $(-239 \pm 7) \text{ mV}$ (aus 28 Einzelmessungen) und für Signal 2 einen Wert von $(130 \pm 7) \text{ mV}$ (aus 45 Einzelmessungen). Bei der Interpretation muss man aber darauf achten, dass die Extremstellen E_{max} der DPVG nicht mit den Formalpotentialen E^0 identisch sind. Nach Bard/Faulkner [25] gilt:

$$E^0 = E_{\text{max}} + \frac{\Delta E}{2} \quad (4.19)$$

Dabei ist ΔE die Pulsamplitude des Experiments (Abschnitt 3.1.3). Es wurde bei allen aufgenommenen DPVG mit einer Pulsamplitude von 50 mV gemessen. Somit erhält man als Mittelwerte für die E^0 bei Signal 1 einen Wert von -214 mV und bei Signal 2 einen Wert von 155 mV .

Diese durch DPV-Messungen gewonnenen Standardpotentiale des SQO stimmen sehr gut mit den durch CV-Messungen (vgl. Abschnitt 4.4) ermittelten überein.

4.6 CA-Messungen von SQO in DMSO

4.6.1 Bestimmung der Anzahl an übertragenen Elektronen bei SQO

Die Anzahl an übertragenen Elektronen bei SQO könnte sich mit Hilfe der Malachescyformel (Gleichung 4.9) ermitteln lassen [39]:

$$n = \frac{(i_p)^2/v}{(i \sqrt{t})^2} \cdot 0,0413$$

Man geht analog vor wie in Abschnitt 4.3.2, wo die Anzahl an übertragenen Elektronen für Ferrocen durch Messwerte aus CV- und CA-Experimenten berechnet wurde.

Man wählt ein geeignetes CAG aus, bei dem sich nach der Cottrell-Transformation ein konstanter Wert für $(i\sqrt{t})^2$ ergibt. Abbildung 4.15a zeigt beispielsweise solch ein CAG. Hier ergibt die Cottrell-Transformation (Abbildung 4.15b) einen konstanten Wert von $1,254 \cdot 10^{-4} \text{ A(ms)}^{1/2}$. Rechnet man diesen Wert in die Einheit $\text{A(s)}^{1/2}$ um, erhält man $3,965 \cdot 10^{-6} \text{ A(s)}^{1/2}$.

In den CAG des SQO treten starke Schwingungen der Stromwerte am Anfang der Messung auf. Diese hohen Ströme könnten durch Adsorptionseffekte verursacht worden sein, welche bereits bei CV-Messungen von 1 analysiert wurden (Abschnitt 4.4.1).

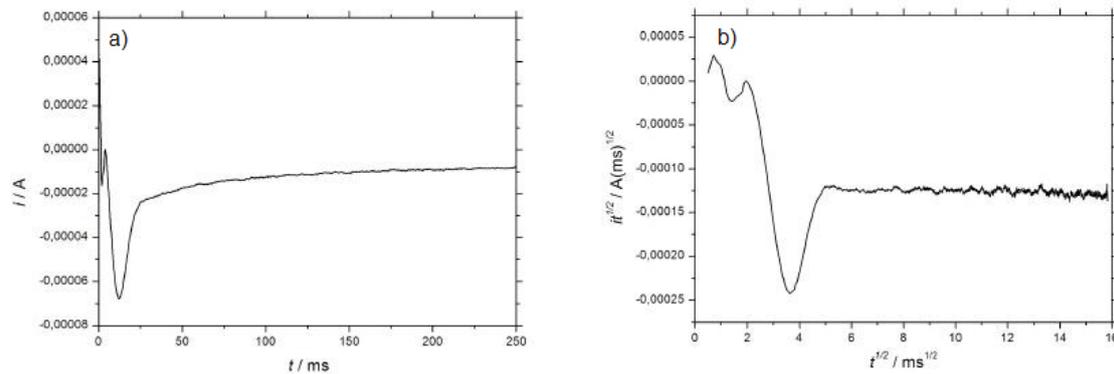


Abbildung 4.15: CAG von SQO in DMSO ($c = 0,2488 \text{ mM}$, Pulsweite = 250 ms). a) Strom-Zeit-Kurve, b) nach Cottrell-Transformation.

Das CAG aus Abbildung 4.15a wurde mit einer Pulsweite von 250 ms, einer Empfindlichkeit von $100 \mu\text{A}$ und einer SQO-Konzentration von $0,2488 \text{ mM}$ aufgenommen. Nun benötigt man noch $(i_p)^2/v$ aus einer CV-Messung, welche ebenfalls bei einer SQO-Konzentration von $0,2488 \text{ mM}$ aufgenommen wurde. Die möglichen CV-Werte aus dieser Konzentration liegen zwischen $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ A}^2/\text{V}$ und $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ A}^2/\text{V}$. Nimmt man den Mittelwert $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ A}^2/\text{V}$ dieser Daten und setzt ihn zusammen mit den $3,965 \cdot 10^{-6} \text{ A(s)}^{1/2}$ in Gleichung (4.13) ein, so erhält man:

$$n = \frac{(i_p)^2/v}{(i\sqrt{t})^2} \cdot 0,0413 = \frac{2,4 \cdot 10^{-10}}{(3,965 \cdot 10^{-6})^2} \cdot 0,0413 = 0,63$$

Verwendet man alle CV-Messungen der gleichen Konzentration, so erhält man für die Anzahl an übertragenen Elektronen $0,47 \leq n \leq 0,99$.

Mit dieser Methode lässt sich also die erwartete Zahl von acht übertragenen Elektronen bei der Redoxreaktion von SQO nicht nachweisen. Der Grund dafür liegt darin, dass man bei der Malachowsky-Methode von einem reversiblen Elektronentransfer ausgeht, bei dem alle Elektronen gekoppelt übertragen werden. Im vorliegenden Fall sind allerdings die Kriterien eines reversiblen Redoxsystems (Abschnitt 3.1.1) nicht zufriedenstellend erfüllt. Beispielsweise ist das Peakstromverhältnis deutlich unter 1 und ΔE_p

ist wesentlich größer als 58 mV.

Bei einem gekoppelten Elektronentransfer der redoxaktiven Zentren würden sich die Ströme der einzelnen Oxidationen der acht Elektronen nicht addieren. Vielmehr würde i mit $n^{3/2}$ anwachsen. In einem solchen Fall könnte man die Malacheskymethode anwenden und einen Achtelektronenübergang nachweisen. Bei Verbindung **1** werden die Elektronen aber offensichtlich voneinander unabhängig übertragen. Dadurch addieren sich auch die einzelnen Oxidationsströme der acht Teilreaktionen. Somit kann man in die Malacheskymethode nur die Stromwerte eines Einelektronenübergangs einsetzen, und man erhält als Anzahl an übertragenen Elektronen immer $n = 1$.

Will man diese Tatsache berücksichtigen, so muss man die Malacheskymethode modifizieren. Die Cottrell-Gleichung

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c^0}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad (4.20)$$

bleibt unverändert, wohingegen die Randles-Ševčík-Gleichung etwas abgeändert werden muss. Die modifizierte Randles-Ševčík-Gleichung lautet dann:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n A D^{1/2} v^{1/2} c^0 \quad (4.21)$$

Die Malacheskymethode basiert nun auf einer Kombination dieser beiden Gleichungen (4.20 und 4.21), allerdings kürzt sich dabei die Anzahl n an übertragenen Elektronen heraus, und n ist auf diese Weise nicht zu ermitteln.

4.7 CV-Messungen von N-Methyl-Ferrocencarboxamid

In diesem Abschnitt wird die elektrochemische Analyse einer redoxaktiven Modellspezies - N-Methyl-Ferrocencarboxamid, **2**, (Abbildung 4.16) - diskutiert.

