

Cyclovoltammetrie des *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamins in einigen nicht-wässrigen Elektrolyten

Wissenschaftliche Prüfung für das Lehramt an Gymnasien

Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie

vorgelegt von

Rebekka Klinkhammer

September 2011

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

Tübingen, im September 2011

Rebekka Klinkhammer

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Speiser im Zeitraum von März 2011 bis September 2011 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls Universität Tübingen angefertigt.

Danksagungen

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Speiser für die Vergabe des interessanten Themas, sowie für die hervorragende Unterstützung und die vielen wissenschaftlichen Diskussionen bedanken.

Ein großes Dankeschön geht auch an alle Mitarbeiter des AK Speisers für das freundliche, lockere und angenehme Arbeitsklima: Steffi Benthin, Monika Passon, Britta Rochier, Adrian Ruff, Andreas Schank und Judith Schäfer. Besonders bedanken möchte ich mich bei Adrian Ruff für das geduldige Beantworten aller meiner Fragen und die Hilfestellungen bei kleineren und größeren Problemen des Laboralltags und bei Steffi Benthin für die Einarbeitung in \LaTeX und das Lösen sämtlicher Computerprobleme. Außerdem geht ein großes Dankeschön an Monika Passon, die mit mir ein halbes Jahr durch Höhen und Tiefen des Laboralltags gegangen ist.

Auch den Korrekturlesern dieser Arbeit soll ein großes Dankeschön ausgesprochen werden: Steffi Benthin, Jonas Klinkhammer, Adrian Ruff und Judith Schäfer.

Für die Ermöglichung meines Studiums möchte ich mich an dieser Stelle auch bei meinen Eltern Marianne und Rudolf Klinkhammer besonders herzlich bedanken!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Problemstellung	12
3	Resultate und Diskussion	13
3.1	Bestimmung der Formalpotentiale von Ferrocen und der elektroaktiven Fläche	13
3.1.1	Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe von Fc mit TBAHFP als Leitsalz in Acetonitril	14
3.1.2	Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen	20
3.1.3	Formalpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln	20
3.2	Elektrochemische Untersuchung von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Propylencarbonat	21
3.2.1	Cyclovoltammetrie von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin in Propylencarbonat	22
3.2.2	Diskussion der Ergebnisse von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin in Propylencarbonat	27
3.2.3	Differentialpulsvoltammetrie von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin in Propylencarbonat	28
3.3	Elektrochemische Untersuchung von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Acetonitril	29
3.3.1	Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe	29
3.3.2	Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen	35
3.3.3	Diskussion der Ergebnisse	35
3.4	Elektrochemische Untersuchung von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Dimethylformamid	36
3.4.1	Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe	36
3.4.2	Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen	42
3.4.3	Diskussion der Ergebnisse	43
3.5	Untersuchung der Folgereaktion von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin in DMF	44
3.5.1	Reagiert BisFc mit Dimethylformamid in Propylencarbonat?	44
3.5.2	Zeigt <i>N</i> -Methylferrocencarboxamid eine chemisch irreversible Folgereaktion?	47
3.5.3	Reagiert BisFc mit H ₂ O in DMF?	53

3.5.4	Reagiert BisFc mit O ₂ in DMF?	55
3.5.5	Reagiert BisFc mit Aminen in PC?	56
3.5.6	Diskussion der Folgereaktion von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin in DMF	56
3.6	Elektrochemische Untersuchung von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Tetrahydrofuran	56
3.6.1	Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe	58
3.6.2	Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen	63
3.6.3	Diskussion der Ergebnisse	63
3.6.4	Differentialpulsvoltammetrie	64
3.7	Elektrochemische Untersuchung von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Dichlormethan	65
3.7.1	Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe	65
3.7.2	Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen	71
3.7.3	Diskussion der Ergebnisse	71
3.7.4	Differentialpulsvoltammetrie	72
3.8	Diskussion aller Messungen mit dem Leitsalz TBAHFP in verschiedenen Lösungsmitteln	72
3.9	Elektrochemische Untersuchung von <i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin mit dem Leitsalz NBu ₄ [pftb]	75
3.9.1	Cyclovoltammetrie in Tetrahydrofuran	76
3.9.2	Cyclovoltammetrie in Dichlormethan	87
3.9.3	Cyclovoltammetrie in Propylencarbonat	94
3.9.4	Differentialpulsvoltammetrie in Gegenwart des Leitsalzes NBu ₄ [pftb]	99
3.9.5	Diskussion der Experimente mit dem Leitsalz NBu ₄ [pftb]	101
4	Zusammenfassung	103
5	Experimenteller Teil	104
5.1	Chemikalien	104
5.1.1	Leitsalz	104
5.1.2	Lösungsmittel	105
5.1.3	Analysesubstanzen	106
5.2	Geräte	106
5.2.1	Potentiostat	106
5.2.2	Messzelle	106
5.2.3	Elektroden	107
5.3	Cyclovoltammetrische Messungen	107
5.3.1	Herstellung des Elektrolyten	107
5.3.2	Herstellung der Silberperchloratlösung	108
5.3.3	Herstellung der Substratlösung	108
5.3.4	Vorbereitung einer cyclovoltammetrischen Messung	108
5.3.5	Durchführung einer cyclovoltammetrischen Messung	109
5.3.6	Durchführung einer DPV-Messung	109

5.3.7	Reinigung der Geräte	109
5.3.8	Auswertung einer Messreihe	109
6	Datenverzeichnis	111

Abkürzungen

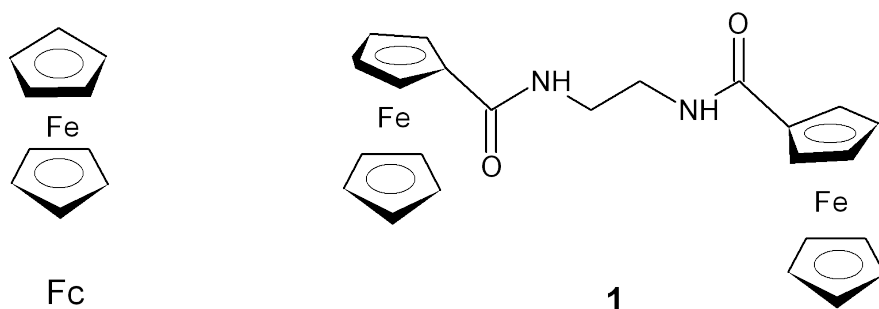
BisFc	<i>N,N'</i> -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin
Bu ₄ [pftb]	Tetra- <i>n</i> -butylperfluoroalkoxyaluminat
CV	Cyclovoltammogramm
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DPV	Differentialpulsvoltammogramm
Fc	Ferrocen
Fc ⁺	Ferriciniumion
MeCN	Acetonitril
MFCA	<i>N</i> -Methylferrocencarboxamid
PC	Propylencarbonat
TBAHFP	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran

Symbole

A	elektroaktive Fläche der Arbeitselektrode
c^0	Substratkonzentration
D	Diffusionskoeffizient
DN	Donorzahl
E	Potential
E_p^{ox}	Peakpotential der Oxidation
E_p^{red}	Peakpotential der Reduktion
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz
\bar{E}	Mittelwertpotential
E^0	Formalpotential
ΔE^0	Differenz der Formalpotentiale
ε	Dielektrizitätskonstante
i	Strom
$(i_p^{\text{ox}})_0$	Oxidationspeakstrom
$(i_p^{\text{red}})_0$	Reduktionspeakstrom
i_{sp}^0	Stromwert am Umkehrpotential
$i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$	Peakstromverhältnis
k_B	Boltzmannkonstante
μ	Dipolmoment
n	Anzahl der übertragenen Elektronen
η	Viskosität
r	hydrodynamischer Radius
v	Vorschubgeschwindigkeit

1 Einleitung

Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten[1–4] sowie ihrer besonderen Redox-eigenschaften[5, 6] spielen Ferrocenderivate mit einer oder mehreren Ferroceneinheiten eine wichtige Rolle. So können sie beispielsweise in der molekularen Elektronik,[7] zur Erkennung von Molekülen,[8, 9] als Sensoren oder als Redoxkatalysatoren eingesetzt werden.[3]



Auch Derivate mit zwei Fc-Einheiten sind literaturbekannt und elektrochemisch untersucht worden.[10–18] Die beiden Fc-Einheiten können dabei entweder direkt miteinander verknüpft sein[19] oder die beiden Cyclopentadienylringe sind über eine Brücke verbunden.[10, 17, 20] Diese kann dabei konjugierte Doppelbindungen[20] aufweisen. Neben symmetrisch[10, 14] aufgebauten Molekülen sind auch unsymmetrische[17] bekannt. Eine interessante Fragestellung bei Molekülen mit zwei Fc-Gruppen (Bis-Ferrocenen) betrifft die Wechselwirkung zwischen den beiden redoxaktiven Fc-Einheiten. Solche Wechselwirkungen können mit der Methode der Cyclovoltammetrie untersucht werden. Dabei sind für die Differenz $\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0$ der Formalpotentiale zweier redoxaktiver Zentren drei Fälle bekannt.

- Für $|E_2^0| - |E_1^0| > 100$ mV ist der Zweielektronentransfer in Form einer Peakaufspaltung sichtbar.[21, 22] Dies deutet auf einen starken, z.B. elektrostatischen Einfluss des Redoxzustandes der einen Einheit auf den Redoxprozess der anderen hin.
- Wechselwirken die beiden Fc-Einheiten nicht miteinander, so sind die Formalpotentiale E_2^0 und E_1^0 aufgrund des Einflusses der Entropie nicht identisch. Für den statistischen Entropiefaktor gibt die Literatur einen Wert von $\Delta E^0 = 35,6$ mV an.[23]
- Für den Fall $|E_2^0| - |E_1^0| < 0$ mV findet eine Potentialinversion statt.[24] Dabei benötigt der zweite Elektronenübergang weniger Energie als der erste. Ursächlich

für diesen Effekt ist laut Literatur meist eine geometrische Veränderung des Moleküls in Folge der ersten Oxidation.[25] Für die Differenz der beiden Peakpotentiale ergibt sich im Extremfall ein Wert von $\Delta E_p = 58/2 \text{ mV} = 29 \text{ mV}$.

Sowohl bei unsymmetrischen als auch bei kurzen konjugierten Brücken kommen bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen häufig zwei Peaks zum Vorschein.[12, 17, 20, 26] Während bei unsymmetrisch aufgebauten Molekülen die beiden Fc-Einheiten unterschiedliche chemische Umgebungen aufweisen, können bei konjugierten Derivaten die Fc-Gruppen über die Kette wechselwirken. Bei symmetrischen Molekülen gestaltet sich die Situation komplexer. Ein Zweielektronentransfer in Form zweier Peaks kann nur dann beobachtet werden, wenn auch hier die beiden Fc-Einheiten miteinander wechselwirken. Zu dieser Verbindungsklasse ist das in dieser Arbeit zu untersuchende N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin (BisFc, **1**) zu zählen. Obwohl dieses Molekül in der Literatur bereits bekannt ist, ist über sein elektrochemisches Verhalten noch sehr wenig veröffentlicht.[15, 27–29] In einer dieser Publikationen wird von einem Zweielektronentransfer ausgegangen, allerdings ohne weitere Beweise dafür aufzuführen.[15] Im Gegensatz dazu geben neuere cyclovoltammetrische Messungen in Propylencarbonat erste Hinweise darauf, dass der Oxidations- und Reduktionspeak des BisFc auf einen Zweielektronentransfer zurück geführt werden können.[30]

Solch ein Zweielektronentransfer kann mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden. Bei dieser Methode können in einer Dreielektrodenanordnung aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode Ströme in Abhängigkeit von der Spannung aufgenommen werden. Bei solch einem Experiment ist sowohl das Lösungsmittel als auch das Leitsalz von Bedeutung. Aufgrund seiner Eigenschaften, wie z.B. der Dielektrizitätskonstante ϵ , des Dipolmoments μ , der Viskosität η oder der Donorzahl DN, kann das Lösungsmittel einen Einfluss auf das zu untersuchende Molekül ausüben. Einige Eigenschaften in der Elektrochemie gängiger Lösungsmittel sind in Tabelle 1.1 aufgelistet.

Tabelle 1.1: Eigenschaften ausgewählter Lösungsmittel, die Hochzahlen geben die entsprechenden Temperaturen an.

	Lösungsmittel				
	MeCN	PC	DMF	THF	DCM
ϵ [31]	36,64 ²⁰	66,14 ²⁰	38,25 ²⁰	7,52 ²²	8,93 ²⁵
μ in D[31]	3,924	4,9	3,82	1,75	1,60
η in mPa · s[31]	0,369 ²⁵	2,53 ²⁵	0,794 ²⁵	0,456 ²⁵	0,413 ²⁵
DN[32, 33]	14,1	15,1	26,6	10	0

Als Leitsalze werden Salze eingesetzt, die eine gute Löslichkeit im organischen Lösungsmittel aufweisen. Häufig wird dafür Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) verwendet, aber auch schwach koordinierende Anionen, wie z.B. das Anion $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ sind als Komponente in Leitsalzen bekannt. Perfluorierte Alkoxyaluminate zeichnen sich neben ihrer niedrigen Nucleophilie durch eine hohe Löslichkeit in

unpolaren Lösungsmitteln sowie durch große Messfenster aus.[34] Außerdem sind darauf aufgebaute Leitsalze redoxstabil.[35]

Als weitere elektrochemische Methode soll in dieser Arbeit die Differentialpulsvoltammetrie (DPV) angewendet werden. Vorteil dieser Messmethode ist eine höhere Auflösung im Gegensatz zur Cyclovoltammetrie.[23] Bei einem DPV-Experiment werden in bestimmten Zeitabständen Potentialpulse gesetzt. Während nach einem Puls der kapazitive Strom exponentiell abnimmt, fällt der Faradaysche Strom mit $1/\sqrt{t}$. [36] Die Differenz der beiden Stromwerte kann nun gegen das Potential aufgetragen werden.[36]

2 Problemstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, das elektrochemische Verhalten des N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethylen-diamins zu charakterisieren. Um Hinweise auf einen vermuteten Zweielektronentransfer[30] zu bestätigen, soll der Fokus dieser Arbeit auf der Suche nach einem System liegen, bei dem eine Aufspaltung des Oxidationspeaks im Cyclovoltammogramm sichtbar wird. Das Beobachten einer Aufspaltung würde den vermuteten Zweielektronentransfer qualitativ beweisen.

In der Literatur werden Beispiele beschrieben, bei denen die Aufspaltung eines Peaks durch geeignete Lösungsmittel hervorgerufen oder verstärkt wird.[14, 37] Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit zuerst ein Lösungsmittelscreening durchgeführt werden, um das Verhalten des BisFc in einer Reihe polarer und unpolarer Lösungsmittel zu untersuchen.

Im zweiten Teil der Arbeit soll das gebräuchliche Leitsalz TBAHFP durch ein Leitsalz mit schwach koordinierendem Anion ersetzt werden. Diese Anionen gehen nur schwache Wechselwirkungen mit positiven Ladungen ein.[24] Daher scheinen sie besonders geeignete Bedingungen zu bieten, um Wechselwirkungen zwischen den Fc-Einheiten zu unterstützen.

3 Resultate und Diskussion

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie lassen sich sowohl qualitative Aussagen über einen Elektronentransfer machen als auch quantitativ elektrochemische Parameter bestimmen. [21, 23, 38–42] Die qualitativ beobachteten Merkmale geben Rückschlüsse auf einen möglichen Reaktionsmechanismus, während mit quantitativen Messgrößen weitere Parameter, wie z.B. das Formalpotential bzw. das Mittelwertpotential ermittelt werden können. Aus einem Cyclovoltammogramm können bei planarer Diffusion folgende Größen direkt entnommen werden:

- Peakpotential der Oxidation E_p^{ox} und der Reduktion E_p^{red}
- Peakströme der Oxidation i_p^{ox} und der Reduktion i_p^{red}
- Strom am Umkehrpotential i_{sp}^0

Im einfachsten Fall sind die Vorgänge an der Elektrode nur von der Diffusion des zu untersuchenden Moleküls und vom Durchtritt der Ladungsträger (Elektronen) abhängig. Kompliziertere Systeme zeichnen sich beispielsweise durch Adsorption von Teilchen auf der Elektrodenoberfläche[43] oder durch vor- bzw. nachgelagerte chemische Reaktionen aus.[21]

3.1 Bestimmung der Formalpotentiale von Ferrocen und der elektroaktiven Fläche

Um die im weiteren Verlauf dieser Arbeit bestimmten Mittelwertpotentiale des BisFc in den verschiedenen Lösungsmitteln gegen einen Bezugspunkt referenzieren zu können, müssen in einem ersten Schritt die E^0 -Werte eines Referenzsystems in diesen Solventien bestimmt werden. Hierzu wird das Redoxpaar Fc/Fc^+ gewählt, da es die an ein geeignetes Referenzsystem gestellten Anforderungen erfüllt.[44, 45] Um zu vermeiden, dass Überlagerungen der Messsignale der Referenzsubstanz und des eigentlich zu untersuchenden Moleküls auftreten, wird das Redoxpaar Fc/Fc^+ in einem separaten Experiment vermessen.[46]

Außerdem ist die elektroaktive Fläche A der Arbeitselektrode von Bedeutung. Da in der Literatur verlässliche Werte für den Diffusionskoeffizienten in Acetonitril (MeCN) bekannt sind, der für die Bestimmung der Fläche A notwendig ist, eignet sich dieses Lösungsmittel hierfür besonders gut.[47]

3.1.1 Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe von Fc mit TBAHFP als Leitsalz in Acetonitril

Anhand von Messungen des Redoxpaares Fc/Fc^+ in Acetonitril soll zunächst die elektroaktive Fläche A bestimmt werden. Außerdem wird exemplarisch aufgezeigt, wie der Wert für das Formalpotential E^0 ermittelt werden kann.

In Acetonitril wurden vier Messreihen mit insgesamt 14 Konzentrationen von 0,0225 mM bis 0,1065 mM aufgenommen, wobei für jede Messreihe eine neue Substratlösung angesetzt wurde. Als Lösungsmittel für die Substratlösung wurde ein MeCN-Elektrolyt mit 0,1 M TBAHFP als Leitsalz verwendet. Pro Reihe wurden zwischen drei und vier Konzentrationen gemessen. Der Potentialbereich erstreckte sich von -150 mV bis +300 mV, bzw. von -150 mV bis +400 mV. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde im Experiment zwischen 50 mV/s und 5038 mV/s variiert. Ein typisches Cyclovoltammogramm von Fc in MeCN ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

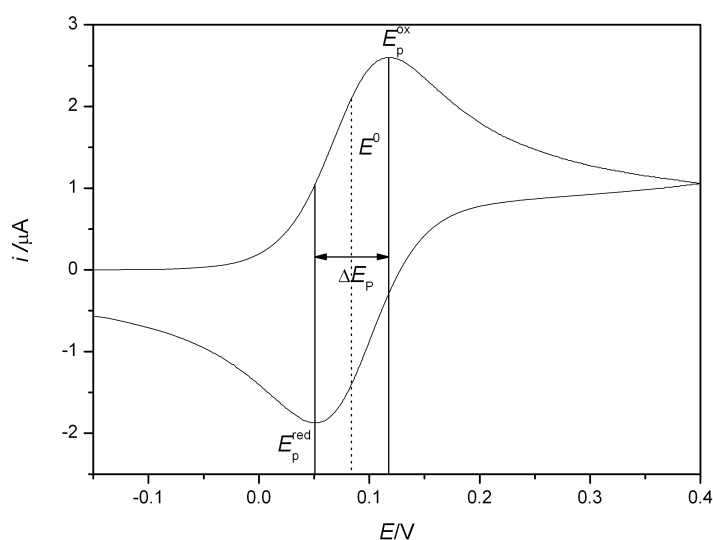


Abbildung 3.1: Cyclovoltammogramm von Fc in MeCN/0,1 M TBAHFP bei $v = 200$ mV/s und $c^0 = 0,0670$ mM an einer Pt-Elektrode ($d_{\text{nom}} = 3$ mm).

Mit Hilfe der Oxidations- und der Reduktionspeakpotentiale (Tabelle 3.1 und 3.2) können die Peakpotentialdifferenz ΔE_p sowie das Formalpotential E^0 bestimmt werden. Die nach den Gleichungen 3.1 bzw. 3.2 berechneten Werte können den Tabellen 3.4 bzw. 3.5 entnommen werden.

Peakpotentialdifferenz:[21]

$$\Delta E_p = E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}} \quad (3.1)$$

Tabelle 3.1: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	117	117	118	119
100	117	117	118	119
200	117	117	118	119
500	117	118	117	117
1000	118	118	117	119
1993	116	116	118	118
5038	113	114	117	116

Tabelle 3.2: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	50	50	51	51
100	50	50	51	51
200	51	50	51	52
500	50	51	52	52
1000	51	50	52	52
1993	53	53	53	52
5038	52	53	54	54

Formalpotential:[48]

$$E^0 = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}}}{2} \quad (3.2)$$

Die Oxidations- bzw. Reduktionspeakströme bilden zusammen mit dem Strom am Umschaltpotential die Grundlage zur Berechnung des Peakstromverhältnisses, das einen Indikator für die chemische Reversibilität des untersuchten Systems darstellt:[49]

Peakstromverhältnis[50]

$$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}} = \frac{\left| (i_p^{\text{red}})_0 \right|}{\left| (i_p^{\text{ox}})_0 \right|} + 0,485 \cdot \frac{(i_{\text{sp}})_0}{\left| (i_p^{\text{ox}})_0 \right|} + 0,086 \quad (3.3)$$

Als weiteres Indiz für eine qualitativ gute Messung muss der normierte Strom i_p^{norm} bei einem reversiblen Elektronentransfer konstante Werte annehmen.[38] Der normierte Strom berechnet sich nach folgender Formel:

normierter Peakstrom:

$$i_p^{\text{norm}} = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{c^0 \cdot \sqrt{v}} \quad (3.4)$$

In die Gleichung für die elektrochemisch aktive Fläche A gehen neben dem Oxidationsstrom die Anzahl der übertragenen Elektronen n , die Vorschubgeschwindigkeit v , die Substratkonzentration c^0 sowie der Diffusionskoeffizient D ein. Der Diffusionskoeffizient für Fc in MeCN/0,1 M TBAHFP ist in der Literatur mit $D_{\text{MeCN}}^{\text{Fc}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \pm 0,1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ angegeben.[47]

elektroaktive Fläche:[49]

$$A = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{n^{\frac{3}{2}} \cdot c^0 \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot (D_{\text{MeCN}}^{\text{Fc}})^{\frac{1}{2}}} \cdot 11,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \quad (3.5)$$

In die Formel werden die einzelnen Größen mit den in Tabelle 3.3 angegebenen Einheiten eingesetzt.

Tabelle 3.3: Einheiten einiger wichtiger Größen zur Flächenberechnung in Gleichung 3.5

c^0	mmol/l
D	$10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
i_p^{ox}	μA
v	mV/s

Vergleicht man die Oxidations- und die Reduktionspeakpotentiale (Tabelle 3.1 und 3.2) der vorgestellten Messreihe, so lassen sich nur geringe Ab- bzw. Zunahmen mit steigender Vorschubgeschwindigkeit verzeichnen. Tendenziell gibt es ebenfalls eine sehr geringfügige Zunahme der beiden Parameter mit der Konzentration, dieser beobachtete Trend lässt

Tabelle 3.4: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	67	67	67	68
100	67	67	67	68
200	66	67	67	67
500	67	67	65	65
1000	67	68	65	67
1993	63	63	65	66
5038	61	61	63	62
∅	65 ± 2	66 ± 3	66 ± 2	66 ± 2
∅ 66 ± 2				

Tabelle 3.5: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: Formalpotentiale E^0 in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	84	84	85	85
100	84	84	85	85
200	84	84	85	86
500	84	85	85	85
1000	85	84	85	86
1993	85	85	86	85
5038	83	84	86	85
∅	84 ± 1	84 ± 0	85 ± 0	85 ± 0
∅ 84 ± 1				

Tabelle 3.6: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	0,443	0,882	1,324	1,768
100	0,622	1,232	1,851	2,470
200	0,862	1,732	2,601	3,466
500	1,381	2,735	4,099	5,435
1000	1,931	3,860	5,771	7,663
1993	2,766	5,473	8,240	10,78
5038	4,419	8,836	13,27	17,54

Tabelle 3.7: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	-0,282	-0,616	-0,904	-1,219
100	-0,435	-0,879	-1,316	-1,752
200	-0,628	-1,253	-1,874	-2,498
500	-0,975	-1,961	-2,945	-3,931
1000	-1,403	-2,811	-4,257	-5,640
1993	-2,125	-4,164	-6,280	-8,093
5038	-3,461	-6,866	-10,28	-13,61

Tabelle 3.8: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	0,925	0,985	0,978	0,982
100	0,991	1,003	0,999	0,996
200	1,015	1,008	1,004	1,001
500	0,993	0,996	0,999	1,001
1000	1,010	1,006	1,015	1,010
1993	1,047	1,033	1,034	1,019
5038	1,057	1,042	1,043	1,038

Tabelle 3.9: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	2,784	2,778	2,795	2,809
100	2,764	2,744	2,763	2,775
200	2,709	2,728	2,745	2,754
500	2,745	2,724	2,736	2,731
1000	2,714	2,719	2,724	2,723
1993	2,754	2,731	2,756	2,714
5038	2,767	2,773	2,790	2,777
\emptyset	$2,75 \pm 0,03$	$2,74 \pm 0,02$	$2,76 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,03$
$\emptyset 2,75 \pm 0,03$				

Tabelle 3.10: Cyclovoltammetrie von Fc in MeCN: elektroaktive Fläche A in cm^2 einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{Fc})/\text{mM}$			
	0,0225	0,0449	0,0670	0,0890
50	0,066	0,066	0,066	0,066
100	0,065	0,065	0,065	0,066
200	0,064	0,065	0,065	0,065
500	0,065	0,064	0,065	0,065
1000	0,064	0,064	0,064	0,064
1993	0,065	0,065	0,065	0,064
5038	0,065	0,066	0,066	0,066
\emptyset	$0,0650 \pm 0,0007$	$0,0648 \pm 0,0006$	$0,0652 \pm 0,0006$	$0,0651 \pm 0,0008$
$\emptyset 0,0651 \pm 0,0006$				

sich aber nicht bei allen Vorschubgeschwindigkeiten feststellen. Die Formalpotentiale nehmen sehr konstante Werte um das statistische Mittel von 84 mV an, was durch die geringe Standardabweichung von 1 mV bestätigt wird. Selbiges kann für die Peakpotentialdifferenzen beobachtet werden, für die man einen durchschnittlichen Wert von $\Delta E_p = 66 \pm 2$ mV erhält. Gemäß den Erwartungen steigen sowohl die Oxidationspeakströme in Tabelle 3.6 als auch die Reduktionspeakströme in Tabelle 3.7 sowohl mit der Konzentration als auch mit der Vorschubgeschwindigkeit an. Mit Ausnahme der Werte bei 50 mV/s und 5038 mV/s bei der kleinsten Konzentration weicht das Peakstromverhältnis, aufgetragen in Tabelle 3.8 weniger als 5 % von 1 ab. Die sehr geringen Standardabweichungen für die normierten Ströme und die berechnete Fläche A in den Tabellen 3.9 und 3.10 unterstreichen die Qualität der Messreihe. Die durchschnittlichen Werte betragen $i_p^{\text{norm}} = 2,75 \pm 0,03 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ und $A = 0,0651 \pm 0,0006 \text{ cm}^2$.