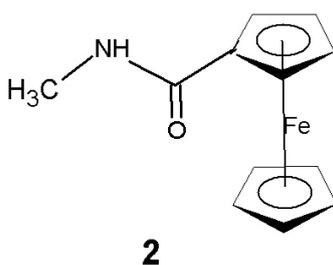


Abbildung 4.16: N-Methyl-Ferrocencarboxamid

N-Methyl-Ferrocencarboxamid (Verbindung **2**) besitzt einerseits mit seiner Ferrocen-Einheit dasselbe redoxaktive Zentrum, andererseits eine direkt an Fc gebundene elektronenziehende Säureamidgruppe wie **1**. Lediglich die Reste am Stickstoffatom der

Säureamidgruppe der Verbindungen **1** und **2** unterscheiden sich voneinander. Mit den CV-Messungen von **2** soll das elektrochemische Verhalten mit dem von Verbindung **1** verglichen und der Einfluss des Silsesquioxankerns von **1** untersucht werden. Aufgrund der ähnlichen Struktur der beiden Verbindungen könnte man ein ähnliches Formalpotential beider Verbindungen erwarten. Wäre dies der Fall, hätte der große Silsesquioxankern keinen entscheidenden Einfluss auf das Formalpotential von **1**.

Resultate einer einzelnen CV-Messreihe von **2** in DMSO

Nachfolgend wird eine CV-Messreihe von N-Methyl-Ferrocencarboxamid in DMSO dargestellt. Auch in diesem Abschnitt sind alle angegebenen Messwerte der CV-Messungen auf das Formalpotential von Fc in DMSO bezogen [12]. Es wurden drei verschiedene Konzentrationen vermessen.

Tabelle 4.32: E_p^{ox} von **2** in mV in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\mathbf{2})/\text{mM}$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	163	172	177
0,02	1	161	162	159
0,05	1	158	158	158
0,10	1	160	162	-
0,10	10	162	160	163
0,20	1	161	162	-
0,20	10	161	162	166
0,50	10	167	168	174
0,50	100	171	171	176
1,00	10	176	181	188
1,00	100	173	176	183
2,00	10	191	194	200
5,00	10	227	227	239

Tabelle 4.33: E_p^{red} von **2** in mV in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\mathbf{2})/\text{mM}$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	-	85	-
0,02	1	85	85	85
0,05	1	91	91	91
0,10	1	93	93	-
0,10	10	91	91	91
0,20	1	91	90	-
0,20	10	91	91	87
0,50	10	86	86	79
0,50	100	91	85	81
1,00	10	78	79	73
1,00	100	84	81	77
2,00	10	72	67	65
5,00	10	31	35	28

Tabelle 4.34: E^0 von **2** in mV in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\mathbf{2})/\text{mM}$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	-	129	-
0,02	1	123	124	122
0,05	1	125	125	125
0,10	1	127	128	-
0,10	10	127	126	127
0,20	1	126	126	-
0,20	10	126	127	127
0,50	10	127	127	127
0,50	100	131	128	129
1,00	10	127	130	131
1,00	100	129	129	130
2,00	10	132	131	133
5,00	10	129	131	134
	\emptyset	127,17	127,46	128,15
$\emptyset = 128 \pm 3$				

Tabelle 4.35: ΔE_p von 2 in mV in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(2)/mM$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	-	87	-
0,02	1	76	77	74
0,05	1	67	67	67
0,10	1	67	69	-
0,10	10	71	69	72
0,20	1	70	72	-
0,20	10	70	71	79
0,50	10	81	82	95
0,50	100	80	86	95
1,00	10	98	102	115
1,00	100	89	95	106
2,00	10	119	127	135
5,00	10	196	192	211

Tabelle 4.36: i_p^{ox} von 2 in μA in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(2)/mM$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	1,675	1,909	3,461
0,02	1	2,006	2,600	4,562
0,05	1	3,301	4,272	7,127
0,10	1	4,164	5,337	-
0,10	10	4,130	5,110	9,018
0,20	1	5,492	7,171	-
0,20	10	5,426	7,101	12,440
0,50	10	8,443	11,010	19,510
0,50	100	9,045	11,760	20,040
1,00	10	11,830	15,430	26,980
1,00	100	11,930	15,450	26,780
2,00	10	16,550	21,160	37,120
5,00	10	23,260	30,060	51,900

Tabelle 4.37: $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ von **2** in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\mathbf{2})/\text{mM}$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	-	0,524	-
0,02	1	0,500	0,513	0,503
0,05	1	0,546	0,563	0,603
0,10	1	0,721	0,741	-
0,10	10	0,734	0,702	0,743
0,20	1	0,761	0,777	-
0,20	10	0,756	0,788	0,830
0,50	10	0,842	0,877	0,907
0,50	100	0,871	0,873	0,907
1,00	10	0,880	0,909	0,579
1,00	100	0,954	0,951	0,583
2,00	10	0,928	0,953	0,549
5,00	10	0,889	0,923	0,443

Tabelle 4.38: $i_p^{\text{ox}}/(\sqrt{v} \cdot c)$ von **2** in $\text{mA} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{mV})^{-1/2}$ in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu\text{A}/\text{V}$	$c(\mathbf{2})/\text{mM}$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	1,940	1,701	1,649
0,02	1	1,642	1,638	1,537
0,05	1	1,709	1,702	1,519
0,10	1	1,525	1,503	-
0,10	10	1,512	1,439	1,359
0,20	1	1,422	1,428	-
0,20	10	1,405	1,414	1,325
0,50	10	1,383	1,387	1,315
0,50	100	1,481	1,481	1,350
1,00	10	1,370	1,374	1,285
1,00	100	1,381	1,376	1,276
2,00	10	1,355	1,333	1,251
5,00	10	1,204	1,198	1,106
	\emptyset	1,487	1,460	1,361
$\emptyset = 1,4 \pm 0,2$				

Die Peakpotentiale der Oxidation (Tabelle 4.32) und der Reduktion (Tabelle 4.33) verhalten sich ähnlich wie jene aus der Ferrocenmessreihe (Abschnitt 4.3) in DMSO. Damit steigen aufgrund der auseinanderdriftenden Peakpotentiale die Peakpotentialdifferenzen innerhalb einer Konzentration an (Tabelle 4.35), und es lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_s des Elektronentransfers bestimmen. Der Mittelwert der Formalpotentiale von **2** beträgt (128 ± 3) mV (Tabelle 4.34). Die Oxidationsströme (Tabelle 4.36) steigen erwartungsgemäß mit zunehmendem v und $c(\mathbf{2})$ an. Das Peakstromverhältnis (Tabelle 4.37) $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ ist kleiner 1 für alle CV-Messungen. Dies kann an einer möglichen Folgereaktion liegen, die eine Reduktion des oxidierten Substrats unterbindet. Je höher die Vorschubgeschwindigkeit ist, desto eher erreicht das Peakstromverhältnis den Wert 1, der für ein reversibles Redoxsystem erwartet wird. Die normierten Ströme (Tabelle 4.38) sind nahezu konstant und fallen mit zunehmendem v und $c(\mathbf{2})$ nur leicht ab. Bestimmt man den Diffusionskoeffizienten von **2**, so erhält man einen Mittelwert von $(4,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Dieser Diffusionskoeffizient unterscheidet sich nicht von dem Diffusionskoeffizienten von Fc in DMSO (Abschnitt 4.3). Auffällig an dieser Messreihe ist einerseits, dass ΔE_p mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit ansteigt (Tabelle 4.35), andererseits, dass der Diffusionskoeffizient dabei abfällt. Diese Effekte traten bereits bei den Ferrocen-Messungen in DMSO auf und wurden dort diskutiert (Abschnitt 4.3.1).

Abbildung 4.17 zeigt zwei CVG von **2** in DMSO mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

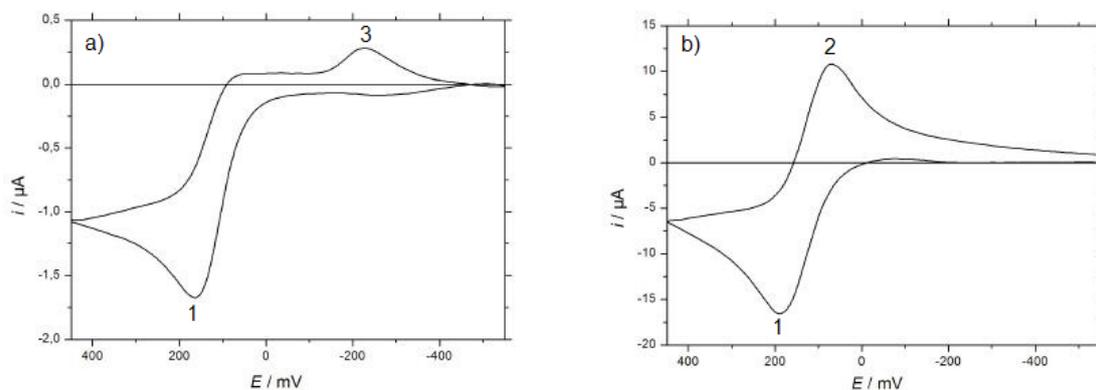


Abbildung 4.17: CVG von **2** in DMSO ($c = 0,2731 \text{ mM}$). a) $v = 10 \text{ mV/s}$, b) $v = 2000 \text{ mV/s}$.