3.1.2 Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen

Alle Ergebnisse der vier Messreihen wurden nach der in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Vorgehensweise ermittelt. Für das Formalpotential ergibt sich ein über alle Messreihen gemittelter Wert von $E^0 = 83 \pm 2$ mV, der etwas niedriger als der Literaturwert von $E^0 = 93$ mV liegt.[46] Allerdings sind auch in der Literatur verschiedene Werte für das Formalpotential von Fc in MeCN bekannt. So wurde in einer vorhergehenden Arbeit das Formalpotential mit $E^0 = 86 \pm 1$ mV bestimmt.[30] Im Vergleich zu diesem Wert überschneiden sich die Standardabweichungen mit dem in dieser Arbeit bestimmten Formalpotential. Die Peakpotentialdifferenz ist mit 66 ± 2 mV nur wenig größer als der für ein ideales reversibles System theoretische Wert von 58 mV.[49] Der Mittelwert der normierten Ströme beträgt $i_p^{\text{norm}} = 2,80 \pm 0,07 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ und liegt somit in der Standardabweichung bereits bekannter Werte, die mit derselben Elektrode ermittelt wurden.[30] Insbesondere ist i_p^{norm} unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit und der Konzentration, sodass von einem diffusionskontrollierten Prozess ausgegangen werden kann.

Auch der Wert für die elektroaktive Fläche A , mit einem gemittelten Wert von $0,066 \pm 0,002 \text{ cm}^2$ überschneidet sich mit der Standardabweichung von Werten aus früheren Arbeiten.[30] Im weiteren Fortgang der Untersuchungen wurden alle hier vorgestellten Messungen mit dieser Arbeitselektrode durchgeführt. Somit sind die normierten Ströme in den verschiedenen Lösungsmitteln vergleichbar. Des weiteren besteht die Möglichkeit mit Hilfe der bestimmten Fläche Diffusionskoeffizienten zu berechnen.[42]

3.1.3 Formalpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln

Analog zu den Messungen in Acetonitril wurden die Formalpotentiale von Ferrocen in Propylencarbonat (PC), Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan (DCM) bestimmt (Tabelle 3.11). In dieser Arbeit wurden insgesamt zwei Silberperchloratlösungen (Lösung 1, Lösung 2) eingesetzt. Welcher Wert für die Referenzierung herangezogen wird, hängt von der verwendeten Silberlösung der BisFc-Messung ab.

Tabelle 3.11: Formalpotentiale E^0 in mV von Ferrocen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Formalpotentiale E^0 in mV		
	Lösung 1	Lösung 2	Literatur
Acetonitril	83 ± 2		$93^a, 86^b$
Propylencarbonat	47 ± 0	53 ± 0	56^a
Dimethylformamid	63 ± 1		73^a
Tetrahydrofuran	183 ± 1	184 ± 1	176^c
Dichlormethan		212 ± 1	214^a

^aaus[46] ^baus[30] ^caus[51]

Die Güte der Messungen wird durch die jeweils niedrigen Standardabweichungen unterstrichen. Auffallend ist, dass alle in dieser Arbeit bestimmten Formalpotentiale kleiner als die Literaturwerte sind. Eine Ausnahme bildet hier lediglich Tetrahydrofuran.

Allerdings zeigen die Literaturwerte in Acetonitril, dass auch diese sehr unterschiedlich sein können. Eventuelle Abweichungen könnten beispielsweise auf die Konzentration der Silberperchloratlösung zurückgeführt werden. Diese sind dennoch nicht entscheidend, da das Redoxpaar Fc/Fc^+ lediglich als Referenzsystem für die Messungen des BisFc dient. Somit sollte die Differenz der Formalpotentiale von Fc/Fc^+ und den zu untersuchenden Molekülen bei Verwendung der jeweiligen Silberlösung identisch sein.

3.2 Elektrochemische Untersuchung von N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Propylencarbonat

Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, gibt es erste Hinweise darauf, dass das Redoxsystem des N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamins in Propylencarbonat unter Übertragung von zwei Elektronen zu einem Dikation umgesetzt wird. JANISCH stellte mit $\Delta E_p = 79 \pm 2$ mV einen gegenüber Ferrocen erhöhten Wert für die Peakpotentialdifferenz um mehr als 10 mV fest. Auch aus der simultanen Berechnung des Diffusionskoeffizienten D und der Anzahl der übertragenen Elektronen n aus Strömen an Makro- und Ultramikroelektroden ergibt sich mit $n = 1,7$ ein Wert deutlich größer als 1.[30]

Die Beobachtung eines erhöhten ΔE_p soll durch eine weitere Messreihe reproduziert werden.

3.2.1 Cyclovoltammetrie von *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin in Propylencarbonat

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse einer Messung von **1** in Propylencarbonat vorgestellt. Insgesamt wurden Cyclovoltammogramme bei drei Konzentrationen in einem Bereich von 0,0351 mM bis 0,1013 mM gemessen. Bei Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v von 20 mV/s bis 10269 mV/s wurde der Potentialbereich von -50 mV bis +500 mV variiert. Als Leitsalz wurde TBAHFP verwendet, die Stammlösung wurde mit PC-Elektrolyt angesetzt. Die angegebenen Potentiale sind gegen das Formalpotential von Ferrocen, für das in PC ein Wert von $E^0 = 47$ mV ermittelt wurde, korrigiert. Die Tabellen 3.12 bis 3.15 zeigen die Peakpotentiale sowie die Peakpotentialdifferenz und das Mittelwertpotential. Informationen zu den Oxidations- bzw. Reduktionspeakströmen, sowie daraus abgeleitete Größen können den Tabellen 3.16 bis 3.19 entnommen werden. In Abbildung 3.2 ist ein exemplarisches Cyclovoltammogramm zu sehen.

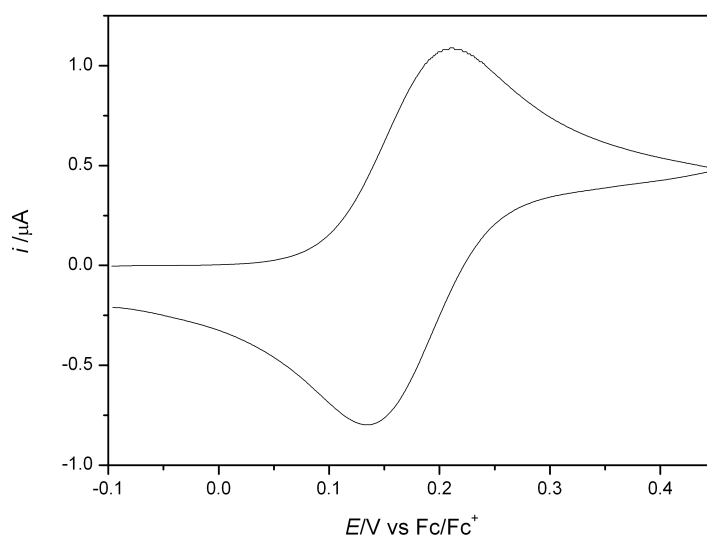


Abbildung 3.2: Cyclovoltammogramm von BisFc in PC/0,1 M TBAHFP bei $v = 200$ mV/s und $c^0 = 0,0688$ mM an einer Pt-Elektrode.

Sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionspeakpotentiale sind weitgehend konstant. Allenfalls bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten v kann eine merkliche Zunahme des Oxidationspeakpotentials bzw. eine Abnahme des Reduktionspeakpotentials beobachtet werden. Dieses Auseinanderdriften der Peaks bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kann auf eine langsame Durchtrittsreaktion oder auf den instrumentellen Artefakt des iR -Drops zurückgeführt werden. Während die Peakpotentialdifferenzen beim iR -Drop sowohl mit steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit als auch mit der Konzentration ansteigen, hat letztere bei einer langsamen Durchtrittsreaktion keinen Einfluss. Da aller-

Tabelle 3.12: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	212	212	212
50	211	212	212
100	211	212	212
200	211	212	212
500	212	213	212
1000	211	213	213
1993	212	214	215
5038	216	218	216
10269	219	219	221

Tabelle 3.13: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	135	135	135
50	135	135	135
100	135	134	135
200	135	135	135
500	134	134	134
1000	133	133	133
1993	132	132	130
5038	126	125	127
10269	124	124	122

Tabelle 3.14: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: Peakpotentialdifferenz ΔE_p in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	77	77	77
50	76	77	77
100	76	78	77
200	76	77	77
500	78	79	78
1000	78	80	80
1993	80	82	85
5038	90	93	89
10269	95	95	99
\varnothing *	79 ± 5	80 ± 5	80 ± 5
	\varnothing * 80 ± 5		

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 5038 mV/s ein.

Tabelle 3.15: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: Mittelwertpotentiale \bar{E} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	174	174	174
50	173	174	174
100	173	173	174
200	173	174	174
500	173	174	173
1000	172	173	173
1993	172	173	173
5038	171	172	172
10269	172	172	172
\varnothing *	173 ± 1	173 ± 1	173 ± 1
	\varnothing * 173 ± 1		

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 5038 mV/s ein.

Tabelle 3.16: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA .

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	0,175	0,344	0,506
50	0,273	0,539	0,796
100	0,385	0,765	1,128
200	0,548	1,086	1,600
500	0,874	1,730	2,550
1000	1,250	2,482	3,654
1993	1,782	3,532	5,201
5038	2,826	5,601	8,253
10269	4,072	7,528	11,72

Tabelle 3.17: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA .

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	-0,124	-0,244	-0,359
50	-0,198	-0,391	-0,574
100	-0,284	-0,558	-0,819
200	-0,407	-0,799	-1,173
500	-0,648	-1,275	-1,877
1000	-0,966	-1,885	-2,751
1993	-1,410	-2,730	-3,974
5038	-2,272	-4,371	-6,377
10269	-3,299	-6,358	-9,230

Tabelle 3.18: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	1,002	1,010	1,010
50	1,023	1,026	1,022
100	1,038	1,028	1,027
200	1,046	1,036	1,031
500	1,048	1,039	1,035
1000	1,072	1,055	1,050
1993	1,087	1,070	1,060
5038	1,100	1,077	1,067
10269	1,111	1,135	1,085
\emptyset *	$1,05 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,02$
\emptyset * $1,04 \pm 0,03$			

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 5038 mV/s ein.

Tabelle 3.19: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0351	0,0688	0,1013
20	1,115	1,118	1,117
50	1,010	1,108	1,111
100	1,097	1,112	1,114
200	1,104	1,116	1,117
500	1,114	1,125	1,126
1000	1,126	1,141	1,141
1993	1,137	1,150	1,150
5038	1,134	1,147	1,148
10269	1,167	1,080	1,163
\emptyset *	$1,12 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,02$
\emptyset * $1,12 \pm 0,02$			

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 5038 mV/s ein.

dings im Experiment der iR -Drop kompensiert wurde und Tabelle 3.14 zeigt, dass sich die ΔE_p -Werte nicht mit höherer Substratkonzentration vergrößern, ist es möglich aus dem Verlauf der Peakpotentialdifferenzen auf eine langsame Durchtrittsreaktion der Ladungsträger zu schließen. Aufgrund der großen Abweichungen der Peakpotentialdifferenz und Peakstromverhältnissen um 1,1 bei der höchsten Vorschubgeschwindigkeit werden diese Messwerte nicht für die Berechnung der Mittelwerte herangezogen. Über die gesamte Messreihe wird für die Peakpotentialdifferenz ΔE_p ein gemittelter Wert von 80 ± 5 mV berechnet. Anstatt eines Formalpotentials wird aufgrund der vermuteten Überlagerung zweier Peakpaare aus Einelektronenübergängen ein Mittelwertpotential \bar{E} berechnet:

$$\bar{E} = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}}}{2} \quad (3.6)$$

Das Mittelwertpotential ist annähernd konstant und kann mit einem Wert von $\bar{E} = 173 \pm 1$ mV angegeben werden. Auch wenn sich die Standardabweichungen nicht überschneiden, so liegt dieser Wert sehr nahe an dem von JANISCH ermittelten Wert $\bar{E} = 176 \pm 1$ mV.[30] Auffällige Abhängigkeiten von der Substratkonzentration können für \bar{E} nicht festgestellt werden.

Wie erwartet, steigen die gemessenen Ströme sowohl mit der Konzentration des Substrates als auch mit der Vorschubgeschwindigkeit an.[38] Die Werte für das Peakstromverhältnis nehmen ebenfalls innerhalb einer Konzentration mit größerer Geschwindigkeit v zu. Dennoch liegen die Werte im Durchschnitt mit $1,04 \pm 0,03$ alle nahe 1, sodass von chemischer Reversibilität ausgegangen werden kann.[21, 49] Die normierten Ströme können mit einem Mittelwert von $i_p^{\text{norm}} = 1,12 \pm 0,02 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ als konstant angesehen werden. Dies zeigt die geringe Standardabweichung. Hierdurch wird ein diffusionskontrollierter Vorgang bestätigt.

3.2.2 Diskussion der Ergebnisse von N,N' -Bis(ferrocenyl)ethyldiamin in Propylencarbonat

Mit einer Peakpotentialdifferenz von $\Delta E_p = 80 \pm 5$ mV ist dieser Parameter zu $\Delta E_p = 79 \pm 2$ mV aus vorangegangenen Arbeiten nahezu identisch.[30] Die Peakpotentialdifferenz von **1** ist gegenüber ΔE_p für Ferrocen in Propylencarbonat mit 67 ± 2 mV tatsächlich deutlich erhöht. Folglich konnte der Hinweis auf einen Zweielektronentransfer bestätigt werden.

Eine Aufspaltung von cyclovoltammetrischen Peaks kann erst deutlich sichtbar wahrgenommen werden, wenn $\Delta E^0 = |E_2^0| - |E_1^0|$ der beiden Elektronenübergänge > 100 mV ist.[21, 22] Allerdings vergrößert sich die Peakpotentialdifferenz ΔE_p bereits durch die Überlagerung zweier Oxidations- bzw. Reduktionspeaks mit geringem Potentialunterschied, selbst wenn noch keine Aufspaltung erkennbar ist.

Das über die Messwerte gemittelte Mittelwertpotential nimmt einen Wert von $\bar{E} = 173 \pm 1$ mV an und ist damit nur geringfügig kleiner als das bereits bekannte \bar{E} von 176 ± 1 mV.[30] Diese Gegenüberstellung zeigt deutlich, dass der Abstand zwischen Fc und BisFc vergleichbar ist, auch wenn unterschiedliche Absolutwerte für das Formalpotential von Fc

bestimmt wurden. Damit werden die bereits bekannten Werte des Mittelwertpotentials und der Peakpotentialdifferenz bestätigt.

3.2.3 Differentialpulsvoltammetrie von *N,N'*-Bis(ferrocenyl)ethyldiamin in Propylencarbonat

Um Messungen mit einer höheren Auflösung zu erhalten,[23] wird die Methode der Differentialpulsvoltammetrie angewendet. Durch den exponentiellen Abfall des kapazitiven Stromes nach jedem Puls und durch die Stromdifferenzbildung kommt der Grundstrom bei DPV-Messungen kaum zum Vorschein.[36] Durch die formal „differenzierende“ Darstellung werden angedeutete Schultern, die auf eine Peakaufspaltung hinweisen, mit dieser Methode besser sichtbar. Abbildung 3.3 zeigt ein repräsentatives differentielles Pulsvoltammogramm des BisFc.

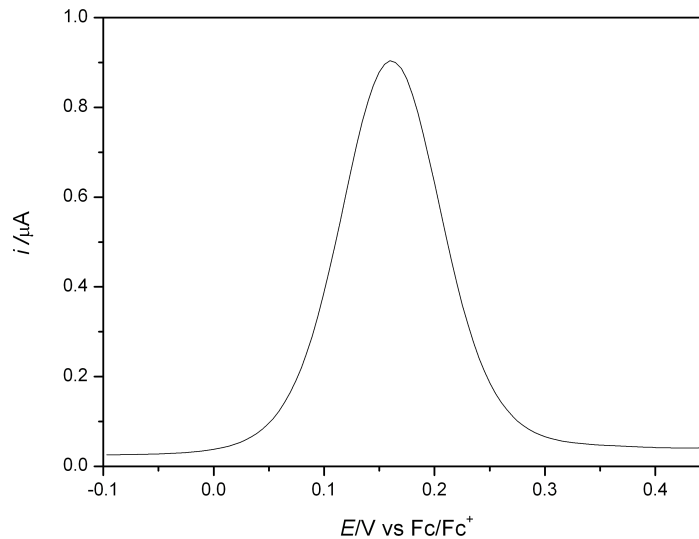


Abbildung 3.3: DPV von BisFc in PC, 0,1 M TBAHFP und $c^0 = 0,1013$ mM an einer Pt-Elektrode ($d_{\text{nom}} = 3$ mm), Pulsamplitude = 25 mV, Intervalldauer = 0,5 s, Geschwindigkeit = 10 mV/s, Pulsdauer = 0,05 s.

Die Abbildung zeigt einen symmetrischen Oxidationspeak. Anzeichen einer Schulter werden nicht beobachtet. Somit liefert diese Messung keine sichtbaren Hinweise darauf, ob es sich bei dem untersuchten Redoxsystem um einen Ein- oder Zweielektronentransfer handelt. Jedoch wird das Mittelwertpotential mit $\bar{E} = 173$ mV nach Gleichung 3.7 in Analogie zur Bestimmung von E^0 bei einfachen Einelektronenprozessen berechnet,[23] wodurch der Wert der CV-Messung durch eine andere Methode bestätigt wird.

$$\bar{E} = E^{\text{max}} + \frac{1}{2} \cdot \text{Pulsamplitude} \quad (3.7)$$

3.3 Elektrochemische Untersuchung von *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Acetonitril

Da bei den Experimenten mit einem PC-Elektrolyten weder im Cyclovoltammogramm noch im Differentialpulsvoltammogramm eine Aufspaltung der Peaks sichtbar wurde, in der Literatur allerdings bekannt ist, dass eine solche durch ein geeignetes Lösungsmittel hervorgerufen bzw. verstärkt werden kann,[14,37] wurden Messungen in Acetonitril durchgeführt.

Insgesamt wurde in MeCN dreimal gemessen. Die 11 Konzentrationen umfassen einen Bereich von 0,0324 mM bis 0,1408 mM, wobei nur 7 Konzentrationen aus zwei Messreihen in die Auswertung eingehen. Während der Messung wurden Potentiale von -100 mV bis +500 mV und Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s bis 9889 mV/s angelegt. Da sich **1** schlecht in Acetonitril löst, wird als Lösungsmittel für die Stammlösung DMF verwendet. NMR-Messungen der Stammlösung über insgesamt vier Tage zeigen, dass das DMF keine Auswirkungen auf die Struktur des zu untersuchenden Moleküls hat. Somit könnte diese problemlos an zwei aufeinanderfolgenden Tagen eingesetzt werden. Dennoch wurde für jede Messung eine neue Substratlösung angesetzt.

3.3.1 Cyclovoltametrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe

Im Folgenden soll eine repräsentative Messreihe von BisFc in Acetonitril diskutiert werden. Ein charakteristisches CV ist in Abbildung 3.4 zu sehen, die entsprechenden Daten können den Tabellen 3.20 bis 3.27 entnommen werden.

Tabelle 3.20: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	214	213	212	212
50	213	212	211	210
100	213	211	210	210
200	212	211	210	210
500	213	210	210	211
1000	212	209	211	210
1993	210	209	209	211
5038	211	210	211	212
9889	210	212	212	217

Die Ergebnisse dieser Messreihe zeigen weitgehend konstante Werte für das Oxidations- bzw. Reduktionspeakpotential. Folglich unterliegt die Peakpotentialdifferenz, die Tabelle

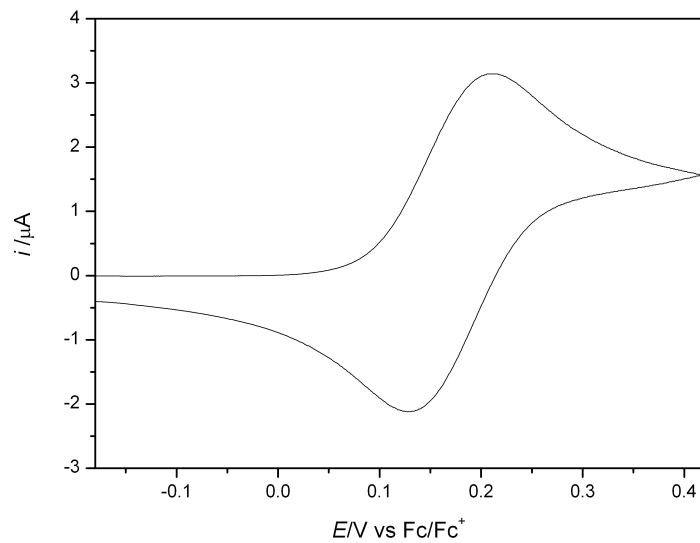


Abbildung 3.4: Cyclovoltammogramm von BisFc in MeCN/0,1 M TBAHFP bei $v = 200$ mV/s und $c^0 = 0,0635$ mM an einer Pt-Elektrode.

Tabelle 3.21: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	128	127	125	125
50	129	128	127	127
100	129	129	128	128
200	129	129	128	128
500	129	128	129	126
1000	128	129	129	128
1993	130	129	129	129
5038	130	128	128	126
9889	128	128	126	121

Tabelle 3.22: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	86	86	87	87
50	84	84	84	83
100	84	82	82	82
200	83	82	82	82
500	84	82	81	85
1000	84	80	82	82
1993	80	80	80	82
5038	81	82	83	86
9889	82	84	86	96
\emptyset	83 ± 2	82 ± 2	83 ± 2	85 ± 5
$\emptyset 83 \pm 3$				

Tabelle 3.23: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: Mittelwertpotentiale \bar{E} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	171	170	169	169
50	171	170	169	169
100	171	170	169	169
200	171	170	169	169
500	171	169	170	169
1000	170	169	170	169
1993	170	169	169	170
5038	171	169	170	169
9889	169	170	169	169
\emptyset	170 ± 1	170 ± 1	169 ± 0	169 ± 0
$\emptyset 170 \pm 1$				

Tabelle 3.24: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	0,549	1,066	1,579	2,062
50	0,825	1,622	2,392	3,126
100	1,149	2,249	3,319	4,334
200	1,600	3,145	4,637	6,057
500	2,487	4,903	7,231	9,639
1000	3,549	6,973	10,31	13,48
1993	5,133	10,04	14,82	19,37
5038	8,539	16,69	24,47	31,79
9889	12,39	24,21	34,92	45,20

Tabelle 3.25: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	-0,315	-0,545	-0,723	-0,978
50	-0,521	-0,988	-1,437	-1,836
100	-0,761	-1,456	-2,121	-2,738
200	-1,106	-2,119	-3,091	-4,000
500	-1,779	-3,413	-5,010	-4,696
1000	-2,586	-4,979	-7,250	-9,477
1993	-3,978	-7,399	-10,82	-14,09
5038	-6,967	-12,94	-18,58	-23,89
9889	-10,17	-18,71	-26,68	-34,15

Tabelle 3.26: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	0,924	0,870	0,830	0,854
50	0,971	0,946	0,938	0,928
100	0,997	0,981	0,971	0,964
200	1,026	1,003	0,995	0,987
500	1,045	1,022	1,016	0,863
1000	1,055	1,035	1,020	1,019
1993	1,088	1,045	1,039	1,036
5038	1,117	1,073	1,059	1,054
9889	1,106	1,063	1,058	1,052
∅	$1,04 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,07$	$0,97 \pm 0,008$
∅ $1,00 \pm 0,07$				

Tabelle 3.27: Cyclovoltammetrie von BisFc in MeCN: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0635	0,0935	0,1224
20	3,789	3,754	3,776	3,767
50	3,601	3,612	3,618	3,612
100	3,546	3,542	3,550	3,541
200	3,492	3,502	3,507	3,499
500	3,433	3,453	3,459	3,522
1000	3,464	3,473	3,487	3,483
1993	3,549	3,543	3,551	3,546
5038	3,713	3,703	3,687	3,659
9889	3,845	3,834	3,756	3,713
∅	$3,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
∅ $3,6 \pm 0,1$				

3.22 entnommen werden kann, auch keinen großen Schwankungen. Sie liegt im Mittel bei 83 ± 3 mV. Das Mittelwertpotential wurde mit $\overline{E} = 170 \pm 1$ mV bestimmt. Eindeutige Verläufe der vorgestellten Potentialparameter in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit v oder der Konzentration c^0 können nicht festgestellt werden. Es fällt lediglich auf, dass die Peakpotentialdifferenzen innerhalb einer Konzentration tendenziell zuerst kleiner werden, bevor sie wieder ansteigen.

Wie in Tabelle 3.24 und 3.25 zu sehen, steigen die Oxidations- und Reduktionspeakströme erwartungsgemäß mit der Konzentration und der Vorschubgeschwindigkeit v an. Bei 20 mV/s, 50 mV/s sowie teilweise bei 100 mV/s treten beim Peakstromverhältnis Werte deutlich kleiner als 1 auf.

Vergleicht man die normierten Ströme mit den Messungen von Ferrocen in Acetonitril (Tabelle 3.9), so ist dieser für das BisFc mit $i_p^{\text{norm}} = 3,6 \pm 0,1 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ um einen Faktor von etwa 1,3 erhöht. Dies ist ein weiteres Indiz für einen möglichen Zweielektronentransfer. Die normierten Ströme variieren nicht mit der Substratkonzentration.

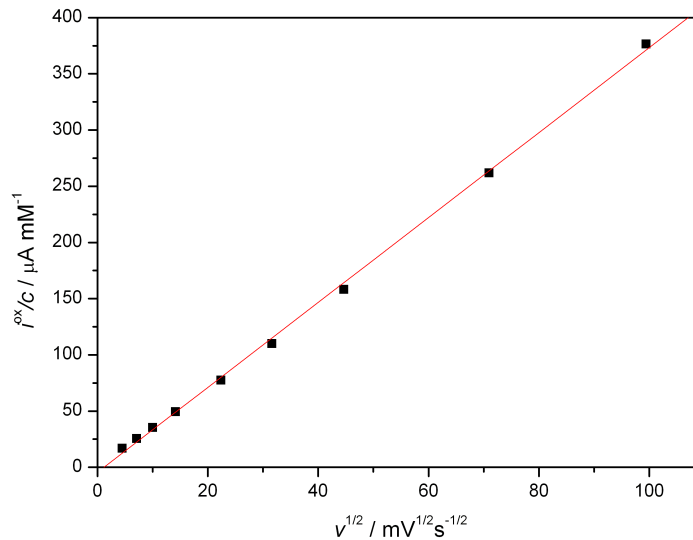


Abbildung 3.5: BisFc in MeCN: Konzentrationsnormierter Oxidationspeakstrom als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit; $R^2 = 0,99945$.

Die Abbildung 3.5 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen den Oxidationspeakströmen und der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Für einen diffusionskontrollierten Vorgang gilt:[38]

$$i_p^{\text{ox}} \sim \sqrt{v} \quad (3.8)$$

Die Gerade in Abbildung 3.5 demonstriert eindrücklich die Tatsache, dass ein diffusionskontrollierter Vorgang abläuft. Unter Adsorptionskontrolle würde dagegen die Auftragung gegen die Vorschubgeschwindigkeit selbst eine Gerade ergeben.[39]

3.3.2 Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen

Für das Mittelwertpotential ergibt sich ein gemittelter Wert von 170 ± 1 mV, die durchschnittliche Peakpotentialdifferenz beträgt 82 ± 4 mV. Wie erwartet, nimmt das Peakstromverhältnis im Mittel mit $1,00 \pm 0,07$ einen Wert um 1 an. Für die normierten Ströme wurde ein Mittelwert von $3,4 \pm 0,3 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ berechnet. Die gemittelten Werte von Peakpotentialdifferenzen und Peakstromverhältnissen für jeweils eine Vorschubgeschwindigkeit der beiden Messreihen sind in Tabelle 3.28 aufgelistet.