Aus der Form der CVG (Abbildungen 4.17) lassen sich ebenso wie aus den Tabellen einige Erkenntnisse erschließen. Das Reduktions-Signal (Peak 2) des N-Methyl-Ferrocencarboxamids erkennt man bei mittleren bis hohen Vorschubgeschwindigkeiten im Bereich von -50 mV bis +450 mV. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s (Abbildung 4.17a) fehlt der (Reduktions-)Peak 2. Stattdessen taucht ein Reduktionssignal (Peak 3) bei -100 mV bis -300 mV auf.

Anscheinend macht sich bei geringer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s eine Folgereaktion nach der Oxidation des N-Methyl-Ferrocencarboxamids bemerkbar. Daher steht die oxidierte Form des N-Methyl-Ferrocencarboxamids für die Reduktion nicht mehr zur Verfügung. Stattdessen wird das Folgeprodukt der eingetretenen Folgereaktion in einem Potentialbereich von -100 mV bis -300 mV reduziert, es erscheint Peak 3. Je schneller gemessen wird, desto größer wird (Reduktions-)Peak 2, und desto kleiner (Reduktions-)Peak 3 des Folgeproduktes. Die Abbildungen 4.18 zeigen dieses Verhalten. Gemessen wurde dabei von links nach rechts mit einer zunehmenden Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s über 50 mV/s bis 100 mV/s. Die N-Methyl-Ferrocencarboxamid-Konzentration betrug jeweils 0,2731 mM. Anhand der CVG aus Abbildung 4.18 kommt man zu dem Schluss, dass es sich um einen sogenannten ECE-Mechanismus handelt, d.h. dass auf eine elektrochemische Reaktion (E) ein chemischer Schritt (C) und zuletzt wieder eine elektrochemische Reaktion (E) folgt [13].

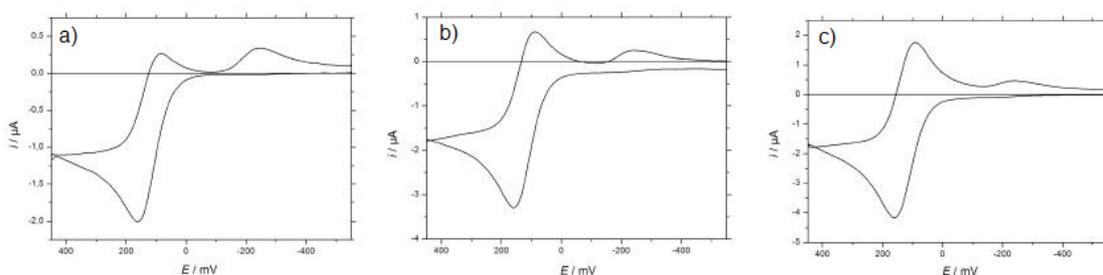


Abbildung 4.18: CVG von **2** in DMSO ($c = 0,2731 \text{ mM}$). a) $v = 20 \text{ mV/s}$, b) $v = 50 \text{ mV/s}$, c) $v = 100 \text{ mV/s}$.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_s von **2** in DMSO

Bei CV-Messungen von **2** in DMSO zeigte sich, dass ΔE_p mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit anstieg (Tabelle 4.35). Dadurch lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k_s des Elektronentransfers ebenso bestimmen wie schon beim System Fc/Fc^+ . Der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstanten k_s dieser Messreihe von **2** in DMSO (Tabelle 4.39) beträgt $(0,015 \pm 0,007) \text{ cm/s}$.

Mit steigender N-Methyl-Ferrocencarboxamid-Konzentration sinkt der k_s -Wert, gleichzeitig ist die Standardabweichung der Messreihe mit der höchsten Konzentration von **2** halb so groß und damit deutlich besser als die der beiden anderen Konzentrationsreihen. Bei hoher **2**-Konzentration scheint also die Zuverlässigkeit des ermittelten k_s -wertes zuzunehmen. Allerdings ist auch hier eine ausführliche Interpretation dieses Effekts wenig sinnvoll, da die Zuverlässigkeit der k_s -Bestimmung vermutlich nicht viel besser ist als die der Fc-Messung in DMSO (Abschnitt 4.3.4).

Tabelle 4.39: Geschwindigkeitskonstante k_s in cm/s von **2** in DMSO.

v/Vs^{-1}	Empfindlichkeit / $\mu A/V$	$c(2)/mM$		
		0,2731	0,3550	0,6637
0,01	1	-	0,0022	-
0,02	1	0,0056	0,0053	0,0062
0,05	1	0,0182	0,0182	0,0182
0,10	1	0,0257	0,0209	-
0,10	10	0,0173	0,0209	0,0151
0,20	1	0,0265	0,0214	-
0,20	10	0,0265	0,0245	0,0150
0,50	10	0,0210	0,0195	0,0117
0,50	100	0,0223	0,0158	0,0117
1,00	10	0,0153	0,0132	0,0095
1,00	100	0,0202	0,0166	0,0117
2,00	10	0,0122	0,0107	0,0094
5,00	10	0,0070	0,0077	0,0057
\emptyset		$0,018 \pm 0,007$	$0,016 \pm 0,007$	$0,011 \pm 0,003$
$\emptyset = 0,015 \pm 0,007$				

4.8 Vergleich von SQO und anderen Verbindungen

In dieser Arbeit wurden die Verbindungen **1** und **2** elektrochemisch analysiert. Die Cyclovoltammogramme der beiden Verbindungen ähneln einander bis auf kleine Unterschiede. Das Hauptsignal beider Verbindungen ist im Bereich von -50 mV bis +450 mV zu sehen. Bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten tritt bei beiden Verbindungen eine Folgereaktion ein, welche eine Reduktion des oxidierten Substrats unterbindet. Diese Tatsache lässt sich daran festmachen, dass der zugehörige Reduktionspeak bei niedrigen Messgeschwindigkeiten ausbleibt. Bei steigenden Vorschubgeschwindigkeiten wächst der Reduktionspeak an, und das Signal **2** nähert sich dem eines reversiblen Redoxsystems. CV-Messungen beider Verbindungen mit Messgeschwindigkeiten ab 5 V/s ergeben verzerrte, nicht auswertbare CVG.

Die Unterschiede der Verbindungen liegen im Potentialbereich zwischen -500 mV und -100 mV. Das SQO zeigt in diesem Bereich ein vorgelagertes, adsorptionskontrolliertes Signal, das bei allen Vorschubgeschwindigkeiten zu sehen ist. Bei N-Methyl-Ferrocencarboxamid hingegen wird nur bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten ein Reduktionspeak sichtbar, der von dem Folgeprodukt stammt.

Die Formalpotentiale beider Verbindungen liegen mit 155 mV bzw. 128 mV nahe beisammen. Bei einem Formalpotentialunterschied von 27 mV besitzt der Silsesquioxankern anscheinend nur einen geringen Einfluss auf das Redox-Verhalten der redoxaktiven Fc-haltigen Reste.

Potentialwerte von ähnlichen Verbindungen mit einem Carbonsäureamid-Substituenten der Fc-Einheit (Abbildung 4.19) wurden von Muñoz zu 146 – 188 mV gegen Fc/Fc⁺ bestimmt [45]. Hierbei wurde in Dimethylformamid, Dichlormethan und Acetonitril gemessen. Auch diese Formalpotentiale passen zu den ermittelten E^0 der Verbindungen **1** und **2**.