Tabelle 3.28: CV-Ergebnisse von BisFc in MeCN: Mittelwerte je Vorschubgeschwindigkeit der Peakpotentialdifferenz ΔE_p und des Peakstromverhältnisses $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ über zwei Messreihen.

v/mVs^{-1}	$\Delta E_p/\text{mV}$	$i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$
20	86	0,865
50	84	0,945
100	82	0,977
200	82	1,001
500	82	1,001
1000	80	1,038
1993	78	1,055
5038	78	1,082
9889	87	1,070

Während die Durchschnittswerte für die Peakpotentialdifferenzen zuerst etwas abfallen, bevor sie bei 10000 mV/s wieder ansteigen, werden die Peakstromverhältnisse kontinuierlich größer.

Um auszuschließen, dass die beobachteten Effekte nicht an der mit DMF angesetzten Substratlösung liegen, wurde eine weitere Messreihe durchgeführt, bei der **1** in Propylencarbonat gelöst wurde. Allerdings kann auch bei dieser Messung ein analoger Verlauf der Peakpotentialdifferenzen sowie der Peakstromverhältnisse ausgemacht werden.

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Trotz der schlechten Löslichkeit von **1** in Acetonitril ist es möglich, Cyclovoltammogramme in diesem System aufzunehmen und auszuwerten. Die Oxidation ist ein diffusionskontrollierter Prozess. Die charakteristischen Verläufe der Peakpotentialdifferenzen und Peakstromverhältnisse werden durch eine weitere Messreihe, in der die Stammlösung mit Propylencarbonat angesetzt wurde, reproduziert, wodurch ein Einfluss des DMFs ausgeschlossen werden kann. Allerdings kann keine Aufspaltung der Peaks im Cyclovoltammogramm beobachtet werden.

3.4 Elektrochemische Untersuchung von N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Dimethylformamid

Da bei den Messungen von N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin in Acetonitril weder eine Aufspaltung sichtbar wird, noch das Lösungsmittel aufgrund von Löslichkeitsproblemen ein geeignetes System zur Bestimmung quantitativer Parameter darstellt, wurden Cyclovoltammogramme in Dimethylformamid gemessen.

3.4.1 Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe

Bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 10269 mV/s wurden fünf Messreihen mit 20 Konzentrationen von 0,0351 mM bis 0,1581 mM aufgenommen. Die Potentiale sind gegen Ferrocen, dessen Formalpotential in dieser Arbeit in DMF mit $E^0 = 63 \pm 1$ mV bestimmt wurde, korrigiert. Der gemessene Potentialbereich wurde zwischen -200 mV und +600 mV bzw. zwischen -250 mV und +500 mV variiert. Die insgesamt vier Stammlösungen wurden mit DMF-Elektrolyt angesetzt. In Abbildung 3.6 und 3.7 sind charakteristische Cyclovoltammogramme von BisFc bei einer kleinen und einer großen Spannungsvorschubgeschwindigkeit in Dimethylformamid abgebildet.

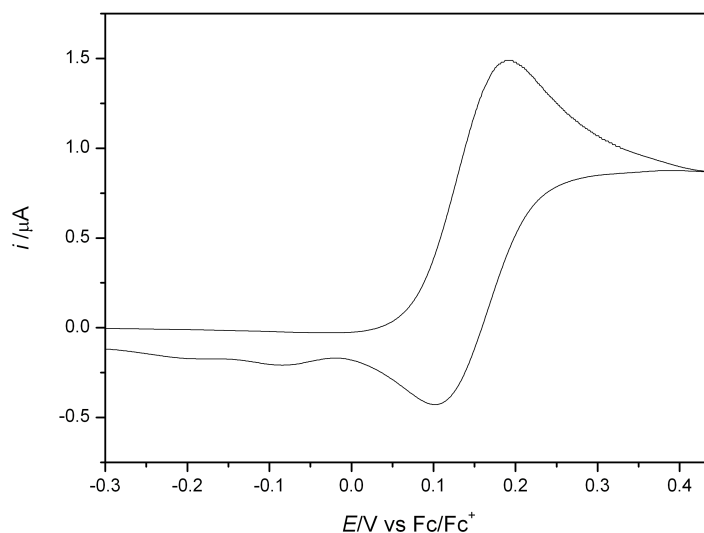


Abbildung 3.6: Cyclovoltammogramm von BisFc in DMF/0,1 M TBAHFP bei $v = 50$ mV/s und $c^0 = 0,0821$ mM an einer Pt-Elektrode.

Die beiden Cyclovoltammogramme in den Abbildungen 3.6 und 3.7 unterscheiden sich grundsätzlich voneinander. Im Vergleich zu Abbildung 3.7 ist der Rückpeak des in Abbildung 3.6 dargestellten Cyclovoltammogramms deutlich verkleinert. Außerdem ist ein

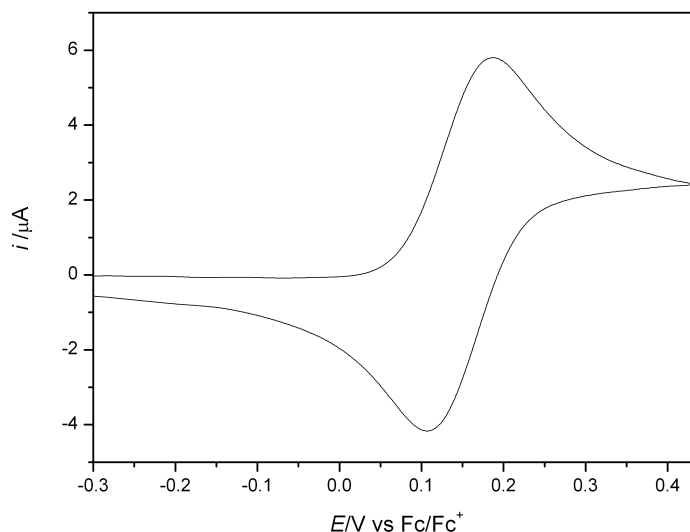


Abbildung 3.7: Cyclovoltammogramm von BisFc in DMF/0,1 M TBAHFP bei $v = 1000$ mV/s und $c^0 = 0,0821$ mM an einer Pt-Elektrode.

weiterer kleiner Reduktionspeak bei ca. -80 mV zu sehen. Die Cyclovoltammogramme bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten machen eine chemisch irreversible Folgereaktion wahrscheinlich. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten hat diese Reaktion hingegen keinen Einfluss und das Cyclovoltammogramm entspricht dem eines reversiblen Elektronentransfers. Den Tabellen 3.29 bis 3.36 können die zugehörigen elektrochemischen Parameter entnommen werden.

Sowohl die Oxidationspeakpotentiale als auch die Reduktionspeakpotentiale sind annähernd konstant. Allerdings ist es bei Geschwindigkeiten von 20 mV/s aufgrund der chemischen Folgereaktion nicht möglich, Reduktionspeakpotentiale anzugeben. Aus den Lagen der Potentialextrema ergeben sich direkt die Peakpotentialdifferenzen mit einem Mittel von $\Delta E_p = 89 \pm 10$ mV, wobei in die Berechnung des Mittelwertes ausschließlich die Messwerte zwischen 1000 mV/s und 9889 mV/s eingehen, denn aus den ausgewerteten Parametern kann lediglich bei diesen Vorschubgeschwindigkeiten von einem reversiblen System ausgegangen werden.

Die Mittelwertpotentiale sind keinen großen Schwankungen unterworfen. Hier können weder eindeutige Abhängigkeiten von der Substratkonzentration noch von der Vorschubgeschwindigkeit festgestellt werden. Dennoch können aufgrund des chemisch irreversiblen Prozesses bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten nur die Werte ab $v = 1000$ mV/s in den Mittelwert integriert werden. Für die vorgestellte Messreihe erhält man einen durchschnittlichen Wert von $\bar{E} = 147 \pm 1$ mV.

Den Erwartungen entsprechend nehmen die Oxidations- und Reduktionspeakströme mit steigender Vorschubgeschwindigkeit und höherer Konzentration zu. Auch die Peak-

Tabelle 3.29: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	194	194	195	195
50	192	191	191	190
100	189	189	189	189
200	186	187	188	188
500	186	186	188	188
1000	185	187	188	189
1993	186	188	190	191
5038	187	191	193	195
9889	191	195	199	202

Tabelle 3.30: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	-	-	-	-
50	103	101	104	104
100	107	106	106	106
200	108	108	107	107
500	108	108	107	106
1000	107	107	107	106
1993	107	106	104	103
5038	105	103	100	98
9889	98	96	95	92

Tabelle 3.31: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	-	-	-	-
50	89	90	87	86
100	82	83	83	83
200	78	79	81	81
500	78	78	81	82
1000	78	80	81	83
1993	79	82	86	88
5038	82	88	93	97
9889	93	99	104	110
\varnothing *	83 ± 7	87 ± 9	91 ± 10	95 ± 12
\varnothing * 89 ± 10				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 1000 mV/s bis 9889 mV/s ein

Tabelle 3.32: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: Mittelwertpotentiale \bar{E} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	-	-	-	-
50	148	146	148	147
100	148	148	148	148
200	147	148	148	148
500	147	147	148	147
1000	146	147	148	148
1993	147	147	147	147
5038	146	147	147	147
9889	145	146	147	147
\varnothing *	146 ± 1	147 ± 1	147 ± 0	147 ± 0
\varnothing * 147 ± 1				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 1000 mV/s bis 9889 mV/s ein

Tabelle 3.33: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	0,537	1,072	1,585	2,057
50	0,749	1,489	2,201	2,886
100	0,979	1,963	2,930	3,855
200	1,329	2,678	4,002	5,271
500	2,046	4,135	6,143	8,090
1000	2,888	5,802	8,598	11,36
1993	4,074	8,214	12,07	15,84
5038	6,271	12,68	18,75	24,53
9889	8,507	17,29	25,50	32,99

Tabelle 3.34: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	-	-	-	-
50	-0,221	-0,429	-0,689	-0,970
100	-0,439	-0,866	-1,322	-1,804
200	-0,769	-1,510	-2,258	-3,004
500	-1,410	-2,753	-4,065	-5,339
1000	-2,139	-4,166	-6,094	-7,946
1993	-3,167	-6,104	-8,912	-11,61
5038	-5,034	-9,809	-14,28	-18,52
9889	-7,043	-13,54	-19,58	-25,28

Tabelle 3.35: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	-	-	-	-
50	0,654	0,657	0,683	0,701
100	0,780	0,779	0,790	0,806
200	0,891	0,880	0,882	0,889
500	0,986	0,968	0,964	0,962
1000	1,025	1,006	0,997	0,995
1993	1,047	1,024	1,021	1,021
5038	1,057	1,043	1,039	1,041
9889	1,075	1,057	1,055	1,060
\varnothing *	$1,05 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,03$
\varnothing * $1,035 \pm 0,02$				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 1000 mV/s bis 9889 mV/s ein

Tabelle 3.36: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0418	0,0821	0,1208	0,1581
20	-	-	-	-
50	2,534	2,565	2,577	2,582
100	2,342	2,391	2,425	2,438
200	2,248	2,306	2,343	2,357
500	2,189	2,252	2,274	2,288
1000	2,185	2,235	2,251	2,272
1993	2,183	2,241	2,238	2,244
5038	2,114	2,176	2,187	2,186
9889	2,047	2,118	2,123	2,098
\varnothing *	$2,13 \pm 0,07$	$2,19 \pm 0,06$	$2,20 \pm 0,06$	$2,18 \pm 0,07$
\varnothing * $2,181 \pm 0,07$				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 1000 mV/s bis 9889 mV/s ein

stromverhältnisse steigen mit v an und erreichen erst ab 1000 mV/s einen Wert um 1. Somit liegt nur bei hohen Geschwindigkeiten ein chemisch reversibles System vor.[21, 49] Bei kleinen Geschwindigkeiten dominiert hingegen eine chemische Folgereaktion, die auch aus dem verkleinerten Reduktionspeak in Abbildung 3.6 ersichtlich wird. Bei noch langsameren Geschwindigkeiten verschwindet der Reduktionspeak sogar nahezu vollständig. Auch die normierten Ströme nehmen keine konstanten Werte an. Hier kann eine erhebliche Abnahme bei zunehmendem v innerhalb einer Konzentration verzeichnet werden. Für $v > 1000$ mV/s ist dieser Effekt jedoch nur noch gering. Daher wurde der durchschnittliche Wert für die normierten Oxidationsströme der exemplarischen Messreihe ausschließlich aus den Werten für $v > 1000$ mV/s berechnet. Er beträgt $i_p^{\text{norm}} = 2,18 \pm 0,07 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$. Ein solches Verhalten könnte darauf hindeuten, dass die Folgereaktion ein ebenfalls oxidierbares Produkt liefert (ECE-Mechanismus). Dieses Produkt oder ein damit im Zusammenhang stehendes Molekül könnte zudem im Reduktionspotential bei ca. -80 mV umgesetzt werden.

3.4.2 Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen

Das Mittelwertpotential kann für $v > 1000$ mV/s über alle drei Messreihen, die in die Auswertung eingehen, mit einem Wert von $\bar{E} = 147 \pm 1$ mV angegeben werden. Die Zunahme des Peakstromverhältnisses ist bei allen Messreihen erkennbar. Tabelle 3.37 zeigt diese Parameter gemittelt über alle Messungen jeweils einer Vorschubgeschwindigkeit.

Tabelle 3.37: CV-Ergebnisse von BisFc in DMF: Mittelwerte je Vorschubgeschwindigkeit des Peakstromverhältnisses $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ über drei Messreihen.

v/mVs^{-1}	$i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$
50	$0,65 \pm 0,04$
100	$0,76 \pm 0,04$
200	$0,85 \pm 0,03$
500	$0,94 \pm 0,03$
1000	$0,98 \pm 0,02$
1993	$1,02 \pm 0,01$
5038	$1,046 \pm 0,005$
9889	$1,07 \pm 0,01$

Auch die normierten Ströme nehmen bei allen Messungen mit der Vorschubgeschwindigkeit ab. Tabelle 3.38 können normierte Ströme jeweils einer Konzentration der drei verschiedenen Messreihen entnommen werden.

Die normierten Ströme von zwei Messreihen unterscheiden sich im Vergleich zu der dritten in die Auswertung eingehende Messreihe erheblich. Der Verlauf der Werte in den verschiedenen Spalten zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten. Allerdings sind die quantitativen Werte vor allem bei kleinen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten, bei denen die chemische Folgereaktion eine große Rolle spielt, nur schlecht reproduzierbar.

Tabelle 3.38: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ exemplarischer Geschwindigkeitsreihen dreier verschiedener Messreihen.

v/mVs^{-1}	i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$		
50	2,502	2,534	2,207
100	2,376	2,342	2,225
200	2,303	2,248	2,135
500	2,222	2,189	2,064
1000	2,178	2,185	2,048
1993	2,159	2,183	2,020
5038	2,113	2,114	1,932
9889	2,119	2,047	1,956

Dies könnte darauf zurück geführt werden, dass ein Reaktionspartner bei verschiedenen Messreihen in unterschiedlichen, nicht kontrollierter Konzentration vorlag. Für große Vorschubgeschwindigkeiten ist das System hingegen chemisch reversibel und die normierten Oxidationsströme werden vergleichbar, da die Konzentration des Reaktionspartners vernachlässigt werden kann.

Analog zu Abschnitt 3.4.1 wird das Mittel der normierten Ströme für $v > 1000\text{mV/s}$ bestimmt. Es kann mit $i_p^{\text{norm}} = 2,1 \pm 0,1 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ angegeben werden.

3.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen zeigen eindeutig, dass das System BisFc in DMF bei kleinen Geschwindigkeiten von einer Folgereaktion dominiert wird. Da von einem zwei-stufigen Elektronentransfer ausgegangen wird, kann entweder das einfach oder das zweifach oxidierte BisFc reagieren. Allerdings lassen die durchgeführten Experimente keinen Schluss zu, ob das Mono- oder das Dikation als Edukt in die chemische Folgereaktion eingeht. Die chemische Reaktion führt dazu, dass bei kleinen Geschwindigkeiten kein zugehöriger Reduktionspeak mehr sichtbar ist. Lediglich ein kleiner Reduktionspeak mit seinem Extremum nahe dem Startpotential ist erkennbar. Mit der Folgereaktion einhergehend können auch die Peakstromverhältnisse deutlich kleiner als 1 sowie die Zunahme von i_p^{norm} bei langsamen v erklärt werden.[21, 49]

Mit ansteigender Vorschubgeschwindigkeit wird der Rückpeak größer, wie in Abbildung 3.6 zu erkennen ist. Die Oxidation des BisFc verläuft somit nicht mehr ausschließlich irreversibel. Wird im Experiment der Potentialbereich noch schneller abgefahren, so ist die Zeitspanne zu gering, dass eine chemische Reaktion ablaufen kann. Deshalb ergibt sich aus den experimentell ermittelten Daten für Vorschubgeschwindigkeiten ab etwa $v = 1000 \text{ mV/s}$ ein reversibles System. Quantitativ wird dies durch Peakstromverhältnisse nahe 1 bestätigt.[21, 49] Solange die Folgereaktion einen merklichen Einfluss auf das System hat, ist im CV ein weiterer kleiner Reduktionspeak sichtbar, der nahe legt, dass das Reaktionsprodukt selber reduziert wird.

Die Abnahme der normierten Oxidationsströme bei einem Übergang von einem irreversiblen zu einem reversiblen System ist literaturbekannt.[49] Den Prozess kann man sich folgendermaßen vorstellen: Reagiert eine oxidierte Form des BisFc-Moleküls ab, so könnte das Reaktionsprodukt eventuell bei ähnlichen Potentialen wie **1** selbst oxidiert werden. Dies hätte einen Anstieg der normierten Ströme zur Folge. Wird hingegen die Vorschubgeschwindigkeit erhöht, nimmt der Einfluss der Folgereaktion ab, wodurch keine weitere Oxidation eines Reaktionsproduktes mehr möglich ist. Somit würden sich die Werte für die normierten Oxidationsströme verkleinern.

3.5 Untersuchung der Folgereaktion von *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin in DMF

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der Untersuchungen der Folgereaktion des *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamins in DMF erläutert. Hierzu wurden verschiedene qualitative Experimente durchgeführt. Die Reaktion könnte zum einen auf Verunreinigungen, wie z.B. H₂O oder O₂ zurückgeführt[52] oder aber auch mit dem BisFc direkt, das bekanntlich über zwei Amidgruppe verfügt, in Zusammenhang gebracht werden.

3.5.1 Reagiert BisFc mit Dimethylformamid in Propylencarbonat?

Um zu überprüfen, ob das BisFc mit einem DMF-Molekül oder mit im Lösungsmittel vorhandenen Verunreinigungen reagiert, wurde eine Messung in Propylencarbonat unter stufenweisem Zusatz von DMF durchgeführt. Nachdem der Elektrolyt mit 1200 μ l Substratlösung einer Konzentration von $c^0 = 1,721 \cdot 10^{-9}$ mol/ μ l versetzt wurde, wurde für eine erste Geschwindigkeitsreihe eine stöchiometrische Menge DMF hinzugegeben, die nach und nach aufgestockt wurde. Während der Messung wurde der Potentialbereich von -250 mV bis +500 mV variiert, und mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 10269 mV/s gemessen. Es wurden DMF Konzentrationen zwischen 0,1821 mM und ca. 1,5 M eingestellt.

In Tabelle 3.39 bis 3.41 sind die Daten aufgelistet, anhand derer Aussagen über die Reversibilität getroffen werden können. Abbildung 3.8 zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm.

Aus den Tabellen 3.39 bis 3.41 können Unterschiede zu den Werten aus Abschnitt 3.4 abgelesen werden. Die Peakpotentialdifferenzen nehmen mit steigender Geschwindigkeit tendenziell zu. Die Peakstromverhältnisse befinden sich alle in einem Bereich nahe 1. Das unterstreicht der Mittelwert von $1,04 \pm 0,04$. Auch die normierten Ströme nehmen mit einem Durchschnitt von $i_p^{\text{norm}} = 1,55 \pm 0,08 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ praktisch konstante Werte an. Ausnahmen bildet jeweils die höchste DMF-Konzentration von ca. 1,5 M.

Diskussion

Abgesehen von der höchsten Konzentration bestätigen die konstanten normierten Ströme, das Peakstromverhältnis im Bereich von 1 sowie der Verlauf der Peakpotentialdifferenz, dass die Oxidation des BisFc chemisch reversibel verläuft. Die Zunahme von ΔE_p kann

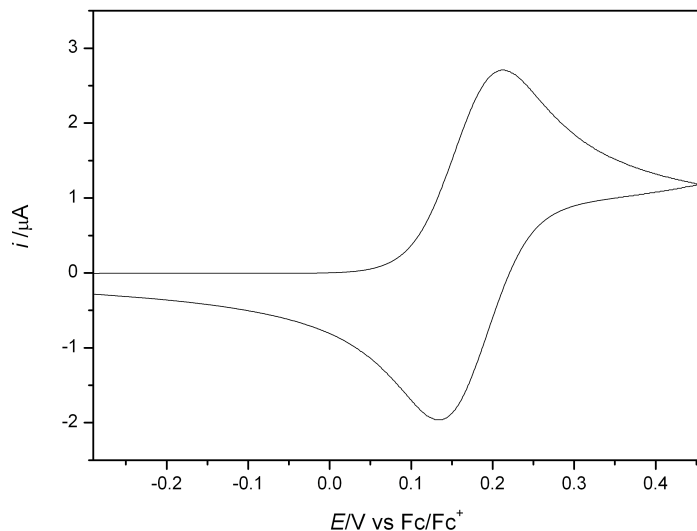


Abbildung 3.8: Cyclovoltammogramm von BisFc in PC bei $v = 100 \text{ mV/s}$ nach Zugabe von $400 \mu\text{l}$ DMF-Lösung mit einer Konzentration von $10,326 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/\mu\text{l}$ bei einer Leitsalzkonzentration $0,1 \text{ M}$ TBAHFP an einer Platinelektrode.

Tabelle 3.39: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC nach Zugabe von DMF: Peakpotentialdifferenz ΔE_p in mV, wobei $1200 \mu\text{l}$ einer Substratlösung mit der Konzentration $c^0 = 1,721 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/\mu\text{l}$ bereits zugegeben wurden.

v/mVs^{-1}	$c(\text{DMF})/\text{mM}$			
	0	0,1821	0,3562	1500
20	77	78	78	82
50	78	78	78	80
100	78	78	79	80
200	80	80	79	81
500	85	85	85	84
1000	89	89	89	88
1993	87	87	87	86
5038	91	95	97	97
10269	103	110	111	110
\emptyset	86 ± 8	87 ± 11	87 ± 11	88 ± 10
	$\emptyset 87 \pm 10$			

Tabelle 3.40: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC nach Zugabe von DMF: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$, wobei 1200 μl einer Substratlösung mit der Konzentration $c^0 = 1,721 \cdot 10^{-9}$ mol/ μl bereits zugegeben wurden.

v/mVs^{-1}	$c(\text{DMF})/\text{mM}$			
	0	0,1821	0,3562	1500
20	0,999	1,002	1,000	0,907
50	1,015	1,016	1,017	0,960
100	1,022	1,024	1,023	0,990
200	1,030	1,028	1,030	1,010
500	1,038	1,040	1,038	1,033
1000	1,048	1,049	1,052	1,048
1993	1,045	1,056	1,058	1,054
5038	1,089	1,076	1,080	1,078
10269	1,070	1,074	1,075	1,101
\emptyset	$1,04 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,06$
$\emptyset 1,04 \pm 0,04$				

Tabelle 3.41: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC nach Zugabe von DMF: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$, wobei 1200 μl einer Substratlösung mit der Konzentration $c^0 = 1,721 \cdot 10^{-9}$ mol/ μl bereits zugegeben wurden.

v/mVs^{-1}	$c(\text{DMF})/\text{mM}$			
	0	0,1821	0,3562	1500
20	1,528	1,535	1,539	1,758
50	1,515	1,520	1,524	1,706
100	1,512	1,517	1,520	1,686
200	1,510	1,516	1,519	1,677
500	1,505	1,511	1,515	1,669
1000	1,506	1,512	1,518	1,675
1993	1,469	1,497	1,503	1,647
5038	1,438	1,470	1,476	1,625
10269	1,485	1,488	1,497	1,576
\emptyset	$1,50 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,02$	$1,51 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,05$
$\emptyset 1,55 \pm 0,08$				

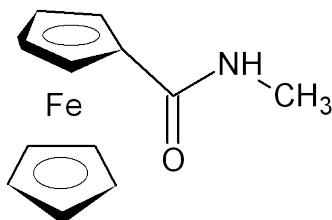
auf den iR -Drop zurückgeführt werden. Dieser ist sowohl vom Widerstand in der Zelle als auch vom fließenden Strom abhängig.[21, 53] Da bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten sowie bei höheren Konzentrationen die Ströme ansteigen, vergrößert sich in diesen Fällen auch der iR -Drop.

Erst bei einer DMF-Konzentration von ca. 1,5 M lassen sich Hinweise für eine chemische Folgereaktion, die bereits in Abschnitt 3.4 vorgestellt und erläutert wurden, erkennen. Bei dieser Konzentration ist das Peakstromverhältnis bei Geschwindigkeiten von $v = 20$ mV/s um etwa 10 % kleiner als 1. Auch die normierten Oxidationsströme innerhalb einer Geschwindigkeitsreihe nehmen signifikant ab, während i_p^{norm} bei den anderen Konzentrationen nahezu konstant bleibt. Das beschriebene Experiment zeigt deutlich, dass das BisFc entweder sehr langsam mit dem DMF-Molekül reagiert oder dass die Folgereaktion auf in DMF gelöste Verunreinigungen zurück geführt werden kann. In beiden Fällen muss die Konzentration an DMF hoch genug sein um einen sichtbaren Einfluss auf das System zu erkennen.

3.5.2 Zeigt *N*-Methylferrocencarboxamid eine chemisch irreversible Folgereaktion?

Reaktion von *N*-Methylferrocencarboxamid in DMF

Das *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin verfügt über zwei Ferroceneinheiten und zwei Amidgruppen. In der Literatur ist bekannt, dass die elektrochemische Umsetzung von Ferrocen in DMF chemisch reversibel verläuft.[47] Deshalb könnte die Folgereaktion von *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin in DMF entweder mit dem Auftreten zweier Ferroceneinheiten oder aber mit dem Vorliegen der Amidbindungen in Zusammenhang gebracht werden. Um diesbezüglich weitere Informationen zu erlangen, wurde das elektrochemische Verhalten von *N*-Methylferrocencarboxamid (MFCA, **2**) in DMF untersucht. Dieses Molekül enthält nur *eine* Fc-Einheit, aber verfügt über eine Amidbindung.



2

Hierzu wurde eine Messreihe mit vier Konzentrationen im Bereich von 0,0310 mM bis 0,1173 mM durchgeführt. Es wurden Potentiale zwischen -250 mV und +550 mV angelegt. Die Vorschubgeschwindigkeiten umfassen den Bereich von 20 mV/s bis 10269 mV/s. Die quantitativen Ergebnisse der Messreihe sind in Tabelle 3.42 bis 3.49 dargestellt.

In Abbildung 3.9 und 3.10 sind charakteristische Cyclovoltammogramme bei zwei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten graphisch dargestellt.