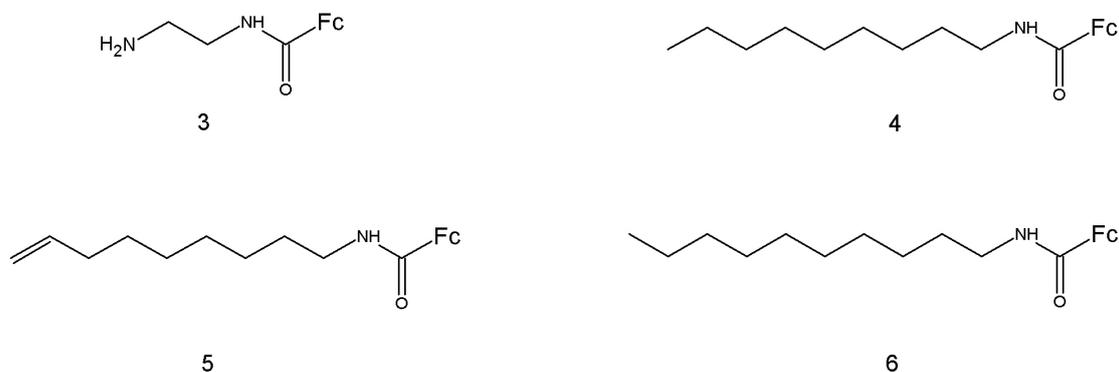


Abbildung 4.19: Ferrocencarboxamide

Des Weiteren ähneln die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **3** - **6** denen der Verbindungen **1** - **2**. Das Hauptsignal erscheint im Bereich zwischen -100 mV und +500 mV, allerdings weist lediglich Verbindung **5** eine Folgereaktion auf. **5** zeigt dabei dasselbe Verhalten wie **2**. Möglicherweise ist die Folgereaktion vom Lösungsmittel abhängig.

Die Potentiale der von Jutzi analysierten ferrocenmodifizierten Silsesquioxane betragen 558 mV bzw. 559 mV bezogen auf das Formalpotential von Decamethylferrocen. Rechnet man diese beiden Werte auf das in dieser Arbeit verwendete Bezugssystem Fc/Fc⁺ um [46], so betragen die Formalpotentiale dieser beiden ferrocenmodifizierten SQO 90 mV bzw. 91 mV. Diese Formalpotentiale sind mit 65 mV gegen die Formalpotentiale des SQO **1** deutlich stärker verschoben. Diese Verschiebung liegt sicherlich an der unterschiedlichen Anbindung der Fc-Einheiten. Die SQO von Jutzi enthalten keine Säureamidgruppe. Vielmehr ist das Dendrimer-Rückgrat über ein Si-Atom direkt mit einem der Cyclopentadienylliganden des Fc verknüpft. Der elektronenziehende Effekt der Amidgruppe fällt weg, die Elektronendichte am Fe-Atom ist höher. Dadurch sinkt das Potential, und die Oxidation wird bei niedrigerem E beobachtet.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Redox-Verhalten eines ferrocenmodifizierten Silsesquioxans mit Hilfe elektroanalytischer Messmethoden - Cyclovoltammetrie, Chronoamperometrie, Differentialpulsvoltammetrie - ermittelt. Nach der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels - DMSO - wurde eine effektive Reinigungsmethode dieses Lösungsmittels erarbeitet, die den Reinheitsanforderungen der Elektrochemie genügt.

Das Formalpotential des SQO wurde zu 156 mV, bezogen auf das Formalpotential des Ferrocens, bestimmt. Die Form der Cyclovoltammogramme des SQO zeigte zwei Signale, ein vorgelagertes adsorptionskontrolliertes Signal ($E^0 \approx -164$ mV) und ein diffusionskontrolliertes Hauptsignal. Der Reduktionspeak des Hauptsignals verschwindet durch eine Folgereaktion des gebildeten oxidierten Substrats bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit wird die Folgereaktion unterbunden, so dass ein annähernd reversibler Elektronentransfer stattfindet. Es werden acht Elektronen bei ähnlichen Potentialen unabhängig voneinander übertragen. Der Diffusionskoeffizient des SQO in DMSO wurde zu $0,24 \cdot 10^{-6}$ cm²/s berechnet.

N-Methyl-Ferrocencarboxamid wurde in DMSO ebenfalls mittels Cyclovoltammetrie elektrochemisch analysiert, um die zuvor erhaltenen Messergebnisse des SQO mit denen einer verwandten Substanz vergleichen zu können. Dabei wurde ein ähnliches elektrochemisches Verhalten des redoxaktiven Zentrums beobachtet und das Formalpotential zu 128 mV errechnet. Mit einem Formalpotentialunterschied der beiden untersuchten Verbindungen von weniger als 30 mV kann damit ein sehr geringer Einfluss des Silsesquioxankerns auf die Thermodynamik des Redoxverhaltens des SQO konstatiert werden.

Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weitere elektrochemische Parameter experimentell bestimmt: das Formalpotential von Fc in DMSO mit (51 ± 2) mV, die Geschwindigkeitskonstante k_s von Fc in DMSO mit $(0,02 \pm 0,01)$ cm/s, der Diffusionskoeffizient von Fc in DMSO mit $(5 \pm 2) \cdot 10^{-6}$ cm²/s, die Geschwindigkeitskonstante k_s von N-Methyl-Ferrocencarboxamid in DMSO mit $(0,015 \pm 0,007)$ cm/s und der Diffusionskoeffizient von N-Methyl-Ferrocencarboxamid in DMSO mit $(4,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$ cm²/s.

Das in dieser Arbeit untersuchte ferrocenmodifizierte Silsesquioxan ist ein Beispiel für redoxaktiv modifizierte Silsesquioxane. Interessant wäre die Untersuchung weiterer SQO mit unterschiedlichen Modifizierungen und redoxaktiven Zentren.

6 Experimenteller Teil

6.1 Geräte

6.1.1 Messgerät

Alle durchgeführten elektrochemischen Messungen (CV, CA, DPV) wurden mit der „electrochemical workstation“ BAS 100B/W der Firma Bioanalytical Systems durchgeführt. Die Messergebnisse wurden mit der zugehörigen Computer-Software BAS100W ausgewertet.

6.1.2 Messzelle

Für die elektrochemischen Messungen wurde eine Messzelle (Abbildung 6.1) aus Glas verwendet, die für ein Elektrolytvolumen von 15 – 25 ml ausgelegt ist. Die Messzelle besitzt fünf Öffnungen, von denen vier benötigt werden, um alle Elektroden - Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Doppelreferenzelektrode - zu fixieren. Zudem besitzt die Zelle noch ein Einleitungsrohr für Schutzgas (Argon) und zum Anschluss an eine Vakuumanlage.

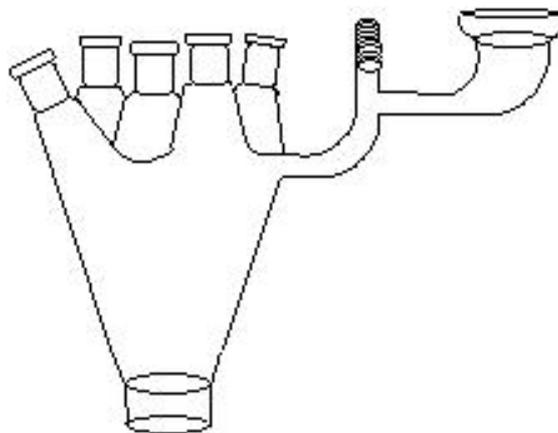


Abbildung 6.1: Messzelle für elektrochemische Messungen.

6.1.3 Elektroden

(i) *Arbeitselektrode* [30]

Das Herzstück einer CV-Messzelle bildet die Arbeitselektrode (Abbildung 6.2). Für

diese Arbeit wurde eine Scheibenelektrode aus Platin mit einem Durchmesser von circa 3 mm verwendet. Sie besteht aus einem „Elektrodentip“ (Firma Metrohm), der auf einen Stahlstift aufgeschraubt wird, welcher von einem Teflonmantel umgeben ist.