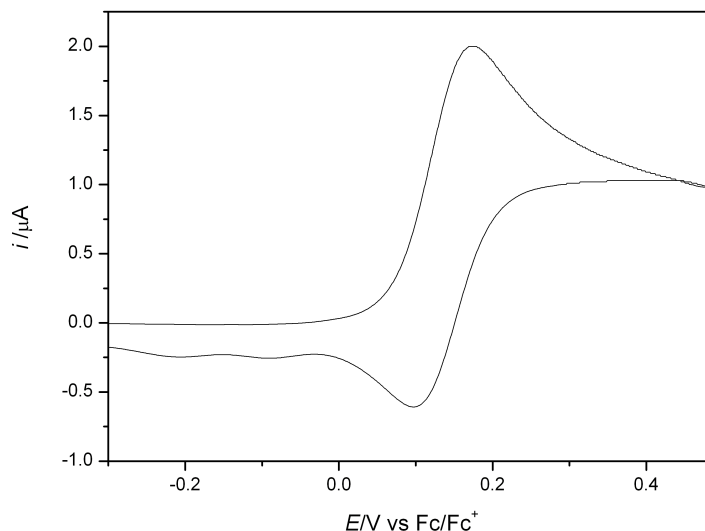


Abbildung 3.9: Cyclovoltammogramm von MFCa in DMF/0,1 M TBAHFP bei $v = 50$ mV/s und $c^0 = 0,0896$ mM an einer Pt-Elektrode.

Aus den Tabellen 3.42 und 3.43 geht hervor, dass sowohl die Oxidationspeakpotentiale als auch die Reduktionspeakpotentiale mit Ausnahme der höchsten Vorschubgeschwindigkeit als konstant angesehen werden können. Die Peakpotentialdifferenzen unterliegen hingegen dem für den iR -Drop charakteristischen Verlauf. Sie nehmen mit steigender Substratkonzentration sowie steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit größere Werte an. Aufgrund der Variation aller Parameter mit Ausnahme des Mittelwertpotentials \bar{E} kann nur hierfür ein durchschnittlicher Wert mit $\bar{E} = 136 \pm 1$ mV angegeben werden.

Wie bereits bei den Daten des BisFc in DMF nehmen die Werte des Peakstromverhältnisses in Tabelle 3.48 mit steigender Geschwindigkeit zu. Auch die normierten Ströme in Tabelle 3.49 sind nicht konstant, sie nehmen innerhalb einer Konzentration mit steigendem v ab. Ab ca. $v = 1993$ mV/s bleibt i_p^{norm} praktisch konstant. Die vorgestellten Größen verhalten sich somit identisch zu den Verläufen von BisFc in DMF.

Diskussion der Ergebnisse

In Hinblick auf die chemische Reversibilität des Systems lässt sich festhalten, dass diese erst bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ab etwa 1993 mV/s gegeben ist. Bei kleinem v steht hingegen eine Folgereaktion des Oxidationsproduktes im Vordergrund. Somit verhält sich das *N*-Methylferrocencarboxamid in DMF qualitativ und quantitativ ähnlich wie das *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin.

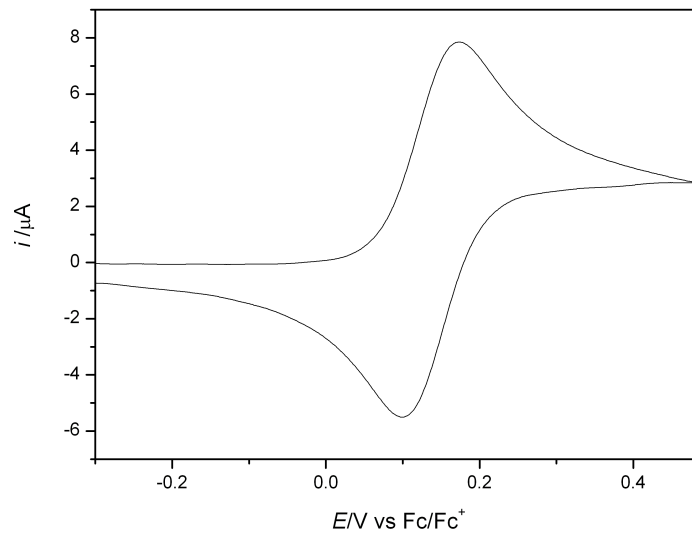


Abbildung 3.10: Cyclovoltammogramm von MFCA in DMF/0,1 M TBAHFP bei $v = 1000 \text{ mV/s}$ und $c^0 = 0,0896 \text{ mM}$ an einer Pt-Elektrode.

Tabelle 3.42: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$			
	0,0310	0,0609	0,0896	0,1173
50	173	174	174	174
100	172	172	173	173
200	171	172	172	172
500	170	171	173	173
1000	171	173	173	174
1993	171	174	174	176
5038	175	177	179	182
9889	179	184	186	188

Tabelle 3.43: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$			
	0,0310	0,0609	0,0896	0,1173
50	99	98	97	96
100	100	100	99	98
200	103	101	100	100
500	103	101	99	99
1000	101	101	99	98
1993	101	100	98	96
5038	98	95	93	92
9889	93	91	88	84

Tabelle 3.44: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$			
	0,0310	0,0609	0,0896	0,1173
50	74	76	77	78
100	72	72	74	75
200	68	71	72	72
500	67	70	74	74
1000	70	72	74	76
1993	70	74	76	80
5038	77	82	86	90
9889	86	93	98	104

Tabelle 3.45: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: Mittelwertpotentiale \bar{E} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$			
	0,0310	0,0609	0,0896	0,1173
50	136	136	136	135
100	136	136	136	136
200	137	137	136	136
500	137	136	136	136
1000	136	137	136	136
1993	136	137	136	136
5038	137	136	136	137
9889	136	138	137	136
\emptyset	136 ± 0	137 ± 1	136 ± 0	136 ± 1
$\emptyset 136 \pm 1$				

Tabelle 3.46: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA .

v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$			
	0,0310	0,0609	0,0896	0,1173
50	0,643	1,345	2,003	2,645
100	0,895	1,796	2,682	3,547
200	1,239	2,457	3,660	4,842
500	1,905	3,774	5,610	7,417
1000	2,642	5,263	7,850	10,35
1993	3,719	7,355	10,91	14,42
5038	5,790	11,55	16,98	22,39
9889	8,104	15,54	22,97	30,27

Tabelle 3.47: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA .

	v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$		
		0,0310	0,0609	0,0896
50	-0,211	-0,412	-0,608	-0,796
100	-0,400	-0,798	-1,183	-1,552
200	-0,692	-1,355	-2,012	-2,646
500	-1,262	-2,467	-3,629	-4,757
1000	-1,905	-3,734	-5,505	-7,165
1993	-2,839	-5,526	-8,067	-10,56
5038	-4,498	-8,818	-12,94	-16,90
9889	-6,326	-12,18	-17,80	-23,17

Tabelle 3.48: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$.

	v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$		
		0,0310	0,0609	0,0896
50	0,594	0,616	0,627	0,633
100	0,727	0,733	0,740	0,742
200	0,825	0,827	0,832	0,835
500	0,914	0,916	0,916	0,915
1000	0,959	0,963	0,963	0,961
1993	0,993	0,998	0,994	0,997
5038	1,005	1,009	1,017	1,018
9889	1,022	1,029	1,032	1,034

Tabelle 3.49: Cyclovoltammetrie von MFCA in DMF: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$.

v/mVs^{-1}	$c(\text{MFCA})/\text{mM}$			
	0,0310	0,0609	0,0896	0,1173
50	2,933	3,123	3,161	3,189
100	2,887	2,949	2,993	3,024
200	2,826	2,853	2,888	2,919
500	2,748	2,771	2,800	2,828
1000	2,695	2,733	2,771	2,790
1993	2,687	2,705	2,727	2,754
5038	2,631	2,672	2,670	2,689
9889	2,629	2,518	2,578	2,595

Daher kann vermutet werden, dass die Amidgruppe des *N,N'*-Bis(ferrocenyl)ethylen-diamins für die chemische Folgereaktion einer der oxidierten Zwischenstufen des BisFc in DMF verantwortlich ist.

Reaktion von N-Methylferrocencarboxamid in PC

Als Gegenexperiment wurde **2** in Propylencarbonat vermessen. Die Parameter dreier Geschwindigkeitsreihen sowie Abbildungen 3.11 und 3.12 spiegeln die Eigenschaften eines reversiblen Systems wieder. Offensichtlich verhalten sich **2** und BisFc in PC ebenfalls analog. Es liegt die Vermutung nahe, dass eine Kombination zweier Faktoren (Lösungsmittel, Amidgruppe) für die Folgereaktion verantwortlich ist.

3.5.3 Reagiert BisFc mit H₂O in DMF?

Ergebnisse

In der Literatur ist bekannt, dass trotz gewöhnlicher Reinigungsprozeduren der Wassergehalt in DMF mindestens 10 ppm entspricht.[52] Um Wasser im Überschuss über BisFc zuzusetzen, wurden in den DMF-Elektrolyten 10 μl destilliertes Wasser gegeben, wodurch die Konzentration im Elektrolyt auf ca. $c = 0,05 \text{ M}$ eingestellt wurde. Bei Substratkonzentrationen von 0,1326 mM und 0,1377 mM wurde jeweils eine Geschwindigkeitsreihe von 20 mV/s bis 10269 mV/s gemessen. Die Peakstromverhältnisse sind in Tabelle 3.50 aufgeführt.

Diskussion

Durch die Zugabe von 10 μl destilliertem Wasser, liegt dieses um einen Faktor von ca. 420 im Überschuss und nicht nur in Spuren vor. Falls ein Oxidationsprodukt von **1** mit Wasser unter Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung reagiert, würde man in diesem

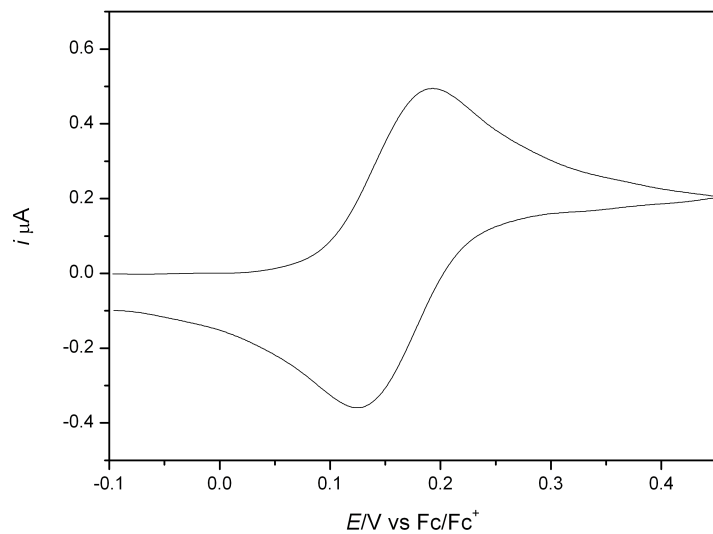


Abbildung 3.11: Cyclovoltammogramm von MFCA in PC/0,1 M TBAHFP bei $v = 50$ mV/s und $c^0 = 0,0847$ mM an einer Pt-Elektrode.

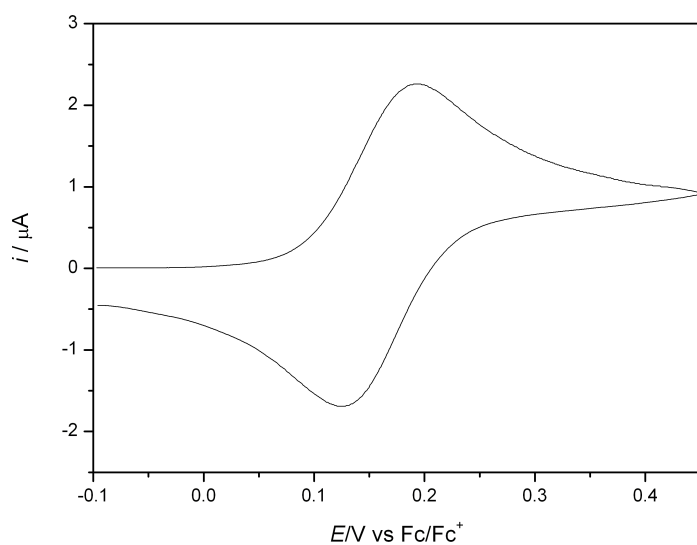


Abbildung 3.12: Cyclovoltammogramm von MFCA in PC/0,1 M TBAHFP bei $v = 1000$ mV/s und $c^0 = 0,0847$ mM an einer Pt-Elektrode.

Tabelle 3.50: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF nach Zugabe von 10 μl H_2O : Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$	
	0,1326	0,1377
50	0,709	0,613
100	0,803	0,700
200	0,873	0,686
500	0,938	0,908
1000	0,987	0,970
1993	1,019	1,011
5038	1,059	1,094
10269	1,092	1,079

Experiment erwarten, dass die chemische Reversibilität des Systems erst bei deutlich höheren Vorschubgeschwindigkeiten erreicht wird, denn die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Zusammenstoßes zwischen zwei Molekülen steigt mit höherer Konzentration an. Zu Tabelle 3.35 sind in Tabelle 3.50 jedoch keine auffälligen Unterschiede erkennbar. Zusammenfassend kann folglich festgehalten werden, dass man nicht von einer Reaktion der oxidierten Form des N,N' -Bis(ferrocenyl)ethylendiamins mit Wasser ausgehen kann.

3.5.4 Reagiert BisFc mit O_2 in DMF?

Ergebnisse

Sauerstoff ist gut in Dimethylformamid löslich[52] und könnte somit eine Ursache für die beobachtete Folgereaktion darstellen. Um dem Elektrolyten O_2 zuzusetzen, wurden in die Elektrolyt-/Substratlösung 40 ml Luft eingeleitet. Nach der Zugabe wurde eine Reihe über alle Vorschubgeschwindigkeiten aufgenommen. Analog zur Zugabe von H_2O können Tabelle 3.51 die Peakstromverhältnisse entnommen werden.

Diskussion

Wie bereits in Abschnitt 3.5.3 ist der Verlauf des Peakstromverhältnisses bei ansteigenden Geschwindigkeiten nahezu identisch zu den Cyclovoltammogrammen, die nach der Zugabe von 10 μl H_2O aufgenommen wurden. Durch das Einleiten der Luft liegt Sauerstoff in der Lösung vor, weshalb die Wahrscheinlichkeit für reaktive Zusammenstöße bei einer Reaktion zwischen dem BisFc-Molekül und dem Sauerstoffmolekül erhöht sein müsste. Dadurch sollte der Einfluss der Folgereaktion auch bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten als in Tabelle 3.37 zu sehen sein. Da keine signifikanten Unterschiede erkennbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Folgereaktion nicht auf Spuren von Sauerstoff zurückzuführen ist.

Tabelle 3.51: Cyclovoltammetrie von BisFc in DMF nach Zugabe von 40 ml Luft: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$
	0,1581
20	0,497
50	0,613
100	0,728
200	0,840
500	0,940
1000	0,981
1993	1,014
5038	1,036
10269	1,055

3.5.5 Reagiert BisFc mit Aminen in PC?

Da in DMF Spuren von Aminen vorhanden sein können,[54] wurden Cyclovoltammogramme in PC/DMF, mit einer DMF-Konzentration von $c = 1,5 \text{ M}$ aufgenommen. In diesen Elektrolyten wurden $20 \mu\text{l}$ Isopropylamin gegeben.

Die graphische Darstellung in Abbildung 3.13 und 3.14 zeigt, dass auch mit Isopropylamin der Rückpeak bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten ausbleibt. Erst bei schnellerem Abfahren des Potentialbereiches wird dieser sichtbar. Auf Basis dieser Cyclovoltammogramme kann vermutet werden, dass die chemische Folgereaktion von BisFc in DMF unter Umständen mit der Anwesenheit von Aminen in Verbindung gebracht werden kann.

3.5.6 Diskussion der Folgereaktion von N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin in DMF

Die Untersuchungen an N -Methylferrocencarboxamid zeigen, dass die Amidgruppe mit der chemischen Folgereaktion von **1** in Zusammenhang gebracht werden kann. Desweiteren lässt die Messung von BisFc in PC unter Zugabe von DMF den Schluss zu, dass nicht das DMF-Molekül selbst, sondern darin gelöste Verunreinigungen die Folgereaktion herbeiführen. Möglicherweise kommen als Reaktionspartner Amine in Frage.

3.6 Elektrochemische Untersuchung von N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Tetrahydrofuran

Aufgrund seiner niedrigeren Dielektrizitätskonstante sowie der geringeren Donorzahl (Tabelle 1.1) im Vergleich zu bisher verwendeten Lösungsmitteln wurden Experimente in

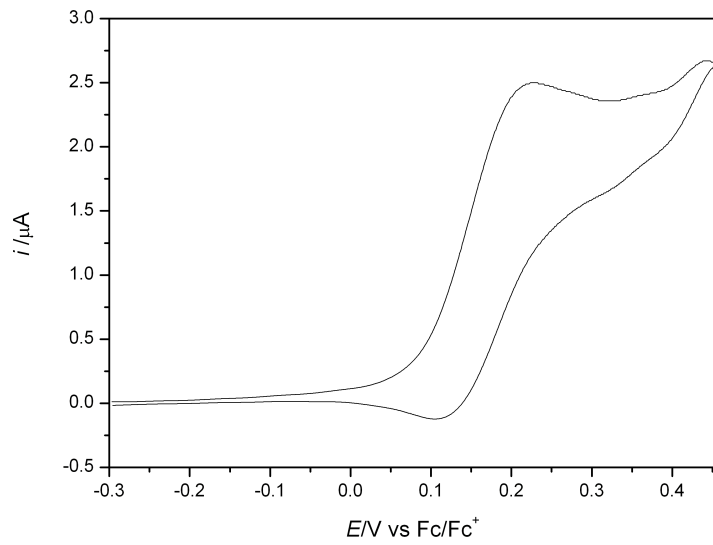


Abbildung 3.13: Cyclovoltammogramm von BisFc in PC/0,1 M TBAHFP bei $v = 50$ mV/s nach Zugabe von $20 \mu\text{l}$ Isopropylamin an einer Platinelektrode.

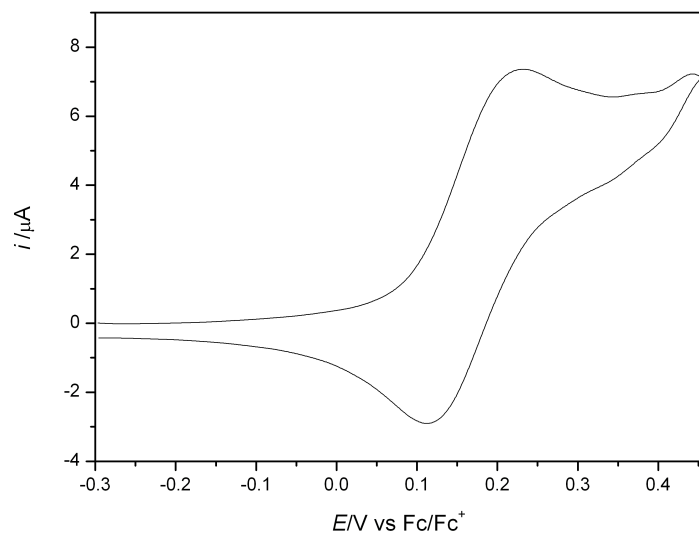


Abbildung 3.14: Cyclovoltammogramm von BisFc in PC/0,1 M TBAHFP bei $v = 1000$ mV/s nach Zugabe von $20 \mu\text{l}$ Isopropylamin an einer Platinelektrode.

THF durchgeführt.

3.6.1 Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe

Es wurden drei Messreihen mit THF-Elektrolyt mit einer TBAHFP-Leitsalzkonzentration von 0,1 M durchgeführt. Über alle Messreihen wurden die Potentiale von 0 mV bis +600 mV bzw. +50 mV bis +550 mV variiert und 12 Konzentrationen zwischen 0,0324 mM und 0,1377 mM eingestellt. Die Potentiale sind gegen den entsprechenden Ferrocenstandard aus Tabelle 3.11 korrigiert. Für die Messungen wurden Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 10269 mV/s gewählt. Wegen Löslichkeitsproblemen wurde die Zugabe des BisFc durch eine Stammlösung vorgenommen, in der **1** in Propylencarbonat gelöst war. Am Ende eines Experimentes mit vier Zugaben der PC-Lösung wurde ein Gehalt an Propylencarbonat von ca. 8 % erreicht. In den Tabellen 3.52 bis 3.59 sind die abgelesenen Potentiale und Ströme sowie die daraus abgeleiteten Größen dargestellt. Abbildung 3.15 zeigt ein charakteristisches Cyclovoltammogramm.

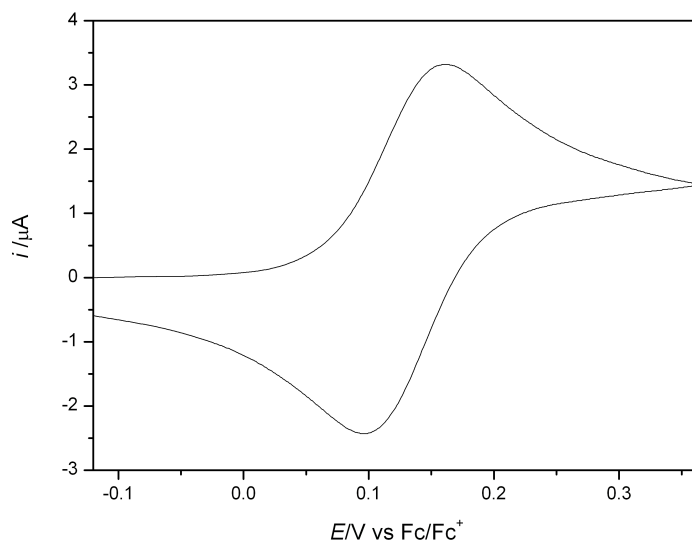


Abbildung 3.15: Cyclovoltammogramm von BisFc in THF/0,1 TBAHFP bei 200 mV/s und $c^0 = 0,0935$ mM an einer Pt-Elektrode.

Wie aus den Tabellen 3.52 und 3.53 hervorgeht, nehmen die Oxidationspeakpotentiale mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit v zu, während die Reduktionspeakpotentiale mit steigender Geschwindigkeit kleinere Werte annehmen.

Die Peakpotentialdifferenzen in Tabelle 3.54 sind nur bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten innerhalb einer Konzentration konstant. Je schneller der Potentialbereich abgefahren wird, desto stärker vergrößert sich die Differenz der beiden Peakmaxima. Vor allem ab $v > 2000$ mV/s findet eine ersichtliche Zunahme der Werte statt. Außerdem

Tabelle 3.52: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	156	159	162	163
50	156	160	161	162
100	155	159	161	162
200	155	159	161	164
500	155	159	162	167
1000	156	161	163	164
1993	158	163	164	166
5038	157	163	169	172
10269	163	169	176	180

Tabelle 3.53: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	97	97	97	96
50	96	97	97	97
100	96	97	97	96
200	94	96	96	95
500	91	94	94	91
1000	88	91	92	91
1993	82	87	89	88
5038	79	81	83	83
10269	68	74	76	76

Tabelle 3.54: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	59	62	65	67
50	60	63	64	65
100	59	62	64	66
200	61	63	65	69
500	64	65	68	76
1000	68	70	71	73
1993	76	76	75	78
5038	78	82	86	89
10269	95	95	100	104

Tabelle 3.55: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Mittelwertpotentiale \bar{E} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	127	128	130	130
50	126	129	129	130
100	126	128	129	129
200	125	128	129	130
500	123	127	128	129
1000	122	126	128	128
1993	120	125	127	127
5038	118	122	126	128
10269	116	122	126	128
\emptyset *	124 ± 2	127 ± 1	128 ± 1	129 ± 1
	\emptyset * 127 ± 2			

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 50 mV/s bis 1000 mV/s ein

Tabelle 3.56: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	0,375	0,722	1,086	1,361
50	0,587	1,150	1,682	2,186
100	0,828	1,616	2,360	3,031
200	1,167	2,268	3,322	4,363
500	1,845	3,569	5,193	6,890
1000	2,612	5,005	7,296	9,584
1993	3,684	7,156	10,36	13,51
5038	5,881	11,38	16,60	21,48
10269	8,318	16,08	23,51	30,58

Tabelle 3.57: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	-0,217	-0,447	-0,568	-0,778
50	-0,428	-0,819	-1,172	-1,501
100	-0,632	-1,182	-1,697	-2,150
200	-0,915	-1,699	-2,430	-3,160
500	-1,498	-2,738	-3,862	-5,078
1000	-2,203	-3,961	-5,520	-7,150
1993	-3,189	-5,749	-8,054	-10,24
5038	-5,278	-9,733	-13,63	-17,02
10269	-7,675	-14,21	-19,77	-24,71

Tabelle 3.58: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	0,888	0,904	0,877	0,889
50	1,001	1,009	0,996	0,990
100	1,038	1,025	1,017	1,008
200	1,070	1,040	1,031	1,023
500	1,098	1,060	1,044	1,036
1000	1,124	1,085	1,054	1,045
1993	1,146	1,088	1,074	1,059
5038	1,158	1,129	1,103	1,082
10269	1,168	1,148	1,115	1,097
\emptyset *	$1,07 \pm 0,05$	$1,04 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,02$
\emptyset * $1,04 \pm 0,03$				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 50 mV/s bis 1000 mV/s ein

Tabelle 3.59: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: normierte Ströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	2,588	2,538	2,597	2,486
50	2,562	2,557	2,544	2,526
100	2,556	2,541	2,524	2,476
200	2,547	2,522	2,512	2,521
500	2,547	2,510	2,484	2,517
1000	2,549	2,489	2,468	2,476
1993	2,547	2,520	2,482	2,472
5038	2,557	2,521	2,501	2,472
10269	2,533	2,495	2,481	2,465
\emptyset	$2,552 \pm 0,007$	$2,52 \pm 0,03$	$2,51 \pm 0,03$	$2,50 \pm 0,02$
\emptyset $2,52 \pm 0,03$				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 50 mV/s bis 1000 mV/s ein

wird dieser Parameter von der Konzentration beeinflusst.

Über alle Konzentrationen erhält man für das Mittelwertpotential \bar{E} einen durchschnittlichen Wert von 127 ± 2 mV. Dieser Mittelwert wird wie alle Durchschnittswerte dieser repräsentativen Messreihe aus den Ergebnissen der Geschwindigkeiten zwischen 50 mV/s und 1000 mV/s gebildet. Die abgelesenen Ströme, aufgelistet in den Tabellen 3.56 und 3.57, steigen der Erwartung nach mit der Konzentration sowie der Geschwindigkeit v an.

Der Mittelwert der Peakstromverhältnisse beträgt $1,04 \pm 0,03$. Werte ab ca. 1 werden ab 50 mV/s erreicht. Allerdings zeigt die Standardabweichung auch, dass Peakstromverhältnisse deutlich größer als 1 angenommen werden. Die normierten Oxidationsströme unterliegen keinen ersichtlichen Zu- oder Abnahmen in Abhängigkeit von Geschwindigkeit oder Konzentration. Dies wird durch die geringen Schwankungen bestätigt, die sich in der kleinen Standardabweichung widerspiegeln. Als Gesamtmittelwert für die vorgestellte Messreihe wurde der normierte Strom mit $i_p^{\text{norm}} = 2,52 \pm 0,03 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ berechnet.