Zur Reinigung muss vor Beginn einer elektrochemischen Messreihe die Arbeitselektrode mit Polierpulver (Al_2O_3 der Firma Buehler) und Wasser auf einer speziellen Polierunterlage der Firma BAS (5 x 5 cm große Glasscheibe, auf der ein braunes, rundes, filzartiges Stoffstück aufgeklebt ist) nasspoliert werden. Die Arbeitselektrode wird dabei senkrecht zur Unterlage eine Minute lang mit leichtem Druck in 8-förmigen Bewegungen auf der präparierten Polierunterlage gerieben. Anschließend wird die Arbeitselektrode kurz mit Aceton abgespült und mit saugfähigem Papier trocken gerieben.

(ii) *Gegenelektrode* [30]

Als Gegenelektrode dient eine Platindrahtelektrode (Abbildung 6.3) mit Wendeldrahtstärke 1 mm.

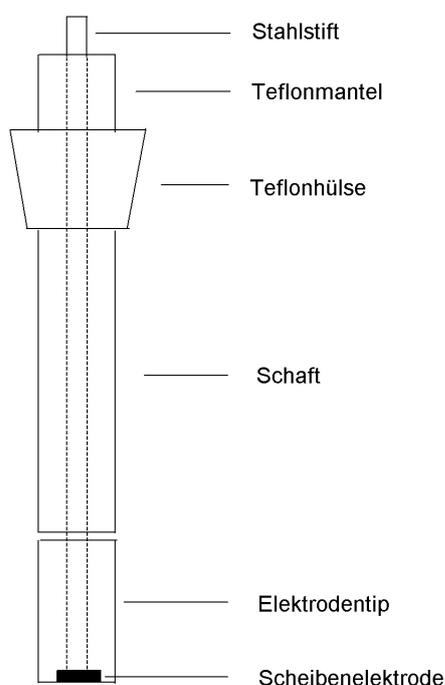


Abbildung 6.2: Arbeitselektrode

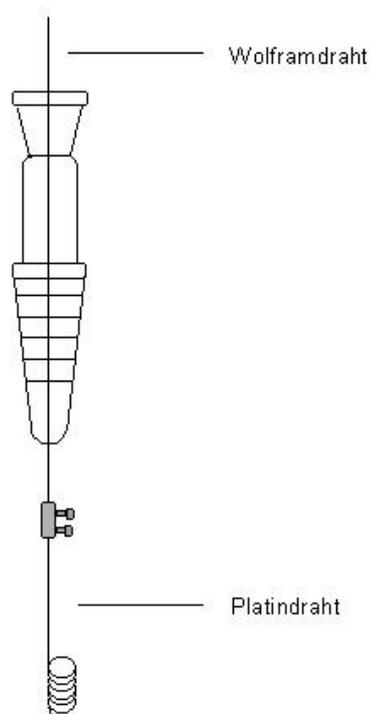


Abbildung 6.3: Gegenelektrode

(iii) *Doppelreferenzelektrode* [14, 30]

Die gesamte Doppelreferenzelektrode besteht aus mehreren Teilen. Die eigentliche Elektrode ist ein in einen Glasschliff eingepasster Ag-Draht, welcher in eine 0,01 M AgClO_4 /0,1 M TBAHFP/ MeCN-Lösung eintaucht. Diese Elektrode ist auf

eine Zwischenfritte aufgesetzt, welche mit einer 0,1 M TBAHFP - Lösung im verwendeten Lösungsmittel befüllt ist. Die Zwischenfritte befindet sich ihrerseits in der Haber-Luggin-Kapillare, welche wiederum mit dem Elektrolyten befüllt ist (Abbildung 6.4). Ein in eine Glaskapillare eingeschmolzener Platindraht (Abbildung 6.5) wird über einen Kondensator ($0,01 \mu\text{F}$) mit dieser mehrteiligen Elektrode verbunden. Dieses System bildet die Doppelreferenzelektrode.

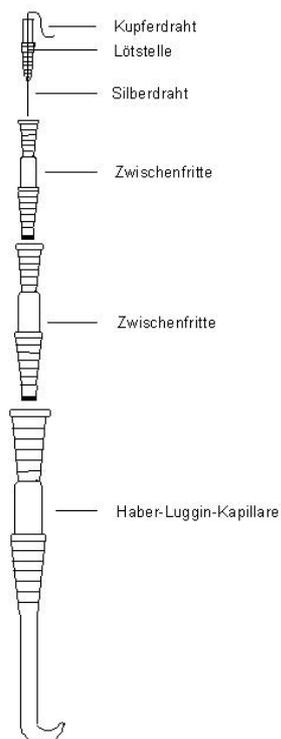


Abbildung 6.4: Referenzelektrode

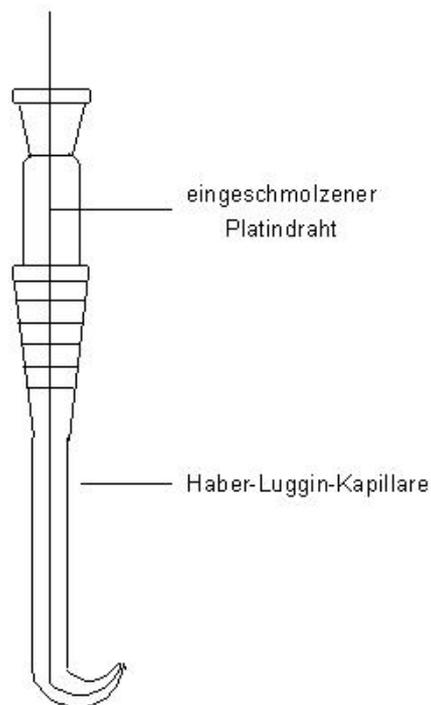


Abbildung 6.5: Referenzelektrode

6.2 Chemikalien

6.2.1 Ferrocenmodifiziertes Silsesquioxan

Das ferrocenmodifizierte Silsesquioxan **1** wurde nach folgender Reaktion synthetisiert¹ und in hoher Reinheit für die vorliegende Arbeit zur Verfügung gestellt.

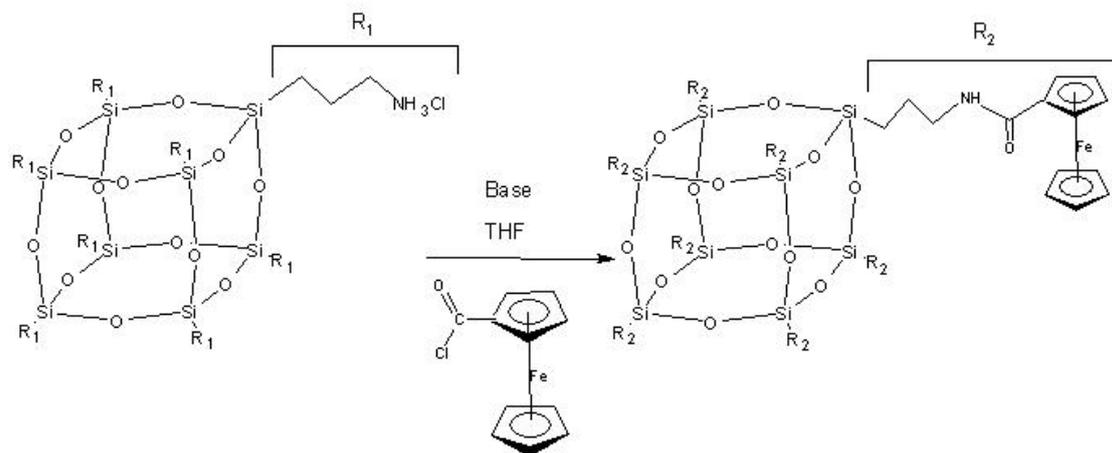


Abbildung 6.6: Synthese des ferrocenmodifizierten Silsesquioxans.

6.2.2 Leitsalz und dessen Synthese

Für alle Messungen wurde Tetra(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) als Leitsalz verwendet. Das Leitsalz wurde nach [30, 47] synthetisiert. Da jedoch einige Mengenangaben im Vergleich dazu verändert wurden, wird die Synthese im Folgenden detailliert beschrieben.

Zunächst werden 50 g NH₄PF₆ (von FLUKA) unter Rückfluss in 750 ml Aceton (von Chemikalienausgabe) gelöst. Diese Lösung wird mit einer weiteren Lösung aus 100 g (n-Bu)₄NBr (von FLUKA) in 250 ml Aceton versetzt. Es fällt das farblose NH₄Br aus, welches mit einer Nutsche und Faltenfilter abgesaugt wird. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf ca. 300 ml eingengt. Anschließend gibt man 2,5 l Wasser hinzu und fällt somit das TBAHFP aus. Die flüssige Phase wird abgesaugt, und der farblose TBAHFP-Niederschlag wird unter starkem Rühren und Rückfluss in einer Lösung von 5 g NH₄PF₆ in 200 ml Aceton aufgelöst. Daraufhin wird erneut mit Wasser ausgefällt und abgesaugt.

Zur Reinigung kristallisiert man das so erhaltene TBAHFP viermal aus einer Mischung von 300 ml Ethanol (von Chemikalienausgabe) und 40 – 130 ml H₂O um und trocknet 48 h bei 100°C unter Vakuum.

¹Die Synthese wurde von D.R. Abad am Anorg. Institut an der Universität Tübingen durchgeführt.

6.2.3 Lösungsmittel und deren Reinigung

Acetonitril (MeCN), [30, 48, 49]

Die gesamte Reinigungsprozedur wird unter Argon durchgeführt. Zu ca. 1 l Acetonitril (von Chemikalienausgabe) gibt man 10 g P_2O_5 (von Riedel-de Haën), kocht vier Stunden unter Rückfluss und destilliert ab. Zum destillierten farblosen MeCN gibt man 2 g Natriumhydrid-Dispersion (60%ige Dispersion in Mineralöl, Riedel-de Haën), kocht erneut vier Stunden unter Rückfluss und destilliert ab. Anschließend wird das MeCN nach Zugabe von 10 g P_2O_5 ein drittes Mal vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und daraufhin ein letztes Mal abdestilliert. Schließlich wird das MeCN unter leichtem Argonüberdruck über eine mit aktiviertem, neutralem Al_2O_3 (von Chemikalienausgabe) gepackten Säule gebracht. Das verwendete Al_2O_3 muss zuvor zwei Stunden bei $140^\circ C$ im Trockenschrank aktiviert werden.

Das so gereinigte MeCN ist einige Monate unter Argon haltbar.

Dimethylformamid (DMF), [30]

Die gesamte Reinigungsprozedur wird unter Argon durchgeführt. Das DMF (von Chemikalienausgabe) wird eine Woche lang insgesamt dreimal für jeweils 2 – 3 Tage über aktiviertem Molekularsieb (3 Å Kugeln von Merck) getrocknet. Zum Aktivieren des Molsiebs werden die Molsieb-Kugeln in ein großes Schlenkrohr gebracht und bei $400^\circ C$ 12 – 15 Stunden lang unter Vakuum erhitzt. Nach jeder Trocknung wird das DMF vom verwendeten Molsieb abdekantiert und neu aktiviertes Molsieb hinzugegeben. Für einen Ansatz von 2 l DMF gibt man jeweils ca. 100 ml Molsieb für eine Trocknung hinzu [50].

Das getrocknete DMF wird dann dreimal bei ungefähr 100 mbar über eine Füllkörperkolonne (Länge 1 m, Durchmesser ca. 5 cm, Füllung: Glasringe) destilliert [51]. Der erste Vorlauf tritt nach etwa einer Stunde über. 20 % des eingesetzten DMF werden jeweils als Vorlauf abgetrennt, 60 % gehen immer als Hauptfraktion über. Der Rest bleibt als Rückstand in der Blase und wird verworfen.

Die gesamte Reinigungsprozedur sollte innerhalb von zwei Wochen durchgeführt werden. Das so gereinigte DMF ist ca. 1 Woche unter Argon und im Dunkeln ohne nennenswerte Qualitätseinbußen haltbar.

Dimethylsulfoxid (DMSO), [52, 53]

(i) *Reinigung durch Ausfrieren* [54]

In einem mit Argon gefüllten 1 l-Kolben werden 500 ml DMSO (von Chemikalienausgabe) bei $6^\circ C$ im Kühlraum zu 3/4 ausgefrozen. Nach circa 8 Stunden des Ausfrierens wird die Mutterlauge abgossen, und die nadelförmigen, mehrere Zentimeter langen, farblosen Kristalle werden aufgetaut. Sobald sich das feste DMSO verflüssigt hat, wird es erneut zu 2/3 ausgefrozen. Wiederum wird nach 6 – 8 Stunden die verbleibende Flüssigkeit abgossen und das feste DMSO erneut auf-

getaut. Das Ausfrieren sollte nicht bei zu niedriger Temperatur stattfinden, damit H₂O nicht ebenfalls fest wird.

- (ii) *Reinigung durch Ausfrieren und durch Destillation mit Benzol [52,53]*
500 ml DMSO (von Chemikalienausgabe) werden zu 80% ausgefroren, die Flüssigkeit wird abgegossen und die Kristalle wieder aufgetaut. Nun werden 50 ml Benzol pro 1 l DMSO hinzugegeben und bei Normaldruck destilliert. Das Gemisch DMSO und H₂O bildet ein binäres Azeotrop [55] und kann durch Zugabe des Benzols (Bildung eines ternären Azeotrops) destillativ getrennt werden. Nachdem das ternäre Azeotrop abdestilliert worden ist, wird anschließend das wasserfreie DMSO unter Vakuum destilliert. Um reineres DMSO zu erhalten, wird die Destillationsapparatur nach der Benzoldestillation ausgetauscht bzw. gereinigt, damit keine Azeotropverunreinigungen ins später destillierte DMSO gelangen.
- (iii) *Reinigung durch Destillation mit NaOH [52,56]*
Zu 1 l DMSO (von Chemikalienausgabe) werden 10 g NaOH-Plätzchen gegeben, und es wird zwei Stunden lang bei circa 90°C und Normaldruck erhitzt. Empfehlenswert ist die Zugabe von einigen Siedesteinchen. Anschließend wird das DMSO unter Vakuum destilliert (Vakuum von 400 mbar anlegen und dann die Temperatur langsam erhöhen).
- (iv) *Reinigung durch Destillation [57]*
DMSO (von Chemikalienausgabe) wird für 2 – 3 Tage über aktiviertem Molsieb getrocknet und anschließend zweimal unter Vakuum destilliert.
- (v) *Reinigung durch Ausfrieren und Destillation [54,57]*
500 ml DMSO (von Chemikalienausgabe) werden in einem mit Argon gefüllten 1 l-Kolben für 6 – 8 Stunden in den Kühlraum (Temp. 6°C) gestellt. Anschließend sind ca. 80% des DMSO in Form klarer, nadelförmiger Kristalle ausgefroren. Die verbleibende Flüssigkeit im Kolben wird abgegossen, und die Kristalle werden aufgetaut.
Dann wird das DMSO zwei Stunden lang bei ungefähr 90°C und Vakuum (ca. 400 mbar) unter Rückfluss erhitzt, danach abdestilliert. Die Destillation wird abgebrochen, sobald 90% des DMSO destilliert worden sind. Als letzter Reinigungsschritt werden nochmals 80% des verbliebenen DMSO ausgefroren, die Flüssigkeit wird abgetrennt und das feste DMSO aufgetaut.

6.3 Vorbereitung einer elektrochemischen Messung

6.3.1 Herstellung und Entgasung der Messlösung

Zuerst wird ein Stickstoffkolben dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon gefüllt. Dann pipettiert man 50 ml des für die Messung verwendeten, gereinigten Lösungsmittels in den Kolben. Es werden 5 mmol (1,94 g) des Leitsalzes TBAHFP gelöst, wodurch

sich eine 0,1 M-Lösung ergibt. Nun wird mit Hilfe einer Pasteurpipette mindestens 15 Minuten lang Argon unter leichtem Überdruck durch die Lösung geblasen [30].