3.6.2 Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen

Da bei allen Messreihen die Kriterien für ein reversibles System nur bei Geschwindigkeiten zwischen 50 mV/s und 1000 mV/s gegeben sind, werden jeweils nur die entsprechenden Werte für die Berechnung der Mittelwerte herangezogen. Für das Mittelwertpotential ergibt sich hierfür ein Wert von $\bar{E} = 127 \pm 4$ mV. Damit liegt das durchschnittliche Mittelwertpotential der exemplarischen Messreihe innerhalb der Standardabweichung über alle Konzentrationen. Selbiges gilt auch für die Peakstromverhältnisse. Hier wurde ein durchschnittlicher Wert von $1,04 \pm 0,03$ ermittelt. Die normierten Ströme betragen im Mittel $i_p^{\text{norm}} = 2,4 \pm 0,1 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$.

3.6.3 Diskussion der Ergebnisse

Verschiedene Lösungsmittel unterscheiden sich unter anderem durch ihre Dipole, die eine Solvathülle um das zu untersuchende Molekül bilden können. Die Stärke der Ausrichtung der Dipole wird dabei durch die Dielektrizitätskonstante angegeben. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Donorzahl, die die Fähigkeit eines Solvensmoleküls beschreibt Elektronendichte in ein Molekül einzuschieben. Neben der Solvathülle des Lösungsmittels bilden allerdings die Leitsalzanionen eine Ionenwolke um positiv geladene Moleküle, wodurch diese abgeschirmt werden.[55]

Trotz des unpolaren Charakters von THF und die damit einhergehende geringe Ausrichtung der Dipole ist keine Aufspaltung der Peaks erkennbar. Somit wird die positive Ladung des BisFc nach der ersten Oxidation durch das Lösungsmittel sowie die Leitsalzanionen noch so weit abgeschirmt, dass kein sichtbarer Einfluss auf die zweite Fc-Einheit bemerkbar ist.

Die beiden Formalpotentiale sind somit wie in MeCN, PC und DMF auch in THF immer noch sehr ähnlich.

Wie bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt, hat auch in THF der iR -Drop Einfluss auf das System. Dieser Effekt könnte auch hier die ansteigenden Peakpotentiale erklären, gerade da die Werte mit der Geschwindigkeit *und* der Konzentration variieren. Je größer die fließenden Ströme sind, desto größer ist der iR -Drop und die damit einhergehende vergrößerte Peakpotentialdifferenz ΔE_p . [21, 53] Allerdings könnte auch ein langsamer Elektronentransfer in die Elektrode für die Zunahme von ΔE_p innerhalb einer Konzentration verantwortlich sein. Bei einer langsamen Durchtrittsreaktion steigen die Peakpotentialdifferenzen allerdings nicht mit zunehmender Substratkonzentration an. Um den vermuteten Effekt des iR -Drops zu bestätigen, wurden zwei weitere Messreihen mit acht Konzentrationen durchgeführt, bei denen jeweils eine Leitsalzkonzentration an TBAHFP von 0,2 M zum Einsatz kam. Diese Konzentration wurde auch schon in der Literatur für THF-Messungen eingesetzt und soll die Ionenpaarbildung von TBAHFP in diesem Lösungsmittel verringern. [51] Durch die höhere Leitsalzkonzentration wird die Leitfähigkeit im Elektrolyten erhöht, wodurch gleichzeitig der Widerstand sinkt. In Tabelle 3.60 sind die Peakpotentialdifferenzen einer dieser Messreihen aufgelistet.

Tabelle 3.60: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV bei einer Leitsalzkonzentration von TBAHFP = 0,2 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0243	0,0477	0,0701	0,0918
20	60	60	63	65
50	61	62	63	65
100	60	63	65	65
200	60	63	65	65
500	64	66	68	70
1000	65	68	70	72
1993	70	74	75	74
5038	82	76	78	80
10269	82	85	86	93

Beim direkten Vergleich der Tabellen 3.54 und 3.60 fällt auf, dass der Verlauf der ΔE_p -Werte zwar ähnlich ist, der Anstieg bei der Messreihe mit höherer Leitsalzkonzentration aber geringer ausfällt. Besonders deutliche Unterschiede können nur bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten ausgemacht werden. Dadurch wird der Effekt des iR -Drops untermauert.

3.6.4 Differentialpulsvoltammetrie

In Abbildung 3.16 ist ein DPV des BisFc in THF zu sehen. Wie bereits in Propylencarbonat (Abschnitt 3.2.3) zeigt auch diese Abbildung einen symmetrischen Peak. Selbst in einem unpolaren Lösungsmittel wie THF ist offenbar kein Ansatz einer Wechselwirkung der beiden Fc-Einheiten in Form einer Schulter zu erkennen. Das Mittelwertpotential

liegt für dieses DPV bei $\bar{E} = 133$ mV.

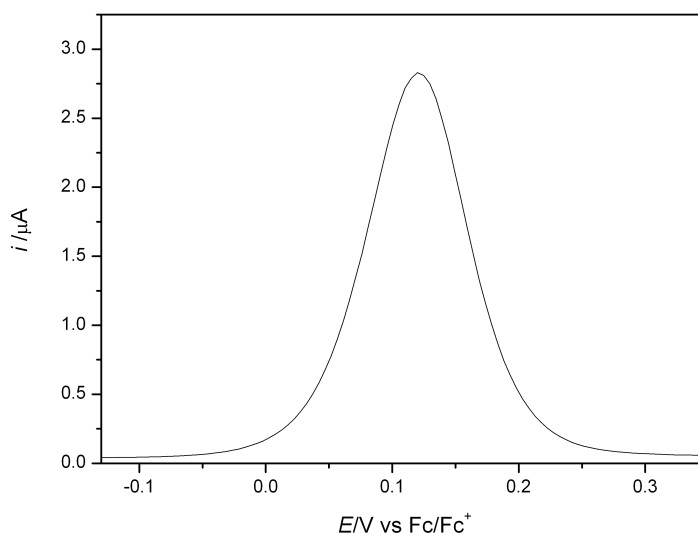


Abbildung 3.16: DPV von BisFc in THF, 0,1 M TBAHFP und $c^0 = 0,1377$ mM an einer Pt-Elektrode ($d_{\text{nom}} = 3$ mm), Pulsamplitude = 25 mV, Intervalldauer = 0,5 s, Geschwindigkeit = 10 mV/s, Pulsdauer = 0,05 s.

3.7 Elektrochemische Untersuchung von *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin mit TBAHFP als Leitsalz in Dichlormethan

Dieses Lösungsmittel zeichnet sich durch seine niedrigen Donoreigenschaften aus. Die Donorzahl von 0 ist noch geringer als bei THF, die Dielektrizitätskonstante liegt hingegen etwa in der gleichen Größenordnung (Tabelle 1.1). In der Literatur wird DCM in diesem Zusammenhang als „ein schwaches Nucleophil“ bezeichnet.[56] Diese Lösungsmiteigenschaften beeinflussen die schwache Fähigkeit zur Solvataion.

3.7.1 Cyclovoltammetrische Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe

Cyclovoltammogramme wurden bei acht Konzentrationen im Bereich von 0,0297 mM bis 0,1225 mM in zwei verschiedenen Experimenten gemessen. Analog zu THF wurde auch für die Messungen in DCM das BisFc in einer PC-Stammlösung angesetzt. Die Potentialbereiche von +50 mV bis +650 mV wurden mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 9889 mV/s abgefahren. Alle Potentiale sind gegen E^0 von Ferrocen in DCM

(Tabelle 3.11) korrigiert. Es beträgt in dieser Arbeit $E^0 = 212 \pm 1$ mV. Während ein charakteristisches CV in Abbildung 3.17 graphisch dargestellt ist, können die quantitativen Größen den Tabellen 3.61 bis 3.68 entnommen werden. Die in den Tabellen angegebenen Mittelwerte beziehen sich auf die Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 100 mV/s und 9889 mV/s.

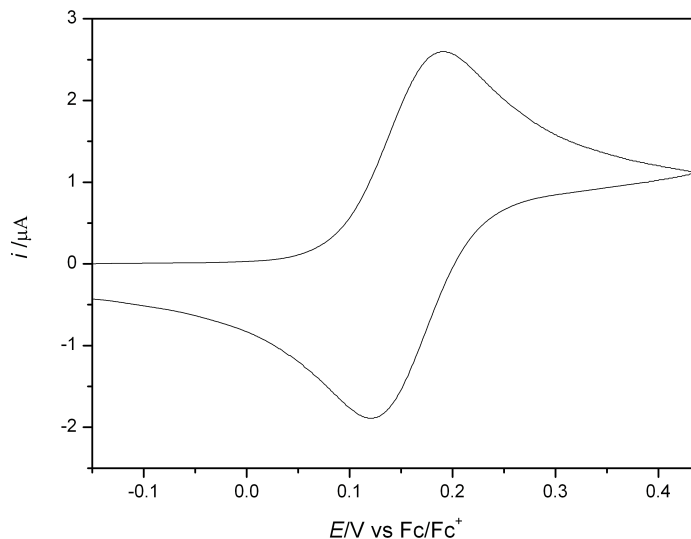


Abbildung 3.17: Cyclovoltammogramm von BisFc in DCM/0,1 TBAHFP bei 200 mV/s und $c^0 = 0,0651$ mM an einer Pt-Elektrode.

Die Oxidationspeakpotentiale nehmen mit höherer Vorschubgeschwindigkeit sowie Substratkonzentration zu, die Reduktionspeakpotentiale verhalten sich konträr. Die Peakpotentialdifferenzen, aufgelistet in Tabelle 3.63, erreichen ebenfalls größere Werte, sobald die Geschwindigkeit oder die Konzentration hoch sind.

Als Durchschnitt für das Mittelwertpotential wurde ein Wert von $\bar{E} = 156 \pm 2$ mV berechnet. Bis auf eine tendenzielle Zunahme innerhalb der Konzentration können keine charakteristischen Abhängigkeiten von der Vorschubgeschwindigkeit oder der Konzentration an BisFc verzeichnet werden.

Wie bereits bei den Messungen in anderen Lösungsmitteln beschrieben, steigen auch die Oxidations- bzw. Reduktionspeakströme in DCM mit der Vorschubgeschwindigkeit sowie der Konzentration an. Die Peakstromverhältnisse nehmen ab 100 mV/s Werte um 1 an, sodass ab dieser Geschwindigkeit von einem reversiblen System ausgegangen werden kann. Gemittelt über die 28 Einzelmessungen ergibt sich hierfür ein Wert von $1,024 \pm 0,005$.

Der durchschnittliche normierte Oxidationsstrom beträgt $i_p^{\text{norm}} = 2,9 \pm 0,1 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$. Die große Standardabweichung zeigt bereits, dass dieser Parameter nicht konstant bleibt. Tabelle 3.68 zeigt eindeutig, dass die normierten Oxidationsströme inner-

Tabelle 3.61: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	189	189	191	189
50	191	189	190	189
100	189	191	191	189
200	189	191	191	191
500	191	193	193	193
1000	193	195	196	192
1993	196	195	195	195
5038	197	199	200	201
10269	203	205	208	208

Tabelle 3.62: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	119	121	120	119
50	119	120	120	120
100	121	120	120	118
200	121	121	120	118
500	121	120	119	116
1000	120	119	117	116
1993	119	121	118	115
5038	121	119	115	110
10269	117	115	110	106

Tabelle 3.63: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	70	68	71	70
50	72	69	70	69
100	68	71	71	71
200	68	70	71	73
500	70	73	74	77
1000	73	76	79	76
1993	77	74	77	80
5038	76	80	85	91
10269	86	90	98	102

Tabelle 3.64: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: Mittelwertpotentiale \bar{E} in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	154	155	156	154
50	155	155	155	155
100	155	156	156	154
200	155	156	156	155
500	156	157	156	155
1000	157	157	157	154
1993	158	158	157	155
5038	159	159	158	156
10269	160	160	159	157
\emptyset *	157 ± 2	157 ± 2	157 ± 1	155 ± 1
	\emptyset * 156 ± 2			

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 100 mV/s bis 9889 mV/s ein.

Tabelle 3.65: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	0,427	0,834	1,206	1,577
50	0,663	1,293	1,885	2,445
100	0,937	1,827	2,663	3,449
200	1,335	2,598	3,779	4,892
500	2,159	4,165	6,027	7,786
1000	3,196	6,055	8,701	11,02
1993	4,781	8,493	12,27	15,82
5038	7,330	13,90	19,84	25,48
10269	10,53	19,80	28,07	35,89

Tabelle 3.66: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: Reduktionspeakströme $(i_p^{\text{red}})_0$ in μA einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	-0,250	-0,455	-0,706	-0,686
50	-0,411	-0,912	-1,177	-1,604
100	-0,676	-1,311	-1,910	-2,478
200	-0,969	-1,889	-2,746	-3,558
500	-1,587	-3,047	-4,409	-5,688
1000	-2,392	-4,483	-6,417	-8,087
1993	-3,642	-6,311	-9,053	-11,70
5038	-5,591	-10,42	-14,78	-18,91
10269	-8,181	-14,96	-21,09	-26,78

Tabelle 3.67: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	0,922	0,890	0,926	0,761
50	0,961	1,013	0,937	0,962
100	1,020	1,016	1,016	1,018
200	1,023	1,022	1,022	1,022
500	1,021	1,021	1,022	1,021
1000	1,026	1,023	1,024	1,022
1993	1,033	1,027	1,025	1,028
5038	1,028	1,028	1,027	1,026
10269	1,033	1,028	1,031	1,031
\varnothing^*	$1,026 \pm 0,006$	$1,024 \pm 0,004$	$1,024 \pm 0,005$	$1,024 \pm 0,004$
$\varnothing^* 1,024 \pm 0,005$				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 100 mV/s bis 9889 mV/s ein.

Tabelle 3.68: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM: normierte Oxidationspeakströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1225
20	2,876	2,865	2,812	2,879
50	2,824	2,809	2,780	2,823
100	2,822	2,806	2,777	2,816
200	2,843	2,822	2,786	2,824
500	2,908	2,861	2,811	2,842
1000	3,044	2,941	2,869	2,845
1993	3,226	2,922	2,866	2,893
5038	3,111	3,008	2,915	2,930
10269	3,189	3,058	2,943	2,946
\varnothing^*	$3,0 \pm 0,2$	$2,92 \pm 0,09$	$2,85 \pm 0,06$	$2,87 \pm 0,05$
$\varnothing^* 2,9 \pm 0,1$				

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 100 mV/s bis 9889 mV/s ein.

halb einer Geschwindigkeitsreihe bei kleinen Konzentrationen zunehmen, bei höheren BisFc-Konzentrationen sich dagegen weitgehend konstant verhalten. Dies ist auch in den Standardabweichungen ersichtlich. Sie nehmen mit Anstieg der Konzentrationen stetig ab.

3.7.2 Cyclovoltammetrische Ergebnisse aller Messreihen

Analog zu dem exemplarisch vorgestellten Beispiel werden auch für die Mittelwerte über alle acht Konzentrationen nur die gemessenen Werte der Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 100 mV/s und 9889 mV/s herangezogen, da bei Geschwindigkeiten ≤ 50 mV/s kein reversibles System vorliegt. Ursächlich könnten hierfür beispielsweise Konvektionseffekte genannt werden.

Der in Abschnitt 3.7.1 beschriebene Verlauf der Peakpotentialdifferenzen kann bei allen durchgeführten Messreihen beobachtet werden, sodass es nicht sinnvoll ist, für diese Größe einen durchschnittlichen Wert anzugeben. Für das Mittelwertpotential wurde hingegen ein Mittel von $\bar{E} = 154 \pm 4$ mV berechnet. Somit liegt das in 3.7.1 bestimmte Mittelwertpotential der charakteristischen Messreihe in der Standardabweichung aller Werte. Auch der normierte Strom zeigt die in Abschnitt 3.7.1 beschriebenen Tendenzen. Hier wurde ein Durchschnitt über alle Werte von $i_p^{\text{norm}} = 3,0 \pm 0,2 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ ermittelt. Die sehr hohe Standardabweichung kann auf die Zunahme dieses Parameters innerhalb einer Konzentration zurück geführt werden. Das Peakstromverhältnis beträgt im Mittel $1,018 \pm 0,009$. Die Konstanz der Werte wird durch die sehr geringe Standardabweichung bestätigt.

3.7.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Oxidation verläuft ab einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s chemisch reversibel. Die Werte der Peakstromverhältnisse um 1 sowie die Peakpotentialdifferenzen bis etwa 500 mV/s sind hierfür ein Hinweis, auch wenn letztere etwas größere Werte annehmen als die theoretischen 58 mV, die in der Literatur für einen reversiblen Eielektronentransfer beschrieben sind.[49] Die bei höheren Geschwindigkeiten ersichtlich höheren Peakpotentialdifferenzen sind wie auch bei THF auf den iR -Drop zurückzuführen, der sowohl mit zunehmender Konzentration als auch mit schnelleren Geschwindigkeiten zunimmt.[21, 53]

Der oben beschriebene Verlauf der normierten Ströme könnte auf Adsorptionseffekte hinweisen, da diese bei höheren Konzentrationen nicht mehr so stark ins Gewicht fallen, wodurch mit ansteigender Konzentration der Diffusionsanteil zunimmt. Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen aber eindrücklich, dass der elektrochemische Vorgang überwiegend diffusionskontrolliert verläuft, da man eine Gerade erhält, wenn der Quotient von Oxidationsstrom und Konzentration gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen wird.

Trotz der geringen Donorzahl des Lösungsmittels DCM von 0 (Tabelle 1.1) kann keine Aufspaltung der zwei vermuteten Oxidations- bzw. Reduktionspeaks bei den Messungen mit dem Leitsalz TBAHFP beobachtet werden. Die Leitsalzanionen PF_6^- können durch

Bildung einer Ionenwolke das Monokation abschirmen, sodass die positive Ladung keinen Einfluss auf das zweite Redoxzentrum ausüben kann.[55]

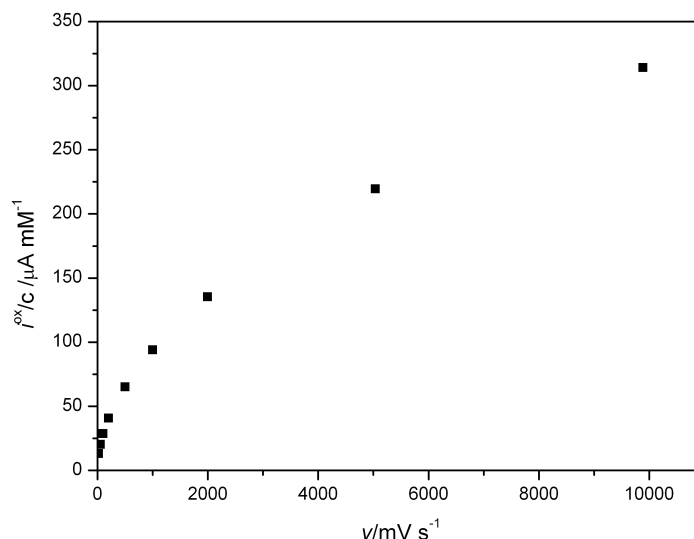


Abbildung 3.18: BisFc in DCM: Mittelwert des konzentrationsnormierten Oxidationsstromes als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit.

3.7.4 Differentialpulsvoltammetrie

Analog zu THF zeigt auch das differentielle Pulsvoltammogramm in DCM einen symmetrischen Peak. Anhand von Abbildung 3.20 kann folglich keine Aussage darüber getroffen werden, ob ein Ein- oder Zweielektronentransfer stattfindet. Trotz der niedrigen Donorzahl, der kleinen Dielektrizitätskonstante (vgl. Tabelle 1.1) und der daraus resultierenden schwachen Wechselwirkungen mit dem BisFc können keine Anzeichen einer beginnenden Aufspaltung beobachtet werden. Das für diese DPV-Messung mit $\bar{E} = 154 \text{ mV}$ bestimmte Mittelwertpotential stimmt mit dem aus Durchschnitt aller CV-Messreihen überein, wodurch deren Qualität bestätigt wird.

3.8 Diskussion aller Messungen mit dem Leitsalz TBAHFP in verschiedenen Lösungsmitteln

In Tabelle 3.69 sind die Mittelwertpotentiale von **1** in den in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmitteln gegenüber gestellt.

Obwohl die jeweiligen Potentiale gegen Ferrocen korrigiert wurden, unterscheiden sich die Potentiallagen. Bei einem vermuteten Zweielektronentransfer wird das Mittelwertpotential aufgrund der Überlagerung zweier Peaks im Cyclovoltammogramm von zwei

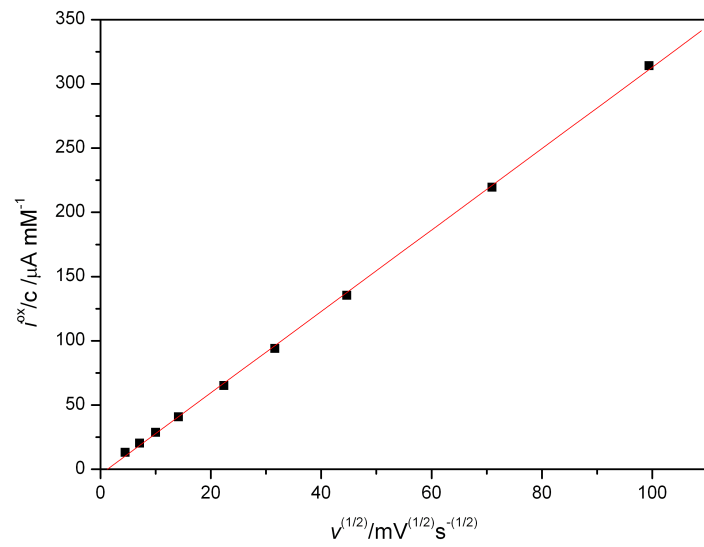


Abbildung 3.19: BisFc in DCM: Mittelwert des konzentrationsnormierten Oxidationsstromes als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, $R^2 = 0,9998$.

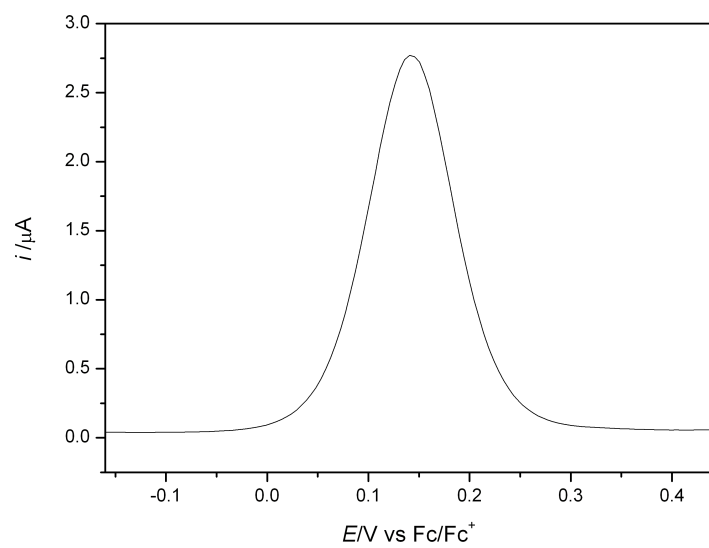


Abbildung 3.20: DPV von BisFc in DCM, 0,1 M TBAHFP und $c^0 = 0,1225 \text{ mM}$ an einer Pt-Elektrode, Pulsamplitude = 25 mV, Intervalldauer = 0,5 s, Geschwindigkeit = 10 mV/s, Pulsdauer = 0,05 s.

Tabelle 3.69: Mittelwertpotentiale von BisFc in den verschiedenen Lösungsmitteln mit TBAHFP als Leitsalz.

Lösungsmittel	Mittelwertpotential \bar{E} in mV
MeCN	170 ± 1
PC	173 ± 1
DMF	147 ± 1
THF	127 ± 4
DCM	154 ± 4

Formalpotentialen beeinflusst, die allerdings nicht getrennt bestimmt werden können. Somit ist eine Interpretation von \bar{E} im Sinne von E^0 -Werten problematisch. Dies hat zur Folge, dass der beobachtete Lösungsmittelleffekt auf das Mittelwertpotential nicht einfach analysierbar ist. Dennoch liegt ein lösungsmittelabhängiger Einfluss der Solvation und/oder der Ionenwolkenbildung durch das Leitsalzanion auf eines der beiden positiv geladenen Oxidationsprodukte von **1** nahe.

Abbildung 3.21 zeigt das Verhalten der normierten Oxidationsströme in Abhängigkeit von der reziproken Viskosität. Die Abbildung lässt deutlich erkennen, dass die Werte für Propylencarbonat, Dimethylformamid, Dichlormethan und Acetonitril in etwa auf einer Geraden liegen. Diese lineare Abhängigkeit wird für einen diffusionskontrollierten Vorgang erwartet. Es gilt folgende Proportionalität:[47]

$$(i_p^{\text{norm}})^2 \sim D \quad (3.9)$$

Dabei steht der Diffusionskoeffizient über die Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 3.10) mit der Viskosität des Lösungsmittels in Zusammenhang.[57] Es ist $k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ die Boltzmannkonstante,[58] T die Temperatur, r der hydrodynamische Radius[47] und η die Viskosität.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (3.10)$$

Abbildung 3.21 kann entnommen werden, dass der normierte Strom für die Viskosität von THF geringer ist als nach dieser Überlegung erwartet wird. Damit einhergehend muss ein vergrößerter hydrodynamischer Radius vorliegen, der auf eine vergrößerte Ionenwolke zurückgeführt werden könnte. Allerdings könnte die Abweichung auch auf eine beginnende Verbreiterung der cyclovoltammetrischen Peaks hinweisen. Da die Peakpotentialdifferenzen aus Tabelle 3.60 jedoch keine Vergrößerung der ΔE_p -Werte zeigen, wird eine Peakverbreiterung ausgeschlossen.

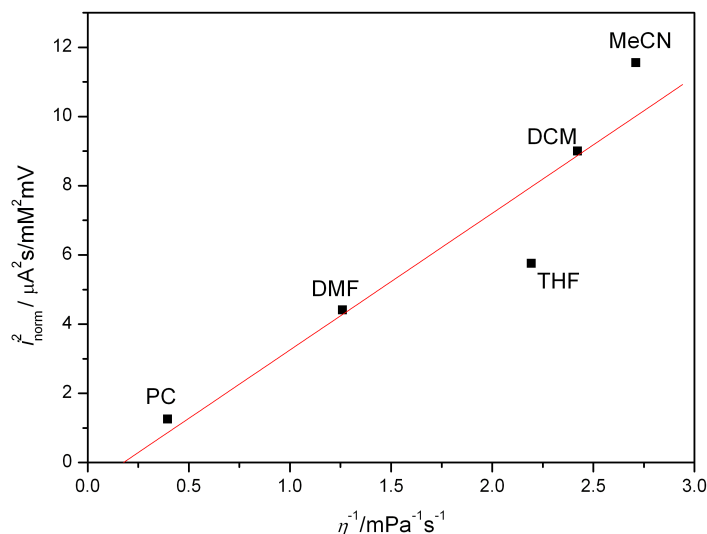


Abbildung 3.21: Abhängigkeit der normierten Oxidationsströme von der Viskosität, $R^2 = 0,94013$; die Werte für η sind Tabelle 1.1 entnommen.

3.9 Elektrochemische Untersuchung von N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$

Wie in Abschnitt 3.6 und 3.7 beschrieben, schirmen auch unpolare Lösungsmittel wie THF und DCM in Kombination mit dem Leitsalzanion PF_6^- das Monokation von **1** offensichtlich noch so stark ab, dass keine Aufspaltung der Redoxprozesse im Cyclovoltammogramm sichtbar wird. Möglicherweise könnte der Effekt durch andere Einflüsse als durch die Variation des Lösungsmittels verstärkt werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass traditionelle Leitsalzanionen, zu denen auch das PF_6^- gezählt werden kann, wahrscheinlich ionische Wechselwirkungen mit Kationen ausüben können.[59] Demnach kann vermutet werden, dass TBAHFP Ionenpaare bilden kann. Die Ionenwolke an PF_6^- -Anionen könnte somit in der Lage sein, positive Ladungen gut zu kompensieren.