6.3.2 Herstellung einer Silberperchloratlösung

In eine kleine Glasflasche werden 50 ml gereinigtes Acetonitril gefüllt. Anschließend gibt man 0,5 mmol AgClO_4 (0,1 g) und 5 mmol TBAHFP (1,94 g) hinzu [30]. Somit wird AgClO_4 in einer Konzentration von 0,01 M und TBAHFP in einer Konzentration von 0,1 M zugesetzt.

6.3.3 Aufbauen und Befüllen einer Messzelle

Vor dem Befüllen wird die Messzelle zuerst trocken zusammengesteckt und so justiert, dass die Enden der Haber-Luggin-Kapillaren auf gleicher Höhe zentral direkt unter der Scheibenelektrode der Arbeitselektrode positioniert sind [30]. Wichtig dabei ist, dass sich die Elektroden gegenseitig nicht berühren und dass der Abstand von der Arbeitselektrode zur Doppelreferenzelektrode möglichst klein gehalten wird (ca. 1 – 3 mm). Ist der Abstand der beiden Elektroden zu groß, bekommt man einen zu starken iR-Fehler. Allerdings kann der Abstand auch zu klein gewählt werden, wobei dann Abschirmungseffekte auftreten [14]. Nach dieser Justierung nimmt man alle Elektroden wieder aus der Zelle heraus und verschließt alle Öffnungen der Zelle mit passenden Glasstopfen. Nun wird sie dreimal abwechselnd evakuiert und mit Argon gefüllt.

In dieser Zeit können die Elektroden für die Messung vorbereitet werden. Die Arbeitselektrode wird durch Nasspolieren mit Al_2O_3 und H_2O gereinigt (s. Abschnitt 6.1.3). Die Referenzelektrode (Abbildung 6.4) wird von oben nach unten befüllt, d.h. zuerst wird die oberste Zwischenfritte mit der AgClO_4 -Lösung (s. Abschnitt 6.3.2) befüllt und darauf die Silberelektrode gesteckt. Dann füllt man die nächste Zwischenfritte mit dem Elektrolyten (s. Abschnitt 6.3.1) und fixiert sie unter den beiden anderen Teilen. Schließlich wird die Haber-Luggin-Kapillare ebenfalls mit dem Elektrolyten befüllt und mit den drei bisherigen Teilen verbunden. Es sollten keine Luftblasen innerhalb der Referenzelektrode zu sehen sein.

Nun pipettiert man 15 ml des Elektrolyten in die präparierte CV-Zelle, passt alle Elektroden nacheinander ein und gibt noch ein Magnetrührstäbchen in die Zelle. Abschließend wird die fertige CV-Zelle an den Potentiostaten (BAS100-Messgerät) angeschlossen. Beim Aufbauen der Zelle ist es ratsam, Teflonringe zum Abdichten der Schlitze zwischen Zelle und Elektroden bzw. Zelle und Glasstopfen zu verwenden.

6.4 Cyclovoltammetrie-Messungen

6.4.1 Durchführung einer Messung

Man bringt die Messzelle in einen Faradayschen Käfig und schließt die Zelle wie oben beschrieben an das BAS-Gerät an [30]. Nun öffnet man das BAS100-Softwareprogramm des Computers und nimmt folgende Einstellungen vor: Unter *Setup Options* wählt man

den *Comm.Port 1* aus und stellt somit die Verbindung zwischen Messgerät und Computer her. Will man die Messungen speichern, kann man einen Pfadnamen im Fenster *Run Options* angeben. Man wählt im Menü *Method - Select Mode* die gewünschte Messmethode, also beispielsweise CV für Cyclovoltammetrie-Messungen. Nun stellt man die Parameter unter *General Parameters* bzw. *Specific Parameters* ein. Die wichtigsten Parameter, welche auch im Messprotokoll aufgeschrieben werden, sind der Messbereich (*Initial E, High E, Low E*), die Messgeschwindigkeit (*scan rate*) und die Empfindlichkeit (*Sensitivity*). Hat man die Parameter eingestellt, muss bei CV-Messungen noch eine iR-Kompensation durchgeführt werden. Dazu wird das Ruhepotential (*Control - Measure Rest Potential*) einige Male hintereinander bestimmt und somit kontrolliert, ob der angegebene Wert konstant bleibt. Ist dies der Fall, geht man auf *Control - iR-Compensation* und stellt dort unter *Test E* das ermittelte Ruhepotential ein. *Comp.Level* wird auf 90% und *Enable* auf *Always* gesetzt. Man markiert das *iR Compensation for Next Run*-Feld und klickt auf *iR Test*. Ist der Zellwiderstand $<1000 \Omega$, stellt man den *Status* von *Auto* auf *Manual* im Menü *Method - Filter Options* um und kann dann durch Drücken der F2-Taste die Messung starten.

Zwischen zwei einzelnen Messungen sollte immer die Lösung in der Messzelle gerührt werden. Von einer zur nächsten Messung verändert man in der Regel immer einen Parameter. Wird die Empfindlichkeit verändert, bedarf es einer erneuten iR-Kompensation. Nach jeder Messung erscheint ein Cyclovoltammogramm der Messung. Sollte dieses „abgeschnitten“ sein, das heißt über die Ränder des Ausgabefensters hinausreichen, liegt das daran, dass die Empfindlichkeit zu gering eingestellt war.

6.4.2 Grundstrom-Messung

Unter einer Grundstrom-Messung versteht man eine CV-Messung in reinem Elektrolyten ohne Substrat. Grundstrommessungen werden vorbereitet und durchgeführt wie oben beschrieben (Abschnitte 6.3.3 und 6.4.1). Man nimmt Grundströme auf, um zu sehen, wie rein das Lösungsmittel ist bzw. welche Verunreinigungen es enthält und ob es überhaupt brauchbar ist für die eigentliche Messung. Sind im Grundstrom Peaks vorhanden, so deutet dies auf Verunreinigungen im Lösungsmittel hin. In diesem Fall ist es ratsam, das Lösungsmittel einer erneuten Reinigungsprozedur zu unterwerfen, da diese Verunreinigungen nicht nur Störsignale bei den Messungen bewirken, sondern auch möglicherweise unerwünschte Nebenreaktionen mit dem Substrat eingehen können. Die Reinheit des Lösungsmittels DMSO wurde unter Abschnitt 4.3.1 genauer diskutiert.

Außerdem können nach den Messungen die Grundströme von den Substratmessungen abgezogen werden, und man erhält die Voltammogramme ohne Grundströme.

6.4.3 Ferrocen-Messung

Nachdem man Grundströme mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen hat, wiegt man Ferrocen ab und gibt es im Argon-Gegenstrom zur Messlösung in die Zelle. Man rührt die Lösung, bis sich das Ferrocen gelöst hat, stellt die

Parameter ein, macht erneut eine iR-Kompensation und startet eine Messung (wie in Abschnitt 6.4.1 beschrieben). Üblicherweise misst man mit Ferrocenkonzentrationen von 0,05 – 0,5 mM (Ferrocenmengen von 0,14 – 1,4 mg bezogen auf 15 ml Messlösung).

Während einer CV-Messung können Störfrequenzen den Kurvenverlauf des CVG beeinflussen, in diesem Fall sind wellenförmige Linien zu sehen. Das BAS-Softwareprogramm bietet die Möglichkeit, diese wellenförmigen Kurven mittels einer mathematischen Operation zu glätten. Dazu geht man unter *Math* auf *Smooth*, wählt eine angebotene Glättungsfunktion aus und stellt die Intensität der Glättung ein, indem man die Anzahl der Punkte angibt. Zuletzt klickt man auf *Smooth*, und das CVG wird geglättet. Die Smooth-Funktion kann bei jedem CVG, also auch bei einem Grundstrom-CVG oder einem grundstromkorrigierten CVG, sogar mehrmals durchgeführt werden.

6.4.4 SQO-Messung

Auch hier ist es wichtig Grundströme mit verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten zu haben. Eine SQO - Messung wird analog durchgeführt wie eine Ferrocen-Messung. Man muss lediglich beachten, dass man mit dem Silsesquioxan unter Schutzgas arbeitet, da es im Gegensatz zu Ferrocen luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Um bei SQO-Messungen dieselbe Konzentration zu bekommen wie bei Ferrocen-Messungen muss man aufgrund des höheren Molekulargewichts von SQO allerdings größere Mengen an Substanz verwenden. Bei einer Konzentration von 0,05 mM entspricht dies einer SQO-Einwaage von fast 2 mg.

6.5 Chronoamperometrie-Messungen

Chronoamperometrie-Messungen führt man genauso durch wie CV-Messungen. Man wählt im BAS-Softwareprogramm unter *Method - Select Mode* und *Step - Techniques* die *Chronoamperometry (CA)*. Ein Vorteil bei den CA-Messungen gegenüber den CV-Messungen ist, dass man keine iR-Kompensation durchführen muss. Man stellt den Messbereich (*Initial E, High E, Low E*), die Empfindlichkeit (*Sensitivity*) und - ganz wichtig - die Pulsweite (*Pulse Width*) ein.

6.6 DPV-Messungen

Um DPV-Messungen durchführen zu können, wechselt man die Messmethode im BAS-Softwareprogramm unter *Method - Select Mode* und *Pulse Techniques* hin zur *Differential Pulse Voltammetry (DPV)*. Auch bei DPV-Messungen bedarf es keinerlei iR-Kompensation. Auch hier stellt man wieder spezifische Parameter ein, und zwar den Messbereich (*Initial E, High E, Low E*), die Empfindlichkeit (*Sensitivity*) und die Vorschubgeschwindigkeit (*scan rate*).

Literaturverzeichnis

- [1] M. Schulenburg, in *Aus Politik und Zeitgeschichte*, 42, 26 - 34 (2003).
- [2] http://www.topass.org/nano_leicht_gemacht/was_sind_die_vorteile_der_nano_technologie.htm#nano-eigenschaften, zuletzt abgerufen am 30.9.08.
- [3] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62 - 69 (1968).
- [4] A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 71.-80. Auflage, 510 - 511 (1971).
- [5] A. Budny, F. Novak, N. Plumeré, B. Schetter, B. Speiser, D. Straub, H.A. Mayer und M. Reginek, *Langmuir*, 22, 10606 - 10611 (2006).
- [6] N. Plumeré und B. Speiser, *Electrochim. Acta*, 53, 1245 - 1252 (2007).
- [7] C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, H.D. Abruña und J.I. Goldsmith, *C. R. Chim.*, 6, 99 - 115 (2003).
- [8] J.I. Goldsmith, K. Takada und H.D. Abruña, *J. Phys. Chem. B.*, 106, 8504 - 8513 (2002).
- [9] H.A. Mayer, Institut für Anorg. Chemie, Universität Tübingen, Persönliche Mitteilung.
- [10] A. Mutluay und P. Jutzi, in N. Auner and J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry IV: From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 531 - 535 (2000).
- [11] M. Rattay, P. Jutzi, in N. Auner and J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry IV: From Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 526 - 530 (2000).
- [12] G. Gritzner und J. Kůta, *Pure Appl. Chem.*, 56, 461 - 466 (1984).
- [13] B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit*, 15, 62 - 67 (1981).
- [14] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden*, in K.E. Gekeler und H. Eckstein (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, Vieweg, Braunschweig, 301 - 370 (1998).
- [15] J. Heinze, *Angew. Chem.*, 96, 823 - 840 (1984).
- [16] B. Speiser, *Chem. in uns. Zeit*, 15, 21 - 26 (1981).

- [17] B. Speiser, in A.J. Bard and M. Stratmann, Volume 3: Instrumentation and Electroanalytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 81 - 104 (2003).
- [18] C.M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, M. Barranco, J. Losada, *Appl. Organometallic Chem.*, *13*, 245 - 259 (1999).
- [19] M. Morán, C.M. Casado, I. Cuadrado, J. Losada, *Organometallics*, *12*, 4327 - 4333 (1993).
- [20] C.M. Casado, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *J. Electroanal. Chem.*, *463*, 87 - 92 (1999).
- [21] F. Scholz, in F. Scholz, U. Schröder and R. Gulabaki (Hrsg.), *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, 19 - 25 (2005).
- [22] J.-B. Raoof, R. Ojani, H. Karimi-Maleh, *Electroanalysis*, *11*, 1259 - 1262 (2008).
- [23] C.M. Casado, B. Gonzalez, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Morán, J. Losada, *Angew. Chem.*, *112*, 2219 - 2222 (2000).
- [24] *Bioanalytical Systems, BAS 100B/W Version 2 Instruction Manual* (1995).
- [25] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 2. Auflage, 286 - 293 (2001).
- [26] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II, taschentext*, Weinheim, 166 -168 (1981).
- [27] W.E. Geiger, *Organometallics*, *26*, 5738 - 5765 (2007).
- [28] D. Ruiz Abad., *Institut für Anorg. Chemie, Universität Tübingen, Persönliche Mitteilung*.
- [29] H. Lund, M.M. Baizer, *Organic Electrochemistry*, M. Dekker, 3. Auflage, New York, 286 (1991).
- [30] S. Dümmling, *Laborleitfaden AK Speiser*, 1 - 57 (1996).
- [31] M.E. Clark, J.L. Ingram, E.E. Blakely, W.J. Bowyer, *J. Electroanal. Chem.*, *385*, 157 - 162 (1995).
- [32] W.R. Fawcett, M. Opallo, *Angew. Chem.*, *106*, 2239 - 2252 (1994).
- [33] J. Heinze, *Angew. Chem.*, *105*, 1327 - 1349 (1993).
- [34] A.W. Bott, J.O. Howell, *Curr. Sep.*, *11*, 21 - 24 (1992).
- [35] D. Britz, *J. Electroanal. Chem.*, *88*, 309 - 352 (1978).

- [36] S. Dümmling, Dissertation, Universität Tübingen (2000).
- [37] A. Salmon, Dissertation, Universität Bielefeld (2001).
- [38] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, *37*, 1351 -1355 (1965).
- [39] P.A. Malachuk, *Anal. Chem.*, *41*, 1493 - 1494 (1969).
- [40] P. Hapiot, *Chem. Rev.*, *108*, 2238 - 2264 (2008).
- [41] G. Grampp, W. Harrer, W. Jaenicke, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, *83*, 161 - 166 (1987).
- [42] J.B. Flanagan, S. Margel, A.J. Bard und F. Anson, *J. Am. Chem. Soc.*, *100*, 4248 - 4253 (1978).
- [43] V.D. Parker, *Electrochim. Acta*, *18*, 519 - 524 (1973).
- [44] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 2.Auflage, 505 - 530 (2001).
- [45] C. Muñoz., Institut für Org. Chemie, Universität Tübingen, Persönliche Mitteilung.
- [46] I. Noviantri, K.N. Brown, D.S. Fleming, P.T. Gulyas, P.A. Lay, A.F. Masters, L. Phillips, *J. Phy. Chem. B*, *103*, 6713 -6722 (1999).
- [47] S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser, M. Würde, *Curr. Sep.*, *15*, 53 - 56 (1996).
- [48] J.F. Coetze, M. W. Martin, in J.F. Coetze, *Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities*, Pergamon Press, Oxford, 10 -15 (1982).
- [49] H. Kiesele, *Anal. Chem.*, *52*, 2230 - 2232 (1980).
- [50] D. R. Burfield, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.*, *43*, 3966 - 3968 (1978).
- [51] C. D. Ritchie, G. H. Megerle, *J. Am. Chem. Soc.*, *89*, 1447 - 1451 (1967).
- [52] C.G. Karakatsanis, T.B. Reddy, in J.F. Coetze, *Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities*, Pergamon Press, Oxford, 25 - 31 (1982).
- [53] C.K. Mann, in A.J. Bard (Hrsg.), *Electroanal. Chem.*, *3*, 57 - 134 (1969).
- [54] E. Eichhorn, Dissertation, Universität Tübingen (1995).
- [55] K. Schwetlick, *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, 20.Auflage, 56 (1996).
- [56] D.L. Maricle, W.G. Hodgson, *Anal. Chem.*, *37*, 1562 - 1565 (1965).
- [57] L.S. Jovanovic, L.J. Bjelica, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, *60*, 1140 - 1157 (1995).