Andererseits werden in der Literatur auch so genannte schwach koordinierende Anionen beschrieben und als Leitsalz eingesetzt.[24, 56, 60, 61] Hierbei handelt es sich um schwache Nucleophile, die eine positive Ladung nur schlecht stabilisieren.[24] BARRIÈRE und GELGER beschreiben, dass die Differenz zweier Peakmaxima im Cyclovoltammogramm durch Einsatz solcher Anionen in Kombination mit einem unpolarem Lösungsmittel vergrößert wird.[56] Auch eine weitere Arbeit zeigt den Übergang von einem Zweielektronentransfer zu zwei einzelnen Elektronenübergängen beim Austausch von PF_6^- -Ionen durch schwach

koordinierende Anionen.[62]

Neben den fluor-substituierten Arylboraten[56, 59, 62, 63] werden auch perfluorierte Alkoxyaluminat als schwach koordinierende Anionen benutzt.[34, 64, 65] Zu letzterem ist das $\text{NBu}_4[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ oder $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ zu zählen, das in den in diesem Unterkapitel vorgestellten Experimenten verwendet wird und mit das schwächste beschriebene Anion ist.[66] Auch im Rahmen dieser Arbeit soll solch ein schwach koordinierendes Anion in Kombination mit einem unpolaren Lösungsmittel eingesetzt werden.

3.9.1 Cyclovoltammetrie in Tetrahydrofuran

Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe

In drei Messreihen mit insgesamt 12 Konzentrationen kam das $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ als Leitsalz zum Einsatz. Die Leitsalzkonzentration des Elektrolyten wurde im Gegensatz zu den Messungen mit TBAHFP auf 0,01 M eingestellt. Bei Konzentrationen zwischen 0,0297 mM und 0,1224 mM wurden Cyclovoltammogramme mit Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s bis 5038 mV/s aufgenommen. Allerdings wurden nur die Messungen im Geschwindigkeitsbereich von 20 mV/s bis 1000 mV/s für die Auswertung herangezogen. Da nur geringe Mengen an $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ verfügbar waren, wurde anstatt des Elektrolyts, in dem gemessen wurde, zur Befüllung der Zwischenfritte des Referenzsystems PC-Elektrolyt mit TBAHFP verwendet.

Da das Formalpotential von Fc mit $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ -Elektrolyt nicht von dem mit TBAHFP-Elektrolyt abweicht,[67] können alle Potentiale gegen den in dieser Arbeit bestimmten Ferrocenstandard (Tabelle 3.11) korrigiert werden. Charakteristische Cyclovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten sind in den Abbildungen 3.22 und 3.23 dargestellt. In Abbildung 3.22 ist die Nummerierung der Peaks mit römischen Ziffern eingetragen. Diese gilt für den gesamten Abschnitt. Die gegen die Ag/Ag^+ -Elektrode referenzierten Potentialwerte können den Tabellen 3.70 bis 3.78 entnommen werden.

Tabelle 3.70: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der ersten Oxidation $E_p^{\text{ox}}(\text{I})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	210	203	200	207
50	209	204	201	207
100	208	203	203	204
200	208	204	203	206
500	207	205	205	212
1000	206	209	211	216
\emptyset	208 ± 1	205 ± 2	204 ± 4	209 ± 4

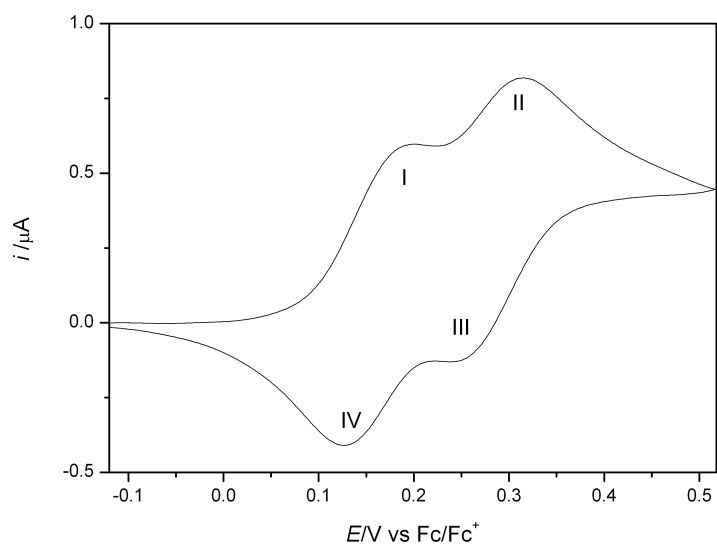


Abbildung 3.22: Cyclovoltammogramm von BisFc in THF/0,01 M NBu₄[pftb] bei 20 mV/s und $c^0 = 0,0857$ mM.

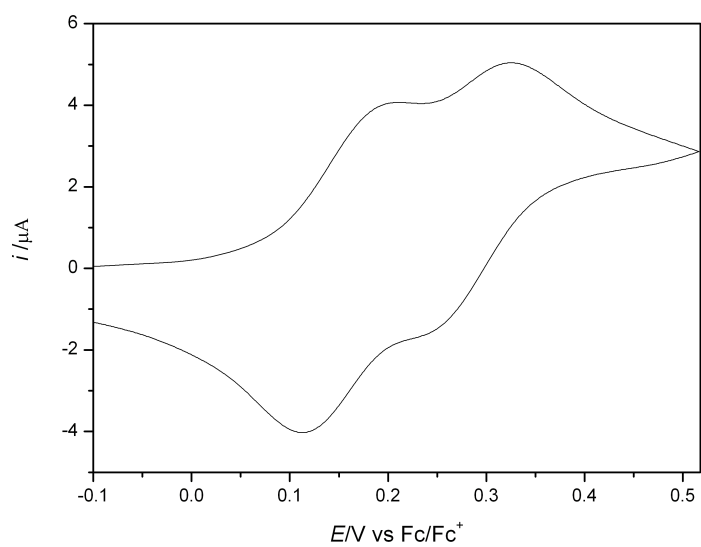


Abbildung 3.23: Cyclovoltammogramm von BisFc in THF/0,01 M NBu₄[pftb] bei 1000 mV/s und $c^0 = 0,0857$ mM.

Tabelle 3.71: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der zweiten Oxidation $E_p^{\text{ox}}(\text{II})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	347	327	315	306
50	344	326	315	306
100	345	327	316	307
200	345	329	317	309
500	347	332	321	314
1000	347	336	325	319
\emptyset	346 ± 1	330 ± 4	318 ± 4	310 ± 5

Tabelle 3.72: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der ersten Reduktion $E_p^{\text{red}}(\text{III})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	272	249	238	227
50	272	244	231	226
100	267	244	231	224
200	264	246	227	224
500	261	242	226	217
1000	257	233	227	215
\emptyset	266 ± 6	243 ± 5	230 ± 4	222 ± 5

Tabelle 3.73: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz NBu₄[pftb]: Peakpotential der zweiten Reduktion $E_p^{\text{red}}(\text{IV})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	135	131	127	121
50	138	131	125	121
100	136	130	123	120
200	135	129	122	118
500	132	125	118	114
1000	128	119	113	109
∅	134 ± 4	128 ± 5	121 ± 5	117 ± 5

Tabelle 3.74: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz NBu₄[pftb]: Peakpotentialdifferenzen der Peaks I und IV $\Delta E_p(\text{I/IV})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	75	72	73	86
50	71	73	76	86
100	72	73	80	84
200	73	75	81	88
500	75	80	87	98
1000	78	90	98	107
∅	74 ± 3	77 ± 7	83 ± 9	92 ± 9

Tabelle 3.75: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotentialdifferenzen der Peaks II und III $\Delta E_p(\text{II/III})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	75	78	77	79
50	72	82	84	80
100	78	83	85	83
200	81	83	90	85
500	86	90	95	97
1000	90	103	98	104
\emptyset	80 ± 7	87 ± 9	88 ± 8	88 ± 10

Tabelle 3.76: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Formalpotentiale der ersten Oxidation $E_1^0(\text{I/IV})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	173	167	164	164
50	174	168	163	164
100	172	167	163	162
200	172	167	163	162
500	170	165	162	163
1000	167	164	162	163
\emptyset	171 ± 2	166 ± 1	163 ± 1	163 ± 1

Tabelle 3.77: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Formalpotentiale der zweiten Oxidation $E_2^0(\text{II/III})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	310	288	277	267
50	308	285	273	266
100	306	286	274	266
200	305	288	272	267
500	304	287	274	266
1000	302	285	276	267
\emptyset	306 ± 3	286 ± 1	274 ± 2	266 ± 1

Tabelle 3.78: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Differenz der Formalpotentiale ΔE^0 in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0297	0,0583	0,0857	0,1122
20	137	121	113	103
50	135	118	110	102
100	134	119	111	104
200	133	121	110	105
500	135	122	112	103
1000	135	121	114	105
\emptyset	135 ± 1	120 ± 2	112 ± 2	103 ± 1

Die Abbildungen 3.22 und 3.23 lassen eine deutliche Aufspaltung der cyclovoltammetrischen Peaks erkennen.

Beim Betrachten der Peakpotentialwerte fällt auf, dass nur das Peakpotential der ersten Oxidation weitgehend konstant ist. Alle weiteren Peakextrema sind von der Substratkonzentration abhängig, wobei die Abnahme der Mittelwerte von $E_p^{\text{ox}}(\text{II})$ und $E_p^{\text{red}}(\text{III})$ mit der Konzentration besonders groß ist. Die Variation der Peakpotentialwerte innerhalb einer Geschwindigkeitsreihe sind hingegen nicht signifikant.

Die Peakpotentialdifferenzen des Peakpaares I/IV sowie II/III steigen in beiden Fällen tendenziell mit der Geschwindigkeit der Messung sowie der Konzentration an. Dies zeigen auch die gebildeten Mittelwerte der einzelnen Vorschubgeschwindigkeitsreihen. Wie im Rahmen dieser Arbeit schon öfters beschrieben, ist dieser Verlauf typisch für den bereits diskutierten Effekt des *iR*-Drops.

Im Gegensatz zu vorangegangenen BisFc-Messungen können die Mittelwertpotentiale als Formalpotentiale interpretiert werden, da für jeden der beiden Elektronentransfers ein E^0 bestimmt werden kann. Wie aus den Tabellen 3.76 und 3.77 ersichtlich wird, können die Formalpotentiale als konstant angesehen werden. Allerdings nehmen sowohl das E^0 des ersten als auch des zweiten Elektronenüberganges mit steigender Konzentration ab. Allenfalls der gebildete Durchschnitt der letzten Konzentration des Formalpotentials $E_1^0(\text{I/IV})$ bildet hier eine Ausnahme. Wie aus Tabelle 3.78 hervorgeht, sinkt der Abstand der beiden Formalpotentiale mit der Konzentration. Innerhalb einer Geschwindigkeitsreihe schwanken die Werte dagegen nur sehr gering. Die geringe Variation der Werte wird durch die geringen Standardabweichungen der Messreihen einer Konzentration unterstrichen.

Ergebnisse aller Messreihen

Vergleicht man die in Abschnitt 3.9.1 vorgestellten Ergebnisse mit weiteren Messreihen, so wird der Verlauf der Mittelwerte von Oxidations- und Reduktionspeakpotentialen mit zunehmender Konzentration weitgehend bestätigt.

Das Formalpotential $E_1^0(\text{I/IV})$ verkleinert sich mit Zugabe an BisFc weniger stark als $E_2^0(\text{II/III})$. Auch für die gemittelten Werte der Differenz der Formalpotentiale ΔE^0 ist eine kontinuierliche Abnahme mit der Konzentration zu verzeichnen. Folglich verringert sich die Aufspaltung mit zunehmender Substratkonzentration. Die charakteristische Zunahme der Peakpotentialdifferenzen vor allen bei hohem v sowie mit Zunahme der Substratkonzentration ist auch bei den weiteren Messreihen gut sichtbar. Nur die gemittelten Werte von $\Delta E_p(\text{II/III})$ einer Messreihe steigen nicht kontinuierlich mit der Konzentration an. Dennoch vergrößern sich auch in diesem Fall die Peakpotentialdifferenzen innerhalb einer Konzentration mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit. Somit werden die Hinweise für den Effekt des *iR*-Drops bestätigt.

Ergebnisse Messreihe von BisFc in THF mit einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M NBu₄[pftb]

Um den eventuellen Effekt des *iR*-Drops sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Potentiallagen etwas genauer zu untersuchen, wurde eine weitere Messreihe von BisFc in THF mit einer Konzentration an NBu₄[pftb] von 0,05 M durchgeführt. Ausgewählte Daten werden in die Tabellen 3.79 bis 3.85 aufgenommen.

Tabelle 3.79: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz NBu₄[pftb]: Peakpotential der ersten Oxidation $E_p^{\text{ox}}(\text{I})$ in mV bei einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	157	159	167	165
50	154	157	168	164
100	150	155	166	159
200	147	155	164	161
500	143	149	157	163
1000	141	147	155	165
∅	149 ± 6	154 ± 5	163 ± 5	163 ± 2

Tabelle 3.80: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz NBu₄[pftb]: Peakpotential der zweiten Oxidation $E_p^{\text{ox}}(\text{II})$ in mV bei einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	280	264	254	247
50	277	262	253	248
100	275	262	253	247
200	271	264	254	247
500	269	262	256	250
1000	256	260	256	251
∅	271 ± 9	262 ± 2	254 ± 1	248 ± 2

Wie bei der Leitsalzkonzentration von 0,01 M NBu₄[pftb] (Tabellen 3.70 bis 3.73) nehmen auch bei höherer Leitsalzkonzentration (Tabelle 3.79 bis 3.82) die Mittelwerte der Peakextrema des zweiten Peaks stetig mit der Zugabe an BisFc deutlich erkennbar ab. Allerdings liegen die Peakpotentiale insgesamt niedriger als dies bei der geringeren

Tabelle 3.81: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der ersten Reduktion $E_p^{\text{red}}(\text{III})$ in mV bei einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	205	193	181	177
50	202	191	182	175
100	200	191	181	175
200	198	192	182	176
500	198	191	186	174
1000	202	193	185	175
\emptyset	201 ± 3	192 ± 1	183 ± 2	175 ± 1

Tabelle 3.82: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der zweiten Reduktion $E_p^{\text{red}}(\text{IV})$ in mV bei einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	89	85	85	85
50	91	88	87	85
100	90	88	86	85
200	89	84	85	85
500	84	84	82	82
1000	80	80	78	78
\emptyset	87 ± 4	85 ± 3	84 ± 3	83 ± 3

Tabelle 3.83: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotentialdifferenzen der Peaks I und IV $\Delta E_p(\text{I/IV})$ in mV bei einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	68	74	82	80
50	63	69	81	79
100	60	67	80	74
200	58	71	79	76
500	59	65	75	81
1000	61	67	77	87
\emptyset	62 ± 4	69 ± 3	79 ± 3	80 ± 5

Tabelle 3.84: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotentialdifferenzen der Peaks II und III $\Delta E_p(\text{II/III})$ in mV bei einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	75	71	73	70
50	75	71	71	73
100	75	71	72	72
200	73	72	72	71
500	71	71	70	76
1000	54	67	71	76
\emptyset	71 ± 8	71 ± 2	72 ± 1	73 ± 3

Tabelle 3.85: Cyclovoltammetrie von BisFc in THF mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Differenz der Formalpotentiale ΔE^0 in mV bei einer Leitsalzkonzentration von 0,05 M.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0324	0,0636	0,0935	0,1224
20	120	107	92	87
50	117	104	90	87
100	118	105	91	89
200	117	109	94	89
500	120	110	102	90
1000	119	113	104	92
\emptyset	118 ± 1	108 ± 3	95 ± 6	89 ± 2

Leitsalzkonzentration der Fall ist, sodass diese direkt einen Einfluss auf die Lage der Oxidations- und Reduktionspeakpotentiale ausübt.

Im Vergleich zu den Tabellen 3.74 und 3.75 zeigen die Tabellen 3.83 und 3.84 deutlich, dass die Peakpotentialdifferenzen bei einer höheren Konzentration an $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ innerhalb eine Geschwindigkeitsreihe nicht mehr den charakteristischen Anstieg in Abhängigkeit von Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit aufweisen. Nur bei der Messung der letzten Konzentration ist noch eine Zunahme mit v erkennbar. Auch wenn die Mittelwerte der Peakpotentialdifferenzen mit der Konzentration etwas zunehmen, so sind die Absolutwerte deutlich geringer als bei den Messreihen mit der Leitsalzkonzentration von 0,01 M. Außerdem ist auffallend, dass der Abstand zwischen den beiden Formalpotentiale auch mit steigender Konzentration geringer wird und insgesamt niedrigere Werte bei einer höheren Leitsalzkonzentration annimmt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse in THF zeigen deutlich, dass durch den Einsatz des Leitsalzes $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ eine Aufspaltung der cyclovoltammetrischen Peaks hervorgerufen werden kann. Dies beweist erstmals direkt, dass es sich bei der Oxidation des BisFc um einen Zweielektronentransfer handelt. Aufgrund der schlechteren Solvatation und der Ionenpaarbildung kann die positive Ladung der „ersten“ oxidierten Ferroceneinheit im Gegensatz zu Elektrolyten mit TBAHFP einen coulombschen Effekt auf das zweite Oxidationszentrum ausüben, wodurch dieses erst bei höheren Potentialen ein Elektron abgibt. Interessant ist hier die Abhängigkeit der Differenz der beiden Formalpotentiale von der Leitsalzkonzentration. Obwohl das $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ nur schwache Wechselwirkungen mit dem Substratmolekül eingeht, ist dennoch ein Effekt der Konzentration zu beobachten. Die Aufspaltung ist im Experiment mit der höheren Leitsalzkonzentration geringer, da hier im Verhältnis zu den Substratmolekülen mehr Anionen vorliegen. Somit kann vermutlich, trotz der geringen Fähigkeit zur Koordination, eine etwas stärkere Ionenpaarbildung stattfinden, wodurch

das einfach oxidierte Substratmolekül keinen so großen Einfluss mehr auf das zweite Redoxzentrum ausüben kann. Folglich verringert sich der Abstand ΔE^0 mit Zunahme der Leitsalzkonzentration (Tabellen 3.78 und 3.85).

Auch der Effekt des iR -Drops kann durch eine stärker konzentrierte Elektrolytlösung verringert werden. Dieser Effekt ist sowohl vom Widerstand R als auch vom Strom i abhängig.[21, 53] Durch die höhere Leitsalzkonzentration wird die Leitfähigkeit vergrößert und dementsprechend der Widerstand gesenkt. Der geringere Widerstand in der Lösung hat zur Folge, dass der Artefakt des iR -Drops nicht mehr ganz so stark zum Tragen kommt. Dies geht aus den Tabellen 3.83 und 3.84 hervor.

Um auszuschließen, dass es sich bei dem beobachteten Effekt der Peakaufspaltung um einen Konzentrationseffekt handelt, wurde auch eine Messung in THF mit einer Leitsalzkonzentration von 0,01 M TBAHFP durchgeführt. Wie Abbildung 3.24 zeigt, kann in diesem Fall keine Aufspaltung beobachtet werden. Dadurch wird bestätigt, dass die Aufspaltung auf das verwendete $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ zurückzuführen ist, dessen Konzentration allerdings die Lage der Potentialextrema beeinflusst.

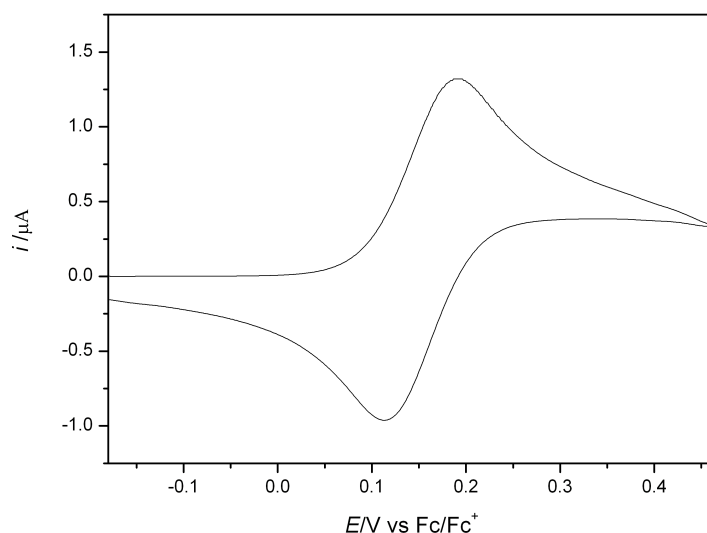


Abbildung 3.24: Cyclovoltammogramm von BisFc in THF/0,01 M TBAHFP bei 50 mV/s und $c^0 = 0,0695$ mM

3.9.2 Cyclovoltammetrie in Dichlormethan

Da DCM wie THF ein unpolares Lösungsmittel ist und dadurch vermutlich gute Bedingungen für sichtbare Wechselwirkungen der beiden Fc-Einheiten des BisFc-Moleküls in Kombination mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ bieten sollte, wurden in diesem Lösungsmittel weitere Messungen durchgeführt.

Ergebnisse einer charakteristischen Messreihe

Bei drei Messreihen wurden insgesamt 9 Konzentrationen in einem Bereich von 0,0310 mM bis 0,1275 mM gemessen, von denen nur zwei in die weiteren Betrachtungen einbezogen werden. Während den Messungen wurde der Potentialbereich von +50 mV bis +700 mV bzw. +150 mV bis +750 mV variiert und Cyclovoltammogramme bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 20 mV/s und 5038 mV/s aufgenommen. Wie bei den Messungen in THF werden auch in diesem Lösungsmittel nur die Cyclovoltammogramme bis zu Geschwindigkeiten von 1000 mV/s ausgewertet, gegen den entsprechenden Ferrocenstandard von $E^0 = 212 \pm 1$ mV korrigiert und gegen das Ag/Ag⁺-System aufgetragen. Die Zwischenfritte wurde bei einer Messreihe mit PC-Elektrolyt mit TBAHFP, bei einer weiteren hingegen mit DCM-Elektrolyt mit NBu₄[pftb] befüllt.

Repräsentative Cyclovoltammogramme bei $v = 20$ mV/s und $v = 1000$ mV/s sind in den Abbildungen 3.25 und 3.26 dargestellt, die charakteristischen Potentialwerte sowie daraus berechnete Größen können den Tabellen 3.86 bis 3.94 entnommen werden.

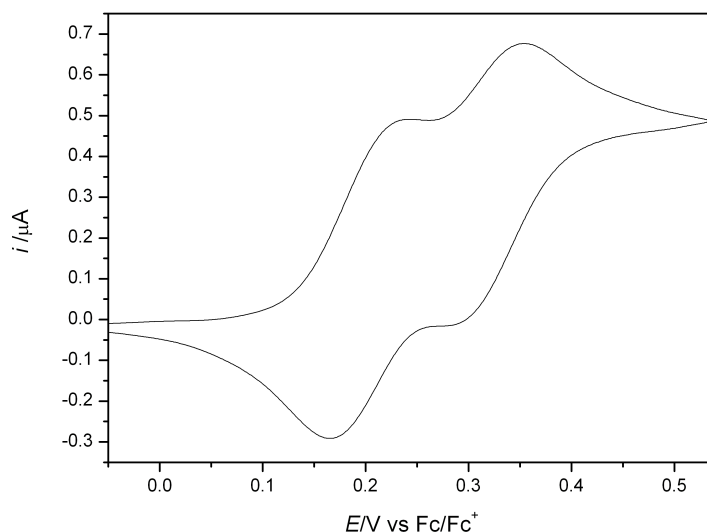


Abbildung 3.25: Cyclovoltammogramm von BisFc in DCM/0,01 M NBu₄[pftb] bei 20 mV/s und $c^0 = 0,0651$ mM.

Wie auch schon bei den Messungen in THF ist es aufgrund der Variation der Werte nicht sinnvoll, Mittelwerte über vollständige Messreihen zu berechnen. Die durchschnittlichen Werte der einzelnen Geschwindigkeitsreihen der Oxidations- und Reduktionspeakpotentiale nehmen mit steigender Menge an BisFc ab. Selbiger Verlauf kann auch für beide Formalpotentiale verzeichnet werden. Bei diesem Parameter zeigen die relativ geringen Standardabweichungen zwischen 1 und 3 mV außerdem die geringe Variation der Messwerte innerhalb einer Konzentration (vgl. Tabellen 3.92 und 3.93). Auch die Peak-

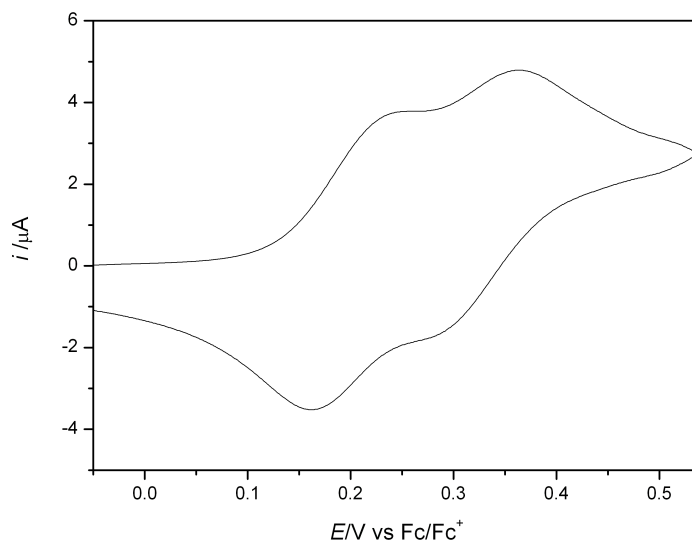


Abbildung 3.26: Cyclovoltammogramm von BisFc in DCM/0,01 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ bei 1000 mV/s und $c^0 = 0,0651 \text{ mM}$.

Tabelle 3.86: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der ersten Oxidation $E_p^{\text{ox}}(\text{I})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	254	243	234	228
50	251	243	237	223
100	252	242	234	233
200	252	245	240	231
500	256	251	245	239
1000	260	259	254	244
\emptyset	254 ± 3	247 ± 7	241 ± 8	233 ± 8

Tabelle 3.87: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der zweiten Oxidation $E_p^{\text{ox}}(\text{II})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	377	355	337	324
50	374	353	337	324
100	375	353	337	329
200	374	356	340	327
500	375	359	341	332
1000	376	364	349	340
\emptyset	375 ± 1	357 ± 4	340 ± 5	329 ± 6

Tabelle 3.88: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der ersten Reduktion $E_p^{\text{red}}(\text{III})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	307	276	263	258
50	300	276	260	249
100	299	271	260	242
200	296	274	263	244
500	290	272	255	242
1000	291	268	252	242
\emptyset	297 ± 6	273 ± 3	259 ± 4	246 ± 6

Tabelle 3.89: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotential der zweiten Reduktion $E_p^{\text{red}}(\text{IV})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	180	166	156	145
50	180	167	154	144
100	180	167	154	140
200	182	167	153	142
500	179	163	149	139
1000	180	162	146	132
\emptyset	180 ± 1	165 ± 2	152 ± 4	140 ± 5

Tabelle 3.90: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotentialdifferenzen der Peaks I und IV $\Delta E_p(\text{I/IV})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	74	77	78	83
50	71	76	83	79
100	72	75	80	93
200	70	78	87	89
500	77	88	96	100
1000	80	97	108	112
\emptyset	74 ± 4	82 ± 9	89 ± 11	93 ± 12

Tabelle 3.91: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotentialdifferenzen der Peaks II und III $\Delta E_p(\text{II/III})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	70	79	74	66
50	74	77	77	75
100	76	82	77	87
200	78	82	77	83
500	85	87	86	90
1000	85	96	97	98
\emptyset	78 ± 6	84 ± 7	81 ± 9	83 ± 11

Tabelle 3.92: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Formalpotentiale der ersten Oxidation $E_1^0(\text{I/IV})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	217	205	195	187
50	216	205	196	184
100	216	205	194	187
200	217	206	197	187
500	218	207	197	189
1000	220	211	200	188
\emptyset	217 ± 2	206 ± 2	196 ± 2	187 ± 2

Tabelle 3.93: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Formalpotentiale der zweiten Oxidation $E_2^0(\text{II/III})$ in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	342	316	300	291
50	337	315	299	287
100	337	312	299	286
200	335	315	302	286
500	333	316	298	287
1000	334	316	301	291
\emptyset	336 ± 3	315 ± 1	300 ± 1	288 ± 3

Tabelle 3.94: Cyclovoltammetrie von BisFc in DCM mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Differenz der Formalpotentiale ΔE^0 in mV einer repräsentativen Messreihe.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$			
	0,0332	0,0651	0,0959	0,1255
20	125	111	105	105
50	122	110	103	103
100	121	108	105	99
200	118	109	105	99
500	115	109	101	98
1000	114	106	101	103
\emptyset	119 ± 4	109 ± 2	103 ± 2	101 ± 3

potentialdifferenzen, die den Tabellen 3.90 und 3.91 entnommen werden können, nehmen in Abhängigkeit von v und von der Substratkonzentration in der überwiegenden Zahl der Fälle nahezu kontinuierlich zu. Die stetige Zunahme der Peakpotentialdifferenzwerte wird durch die hohen Standardabweichungen bestätigt. Somit kann auch hier ein analoger Verlauf der Werte zu den Messergebnissen aus THF festgestellt werden.

Ergebnisse aller Messreihen

Die auffällige Abnahme des Oxidations- und Reduktionspeakpotentials wird durch eine weitere Messreihe bestätigt. Dies gilt auch für die Formalpotentiale der beiden Elektronenübergänge sowie für deren Differenz. Auch bei der weiteren Messreihe nehmen sowohl $\Delta E_p(\text{I/IV})$ als auch $\Delta E_p(\text{II/III})$ mit der Konzentration an BisFc und der Vorschubgeschwindigkeit zu.

Diskussion der Ergebnisse

Die niedrige Nucleophilie, charakterisiert durch die Donorzahl von 0 (Tabelle 1.1) sowie die unpolaren Eigenschaften von Dichlormethan führen dazu, dass es für die beiden Elektronentransfers von **1** auch in diesem Lösungsmittel zu einer Aufspaltung kommt. Das $[\text{pftb}]^-$ -Anion schirmt das Monokation nur schlecht ab, wodurch die positive Ladung einen Effekt auf die zweite Ferroceneinheit ausüben kann. Dadurch wird die zweite Oxidation erschwert. Wie bereits in THF beschrieben, tritt in DCM ebenso der Effekt des iR -Drops auf. Dieser steigt mit zunehmender Stromstärke sowie mit zunehmendem Widerstand an.[21, 53] Folglich vergrößern sich die Differenzen zwischen Oxidations- und zugehörigem Reduktionspeakpotential mit höheren Geschwindigkeiten und Konzentrationen.

3.9.3 Cyclovoltammetrie in Propylencarbonat

Nachdem eine Aufspaltung in unpolaren Lösungsmitteln in Kombination mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ gezeigt werden konnte, stellt sich die Frage, ob eine solche auch in einem polaren Lösungsmittel (vgl. Tabelle 1.1) hervorgerufen werden kann. Dazu wurde eine Messreihe mit drei Konzentrationen in einem Bereich von 0,0364 mM und 0,1052 mM in Propylencarbonat aufgenommen. Die Cyclovoltammogramme geben den Stromverlauf in einem Messfenster zwischen -50 mV und +700 mV und bei Vorschubgeschwindigkeiten von 20 mV/s bis 5038 mV/s wieder. Die Oxidations- und Reduktionspeakpotentiale sind gegen den entsprechenden Wert von $E^0 = 53$ mV referenziert. Ein typisches Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 3.27 zu sehen.

Die Oxidationspeakpotentiale aus Tabelle 3.95 nehmen innerhalb einer Konzentration mit steigender Geschwindigkeit zu, die Reduktionspeakpotentiale aus Tabelle 3.96 dagegen ab. Folglich nehmen auch die Peakpotentialdifferenzen weitgehend mit höheren Vorschubgeschwindigkeiten größere Werte an. Darüber hinaus kann bei dieser Messreihe eine Abhängigkeit von der BisFc-Konzentration verzeichnet und von dem Effekt des iR -Drops ausgegangen werden. Dieser Verlauf der Werte erklärt die hohe Standardabweichung von 13 mV bei einem Mittelwert von $\Delta E_p = 104$ mV. Dieser gemittelte Wert ist

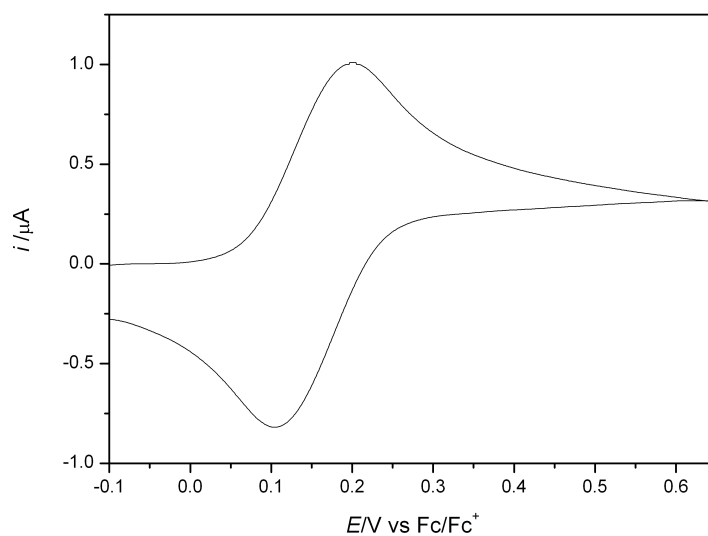


Abbildung 3.27: Cyclovoltammogramm von BisFc in PC/0,01 M NBu₄[pftb] bei 200 mV/s und $c^0 = 0,0715$ mM.

Tabelle 3.95: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz NBu₄[pftb]: Oxidationspeakpotentiale E_p^{ox} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	195	198	200
50	197	201	206
100	198	205	200
200	202	200	202
500	199	205	208
1000	204	209	213
1993	208	214	221
5038	220	229	236

Tabelle 3.96: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Reduktionspeakpotentiale E_p^{red} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	110	108	107
50	107	105	103
100	105	101	106
200	101	104	103
500	102	100	98
1000	99	95	92
1993	89	87	83
5038	75	72	69

Tabelle 3.97: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	85	90	93
50	90	96	103
100	93	104	94
200	101	96	99
500	97	105	110
1000	105	114	121
1993	119	127	138
5038	145	157	167
\emptyset *	99 ± 11	105 ± 13	108 ± 16
	\emptyset * 104 ± 13		

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 1993 mV/s ein

Tabelle 3.98: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Mittelwertpotentiale \bar{E} in mV.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	153	153	154
50	152	153	155
100	152	153	153
200	152	152	153
500	151	153	153
1000	152	152	153
1993	149	151	152
5038	148	151	153
$\bar{\varnothing}^*$	151 ± 1	152 ± 1	153 ± 1
	$\bar{\varnothing}^* 152 \pm 1$		

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 1993 mV/s ein

Tabelle 3.99: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: Oxidationspeakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ in μA .

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	0,159	0,313	0,470
50	0,259	0,503	0,743
100	0,372	0,716	1,047
200	0,527	1,007	1,482
500	0,824	1,573	2,314
1000	1,163	2,209	3,213
1993	1,626	3,066	4,432
5038	2,453	4,573	6,537

Tabelle 3.100: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz NBu₄[pftb]: Reduktionspeakströme (i_p^{red})₀ in μA .

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	-0,130	-0,249	-0,370
50	-0,211	-0,407	-0,597
100	-0,305	-0,582	-0,842
200	-0,438	-0,819	-1,198
500	-0,685	-1,287	-1,877
1000	-0,977	-1,852	-2,645
1993	-1,419	-2,611	-3,691
5038	-2,198	-3,976	-5,502

Tabelle 3.101: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz NBu₄[pftb]: Peakstromverhältnisse $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	1,016	1,015	1,008
50	1,032	1,031	1,034
100	1,039	1,042	1,048
200	1,052	1,051	1,051
500	1,072	1,061	1,056
1000	1,101	1,078	1,072
1993	1,108	1,096	1,084
5038	1,142	1,119	1,106
\emptyset *	$1,06 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,02$
	\emptyset * $1,05 \pm 0,03$		

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 1993 mV/s ein

Tabelle 3.102: Cyclovoltammetrie von BisFc in PC mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$: normierte Oxidationsströme i_p^{norm} in $\mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$.

v/mVs^{-1}	$c(\text{BisFc})/\text{mM}$		
	0,0364	0,0715	0,1052
20	0,977	0,979	0,999
50	1,006	0,995	0,999
100	1,022	1,001	0,995
200	1,024	0,996	0,996
500	1,012	0,984	0,984
1000	1,010	0,977	0,966
1993	1,001	0,961	0,944
5038	0,949	0,901	0,875
\emptyset^*	$1,01 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,02$
	$\emptyset^* 0,99 \pm 0,02$		

* in die Mittelwerte gehen die Vorschubgeschwindigkeiten 20 mV/s bis 1993 mV/s ein

im Vergleich zu dem Durchschnitt der Peakpotentialdifferenzen in PC/0,1 M TBAHFP um 24 mV erhöht. Dies könnte ein Hinweis für eine beginnende Verbreiterung der Peaks sein.

Die Mittelwertpotentiale sind mit einem Mittel von $\bar{E} = 152 \pm 1$ mV sehr konstant. Konstante Werte können auch für die normierten Oxidationsströme festgestellt werden. Sie nehmen einen durchschnittlichen Wert von $i_p^{\text{norm}} = 0,99 \pm 0,02 \mu\text{A}\sqrt{\text{s}}/\text{mM}\sqrt{\text{mV}}$ an. Für das Peakstromverhältnis kann ein Durchschnitt von $1,05 \pm 0,03$ angegeben werden.

Diskussion der Ergebnisse

Das polare Lösungsmittel PC kann in Kombination mit den Leitsalzanionen $[\text{pftb}]^-$ gut abschirmen, wodurch das Monokation stabilisiert wird. Dadurch hat die positive Ladung keinen sichtbaren Einfluss auf das zweite Redoxzentrum. Das Experiment lässt die Folgerung zu, dass durchaus auch ein Lösungsmiteleinfluss auf die Potentiallage vorhanden ist. Während bei unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. THF und DCM eine Aufspaltung wahrgenommen werden kann, ist dies bei dem polaren Lösungsmittel Propylencarbonat offenbar nicht der Fall.

3.9.4 Differentialpulsvoltammetrie in Gegenwart des Leitsalzes $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$

Die Abbildungen 3.28 bis 3.30 zeigen differentielle Pulsvoltammogramme in den Lösungsmitteln Propylencarbonat, Tetrahydrofuran und Dichlormethan.

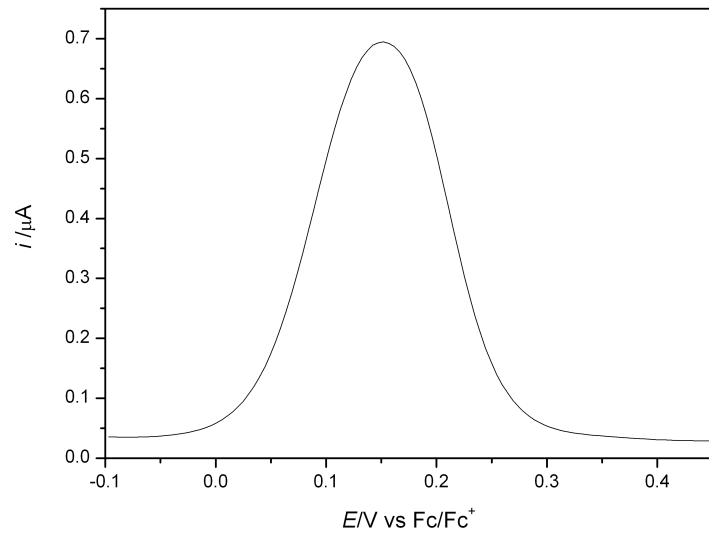


Abbildung 3.28: DPV von BisFc in PC/0,01 M NBu₄[pftb] und $c^0 = 0,1052$ mM an einer Pt-Elektrode, Pulsamplitude = 25 mV, Intervalldauer = 0,5 s, Geschwindigkeit = 10 mV/s, Pulsdauer = 0,05 s.

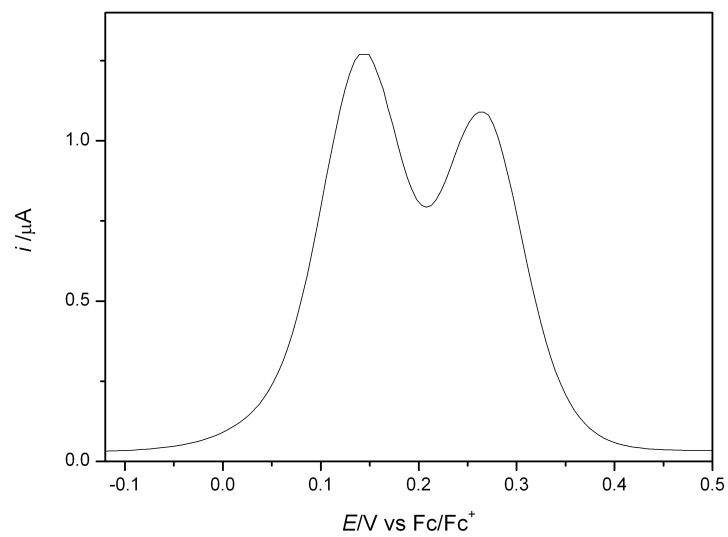


Abbildung 3.29: DPV von BisFc in THF/0,01 M NBu₄[pftb] und $c^0 = 0,1122$ mM an einer Pt-Elektrode, Pulsamplitude = 25 mV, Intervalldauer = 0,5 s, Geschwindigkeit = 10 mV/s, Pulsdauer = 0,05 s.

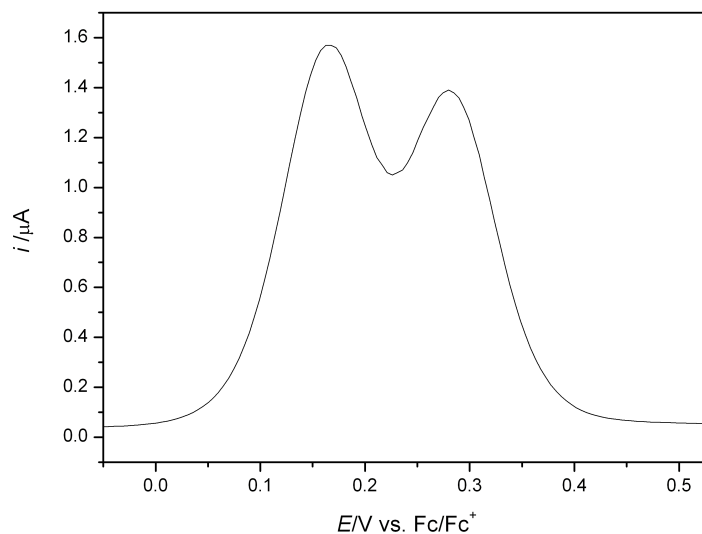


Abbildung 3.30: DPV von BisFc in DCM/0,01 M $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ und $c^0 = 0,1255 \text{ mM}$ an einer Pt-Elektrode, Pulsamplitude = 25 mV, Intervalldauer = 0,5 s, Geschwindigkeit = 10 mV/s, Pulsdauer = 0,05 s.

Die Ergebnisse der DPV-Messungen bestätigen die durchgeführten CV-Experimente. Wie auch in den Cyclovoltammogrammen ist eine Aufspaltung des Oxidationspeaks nur bei Verwendung des Leitsalzes $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ in Kombination mit einem unpolaren Lösungsmittel zu sehen.

Das schwach koordinierende Anion schirmt in diesen Fällen das Monokation nur schlecht ab, wodurch die positive Ladung einen Effekt auf das zweite Redoxzentrum ausüben kann. Dies hat eine Aufspaltung der Oxidationspeaks zur Folge. Somit beweisen auch die DPV-Messungen das Vorliegen eines Zweielektronentransfers.

Trotz der höheren Auflösung im differentiellen Pulsvoltammogramm zeigt die Oxidation des BisFc mit $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ in PC allerdings nur einen Peak. Vergleicht man jedoch die Abbildungen 3.3 und 3.28 miteinander, so ist in letzterer eine deutliche Verbreiterung des Peaks zu sehen. Ursächlich für diesen Effekt ist vermutlich ebenfalls die schwache Abschirmung durch das große $[\text{pftb}]^-$ -Anion. Somit ist auch in Propylencarbonat ein Leitsalzeffekt erkennbar.

3.9.5 Diskussion der Experimente mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das untersuchte System nicht nur durch den Wechsel des Leitsalzes sondern durch viele weitere Variablen beeinflusst wird. Der Vergleich verschiedener Lösungsmittel lässt einen deutlichen Effekt der Solvensmoleküle erkennen. So kann nur bei den Lösungsmitteln mit geringer Dielektrizitätskonstante sowie

eher niedriger Donorzahl eine Aufspaltung der Peaks im CV beobachtet werden. Desweiteren zeigt sich eine Abhängigkeit der Potentiallagen von der Substratkonzentration des *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamins. Allerdings übt auch die Konzentration des Leitsalzes selbst einen Einfluss auf diese aus, wie die Messung in THF mit 0,05 M NBu₄[pftb] zeigt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es leider nicht möglich, konkretere Aussagen über die zahlreichen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Parameter zu machen. Hierzu bedarf es weiterer Experimente.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das redoxaktive Molekül N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamin, für das die stufenweise Oxidation über ein Mono- zu einem Dikation erwartet wird, in den Lösungsmitteln Acetonitril, Propylencarbonat, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran und Dichlormethan in Gegenwart des Leitsalzes NBu_4PF_6 untersucht. In keiner der Messungen konnte eine Aufspaltung des Oxidationspeaks im Cyclovoltammogramm verzeichnet werden. Die beiden Redoxprozesse verlaufen also bei ähnlichen Potentialen. Allerdings konnten die Mittelwertpotentiale in den jeweiligen Lösungsmitteln bestimmt und ein Solvenseffekt festgestellt werden (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: ermittelte Mittelwertpotentiale in den verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Mittelwertpotential \bar{E} in mV
MeCN	170 ± 1
PC	173 ± 1
DMF	147 ± 1
THF	127 ± 4
DCM	154 ± 4

In DMF konnte außerdem festgestellt werden, dass bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten das einfach oder das zweifach oxidierte BisFc-Molekül eine Folgereaktion eingeht. Untersuchungen an N -Methylferrocencarboxamid legen die Vermutung nahe, dass die chemische Reaktion ursächlich auf die im Molekül vorhandene Amidgruppe zurückgeführt werden kann. Experimente mit Isopropylamin zeigen, dass es sich bei der Folgereaktion eventuell um eine Reaktion zwischen einer der Oxidationsstufen des N,N' -Bis(ferrocenoyl)ethylendiamins und einem Amin handelt.

In Gegenwart des schwach koordinierenden perfluorierten Alkoxyaluminats $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ als Leitsalz (Konzentration von 0,01 M) zeigt sich eine deutliche Aufspaltung der cyclovoltametrischen Peaks in den Lösungsmitteln THF und DCM. Entsprechende Experimente bei einer Leitsalzkonzentration von 0,01 M TBAHFP sowie in Propylencarbonat mit dem Leitsalz $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ lassen hingegen nur *einen* Oxidationspeak erkennen. Die gegenüber NBu_4PF_6 verringerte Leitsalzkonzentration scheint sich dagegen nicht auszuwirken. Folglich wird die Aufspaltung der Peaks durch die Anwesenheit des Leitsalzes $\text{NBu}_4[\text{pftb}]$ hervorgerufen. Ein Einfluss des Lösungsmittels ist ebenfalls vorhanden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von folgenden Herstellern bezogen:

- EGA CHEMIE: Ferrocen (98%)
- ALFA-AESAR: Tetra-*n*-butylammoniumbromid (98%), wasserfreies Silberperchlorat, Ammoniumhexafluorophosphat (99,5%), Propylencarbonat
- J. T. BAKER: Acetonitril
- BÜHLER: Aluminiumoxid
- MERCK: Dichlormethan, Calciumhydrid
- RIEDEL DE HAËN: Phosphorpentoxid

Das THF und Calciumchlorid stammen aus dem Chemikalienlager der Universität Tübingen.

5.1.1 Leitsalz

Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP)[68]

Die Synthese des Leitsalzes Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat wird variiert nach Literaturvorschrift durchgeführt. In einem Becherglas werden 100 g (*n*-Bu)₄NBr in ca. 250 ml Aceton gelöst. Ebenso werden 50 g NH₄PF₆ mit 350 ml Aceton versetzt und gelöst. Die beiden Lösungen werden unter Rühren in einem 2 l Rundkolben vereint. Daraufhin fällt farbloses NH₄Br aus, das mittels eines Glastrichters mit Faltenfilter abfiltriert wird. Anschließend werden 400-500 ml destilliertes H₂O unter starkem Rühren hinzu gegeben, um das gelöste TBAHFP auszufällen. Bevor das farblose TBAHFP mit einer Nutsche aus Porzellan abgesaugt werden kann, wird es für mindestens 15 min in den Kühlschrank gestellt. Der Filterkuchen wird mit wenig destilliertem H₂O gewaschen, und in einer Lösung von 5 g NH₄PF₆ und 200 ml Aceton suspendiert. Damit sich das TBAHFP vollständig löst, muss weiteres Aceton zugegeben werden. Im Anschluss wird die Lösung wieder mit destilliertem H₂O versetzt, abgenutscht und viermal aus einer Mischung von Ethanol und Wasser im Volumenverhältnis 3:1 umkristallisiert. Das fertig synthetisierte Leitsalz wird für 48 h bei 100 °C im Hochvakuum getrocknet.

NBu₄[pftb]

NBu₄[pftb] wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.¹[34, 66]

5.1.2 Lösungsmittel

Die Aufreinigung aller Lösungsmittel fand unter Argonatmosphäre und Anwendung der Schlenktechnik statt.

Acetonitril (MeCN)[51]

In einem Rundkolben werden ca. 1,5-1,8 l des über Calciumchlorid vorgetrockneten Acetonitrils (MeCN) in einem ersten Destillationsschritt vier Stunden über P₂O₅ gekocht und anschließend abdestilliert. Das Acetonitril wird über CaH₂ wieder vier Stunden am Rückfluss gekocht, bevor es abdestilliert wird. In einem dritten Durchgang wird das Acetonitril analog zur ersten Destillation mit P₂O₅ versetzt, ca. vier Stunden am Rückfluss gekocht und ebenfalls abdestilliert. Zu dem trockenen Acetonitril wird neutrales Al₂O₃ gegeben, das im Ofen bei 140 °C getrocknet wurde.

Dichlormethan (DCM)

Mit Ethanol stabilisiertes Dichlormethan wird im Arbeitskreis Speiser von den Mitarbeitern nach folgender Prozedur gereinigt: 1,5-1,8 l des zu trocknenden Dichlormethans werden mit 10 g P₂O₅ versetzt, 4 h am Rückfluss gekocht und daraufhin abdestilliert. In einem zweiten Schritt werden zu dem Destillat 10 g K₂CO₃ gegeben. Das DCM wird erneut 4 h am Rückfluss gekocht und ebenfalls abdestilliert. Das trockene Lösungsmittel wird nun über basischem Al₂O₃, das bei 230 °C im Vakuum über Nacht aktiviert wurde, unter Lichtausschluss aufbewahrt.

Dimethylformamid (DMF)[69]

Der Reinigungsvorgang wird variiert nach Anleitungen aus der Literatur durchgeführt. Zum Vortrocknen des Dimethylformamids (DMF) wird dieses mehrere Tage über Molsieb gelagert, welches zuvor im Hochvakuum 12-15 h bei 400 °C aktiviert wurde. Daraufhin werden ca. 1,5 l des vorgetrockneten Lösungsmittels dreimal über eine 0,5 m lange Füllkörperkolonne mit Vakuummantel destilliert. Dabei wird der Druck mit Hilfe einer Membranpumpe von der Firma vakuubrand konstant auf 7 mbar eingestellt. Bei jedem Destillationsschritt wird ein Vorlauf von ca. 100-150 ml sowie ein Rückstand von ca. 100-200 ml verworfen. Nach Beendigung der Destillation wird das gereinigte Dimethylformamid in einem mit Argon gefüllten Kolben über aktiviertem Molsieb aufbewahrt. Da die Qualität bereits nach 1-2 Tagen abnimmt, empfiehlt es sich die Reinigung von Montag bis Mittwoch durchzuführen und quantitative elektrochemische Messungen an den beiden darauffolgenden Tagen anzuschließen.

¹Ich danke A. Ruff, der die Synthese in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Ingo Krossing an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg durchgeführt hat, für die Bereitstellung des Leitsalzes.

Propylencarbonat (PC)[51]

Analog zur Reinigung von Dimethylformamid wird die Destillation von Propylencarbonat ebenfalls dreimal in einer 50 cm langen Vigreux-Kolonne unter Vakuum durchgeführt. An die mit Argon versetzte Apparatur wird ein Kolben mit etwa 1,7-1,8 l Propylencarbonat angehängt. Während der Destillation wird der Druck durch die Membranpumpe der Firma vakuubrand auf 7 mbar gehalten. Nachdem ein Vorlauf von etwa 100 ml aufgefangen wurde, geht die Hauptfraktion über. Ein Rückstand von ca. 100 ml verbleibt in der Destillationsblase und wird verworfen. Die Hauptfraktion kann unter Schutzgasatmosphäre und Zusatz von aktiviertem Molsieb mindestens 1-2 Monate ohne Qualitätseinbußen aufbewahrt werden.

Tetrahydrofuran (THF)[51]

Die Reinigung von Tetrahydrofuran wird im Arbeitskreis variiert nach Standardmethode vorgenommen. Dazu wird das Lösungsmittel zwei Stunden unter Argon am Rückfluss über Benzophenon und frisch geschnittenem Natrium gekocht, bevor es abdestilliert wird. Das trockene Tetrahydrofuran wird über aktiviertem Molsieb (3 Å, aktiviert über Nacht bei 400 °C im Vakuum) unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

5.1.3 Analysesubstanzen

N,N'-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin (BisFc)

Bei der gezielten Synthese von *N,N'*-Bis(ferrocenoyl)ethyldiamin wird *N*-Ferrocenoyldiaminoethan mit Ferrocencarbonsäurechlorid im Verhältnis 1:1 umgesetzt.²

N-Methylferrocencarboxamid

N-Methylferrocencarboxamid wurde nach Literaturvorschrift hergestellt.²[70]

5.2 Geräte

5.2.1 Potentiostat

Alle Messungen wurden mit dem Eco Chemie Autolab PGSTAT100 Potentiostaten des Herstellers Metrohm (Filderstadt, Deutschland) mit der zugehörigen Steuerungssoftware GPES in der Version 4.9.007 aufgenommen.

5.2.2 Messzelle

Die Messzelle aus Glas verfügt über vier Schliffe NS 14,5 und einem Schliff NS 12, um die Elektroden optimal platzieren zu können. Ein Aufsatz für einen Hahn mit Kugelschliffas-

²Ich danke J. Schäfer und S. Schundelmeier für die Synthese und Bereitstellung der Untersuchungssubstanzen.

sung ermöglicht das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre. Das eigentliche Zellvolumen fasst ca. 10-15 ml.

5.2.3 Elektroden

Arbeitselektrode

Die Messungen wurden mit einer rotierenden Scheibenelektrode der Herstellerfirma Metrohm (6.1204.310 Pt; Seriennummer: 11124511) mit Polyetheretherketon (PEEK) als Schaftmaterial durchgeführt. Die Elektrode kann auf ein Gewinde mit Teflonumhüllung aufgeschraubt werden. Der nominale Durchmesser wird vom Hersteller mit $3 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ angegeben.

Gegenelektrode

Als Gegenelektrode dient ein spiralförmig gewickelter Platindraht mit einem Durchmesser von 1 mm, der leitend mit einem Wolframdraht verbunden ist.[51] Dieser ist wiederum in einen Schliff eingelassen und kann somit in der Zelle positioniert werden.

Doppelreferenzelektrode[46, 71]

Die Doppelreferenzelektrode besteht aus einer Haber-Luggin-Kapillare (HL-Kapillare), die über zwei Zwischenfritten mit einem Silberdraht verbunden ist. Dieser bildet mit der Silberperchloratlösung das Ag/Ag^+ -System, gegen das alle Potentiale dieser Arbeit aufgetragen sind. Der Silberdraht hat Kontakt zu einem Kupferdraht, der wiederum über einen Kondensator mit einem in Glas eingeschmolzenen Pt-Draht verbunden ist.

5.3 Cyclovoltammetrische Messungen

5.3.1 Herstellung des Elektrolyten

TBAHFP-Elektrolyt[30]

Der Elektrolyt wird für Standardmessungen mit einer Konzentration von 0,1 M angesetzt. Dazu wiegt man 1,94 g auf 50 ml Lösungsmittel ein. Das abgewogene Leitsalz wird in einen braunen 250 ml Schlenkkolben gegeben, bevor dieser mit Argon versetzt wird. Unter Argongegenstrom gibt man mit einer 20 ml Einwegspritze 50 ml des gewünschten Lösungsmittels hinzu. Anschließend wird der Elektrolyt mit Hilfe einer Pasteurpipette entgast, indem unter Rühren Argon durch die Lösung geleitet wird. Während bei Acetonitril, Propylencarbonat und DMF ca. 20 min entgast wird, kann der Vorgang bei THF aufgrund des hohen Dampfdruckes nur 5 min durchgeführt werden. DCM-Elektrolyten werden nicht entgast, da hierbei bereits so viel Lösungsmittel verdampfen würde, dass der Fehler in der Konzentration zu groß wird.

NBu₄[pftb]-Elektrolyt

Wird Elektrolyt mit dem Leitsalz NBu₄[pftb] hergestellt, so geht man von einer Konzentration von 0,01 M und einem Elektrolytvolumen von 30 ml aus. Hierzu werden 0,36 g Leitsalz in einen braunen 50 ml Stickstoffkolben eingewogen und unter Argonatmosphäre mit 30 ml des entsprechenden Lösungsmittels versetzt. Beim Entgasen wird analog zum Elektrolyten mit TBAHFP vorgegangen.

5.3.2 Herstellung der Silberperchloratlösung

Zur Herstellung von 50 ml Silberperchloratlösung wiegt man 0,1040 g Silberperchlorat auf einer Feinwaage in einen 50 ml Messkolben ein. Dieser wird mit dem bereits hergestellten MeCN-Elektrolyten bis zum Eichstrich aufgefüllt. Die fertig hergestellte 0,01 M Lösung wird unter Lichtausschluss in einem braunen Schraubdeckelglas aufbewahrt.

5.3.3 Herstellung der Substratlösung

In einen mit Argon versetzten 25 ml Schlenkkolben gibt man mit einer Spritze 3 ml geeignetes Lösungsmittel oder dessen Elektrolyt. Gerade in den unpolaren Lösungsmitteln THF und DCM wird Propylencarbonat als Lösungsmittel eingesetzt. Anschließend werden 2-3 mg des BisFc in einen Glasspatel eingewogen und in den Kolben gegeben. Für die Substratlösung mit Ferrocen wird analog vorgegangen, allerdings werden 10 mg Substrat in 10 ml Lösungsmittel bzw. dessen Elektrolyt gegeben.

5.3.4 Vorbereitung einer cyclovoltammetrischen Messung

In Vorbereitung auf eine Messung werden die Arbeitselektrode, die Gegenelektrode und der in Glas eingeschmolzene Pt-Draht in die Schliffe der gläsernen Messzelle eingesetzt. Die Haber-Luggin-Kapillare (HL-Kapillare) wird in der Anordnung so platziert, dass sie mit dem Platindraht auf einer Ebene ca. 2-3 mm unter der Arbeitselektrode angebracht ist. Bevor mit dem Inertisieren der Messapparatur begonnen werden kann, wird die Haber-Luggin-Kapillare wieder entnommen und die restlichen Schliffe mit Schliffstopfen versehen.

In die mit Argon gefüllte Zelle werden mit einer 20 ml Einwegspritze 10 ml Elektrolyt gegeben. Im Anschluss werden die HL-Kapillare sowie die Zwischenfritten befüllt und positioniert. In die obere Zwischenfritte wird die hergestellte Silberperchloratlösung pipettiert und der Silberdraht eingesetzt. Die HL-Kapillare sowie die mittlere Fritte wird mittels Einwegspritze mit Elektrolyt aufgefüllt und nacheinander zusammen gesetzt.[71] Dabei ist darauf zu achten, dass die Bildung von Luftblasen vermieden wird, da diese zu hohen Widerständen führen und die Leitfähigkeit beeinträchtigen.[30] Das komplette System wird in die Messzelle eingeführt und wie oben bereits beschrieben optimal positioniert. Zuletzt wird der Platindraht mit dem Kupferdraht, in den der Silberdraht übergeht, leitend verbunden.

Die komplett aufgebaute Messzelle wird nun mit Hilfe eines Stativs in dem Faraday-schen Käfig auf einem kleinen Magnetprüfer fixiert und an die Argonversorgung angeschlossen.

5.3.5 Durchführung einer cyclovoltammetrischen Messung

Bevor eine Messung gestartet werden kann, werden unterschiedliche Parameter wie das Ruhepotential abgelesen, der Potentialbereich, in dem gemessen werden soll, in die Software GPES eingegeben sowie die iR -Kompensation bestimmt. Begonnen wird eine Messreihe mit der Aufnahme der Grundströme bei allen Vorschubgeschwindigkeiten sowie bei unterschiedlichen Empfindlichkeitsbereichen des Stromes. Der Grundstrom zeigt den kapazitiven Strom, der beim Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht entsteht.[21] Zur Zugabe von Substratlösung bedient man sich eines Handdispensers (705100) von der Firma Brand. Für dieses Gerät wird vom Hersteller ein Fehler von $\pm 0,7\%$ sowie eine Varianz von $\leq 0,8\%$ bis $\leq 0,2\%$ angegeben. Der Fehler ist somit geringer als die Messgenauigkeit von Strömen (ca. 5%).[72] Für die BisFc Messungen werden PD-Tips mit einem Fassungsvermögen von $1,25\text{ ml}$ verwendet. Pro Substratzugabe werden $200\ \mu\text{l}$ Bis-Fc-Substratlösung hinzu gegeben.

5.3.6 Durchführung einer DPV-Messung

Ein DPV wurde immer bei der höchsten Konzentration im Anschluss an eine CV-Messung im selben Potentialbereich aufgenommen. Variiert wurde nur das Step Potential, ansonsten wurden die vom Gerät vorgegebenen Einstellungen beibehalten. Da bei der differentiellen Pulsvoltammetrie kaum ein kapazitiver Strom aufgebaut wird, ist eine Grundstromkorrektur bei der Auswertung nicht notwendig.

5.3.7 Reinigung der Geräte

Zur Reinigung werden die Messzelle, die Haber-Luggin-Kapillare sowie die Zwischenfritten gründlich mit Aceton gespült und im Trockenschrank bei 80 °C über Nacht getrocknet. Der Silberdraht, die Gegenelektrode sowie der in Glas eingeschmolzene Platindraht werden hingegen nach dem Waschen mit Aceton an der Luft getrocknet. Die Arbeitselektrode wird vor und nach einer Messung mit destilliertem Wasser und Ethanol abgespült und mit einem staubfreien Tuch getrocknet. Von Zeit zu Zeit wird die Elektrode nach Anleitung vom Hersteller poliert. Dazu kreist man die Arbeitselektrode ca. 1 min in achtförmigen Bewegungen auf einem Polierruch. Als Polierpaste wird eine Suspension aus Al_2O_3 und destilliertem Wasser verwendet.

5.3.8 Auswertung einer Messreihe

Für die weitere Auswertung werden alle Cyclovoltammogramme in einem ersten Schritt grundstromkorrigiert.[44] Außerdem werden die grundstromkorrigierten Messungen geglättet, wodurch Störfrequenzen herausgerechnet werden. Erst zum jetzigen Zeitpunkt

kann das Oxidations- E_p^{ox} bzw. Reduktionspotential E_p^{red} sowie die dazu gehörigen Ströme i_p^{ox} sowie i_p^{red} und der Strom am Umkehrpotential i_{sp}^0 abgelesen werden. Mit Hilfe dieser Daten können folgende elektrochemische Parameter bestimmt werden:

Peakpotentialdifferenz:[21]

$$\Delta E_p = E_p^{\text{ox}} - E_p^{\text{red}} \quad (5.1)$$

Mittelwertpotential:

$$\bar{E} = \frac{E_p^{\text{ox}} + E_p^{\text{red}}}{2} \quad (5.2)$$

Peakstromverhältnis:

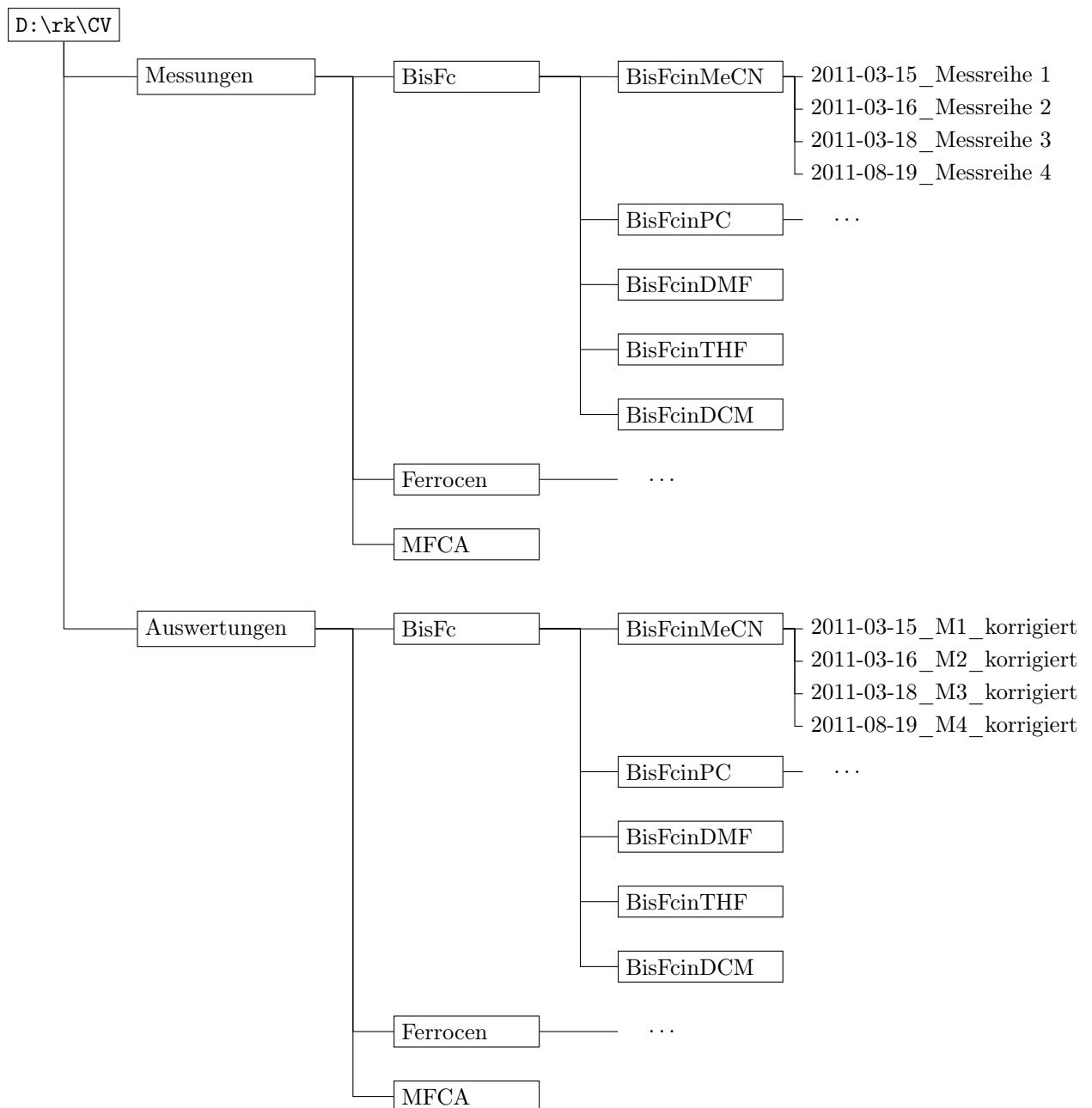
$$\frac{i_p^{\text{red}}}{i_p^{\text{ox}}} = \frac{|(i_p^{\text{red}})_0|}{|(i_p^{\text{ox}})_0|} + 0,485 \cdot \frac{(i_{\text{sp}})_0}{|(i_p^{\text{ox}})_0|} + 0,086 \quad (5.3)$$

normierte Peakströme:

$$i_p^{\text{norm}} = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{c^0 \cdot \sqrt{v}} \quad (5.4)$$

6 Datenverzeichnis

Nachfolgende Übersicht zeigt die Anordnung der Daten.



In den unter Messungen abgespeicherten Dateien (z.B. 2011-03-15_Messreihe 1) sind die Grundströme sowie die eigentlichen experimentellen Daten zu finden. Die grundstromkorrigierten CVs sind dagegen in den entsprechenden Ordnern unter Auswertung abgespeichert. Unter `D:\rk\DPV` sind die DPV-Daten nach selbigem Schema abgelegt.

Da in dieser Arbeit in den Lösungsmitteln THF, DCM und PC zwei Leitsalze eingesetzt wurden, die Daten allerdings der Übersichtlichkeit halber im selben Ordner abgespeichert wurden, kann Tabelle 6.1 das jeweilige Leitsalz mit zugehöriger Konzentration entnommen werden.

Tabelle 6.1: Übersicht der Messreihen

	THF	DCM	PC
Messreihe 1	0,01 M NBu ₄ [pftb]	0,1 M TBAHFP	0,1 M TBAHFP
Messreihe 2	0,01 M TBAHFP	0,01 M NBu ₄ [pftb]	0,01 M NBu ₄ [pftb]
Messreihe 3	0,1 M TBAHFP	0,1 M TBAHFP	
Messreihe 4	0,01 M NBu ₄ [pftb]	0,01 M NBu ₄ [pftb]	
Messreihe 5	0,1 M TBAHFP	0,01 M NBu ₄ [pftb]	
Messreihe 6	0,1 M TBAHFP		
Messreihe 7	0,2 M TBAHFP		
Messreihe 8	0,2 M TBAHFP		
Messreihe 9	0,01 M NBu ₄ [pftb]		
Messreihe 11	0,05 M NBu ₄ [pftb]		

Die vollständigen Datensätze der in dieser Arbeit erwähnten Messreihen können über Herrn Prof. Speiser, Institut für Organische Chemie Universität Tübingen, erhalten werden.

Literaturverzeichnis

- [1] D. HÜR, S. FUNDA EKTİ und H. DAL, *J. Organomet. Chem.* **695**, 1031 – 1034 (2010).
- [2] S. FUNDA EKTİ und D. HÜR, *Inorg. Chem. Commun.* **11**, 1027 – 1029 (2008).
- [3] D. ASTRUC, *New J. Chem.* **35**, 764 – 772 (2011).
- [4] P. ŠTĚPNIČKA (Hrsg.), *Ferrocenes. Ligands, Materials and Biomolecules*, John Wiley, Cheshester, 2008.
- [5] Q. ZHANG, W.-L. SONG, A.M.S. HOSSAIN, Z.-D. LIU, G.-J. HU, Y.-P. TIAN, J.-Y. WU, B.-K. JIN, H.-P. ZHOU, J.-X. YANG und S.-Y. ZHANG, *Dalton Trans.* **40**, 3510 – 3516 (2011).
- [6] C.M. CASADO, I. CUADRADO, M. MORAN, B. ALONSO, B. GARCIA, B. GONZALEZ und J. LOSADA, *Coord. Chem. Rev.* **186**, 53 – 79 (1999).
- [7] B. FABRE, *Acc. Chem. Res.* **43**, 1509 – 1518 (2010).
- [8] D. ASTRUC, C. ORNELAS und J. RUIZ, *Acc. Chem. Res.* **41**, 841 – 856 (2008).
- [9] C. E. BANKS, A. S. YASHINA, G. J. TUSTIN, V. G. H. LAFITTE, T. G. J. JONES und N. S. LAWRENCE, *Electroanalysis* **19**, 2518 – 2522 (2007).
- [10] P.V. SOLNTSEV, S.V. DUDKIN, J.R. SABIN und V.N. NEMYKIN, *Organometallics* **30**, 3037 – 3046 (2011).
- [11] C. LEVANDA, K. BECHGAARD und D.O. COWAN, *J. Org. Chem.* **41**, 2700 – 2704 (1976).
- [12] A.-C. RIBOU, J.-P. LAUNAY, M. L. SACHTLEBEN, H. LI und C. W. SPANGLER, *Inorg. Chem.* **35**, 3735 – 3740 (1996).
- [13] D. SIEBLER, C. FÖRSTER, T. GASI und K. HEINZE, *Organometallics* **30**, 313 – 327 (2011).
- [14] J. ALVAREZ, Y. NI, T. REN und A. E. KAIFER, *J. Supramol. Chemistry* **1**, 7 – 16 (2001).
- [15] R. L. COX, T. W. SCHNEIDER und M. D. KOPPANG, *Anal. Chim. Acta* **262**, 145 – 159 (1992).

- [16] B. BILDSTEIN, M. MALAUN, H. KOPACKA, M. FONTANI und P. ZANELLO, *Inorg. Chim. Acta* 300 – 302, 16 – 22 (2000).
- [17] K.-Q. WU, J. GUO, J.-F. YAN, L.-L. XIE, F.-B. XU, S. BAI, P. NOCKEMANN und Y.-F. YUAN, *Organometallics* 30, 3504 – 3511 (2011).
- [18] S. SANTI, L. ORIAN, C. DURANTE, E. Z. BENCZE, A. BISELLO, A. DONOLI, A. CECCON, F. BENETOLLO und L. CROCIANI, *Chem. Eur. J.* 13, 7933 – 7947 (2007).
- [19] G.M. BROWN, T.J. MEYER, D.O. COWAN, C. LEVANDA, F. KAUFMAN, P.V. ROLING und M.D. RAUSCH, *Inorg. Chem.* 14, 506 – 511 (1975).
- [20] K.-I. SON, S.-Y. KANG, Y.E. OH und D.-Y. NOH, *J. Korean Chem. Soc.* 53, 79 – 83 (2009).
- [21] J. HEINZE, *Angew. Chem.* 96, 823 – 840 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 831 – 847 (1984).
- [22] D.S. POLCYN und I. SHAIN, *Anal. Chem.* 38, 370 – 375 (1966).
- [23] A.J. BARD und L.R. FAULKNER, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2. Auflage, 2001.
- [24] D. H. EVANS, *Chem. Rev.* 108, 2113 – 2144 (2008).
- [25] C. J. ADAMS, R. C. DA COSTA, R. EDGE, D. H. EVANS und M. F. HOOD, *J. Org. Chem.* 75, 1168 – 1178 (2010).
- [26] D. H. HUA, J. W. MCGILL, K. LOU, A. UEKI, B. HELFRICH, J. DESPER, P. ZANELLO, A. CINQUANTINI, M. CORSINI und M. FONTANI, *Inorg. Chim. Acta* 350, 259 – 265 (2003).
- [27] J. LIU, Y.-G. LI, J.-Y. HE und Y. FANG, *Chin. J. Appl. Chem.; Yingyong-huaxue* 22, 395 – 398 (2005).
- [28] K. CHEN und C. A. MIRKIN, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 6374 – 6375 (1995).
- [29] F. XU, K. CHEN, R. D. PINER, C. A. MIRKIN, J. E. RITCHIE, J. T. MCDEVITT, M. O. CANNON und D. KANIS, *Langmuir* 14, 6505 – 6511 (1998).
- [30] J. JANISCH, *Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie, Universität Tübingen* (2010).
- [31] D.R. LIDE (Hrsg.), *Handbook of Organic Solvents*, CRC, Boca Raton, 1995.
- [32] A. KAPTURKIEWICZ und B. BEHR, *Inorg. Chim. Acta* 69, 247 – 251 (1983).
- [33] P. CASSOUX, R. DARTIGUEPEYRON, P.-L. FABRE und D. DE MONTAUZON, *Electrochim. Acta* 30, 1485 – 1490 (1985).

- [34] I. RAABE, K. WAGNER, K. GUTTSCHKE, M. WANG, M. GRÄTZEL, G. SANTISO-QUIÑONES und I. KROSSING, *Chem. Eur. J.* 15, 1966 – 1976 (2009).
- [35] I. KROSSING und I. RAABE, *Angew. Chem.* 116, 2116 – 2142 (2004); *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2066 – 2090 (2004).
- [36] T. REISSIG, *Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie, Universität Tübingen* (2008).
- [37] B. SPEISER und S. DÜMMLING, in J. RUSSOW, G. SANDSTEDTE und R. STAAB (Hrsg.), *Elektrochemische Reaktionstechnik und Synthese — Von den Grundlagen bis zur industriellen Anwendung*, GDCh, Frankfurt, 33 – 39 (1999).
- [38] B. SPEISER, *Chem. in uns. Zeit* 15, 62 – 67 (1981).
- [39] B. SPEISER, in A.J. BARD, M. STRATMANN und P. UNWIN (Hrsg.), *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 3 Instrumentation and Electroanalytical Chemistry*, Kapitel 2.1, S. 81 – 104, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [40] B. SPEISER, in A.J. BARD, M. STRATMANN und H. SCHÄFER (Hrsg.), *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 8 Organic Electrochemistry*, Kapitel 1, S. 1 – 23, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [41] W. H. REINMUTH, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 6358 – 6360 (1957).
- [42] H. MATSUDA und Y. AYABE, *Z. Elektrochem.* 59, 494 – 503 (1955).
- [43] C.H. HAMANN und W. VIELSTICH, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 1998.
- [44] G. GRITZNER und J. KÚTA, *Pure Appl. Chem.* 56, 461 – 466 (1984).
- [45] H.-M. KOEPP, H. WENDT und H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.* 64, 483 – 491 (1960).
- [46] B. SPEISER, in K.E. GECKELER und H. ECKSTEIN (Hrsg.), *Bioanalytische und biochemische Labormethoden* 301 – 370, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1998).
- [47] J. JANISCH, A. RUFF, B. SPEISER, C. WOLFF, J. ZIGELLI, S. BENTHIN, V. FELDMANN und H. A. MAYER, *J. Solid State Electrochem.* DOI 10.1007/s10008-011-1399-3 (2011).
- [48] P. T. KISSINGER und W. R. HEINEMANN, *J. Chem. Educ.* 60, 702 – 706 (1983).
- [49] R. S. NICHOLSON und I. SHAIN, *Anal. Chem.* 36, 706 – 723 (1964).
- [50] R. S. NICHOLSON, *Anal. Chem.* 38, 1406 (1966).
- [51] S. DÜMMLING, *Dissertation, Universität Tübingen* (2000).
- [52] J.F. COETZEE (Hrsg.), *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*, Pergamon, Oxford, 1982.

- [53] B. SPEISER, *Chem. in uns. Zeit* 15, 21 – 26 (1981).
- [54] E. EICHHORN, *Dissertation, Universität Tübingen* (1995).
- [55] G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 5 Auflage, 1972.
- [56] F. BARRIÈRE und W. E. GEIGER, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 3980 – 3989 (2006).
- [57] A. EINSTEIN, *Ann. Physik* 19, 289 – 306 (1906).
- [58] F.A. COTTON und G. WILKINSON, *Anorganische Chemie — eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 3. Auflage, 1974.
- [59] R. J. LESUER und W. E. GEIGER, *Angew. Chem.* 112, 254 – 256 (2000); *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 248 – 250 (2000).
- [60] H. J GERICKE, N. I. BARNARD, E. ERASMUS, J. C. SWARTS, M. J. COOK und M. A. S. AQUINO, *Inorg. Chim. Acta* 363, 2222 – 2232 (2010).
- [61] I. KROSSING und I. RAABE, *Chem. Eur. J.* 10, 5017 – 5030 (2004).
- [62] A. DONOLI, A. BISELLO, R. CARDENA, F. BENETOLLO, A. CECCON und S. SANTI, *Organometallics* 30, 1116 – 1121 (2011).
- [63] M.G. HILL, W.M. LAMANNA und K.R. MANN, *Inorg. Chem.* 30, 4687 – 4690 (1991).
- [64] M. P. STEWART, L. M. PARADEE, I. RAABE, N. TRAPP, J. S. SLATTERY, I. KROSSING und W. E. GEIGER, *J. Fluorine Chem.* 131, 1091 – 1095 (2010).
- [65] T. TIMOFTE, S. PITULA und A.-V. MUDRING, *Inorg. Chem.* 46, 10938 – 10940 (2007).
- [66] I. KROSSING, *Chem. Eur. J.* 7, 490 – 502 (2001).
- [67] M. PASSON, *Wissenschaftliche Arbeit im Fach Chemie, Universität Tübingen* (2011).
- [68] S. DÜMMLING, E. EICHHORN, S. SCHNEIDER, B. SPEISER und M. WÜRDE, *Curr. Sep.* 15, 53 – 56 (1996).
- [69] H. STAHL, *Dissertation, Universität Tübingen* (1995).
- [70] L. BARIŠIĆ, M. ČAKIĆ, K. A. MAHMOUD, Y. LIU, H.-B. KRAATZ, H. PRITZKOW, S. I. KIRIN, N. METZLER-NOLTE und V. RAPIĆ, *Chem. Eur. J.* 12, 4965 – 4980 (2006).
- [71] B. GOLLAS, B. KRAUSS, B. SPEISER und H. STAHL, *Curr. Sep.* 13, 42 – 44 (1994).
- [72] C. AMATORE, M. AZZABI, P. CALAS, A. JUTAND, C. LEFROU und Y. ROLLIN, *J. Electroanal. Chem.* 288, 45 – 63 (1990).